

《土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量
色散 X 射线荧光光谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散X射线荧光光谱法》

标准编制组

二〇二四年九月

项目名称：土壤和沉积物 12种元素的测定 能量色散X射线荧光光谱法

项目统一编号：2021-21

项目承担单位：国家环境分析测试中心、北京市生态环境监测中心

编制组主要成员：杜祯宇、任立军、刘兆莹、单丹滢、曹 冠、
于 跃、周 瑞、吴 敏、殷惠民、李玉武

中国环境监测环境总站技术管理负责人：张慧兰

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

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	4
2.1 重金属的环境危害	4
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	5
3 国内外相关分析方法研究	7
3.1 土壤和沉积物中重金属分析方法概述	7
3.2 X 射线荧光光谱法概述	8
3.3 国内外能谱仪主要性能指标调研	10
3.4 快速筛选能谱仪与实验室能谱仪分析方法性能比较	11
3.5 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	13
3.6 国内相关分析方法研究	15
3.7 文献资料研究	17
3.8 与本标准的关系	19
4 标准制订的基本原则和技术路线	19
4.1 标准的适用范围	19
4.2 标准制订的基本原则	19
4.3 标准制订的技术路线	20
5 方法研究报告	21
5.1 方法研究的目标	21
5.2 术语与定义	23
5.3 方法原理	24
5.4 干扰和消除	24
5.5 试剂和材料	24
5.6 仪器和设备	25
5.7 样品	26
5.8 分析步骤	34
5.9 结果计算与表示	42
5.10 实验室内方法特性指标	43
5.11 能谱法工作曲线长期稳定性考察	54
5.12 质量保证与质量控制	60
5.13 注意事项	61
6 方法比对	61
6.1 方法比对方案	61
6.2 分析方法一致性判据	63

6.3 能谱法与波谱法比对结果	64
6.4 能谱法与 ICP-MS 法比对结果	80
6.5 能谱法与 GF-AAS 分析方法比对	90
6.6 方法比对结果总结	92
7 方法验证	92
7.1 方法验证方案	92
7.2 方法验证过程及结论	95
7.3 方法验证结论	95
7.4 部分厂商能谱仪对本标准适用性研究	97
8 与开题报告的差异说明	97
9 征求意见稿技术审查情况	98
10 标准实施建议	98
11 参考文献	98
附件一 方法验证报告	103
附件二 部分能谱仪厂家标准适用性研究报告	323

《土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021 年，生态环境部办公厅印发《关于开展 2021 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2021〕312 号），下达了制订《土壤和沉积物 As、Pb、Ni、Cu、Zn、Cr、V、Mn 等重金属元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》标准的项目计划，项目编号为 2021-21。本项目的承担单位为国家环境分析测试中心，协作单位为北京市生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 前期工作基础

2017 年，国家环境分析测试中心即成立了方法研究小组，完成了国内外相关标准和文献调研工作。2017 年～2018 年，研究小组确定目标元素为砷（As）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、锰（Mn）、镍（Ni）、铅（Pb）、钒（V）、锌（Zn），并针对以上目标元素开展了方法条件试验研究、方法特性指标确认及方法比对工作。2019 年 8 月～10 月，研究小组选择了 9 家在国内已采购能量色散 X 射线荧光光谱仪（以下简称能谱仪）、有合作意愿、有代表性实验室，以及 6 家仪器公司完成了第一轮方法验证工作，并基于多年工作经验，完成编写标准征求意见稿、编制说明和方法验证报告等全套材料。立项后，标准编制组对以上材料进行了系统的梳理和修改。

1.2.2 成立标准编制组

2021 年 9 月国家环境分析测试中心承担了此项标准制订任务后，联合北京市生态环境监测中心，成立了标准编制组，完成了任务书和合同书的填报。标准编制组成员均长期从事环境监测工作，具有丰富的标准制修订经验，在 X 射线荧光光谱分析方面有好的研究基础。

1.2.3 补充比对实验及方法验证实验

2021 年 9 月～12 月，标准编制组补充调研了国内外相关标准和方法研究最新进展，依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）对前期研究成果及相关材料进行了整理与修改，补充了《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）、《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分：44 个元素量测定（ICP-MS 法）》（GB/T 14506.30-2010）等方法标准与本标准比对实验结果。

近年来，单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪（以下简称单波长激发能谱仪，SW-

ED-XRF)在测定土壤和沉积物样品中低含量镉等元素方面取得明显进展。经标准编制组研究,在标准中补充单波长激发能谱法相关内容,增加镉(Cd)、钼(Mo)、锑(Sb)3种目标元素。2021年10月~12月,标准编制组组织了通过检验检测机构资质认定的9家方法验证实验室开展了第二轮方法验证实验。根据要求,增加了土壤和沉积物实际样品作为方法验证用样品,补充了钴元素方法验证数据,以及基于单波长激发能谱仪的镉、钼、锑目标元素方法验证数据。

1.2.4 标准草案、开题报告编写及召开专家研讨会

2022年1月~4月,标准编制组对前期工作成果进行了整理和修改,补充了方法比对及第二轮方法验证结果,依据HJ 168-2020重新编写了标准草案及开题论证报告。2022年5月11日,标准编制组组织召开了标准草案、开题报告的专家研讨会。专家组听取了标准编制单位所作的标准草案内容介绍和标准开题论证报告,经质询、讨论,认为标准编制单位提供的材料齐全、内容较完整,对国内外方法标准及文献进行了较为充分的调研,标准目标元素选择合理,定位准确,技术路线合理可行,方法验证内容基本完善。并提出具体修改意见和建议如下:

- 1)测定下限的计算方式按照HJ 168-2020要求进行修改;
- 2)根据方法验证数据确定质量保证与质量控制指标控制要求;
- 3)方法比对样品中,除了实际样品外,可以利用实验室现有标准样品进行ED-XRF与WD-XRF、ICP-MS方法比对;
- 4)补充沉积物实际样品适用性实验;
- 5)按照HJ 168-2020的要求方法对验证数据进行整理;
- 6)按照HJ 168-2020和HJ 565-2010要求对标准草案、开题报告(编制说明)和方法验证报告进行编辑性修改。

2022年5月~6月,编制组根据专家研讨会意见补充了水系沉积物和海洋沉积物测试实验,包括由北京生态环境监测中心提供的6个水系沉积物实际样品和青岛生态环境监测中心提供的在近海海洋采集的2个实际沉积物样品及从市场上购置的2个海洋沉积物标准样品。并对标准草案和编制说明进行了进一步修改。

2023年11月~12月,标准所组织了3位专家对开题报告进行了函审。标准编制组根据专家们的修改建议,对标准文本和开题报告进行了修改,并对专家意见进行了书面回复。

1.2.5 开题论证会

2024年1月23日,生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准项目开题论证会。专家组听取了标准编制组所作的开题论证报告和标准草案内容介绍,经质询、讨论,形成以下审查意见:

- 1、标准编制单位提供的材料齐全、内容完整。
- 2、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研。
- 3、标准定位准确,技术路线合理可行。

专家组通过本标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议如下:

- 1、标准名称修改为《土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》;

- 2、补充术语和定义、增加设备的种类和要求、细化样品预处理的要求；
- 3、进一步规范方法验证数据；
- 4、按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 要求对标准草案、开题报告（编制说明）和方法验证报告进行编辑性修改。

会后，标准编制组采纳专家意见，对文本和编制说明进行了修改，相关意见处理情况如下：（1）将标准名称修改为《土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》；（2）补充了术语和定义（见文本 3 术语和定义），能谱仪的分类、相关术语和主要性能指标（见附录 B）；（3）梳理了样品预处理与试样制备部分内容；（4）对方法验证数据进行了精简和规范；（5）补充了国内外 8 个能谱仪厂家参加的标准适用性研究实验数据。

1.2.6 编写征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2024 年 1 月～9 月，标准编制组依据开题论证会专家组提出的各项具体意见及建议，对标准名称、设备要求、预处理要求等内容进行了修改，进一步规范方法验证数据，编制完成《土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》的征求意见稿标准文本和编制说明（含方法验证报告，见编制说明附件一）。针对开题论证会上专家提出方法验证中设备类型未涵盖主流设备的问题，标准编制组补充整理了 8 种品牌 9 家能谱仪厂家实验室协作实验（增加了两家国内代表性型号能谱仪），对本标准进行了国内市场上代表性能谱仪适用性研究，测试数据和统计详见附件二：部分厂家能谱仪标准适用性研究报告，主要结论见编制说明 7.4 部分。

1.2.7 征求意见稿技术审查会

2025 年 5 月 7 日，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准编制组关于标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程等情况的汇报，经质询、讨论，形成如下审查意见：

- 1、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；
- 2、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 3、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善：

- 1、编制说明中增加条件实验的章节；
- 2、文本中细化样品制备和仪器参考条件部分的内容；补充经验系数法和基本参数法的使用条件；
- 3、根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行规范性编辑。

会后，标准编制组采纳专家意见，对文本和编制说明进行了修改，相关意见处理情况如下：（1）补充方法条件试验章节（本标准 5.8.2 部分）；（2）正文附录 C 中补充了更多厂家能谱仪参考条件，细化了样品前处理相关要求；（3）在编制说明中补充了经验系数法、基本参数法的特点（本标准 5.8.3.2 和 5.8.3.3 部分），两种方法均可满足本标准质量保证与质量控制需求，实验操作人员可根据实验室标准样品配置情况以及能谱仪配套软件功能适配情况选择合适的工作曲线建立方法。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 重金属的环境危害

环境污染方面所说的重金属，实际上主要是指汞（Hg）、镉（Cd）、铅（Pb）、铬（Cr）以及类金属砷（As）等生物毒性显著的重金属，也指具有一定毒性的一般重金属如锌（Zn）、铜（Cu）、钴（Co）、镍（Ni）、锑（Sb）等。由重金属造成的环境污染称为重金属污染，目前最引起人们注意的是汞、镉、铅、铬等重金属引起的污染。我国近年来铅、镉、铬、砷、汞为代表的重金属和类金属污染事故频发，已经引起各级生态环境管理部门的重视。

铅可对许多人体器官带来不良影响，特别是对人的肺、肾脏、生殖系统、心血管系统。这些影响表现为智力下降（尤其是对儿童学习方面引起明显问题）、肾损伤、不育、流产以及高血压。还可引起铅脑病、腹绞痛、多发性神经炎、溶血性贫血等。儿童对于铅的不良影响特别敏感。低水平暴露对于儿童产生的不良影响主要是对中枢神经系统功能与发育方面，并导致各种行为失常。如精神不能集中，不服从要求或命令、智商测验分数较低等。此外，铅还可能是一种致癌物质。根据对铅致癌性的动物实验和人群研究，美国环保局认为铅是“可能的人类致癌物”。

镉及其化合物毒性很大。人体的镉中毒主要是通过消化道与呼吸道摄取被镉污染的水、食物、空气而引起的。镉在人体中的积蓄作用，潜伏期可长达10 a~30 a。据报道，当水中镉超过0.2 mg/L时，居民长期饮水和从食物中摄取含镉物质，可引起“骨痛病”。动物实验表明，小白鼠最小致死量为50 mg/kg。进入人体的镉主要累积在肝、肾、胰腺、甲状腺和骨骼中，使肾脏等器官发生病变，并影响人的正常活动，造成贫血、高血压、神经痛、骨质疏松、肾炎和分泌失调等病症。日本著名的“骨痛病”受害者，开始时是腰、手等关节痛，几年后，转为全身骨痛，不能行动。最后骨骼软化萎缩，自然骨折，在全身疼痛中极为凄惨地死亡。此外，镉对鱼类和其他水生物也有强烈的毒性作用。其毒性最大的为可溶性氯化镉，当质量浓度为0.001 mg/L时，对鱼类和水生物就能产生致死作用。氯化镉对农作物生长危害也很大，其临界质量浓度为1.0 mg/L。灌溉水中含镉0.04 mg/L时可出现明显污染，水中镉质量浓度为0.1 mg/L时，就可抑制水体自净作用。故在灌溉水质、渔业水质以及地面水水质标准中对镉的浓度都有严格规定。

铬是人体必须的微量元素之一，但过量的铬对人体健康有害；铬酸根或重铬酸根中的六价铬的毒性更强，更容易被人体吸收，有致癌作用，而且可在体内蓄积。过量的（超过10 mg/L）三价铬和六价铬对水生物都有致死作用。

砷及其化合物进入人体，蓄积于肝、肾、肺、骨骼等部位，特别是在毛发、指甲中贮存，砷在体内的毒作用主要是与细胞中的酶系统结合，使许多酶的生物作用受到抑制失去活性，造成代谢障碍。长期摄入低剂量的砷，经过十几年甚至几十年的体内蓄积才发病。砷慢性中毒主要表现为末梢神经炎和神经衰弱症候群的症状，皮肤色素高度沉着和皮肤高度角化、发生龟裂性溃疡是砷中毒的另一个特点。急性砷中毒多见于消化道摄入，主要表现为剧烈腹痛、腹泻、恶心、呕吐。抢救不及时可造成死亡。

镍在环境中主要以二价离子状态存在，能与许多无机和有机络合物生成溶于水的络盐，例如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等。镍在这些络盐中经常为正二价，但也有一些络合物含有较高氧化态（正三价和正四价）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 μg 即可引起中毒。

钴是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、锌工厂废水中钴的浓度可达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，钴毒性会增加，这在酗酒者中常见。吸入钴化合物有时会出现支气管哮喘；研磨钴化合物能引起急性皮炎，有时皮肤表面形成溃疡。金属钴和钴的氧化物最高容许浓度为0.5 mg/m³。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。

我国是钒（V）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，大多数是以石煤矿的形式存在。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 μg ~20 μg ，可发生中毒，通常可导致生长缓慢、腹泻、饮食摄入量减少和死亡。

锰（Mn）是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。

铊为银白色金属，对眼睛和皮肤有刺激作用，部分接触者出现尘肺病变，症状有自觉呼吸困难、全身疲倦、头胸痛或咳嗽等。

铈为银白色天然金属，刺激人的眼、鼻、喉咙及皮肤。持续接触可破坏心脏及肝脏功能。吸入高含量铈会导致铈中毒。症状包括呕吐、头痛和呼吸困难等。严重者可能致死。动物实验表明老鼠长时间暴露在高浓度铈的空气中，肺部会产生炎症，进而染上肺癌。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

目前生态环境部颁布的系列土壤风险管控标准或质量评价标准，包括《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）、《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）、《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）等，以及《海洋沉积物质量》（GB 18668-2002）均对上述重金属提出了限值指标。《全国土壤污染状况评价技术规定》（环发〔2008〕39号）^[1]对全国土壤污染状况调查工作中镉、汞、砷、铅、铬、铜、锌、镍、锰、钴、硒、钒等元素土壤环境质量评价标准值进行了规定。相关土壤风险管控标准或质量评价标准、GB 18668-2002 以及其他技术文件中涉及的重金属限值见表 1。

表 1 土壤风险管控标准或质量评价标准及 GB 18668-2002 中重金属相关限值（mg/kg）

元素	《土壤环境质量 农用地土壤污染 风险管控标准 (试行)》 (GB 15618- 2018)	《土壤环境质量 建设用地土壤污 染风险管控标准 (试行)》 (GB 36600- 2018)	《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)	《海洋沉积物 质量》(GB 18668-2002)	其他
铬 (Cr)	150	/	150	150	80	/
镍 (Ni)	60	150	40	40	/	/
铜 (Cu)	50	2000	50	50	35	/
锌 (Zn)	200	/	200	200	150	/
砷 (As)	30	20	20	20	20	/
铅 (Pb)	70	400	50	50	60	/
镉 (Cd)	0.3	20	0.30	0.30	0.5	/
钴 (Co)	/	20	/	/	/	/
钒 (V)	/	165	/	/	/	/
锰 (Mn)	/	/	/	/	/	1500
钼 (Mo)	/	/	/	/	/	82
锑 (Sb)	/	20	/	/	/	/
铍 (Be)	/	15	/	/	/	/
汞 (Hg)	0.5	8	0.25	0.25	/	/
注 1: 以上限值取标准中最小值。“/”表示没有相关指标。						
注 2: 其他一列中, 锰限值来自俄罗斯土壤环境标准; 钼限值来自上海地方标准宅地。						

上述土壤风险管控标准或质量评价标准及 GB 18668-2002 指定的分析方法包括电感耦合等离子体原子发射光谱法（以下简称 ICP-OES）、石墨炉原子吸收光谱法（以下简称 GF-AAS）、火焰原子吸收光谱法（以下简称 F-AAS）和波长色散 X 射线荧光光谱法（以下简称波谱法，WD-XRF）。原环境保护部发布的《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规范》（环办土壤函〔2017〕1625 号）^[2]明确规定了全国土壤污染状况详查（以下简称土壤详查）工作中的重金属元素（包括铅、砷、镉、汞、铜、锌、镍、铬、钴、钒、锑、铈、钼、锰、铍等）分析方法。虽然指定的分析方法中只有电感耦合等离子体质谱法（以下简称 ICP-MS）、ICP-OES、GF-AAS 和 F-AAS 法，但波谱法作为土壤和沉积物标样中无机元素分析定值的测试技术之一^[3,4]，常用于地质资源普查及生态环境监测领域土壤和沉积物样品分析^[5-7]，并可在土壤详查检测实验室日常质控工作中发挥重要作用。X 射线荧光光谱法（以下简称 XRF）不需要消解前处理，以及快速、准确的优点越来越受到基层实验室关注。中国环境监测总站在《2017 年国家网土壤环境监测技术要求》（总站土字〔2017〕258 号）中，已明确将波长色散 X 射线荧光光谱法列为国家网土壤监测分析方法之一，有效推动了 X 射线荧光光谱法分析技术在基层实验室的普及应用。

随着半导体探测器、单波长激发技术和计算机软件快速更新，能量色散 X 射线荧光光谱法（以下简称能谱法，ED-XRF）近年来发展迅速。它具有多元素同时分析、体积小、价格便宜、功耗小、维护成本低等特点，在定期进行仪器增益校正条件下，能谱仪稳定性能够满足定量分析要求。不需要反复测试标准样品建立校正曲线。在重金属检测指标上赶上或超过了波谱法，适合基层实验室配备使用。配备能谱仪用于土壤和沉积物中等重金属元素分析的环境监测领域实验室日益增多。由于目前缺乏能量色散 X 射线荧光光谱方法标准，直接影响了这项分析技术在环境监测领域实验室日常土壤和沉积物重金属监测能力的认定工作。

本标准填补了能谱法（常规能谱法和单波长激发能谱法）在环境领域土壤和沉积物样品重金属测定空白，有利于能谱法在生态环境领域土壤监测领域的应用。本标准发布后，可为基层检测实验室提供另一种快速、低成本且可靠的土壤和沉积物中元素测定方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 土壤和沉积物中重金属分析方法概述

土壤和沉积物组成成分复杂，其中不同重金属元素的浓度范围相差很大（数十至数百 mg/kg，有的低至 $\mu\text{g/kg}$ 级）。由于需要管控的重金属元素不断增加，且部分元素的基准浓度或浓度限值都非常低，因此对仪器及检测方法提出了较高要求。常见的几种分析技术如 ICP-MS、ICP-OES、F-AAS、GF-AAS、原子荧光（以下简称 AFS）、XRF、中子活化分析（以下简称 NAA）、质子荧光光谱（以下简称 PIXE）等都可用于测定土壤和沉积物中无机元素（见图 1）。

ICP-MS、ICP-OES、F-AAS、GF-AAS、AFS 等分析技术需要对样品进行消解，此过程容易带来污染。消解模式大多采用酸溶，加热方式包括微波消解、高压密闭罐、电热板等。没有一种分析方法可以涵盖所有元素。ICP-MS 可以同时测量周期表中大多数元素，适合测定土壤和沉积物样品中的微量及痕量元素，具有灵敏度高、检出限低，分析取样量少等优点，其缺点是使用难度大、维护费用高、仪器昂贵，具备检测能力的实验室数量较少。ICP-OES 分析方法的优点是分析线性范围宽、测量精度高、分析速度快、干扰水平比较低，对一份溶液可同时进行主、次、微量元素分析，但需要进行样品前处理，灵敏度和检出限不及 ICP-MS，适合于常量和微量元素测定。另外 ICP-OES 还可用于经碱熔法前处理后样品中锰元素的测定，但碱熔法操作步骤繁琐，工作效率低。GF-AAS 适合于痕量元素测定。

AFS 适合砷、汞、铊元素的测定。F-AAS 是测定土壤和沉积物样品中重金属元素的传统方法，但存在工作曲线线性范围窄，不能同时测定多种元素的缺陷，对硒、汞、铍、砷、铅、铈、铀等元素往往无法满足相应的浓度限值的要求，必须与 GF-AAS、AFS 和冷原子吸收（CV-AAS）技术结合使用才能达到大部分元素的分析要求。NAA、PIXE 方法简单，样品也不需要消解，但仪器昂贵，在普通实验室难于推广。

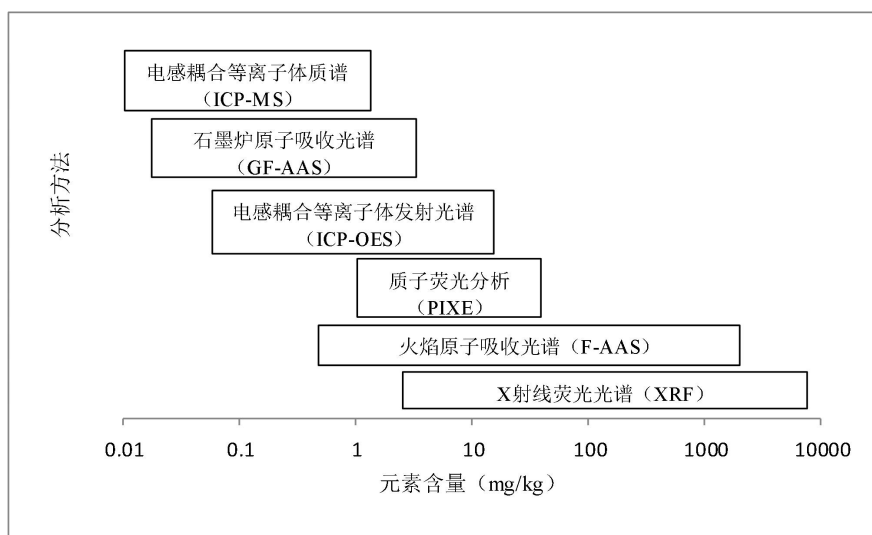


图 1 土壤和沉积物样品中重金属元素常见分析方法及适用范围

XRF 方法不需消解样品，属于非破坏性分析手段，是土壤和沉积物分析的一种常见方法，具有分析速度快，可同时检测多种元素的优点。但 XRF 方法对部分微量金属元素灵敏度有待提高，且对标样有依赖性。

3.2 X 射线荧光光谱法概述

《分析化学术语》（GB/T 14666-2025）中给出了 X 射线荧光光谱法的定义，“用足够能量和强度的 X 射线照射样品，使样品中元素原子的内层电子受到激发而产生次级特征 X 射线，即 X 射线荧光，根据其波长和强度进行定性和定量分析的方法”，并将 X 射线荧光光谱仪定义为“能够使试样中待测元素产生次级 X 射线，将各谱线分辨，并对其强度进行测量的仪器”。

《分析化学术语》（GB/T 14666-2025）未给出波长色散和能量色散 XRF 方法的定义。目前根据分光方式的不同，通常可将 XRF 方法分为波长色散 X 射线荧光光谱法（波谱法，WD-XRF）和能量色散 X 射线荧光光谱法（能谱法，ED-XRF）。波谱法主要仪器为波长色散 X 射线荧光光谱仪（以下简称波谱仪），其特征为使用晶体分光。能谱法主要仪器为能量色散 X 射线荧光光谱仪（以下简称能谱仪），其特点为使用半导体探测器和多通道脉冲高度分析器，可同时测定多种元素。与波谱仪相似，能谱仪同样具有 X 光管，滤光片、二次靶等光学组件，但 ED-XRF 方法通过测定探测器收集到的电荷量，直接获得被测元素发出的特征 X 射线能量，其原理如下：

$$Q=kE$$

其中 E 为元素特征 X 谱线的光子能量，Q 为探测器产生的相应电荷量，k 为不同类型能量探测器的响应参数。电荷量与元素特征 X 射线谱线能量成正比，因此可通过测定电荷量获得目标元素的特征信息。

一般能谱仪能量分辨率为 130 eV~500 eV。根据不同能谱仪 X 光管、光学组件、探测器等性能或功能差异，能谱仪又可分为高分辨率能谱仪、高能偏振型能谱仪和单波长激发能谱仪等类型。高分辨率能谱仪使用探测器探头尺寸大于 70 mm²，整机分辨率可达 122 eV，峰背比最高可达 26000: 1。超高的峰背比，使得机器可捕捉极微小的信号，从而获得

较低的元素检出限。采用更高管压的 X 射线管照射和激发金属二次靶而产生二次靶特征辐射射线，用于激发样品中特定元素范围的荧光射线，光路布置符合偏振消光特征，可以实现对更高序号元素的激发与检测，譬如稀土元素等。

单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法（以下简称单波长激发能谱法）是近年出现的一种新的 X 射线荧光光谱分析方法，对应的仪器为单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪（以下简称单波长激发能谱仪）。单波长激发能谱仪中采用了双曲面弯晶全聚焦技术，其光学示意图见图 2。全聚焦型双曲面弯晶（Johansson-type DCC）能够对微焦斑 X 射线管出射的高强特征 X 射线进行 Bragg 衍射单色化并聚焦到直径数十到数百微米的聚焦面，对样品中的元素进行单波长激发。由于不再有连续谱入射到样品上，被测元素特征线理论上不存在连续的散射背景，因而具有良好的峰背比，极低的检出限，可以对微量甚至痕量元素进行定性定量检测。

近年来，各仪器厂家纷纷推出集成化程度高、稳定性好、性能优越的高性能能谱仪，主要表现在以 $\text{Mn-K}\alpha$ 谱线半高峰宽表示的分辨率、以 $\text{Mn-K}\alpha$ 谱线强度表示的通量等指标不断完善。能谱仪代表性商品化仪器有马尔文帕纳科公司 Epsilon 3、Epsilon 4、Epsilon 5，岛津公司 EDX-7000、EDX-8000，布鲁克公司 S2 PUMA，德国斯派克公司 SPECTRO XEPOS，钢研纳克公司 NXS 200S，北京安科慧生 PHECDA-PRO，和天瑞公司 EHM X100 等。国家地质实验测试中心牵头研制的波谱-能谱复合型 X 射线荧光光谱仪也已于 2018 年验收，由钢研纳克公司生产并投放市场。近年在市场上出现的单波长激发能谱仪在降低镅检出限方面已经取得明显进展，国内代表性企业有北京安科慧生科技公司和苏州佳谱科技公司。以上商业化能谱仪已完全能满足基层实验室日常监测工作需要。目前国内外能谱仪的主要性能指标见本编制说明 3.3 部分。本标准中目标元素镅、钼和铈采用单波长激发能谱仪测定。为便于区分，本标准中将单波长激发能谱仪外的其他能谱仪统称为其他能谱仪。

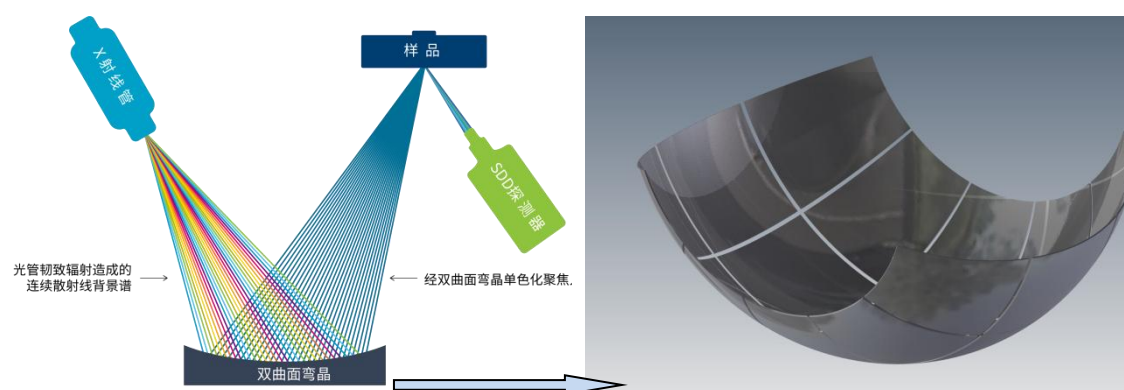


图 2 双曲面弯晶全聚焦技术光学示意图

随着微电子学和计算机技术的迅猛发展，能谱仪主要朝着小型化、自动化、智能化、专业化方向发展。除实验室使用的台式能谱仪外，市场上还出现了手持式或便携的能谱仪器（以下简称快速筛选能谱仪）。为实现设备便携的目的，快速筛选能谱仪 X 光管体积小，其功率及最高激发电压明显低于实验室使用的台式能谱仪，因此其检测结果的准确度与实验室常用的台式能谱仪存在差距，多用于现场的筛查。对本标准而言，仅适用于台式能谱仪进行土壤和沉积物中元素的测定，手持式或便携能谱仪不能满足本方法检测及质控要求。快速筛选能谱仪和实验室台式能谱仪的性能比较见本编制说明 3.4 部分。

3.3 国内外能谱仪主要性能指标调研

3.3.1 元素分析范围

通常能谱仪采用滤光片滤光技术，元素分析范围钠（Na）～铀（U）。

单波长激发能谱仪（采用以双曲面弯晶单色化技术），元素分析范围碳（C）～铀（U），具备了对超轻元素碳（C）、氮（N）、氧（O）、氟（F）分析能力，同时对轻元素钠（Na）、镁（Mg）、铝（Al）、硅（Si）、磷（P）、硫（S）、氯（Cl）等具有较高的灵敏度。

3.3.2 X射线管技术

通常采用 X 射线管的靶材有银（Ag）、钨（W）、铑（Rh）、钼（Mo）、铜（Cu）、铬（Cr）等，不同靶材的 X 射线管激发不同能量段元素灵敏度有差异。

X 射线管又分为普通焦斑（焦斑直径约 1mm），一般用于常规的能谱仪；微焦斑 X 射线管（焦斑直径约 0.1mm），一般与双曲面弯晶配合使用，组成单波长激发能谱仪。

能谱仪所采用的 X 射线管的功率一般小于 100 W，属于小型 X 光管，寿命长，价格便宜。

3.3.3 探测器

当前能谱仪大多采用硅漂移探测器（SDD），极少有采用 Si-pin 探测器。因此对 Si-Pin 探测器不做介绍。

SDD 均采用电子制冷，基本来自美国 AMPTEK 和德国 KETEK 两家公司，主要技术指标是：

- a) 分辨率，达到 Mn:K α ~130 eV，重元素半高峰宽略有升高，譬如 Cd:K α ~140 eV；
- b) 计数率，普通 SDD 计数率为 300 kcps，快速 SDD 计数率>1000 kcps；
- c) 窗口材料，有铍（Be）窗、石墨烯（C）窗、碳化硼（BN）窗等，窗口厚度也有所不同，窗口材料和厚度对轻元素荧光透过率有影响；采用超薄碳窗（100 nm）可大幅增加轻元素荧光透过率；
- d) 窗口面积，当前 SDD 有 20 mm²、30 mm²、50 mm²、100 mm² 等类别，窗口面积增大，荧光信号接收强度增大，元素灵敏度增加；

上述是探测器主要性能指标，SDD 探测器技术也在不断发展和进步中。

3.3.4 光路气氛

一般分为空气气氛、真空和充气。充气一般为氢气或氦气，真空和充气环境大幅减少空气成分对轻元素（碳～氯）荧光的吸收，一般在钾元素后空气环境与充气或真空没有明显影响。

3.3.5 照射方式

有上照式、下照式和侧照式。

3.3.6 软件算法

- a) 经验系数法

经验系数法是被广泛应用的 X 射线荧光光谱分析方法，该方法基于大量标准样品目标元素特征谱线测量值和质量分数标准值，用多元回归的数学方法来求得基体效应校正因子，用以校正元素间的相互影响。它是一种典型的数学方法，所得到的校正系数只是依据对大量样品的测量而得到的回归方程的解。需要大量标准样品（或定量样品）建立元素间基体校正以及谱线重叠的影响系数。

b) 基本参数法 (FP)

基本参数法利用 X 射线荧光光谱法理论的基本参数库，对元素间吸收增强效应、基体效应、谱线重叠干扰等进行理论计算，消除各类效应带来的不确定性，通过标准样品的标准值与计算值建立校准曲线。先用基本参数法得到计算值后，再经校准曲线得到分析结果。此方法只需要少量标准样品。此方法需要测量样品中存在的所有元素，元素及氧化物含量测定值总量应大于 95%。

3.4 快速筛选能谱仪与实验室能谱仪分析方法性能比较

快速筛选能谱仪（手持式或便携式）与台式能谱仪常常容易混淆。这是两类方法性能完全不同的仪器，其外观如图 3 所示。快速筛选能谱仪主要用于现场筛选测定。目前快速筛选能谱分析代表性方法标准有美国 EPA Method 6200 和 ISO 13196:2013。EPA Method 6200 涉及测定土壤和沉积物中锑、砷、钡、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锰、汞、钼、镍、钾、钕、硒、银、铈、铊、钍、锡、钛、锌、钒、锆等 26 个元素。ISO 13196:2013 可用于测定土壤和沉积物中砷、镉、钴、铬、铜、汞、钼、镍、铅、锑、锡、钒、锌。国内基于快速筛选能谱仪测定土壤重金属的生态环境监测标准已立项多年，其承担单位为生态环境部南京环境科学研究所。为澄清不同类型仪器认识误区，现根据各方法标准（EPA Method 6200，ISO 13196:2013、HJ 780-2015）和标准编制组在立项前的前期研究工作中编制的方法验证报告数据，将快速筛选能谱仪、台式能谱仪和波谱仪（一般为落地式）综合性能及分析方法性能指标列于表 2～表 5。台式能谱仪方法性能数据源于标准编制组前期研究工作。

表 2～表 5 中数据表明，台式能谱仪分析方法性能明显优于快速筛选能谱仪。测试土壤和沉积物中重金属时，能谱仪方法性能与波谱仪基本相当。基层实验室用台式能谱仪测试土壤和沉积物样品时，不能引筛选能谱仪方法标准作为测试依据。因此，生态环境监测领域对台式能谱仪分析方法标准有迫切需求。

表 2 快速筛选能谱仪、台式能谱仪及波谱仪综合性能比较

项目	快速筛选能谱仪	波谱仪	台式能谱仪
	EPA Method 6200 ISO 13196:2013	HJ 780-2015	立项前方法验证报告
仪器体积	小	大	介于两者之间
适用范围及市场价格（人民币）	适合野外测定，携带方便，20 万元～30 万元。	实验室用，180 万元～220 万元，需要专业维护。	实验室用，偶尔用于现场分析，60 万元～70 万元，维护方便。
方法检出限	20 mg/kg～150 mg/kg 适合现场筛选测试。	2 mg/kg～10 mg/kg 轻元素优于能谱仪，满足土壤重金属限值测试要求。	1.2 mg/kg～13 mg/kg 重金属与波谱仪相当，满足土壤重金属限值测试要求。
精密度	不好	很高	高，满足常规分析要求
准确度	仅个别元素满足要	相对误差小于 20%，满足	相对误差小于 20%，满足常

项目	快速筛选能谱仪	波谱仪	台式能谱仪
	EPA Method 6200 ISO 13196:2013	HJ 780-2015	立项前方法验证报告
	求，如铅（Pb）、锌（Zn）。无法出具检测报告。	常规分析要求。	规分析要求，日常检测工作质控要求与波谱仪相同。

表 3 快速筛选能谱仪、台式能谱仪及波谱仪方法检出限比较（单位：mg/kg）

元素	快速筛选能谱仪		波谱仪	台式能谱仪
	EPA Method 6200	ISO 13196:2013 (测定下限)	HJ 780-2015	立项前方法 验证报告
砷 (As)	40	25	2	1.2
钒 (V)	50	30	4	8.8
铬 (Cr)	150	30	3	5.4
铜 (Cu)	60	20	1.2	2.8
锌 (Zn)	50	60	2	1.6
铅 (Pb)	20	40	2	1.6
镍 (Ni)	50	15	1.5	2.1
锰 (Mn)	70	/	10	13
钴 (Co)	60	15	1.6	1.8

表 4 快速筛选能谱仪、台式能谱仪及波谱仪方法精密度比较

元素	快速筛选能谱仪			波谱仪		台式能谱仪	
	EPA Method 6200	ISO 13196:2013		HJ 780-2015		方法验证报告	
	仪器精密 度 (%)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)
砷 (As)	3.8~22.5	8.2~36.6	10.9~58.2	4.0~2.2	0.7~9.1	0.2~22	5.6~28
钒 (V)	/	8.9~28.2	23.5~53.7	0.6~2.8	2.8~5.8	0.3~22	3.5~23
铬 (Cr)	17.6~28.5	6.4~25.4	27.1~66.2	0.4~2.4	6.0~6.2	0.2~23	4.5~11
铜 (Cu)	7.9~26.4	2.8~15.6	4.5~26.9	1.5~3.1	2.8~9.7	0.4~14	4.9~17
锌 (Zn)	11.1~26.6	1.8~10.9	6.9~23.7	0.4~1.6	0.9~7.1	0.1~5.0	3.4~9.8
铅 (Pb)	6.0~25.1	2.9~13.4	6.4~20.1	1.7~4.4	3.9~4.0	0.1~14	3.5~10
镍 (Ni)	18.2~29.8	4.8~27.2	15.2~88.4	0.4~1.4	3.2~8.7	0.5~18	4.3~19
锰 (Mn)	12.3~40.5	/	/	0.1~3.9	2.0~2.8	0.1~5.3	2.4~8.2
钴 (Co)	28.4~31.1	4.0~22.7	95.7~125	2.6~7.2	8.0~23	0.4~15	11~21

表 5 快速筛选能谱仪、台式能谱仪及波谱仪方法正确度（相对误差）比较（%）

元素	便携式 ED-XRF		落地式 WD-XRF	台式 ED-XRF
	EPA Method 6200 (2-12 个土壤标样, 4 家厂商测试结果)	ISO 13196:2013 (7 个土壤样品, 6 家实验室测试结果)	HJ 780-2015 (3 个土壤标样, 1 个实 际样品, 6 家实验室测 试结果)	立项前方法验证报告 (10 个土壤标样, 12 家实验室测试结 果)
砷 (As)	-52~90	-2.8~35.3	3.4~6.2	-19~32
钒 (V)	/	40.2~219	-8.1~-3.4	-19~22
铬 (Cr)	38~179	-6.1~581	-8.6~-4.9	-6.6~23
铜 (Cu)	-21~103	-14.7~28.4	-1.3~2	-4.9~25
锌 (Zn)	-5.7~7	-22.7~7	-6~-0.4	-17~24
铅 (Pb)	-27~7	-9.1~55	-5.6~-5.3	-21~27
镍 (Ni)	-12.5~10	-15.3~362	-0.8~1.9	-16~21
锰 (Mn)	-6.9~13	/	-1.6~2.9	-3.5~14
钴 (Co)	/	846~39100	-8.1~-3.4	-39~49
注: “/” 代表没有相关数据。				



图 3 快速筛选能谱仪、台式能谱仪及波谱仪 3 类仪器外观图

3.5 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

波谱法和能谱法已是成熟的土壤和沉积物中重金属分析方法。国外主要分析方法标准见表 6。欧盟标准 EN 15309:2007（Characterization of waste and soil - Determination of elemental composition by X-ray fluorescence）规定了土壤、废弃物和类似土壤基体的样品中元素测定的波谱法和能谱法，其样品制备包括粉末直接进样、压片、熔片和活性炭吸附等方法，测定下限约为 10 mg/kg。ISO 18227:2014 源自 EN 15309:2007 方法，与其内容基本相同。ISO 18227:2014 包括波谱法和能谱法两种方法，其中能谱法采用高能偏振能量色散

X 射线荧光光谱法。但高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱法由于仪器购置费高等原因在国内应用不多，目前此类仪器已停产。ISO 18227:2014 标准中试样制备方式较多，包括融片、粉末压片及粉末直接进样，并可使用经验系数法（empirical correction coefficients）、基本参数法（the fundamental parameter approach）和理论校正系数法（theoretical correction coefficients）等方法进行结果计算。ISO 18227:2014 标准方法验证数据包括 1 个土壤样品，每个样品平行制备两个（压片），每个试样平行测定 2 次。共提交 4 个数据。15 个实验室参加了全部或部分目标元素的测定。

俄罗斯标准 ГОСТ 33850-2016（Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии 土壤化学成分 XRF 分析法）同样包含波谱法和能谱法，测定下限约为 10 mg/kg。

美国 EPA Method 6200^[8]（Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment）规定了利用便携式 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中锑、砷、钡、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锰、汞、钼、镍、钾、钇、硒、银、铟、铊、钽、锡、钛、锌、钒、锆共 26 种元素的标准分析方法。ISO 15196:2013^[9]（Soil quality - Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument）采用便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪测定土壤和沉积物中的砷、镉、钴、铬、铜、汞、钼、镍、铅、锑、锡、钒、锌。这两个标准主要用于现场筛选测定，美国标准 ASTM C1255-18（Standard test method for analysis of uranium and thorium in soils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy）用能谱法分析土壤中铀和钍；日本标准 JIS K0470-2008（Determination of arsenic and lead in clay and sand using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry）使用能谱法测定土壤和沙地中的砷和铅含量；美国标准 ASTM D8064-16（Standard test method for elemental analysis of soil and solid waste by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using multiple monochromatic excitation beams）使用单波长激发能谱法测定土壤和固废中铬、镍、砷、镉、汞、铅，给出了完整的分析方法正确度和精密度数据，为实验室提供了土壤和固废样品重金属定量分析标准方法。但镉的检出限为 0.4 mg/kg，明显大于国内单波长激发能谱仪指标（0.05 mg/kg）^[10]。

表 6 国外土壤和沉积物中重金属元素 ED-XRF 分析方法标准

标准编号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
EN 15309:2007	Characterization of waste and soil - Determination of elemental composition by X-ray fluorescence	Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、I、Cs、Ba、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U
ISO18227:2014	Soil quality - Determination of elemental composition by X-ray fluorescence	Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、I、Cs、Ba、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U
ГОСТ 33850-2016 (俄罗斯)	Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、CaO、MgO、K ₂ O、Na ₂ O、Fe ₂ O ₃ 、P ₂ O ₅ 、SO ₃ 、TiO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、MnO、As、Cl、Ni、Cu、Zn、

标准编号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
	спектрометрии (土壤化学成分XRF分析法)	Pb、Sr、Zr、Rb、Ga、Nb、Br、Y
美国EPA Method 6200	Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment	Sb、As、Ba、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Hg、Mo、Ni、K、Ru、Se、Ag、Sr、Tl、Th、Sn、Ti、Zn、V、Zr
ISO 13196:2013	Soil quality - Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument	As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mo、Ni、Pb、Sb、Sn、V、Zn
JIS K0470-2008	Determination of arsenic and lead in clay and sand using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry	As、Pb
ASTM C1255-18	Standard test method for elemental analysis of soil and solid waste by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using multiple monochromatic excitation beams	U、Th
ASTM D8064-16	Standard test method for elemental analysis of soil and solid waste by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using multiple monochromatic excitation beams	Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb

3.6 国内相关分析方法研究

目前国内已发布和正在制定的土壤和沉积物中重金属元素分析方法标准见表7。

表7 国内土壤和沉积物中重金属元素分析方法标准

标准编号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
HJ 803-2016	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	Cd、Co、Cu、Cr、Mn、Ni、Pb、Zn、V、As、Mo、Sb
HJ 780-2015	土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法	As、Ba、Br、Ce、Cl、Co、Cr、Cu、Ga、Hf、La、Mn、Ni、P、Pb、Rb、S、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、K ₂ O、Na ₂ O、CaO、MgO
HJ 832-2017	土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法	As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V、Zn
HJ 737-2015	土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	Be
HJ 680-2013	土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法	Hg、As、Se、Bi、Sb
HJ 923-2017	土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法	Hg
公开征求意见稿	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	Al、Ba、Be、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、La、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sr、Ti、V、Zn
HJ 1081-2019	土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法	Co
HJ 1080-2019	土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	Tl
HJ 1082-2019	土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法	Cr(VI)

标准编号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
HJ 491-2019	土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法	Cu、Zn、Pb、Ni、Cr
HJ 974-2018	土壤和沉积物 11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法	Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Ti、Mn、Ba、V、Sr
HJ 1315-2023	土壤和沉积物 19种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法	Ag、As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Sr、Tl、U、Th、V、Zn
GB/T 22105-2008	土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法	Hg、As、Pb
GB/T 14506.28-2010	硅酸盐岩石化学分析方法 第28部分：16个主次成分量测定	Na ₂ O、MgO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、P ₂ O ₅ 、K ₂ O、CaO、TiO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、MnO、BaO、Ni、Cu、Sr、Zr
GB/T 14506.30-2010	硅酸盐岩石化学分析方法 第30部分：44个元素量测定	Li、Be、Sc、Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、HF、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Th、U
河北省地方标准 DB 13/T 5396-2021	农田土壤中镉、砷、铅、铬、铜、镍、锌的快速检测 能量色散型X射线荧光光谱法	Cd、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn
陕西省地方标准 DB 61/T 1162-2018	土壤 重金属元素的测定 能量色散X射线荧光光谱法	Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Se、Hg、Sb、As、Pb
陕西省地方标准 DB61/T 1580-2022	土壤和沉积物 无机元素的测定 能量色散X射线荧光光谱法	As、Br、Ce、Cr、Cu、Ga、Mn、Nb、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、V、Zn、Zr
DZ/T 0279.1-2016	区域地球化学样品分析方法 第1部分：三氧化二铝等24个成分量测定 粉末压片—X射线荧光光谱法	Na ₂ O、MgO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、K ₂ O、CaO、Fe ₂ O ₃ 、Ce、Cr、Ga、La、Mn、Nb、P、Pb、Rb、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr
DZ/T 0279.2-2016	区域地球化学样品分析方法 第2部分：氧化钙等27个成分量测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	CaO、TFe ₂ O ₃ 、K ₂ O、Na ₂ O、MgO、Ba、Be、Ce、Co、Cr、Cu、Ga、La、Li、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Pb、Rb、Sc、Sr、Th、Ti、V、Zn
DZ/T 0279.3-2016	区域地球化学样品分析方法 第3部分：钡、铍、铋等15个元素量测定 电感耦合等离子体质谱法	Ba、Be、Bi、Ce、Co、Cs、Cu、La、Li、Ni、Pb、Sb、Sc、Sr、Th
DZ/T 0279.10-2016	区域地球化学样品分析方法 第10部分：氯和溴量测定 粉末压片-X射线荧光光谱法	Cl、Br
DB61/T 1580-2022 (陕西省地方标准)	土壤和沉积物 无机元素的测定 能量色散X射线荧光光谱法 (普通能谱法)	As、Br、Ce、Cr、Cu、Ga、Mn、Nb、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、V、Zn、Zr
NY/T 4435-2023 (农业部)	土壤中铜、锌、铅、铬和砷含量的测定 能量色散X射线荧光光谱法 (普通能谱法)	Cu、Zn、Pb、Cr、As
生态环境部南京环科所 (在研项目)	《土壤 重金属的测定 便携式X射线荧光光谱法》(手持式或便携式能谱仪)	Sb、As、Ba、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Hg、Ni、Se、Ag、Tl、Sn、V、Zn、Ca、Fe、Mn、Mo、K、Rb、Sr、Th、Ti、Zr

由表 7 可见,大多数分析方法标准均需要将样品消解后,使用 ICP-MS、ICP-OES、GF-AAS 或 F-AAS 等方法进行测定。目前生态环境监测领域土壤和沉积物 XRF 方法主要依据标准为 2015 年发布的 HJ 780-2015,该方法已逐步应用于基层实验室。另外陕西省地方标准 DB 61/T 1162-2018 适用于使用能量色散 X 射线荧光光谱法快速测定土壤中重金属元素,但未开展方法验证。2021 年 7 月,河北省地方标准 DB13/T 5396-2021 发布。该方法主要依据能量色散 X 射线荧光光谱法进行农田土壤中金属元素的快速检测,但未开展方法验证。陕西省地方标准 DB61/T 1580-2022 适用于土壤和沉积物中 17 种元素的测定,但目标元素中不包括重要污染金属镉。据了解,江苏、陕西等相关部门也正在制修订类似地方标准。基于便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪的《土壤 重金属的测定 便携式 X 射线荧光光谱法》生态环境监测标准已于 2018 年立项,编制单位为生态环境部南京环境科学研究所,但尚未通过标准开题论证。该标准使用便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪进行土壤样品测定,更侧重于现场的快速筛查和应急监测,其监测元素包括锑、砷、钡(Ba)、镉、铬、铜、铅、镍、锡(Sn)、锌、锰(Mn)、铷(Rb)、锶(Sr)、钍(Th)、钛(Ti)等 15 个元素或组分,与本标准相比,其测量元素增加了钡、锡、铷、锶、钍,缺少钴和钒元素,另外,该标准适用范围不涉及沉积物的元素测定。

XRF 方法在地质部门已有广泛应用。2016 年 08 月 16 日,国土资源部发布《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279-2016)行业标准(共 34 个部分),于 2016 年 12 月 1 日起实施。其中《区域地球化学样品分析方法 第 1 部分:三氧化二铝等 24 个成分量测定粉末压片-X 射线荧光光谱法》(DZ/T 0279.1-2016)和《区域地球化学样品分析方法 第 10 部分:氯和溴量测定 粉末压片-X 射线荧光光谱法》(DZ/T 0279.10-2016)为 XRF 方法。

能谱法具备的性价比高,能快速、准确提供土壤和沉积物重金属测试数据的潜力和优势越来越受到关注,正在全国生态环境监测领域基层实验室普及。不少省市生态环境监测部门已配备能量色散 X 射线荧光光谱仪。但此方法缺乏标准,导致无法进行检验检测机构资质认定,无法进入实验室检测能力表。本标准借鉴了 HJ 780-2015 部分相关内容,样品制备等环节与 HJ 780-2015 基本保持一致。根据能量色散 X 射线荧光光谱法的特点,本标准适用范围限于重金属元素,并基于方法验证数据确定正确度、精密度等质控指标。

3.7 文献资料研究

XRF 方法在生态环境监测领域有多年应用历史,主要监测对象包括土壤和沉积物、颗粒物和固体废弃物等。文献中应用波谱法测定土壤和沉积物样品中无机元素的论文较多^[11-15],也有能谱法应用论文^[16-18]。能谱法在国外实验室已成为土壤和沉积物中重金属元素常规检测手段^[19-24]。

国内波谱法早在 1970 年代起就开始使用于地质部组织的“地球化学填图计划”^[25]。该计划所测定的样品大部分是深层及表层土壤,还有沉积物和岩石层。黄衍初等人 1986 年发表的论文《X 射线荧光光谱分析法在土壤背景调查中的应用》中总结了当时部分国内外使用 XRF 方法测定土壤中化学元素的应用案例,并肯定了 XRF 方法在土壤标准物质钴、镍、铜、锌、铅、钒、铷、铁、钛、钙、锰等元素定值中的作用^[26]。在地质部水系沉积物成分分析标准物质 GBW07301(GSD-1)~GBW07312(GSD-12)和土壤成分分析标准物质 GBW07401(GSS-1)~GBW07408(GSS-8)研制中,XRF 方法被应用于 25 种元素含量

定值测试工作。

陈素兰等人发表的《X-荧光光谱法在土壤调查中的应用》为生态环境监测领域最早的关于 XRF 方法测定土壤和沉积物中元素的研究论文之一^[27]。其研究结论为, XRF 分析具有准确度高、分析速度快、试样形态多样性及测定时的非破坏性等特点, 常用于常量元素的定性和定量分析以及进行微量元素的测定, 检出限可达 mg/kg 级测量的元素范围广。在十几分钟之内可同时测定 20 多种元素的含量。由于制样简单、分析速度快, 尤其适用于基体复杂多变的土壤和沉积物样品中常量和痕量元素的分析。采用硼酸镶边、垫底制备土壤和沉积物待测样品, 利用 X 射线荧光光谱仪测定土壤样品中铝、砷、钴、铬、铜、镍、铅、钒、锌等常量及微量元素方法重现性及正确度均能满足相关生态环境质量调查和监测要求。随着微电子学和计算机技术的迅猛发展, 能谱仪分析仪器主要朝着小型化、自动化、智能化、专业化方向发展。相关进展综述参见文献^[30-32]。

从大量的 XRF 方法研究论文及相关标准中可以归纳下列几点共识:

1、XRF 方法是理想的化学元素定性分析方法, 大部分元素只有几条强度值较大的分析谱线, 容易分辨与检测;

2、跟岩石样品不同, 土壤和沉积物是一种轻介质样品, 二级 X 射线荧光等复杂现象贡献很小, 可大幅度简化校正模型;

3、土壤和沉积物作为轻介质样品, 具备较强的 X 射线康普顿散射谱线。由于散射谱峰是随着土壤和沉积物基体而变, 散射谱峰信息可以用于归一化来自于不同土壤和沉积物的基体散射强度信号, 因此同一条校正曲线适合不同种类的土壤和沉积物, 使其定量分析变得容易;

3、目前对土壤和沉积物中重金属元素测定校正曲线仍然采用散射内标法^[28]以及强度校正方程模型^[29], 效果一直很好。

鉴于以上研究成果可以有下列结论, XRF 方法非常适合测定土壤和沉积物中无机元素, 大多数元素测定下限约为 10 mg/kg。

便携式能谱仪常用于土壤样品的现场快速测定。例如, 美国超级基金 (Superfund) 污染场地调查中, 依据 Method 6200 方法, 使用便携式能谱仪进行用于污染场地 (如废弃工厂、矿区) 铅、砷、铬等元素的快速检测。与便携式能谱法相比, 实验室能谱仪在检出限、方法正确度、精密度等方面具有优势。随着能谱法技术的发现, 比如硅漂移探测器 (SDD) 和全聚焦双曲面弯晶的使用, 能谱法元素检出能力及数据精准度得到大幅提高, 能谱法已可用于土壤和沉积物中元素的准确定量测定, 其应用逐渐广泛。例如, Saini 等已经建立了土壤中钒、铬、钴、镍、铜、锌、镓、铅、钍、铀、镱、铪和铌元素测定方法^[19]。Szalóki 等 (1999) 使用能谱法结合基本参数法测定了匈牙利沼泽沉积物中硅、钙、钾、钛、锆和钪元素含量^[21]。Enc 等 (2010) 使用能谱法评估了罗马尼亚一钢铁厂周边土壤中砷、铬、铜、镍、铅、钒和锌等污染情况, 发现重金属浓度随距冶金厂距离增加而递减, 表明人为排放导致金属浓度普遍高于自然本底值^[54]。

Yu 等 (2002) 使用能谱法建立了香港不同类型土壤成分谱, 包括钠、铝、硅、钛、钒、铬、锰、铁、钴、钾、钙、镍、铜、锌、铅、铷、锶、钇和锆等元素^[55]。戴礼洪等使用土壤和水洗沉积物标准样品, 采用粉末压片法制样, 建立了测定土壤中镍、铜、锌、铅 4 种元素的能谱测定方法, 其检出限分别为 2.54 mg/kg, 0.93 mg/kg, 0.96 mg/kg 和 0.98 kg/mg, 方法精密度在 1.12%~6.09%之间^[56]。袁静 (2020) 等基于马尔文帕纳科 Epsilon 5 型能谱

仪对土壤标准样品进行了测定，发现大部分微量元素的测定值与标准值具有良好的一致性^[57]。陈吉文等使用钢研纳克公司 NX-100S 型能谱仪，通过优化仪器结构和测试条件，建立了土壤中镉元素测定方法，其检出限达到 0.16 mg/kg，并与 ICP-MS 方法测试结果具有较好的一致性^[58]。张颖等（2018）基于 31 个水系、沉积物等标准物质，采用压片法制样，建立了海洋沉积物中 34 种元素测定的能谱法^[59]，另外使用小型台式能谱仪测定了土壤沉积物中的钆和钇元素，并将测定结果与 ICP-MS 方法进行对比分析，探索建立大洋海底轻、重稀土及稀土总量的快速估算方法^[59]。

目前能量色散 X 射线荧光光谱分析仪器校准和性能测试相关的标准或规范包括国家计量技术规范《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》（JJF 2024-2023）、国家标准《能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法》（GB/T 31364-2015）和福建省地方计量规范《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》（JJF（闽）1047-2011）。其中，GB/T 31364-2015 规定了能量色散 X 射线荧光光谱分析仪器术语和定义、环境条件、仪器性能和检出限测试方法，对规范仪器性能指标验收测试方法有积极意义。

3.8 与本标准的关系

本标准在参考欧盟 ISO 18227:2014 能谱法相关部分内容和单波长激发能谱法标准 ASTM D8064-16 基础上，结合环境管理需求和能谱法本身特点重新选择了目标元素，结合土壤与沉积物标准样品和实际样品开展方法条件试验和方法验证工作，确定了分析步骤、结果计算与表示等内容，并对标准方法特性指标进行了评估。与 ISO 18227:2014 相比，本标准仅涉及能谱法，试样制备不包括熔片法，结果计算采用经验系数法及基本参数法。与已发布实施的 HJ 780-2015 原理相似，样品采集、保存与制备、正确度评价方法参考了 HJ 780-2015。与 HJ 780-2015 不同，部分能谱仪可直接测定土壤粉末，因此本标准还参照 ISO 18227:2024 及 ASTM D8064-16 等标准，规定了粉末压实法的试样制备方法。本标准检出限、正确度、精密度等特性指标优于 EPA Method 6200、ISO 13196:2013、DB 61/T 1162-2018、DB61/T 1580-2022 等快速筛选能谱仪分析方法，并且目标元素包括了镉等重点金属组分，可更好的满足土壤和沉积物生态环境监测需求。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准的适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中12种元素的能量色散X射线荧光光谱法。

本标准适用于使用能量色散X射线荧光光谱法（包括单波长激发和其他能量色散X射线荧光光谱法）测定土壤和沉积物中9种元素，包括砷（As）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、锰（Mn）、镍（Ni）、铅（Pb）、钒（V）、锌（Zn）；还适用于使用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中另外3种元素，包括镉（Cd）、钼（Mo）、锑（Sb）。

4.2 标准制订的基本原则

（1）本标准方法的制定符合《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规规（2020）4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。

(2) 既参考国外最新的方法技术, 又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况, 确保本方法的科学性、先进性、可行性和可操作性。

(3) 本方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境监测工作的要求; 具有普遍适用性, 易于推广应用。

(4) 方法验证实验同时考虑国产分析仪器的适用性。

4.3 标准制订的技术路线

本标准对土壤和沉积物中重金属的能谱法测定方法。能谱法和波谱法原理相似, 样品前处理过程一致, 样品压片制备好后均可以直接上机测定。根据标准编制组已有工作积累和文献调研结果, 本标准目标元素检出限、精密度、正确度应满足土壤风险管控标准或质量评价标准及 GB 18668-2002 限值指标要求, 平行样测定结果相对偏差、质控样测定结果相对误差等质控指标和波谱法现行标准 (HJ 780-2015) 规定的质控指标相当。部分元素如镉、钼和锑方法检出限应优于波谱法现行标准 (HJ 780-2015)。标准主要技术内容如下:

(1) 根据仪器操作指南, 优化测量条件, 例如目标元素的分组、特征谱线、分析时长、二次靶或滤光片 (其选择取决于目标元素)、X 射线光管电压及电流等, 建立分析方法;

(2) 进行元素谱线重叠干扰与基体效应校正, 建立工作曲线;

(3) 与其他土壤和沉积物中重金属元素测定方法, 如波谱法、ICP-MS 法、GF-AAS 法进行分析结果比对;

(4) 确定方法检出限、精密度、正确度等相关技术指标, 并对这些指标进行评估;

(5) 考察平行制样对测定结果的影响;

(6) 取系列土壤、沉积物标准样品和实际样品组织协作实验室开展方法验证;

(7) 根据验证结果判断方法性能参数是否满足定量分析要求, 确定可行的质量控制和质量保证要求。

标准制定项目主要有以下几个阶段:

(1) 文献调研: 对国内外相关标准和文献资料进行调研, 借鉴现有波谱法及能谱法标准方法技术内容, 开展实验室内的试验研究工作。

(2) 编写开题论证报告和标准草案。按照开题论证研讨会及会议纪要, 完善方法比对和方法验证方案, 组织实验室间进行方法验证, 提出方法检出限、测定下限、精密度和正确度指标。编制标准征求意见稿和编制说明。召开技术审查会。在生态环境部官网上公开对征求意见, 对意见进行汇总, 采纳修改建议, 对未采纳意见进行合理解释并回复。

(3) 编制标准送审稿和编制说明。

(4) 送审稿经审查合格后, 提交标准报批稿及编制说明。

(5) 报批稿经审查合格后发布。

本标准制订研究的技术路线如图 4 所示。

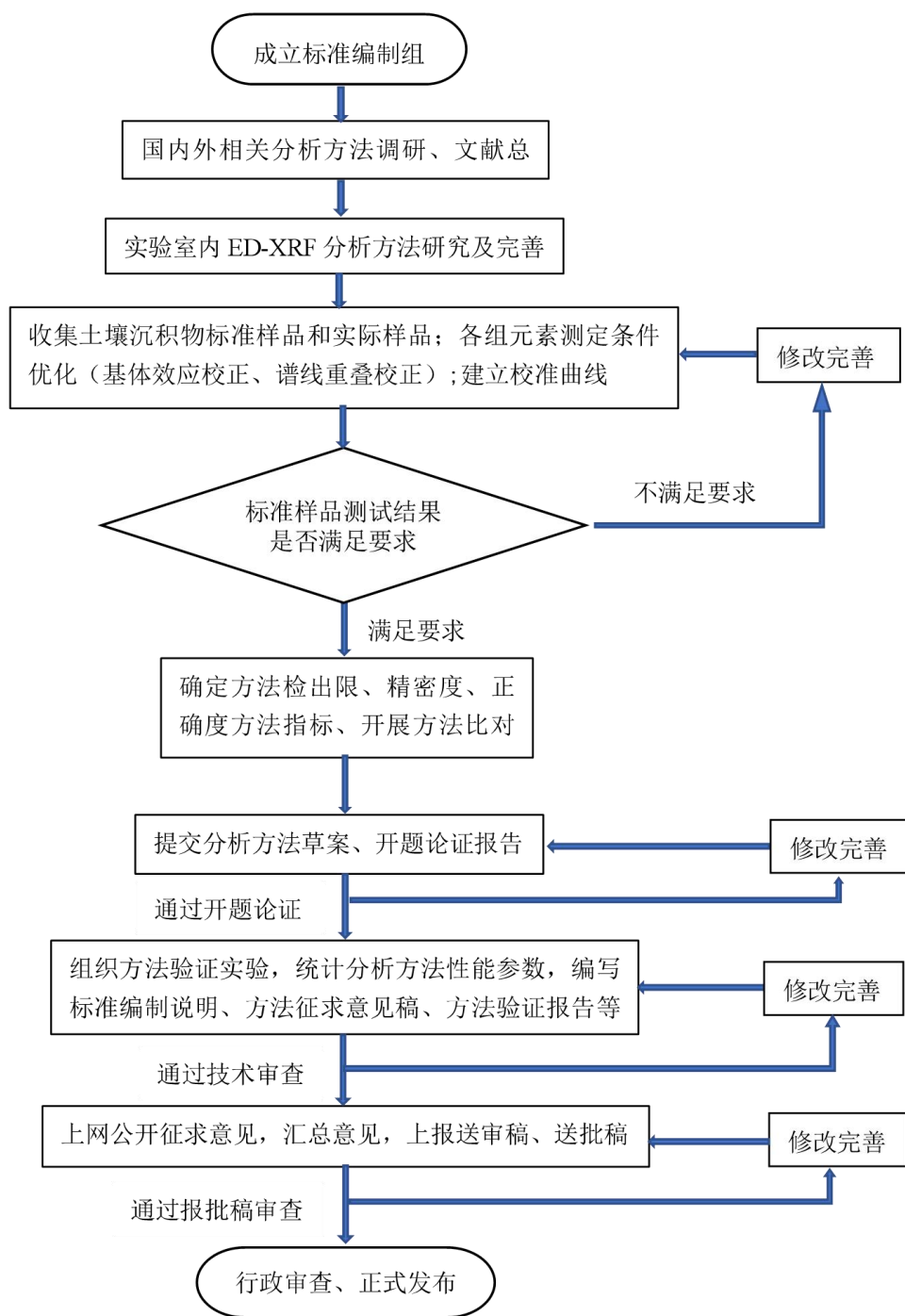


图 4 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法适用范围

本标准为土壤和沉积物中元素测定的能谱法分析方法标准。结合相关生态环境标准和环境管理工作的需求、能谱法检测能力确定目标元素，建立和优化试样制备和分析方法，

通过经验系数法、基本参数法等数学解析方法减小或消除基体效应、谱线重叠干扰的影响，结合标准编制组方法试验研究及方法验证单位验证结果综合确定方法检出限、精密度及准确度，并对方法特性指标进行评估。本标准方法检出限应能满足 GB 15618-2018、GB 36600-2018 等土壤风险管控标准或质量评价标准及 GB 18668-2002 限值要求。方法应具有可操作性、准确性、先进性及普遍适用性，既满足当前生态环境工作需要，又满足国内外主要设备及实验室记录能力要求，易于推广。

本标准适用于测定土壤和沉积物中砷（As）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、锰（Mn）、镍（Ni）、铅（Pb）、钒（V）、锌（Zn）等 9 种元素的常规能量色散 X 射线荧光光谱法，也适用于测定砷（As）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、锰（Mn）、镍（Ni）、铅（Pb）、钒（V）、锌（Zn）、镉（Cd）、钼（Mo）和锑（Sb）等 12 种元素的单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法。

5.1.2 目标元素的确定

目标元素确定的依据有：

- （1）土壤风险管控标准或质量评价标准及 GB 18668-2002 中规定限值的元素；
- （2）生态环境部土壤详查工作规定的目标元素；
- （3）生态环境部环境标准样品研究所提供的土壤标样、生态环境部土壤详查项目重金属考核样中元素成分表（显示了生态环境监测领域感兴趣的元素）；
- （4）前期实验结果对能量色散 X 射线荧光光谱法检测能力的判断。

基于上述依据的目标元素筛查信息见表 8。

表 8 ED-XRF 方法目标元素确定依据

元素	土壤风险管控标准或质量评价标准、GB 18668-2002	土壤详查目标元素	环境标准样品研究所标样、土壤详查考核样	ED-XRF 检测能力
钒（V）	√	√	√	√
镉（Cd）	√	√	√	√（单波长激发）
铬（Cr）	√	√	√	√
汞（Hg）	√	√	√	×
钴（Co）	√	√	√	√
锰（Mn）	√	√	√	√
钼（Mo）	/	√	√	√（单波长激发）
镍（Ni）	√	√	√	√
铍（Be）	/	√	√	×
铅（Pb）	√	√	√	√
砷（As）	√	√	√	√
铊（Tl）	/	√	√	×
锑（Sb）	√	√	√	√（单波长激发）
铜（Cu）	√	√	√	√
锌（Zn）	/	√	√	√

本标准研究及方法验证结果表明，能谱法可适用于土壤和沉积物中铜、锌、镍、锰、铅、钒、砷、铬等目标元素，以及铁、硅、铝、钙、镁、钾等基体效应校正元素的测定。

钴元素 $K\alpha$ 测试谱线与铁的 $K\beta$ 谱线重合, 该干扰难以通过谱线重叠效应校正完全消除, 因此当样品基体中三氧化二铁 (Fe_2O_3) 质量分数高于 6% 时, 可对钴元素结果产生显著干扰 (见本编制说明 5.10.3 部分)

近年来单波长激发技术在降低镉、铈和钼等元素检出限方面有明显进展, 单波长激发能谱法测定镉、铈和钼可以满足土壤和沉积物元素监测需求。但因灵敏度限制, 镉、铈和钼元素不适合使用常规能谱法测定。低含量的铍、汞、铊等元素监测不适合使用能谱法测定。各家实验室应用本标准测定土壤和沉积物重金属元素时, 需核查实验室拥有的能谱仪检出限和测定下限。

5.1.3 本标准拟达到的特性指标

本标准目标元素检出限及测定下限应满足表 1 中土壤风险管控标准或质量评价标准及 GB 18668-2002 重金属相关限值监测要求, 平行双样测定结果相对偏差指标、质控样测定结果相对误差指标和波谱法标准 (HJ 780-2015) 规定的指标相当。部分元素检出限、精密度的正确度优于波谱法标准 (HJ 780-2015)。

5.2 术语与定义

根据本标准开题论证会上专家意见, 补充能谱法相关术语和定义。《分析化学术语》(GB/T 14666-2025) 中给出了 X 射线荧光光谱法及 X 射线荧光光谱仪的定义, 但没有给出波长色散 X 射线荧光光谱法和能量色散 X 射线荧光光谱法的定义。

ISO 18227:2014 标准 6 仪器与设备中, 对能谱仪的描述为 “energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer that achieves the dispersion of the emitted X-ray fluorescence radiation by an energy dispersive detector”, 即使用能量探测器将样品激发的 X 特征谱线进行色散的 X 射线荧光光谱仪。ISO 18227:2014 中规定, X 荧光光谱仪 (包括波谱仪和能谱仪) 应包含以下主要组件, 包括初级 X 射线源 (X 光管及高压发生器)、样品容器 (sample holder)、探测单元, 以及源滤波器、次级靶、偏振靶、准直器、聚焦光学元件等用于改变 X 光管光谱或光束强度和形状的组件。

《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》(JJF 2024-2023) 概述部分, 提出 “能量色散 X 射线应光光谱仪是将待测样品用激发源激发, 发出特征 X 射线, 使用具有一定能量分辨力的探测器同时探测样品所发出的各种能量特征 X 射线。探测器输出信号幅度与接收到的 X 射线能量成正比。对探测器输出信号的能量大小进行能谱分析, 从而对样品进行定量和定性分析”。另外认为光谱仪主要由激发源、样品分析室、探测器和信号分析系统四部分组成。

单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法采用双曲面弯晶全聚焦技术, 能够对微焦斑 X 射线管出射的高强特征 X 射线进行 Bragg 衍射单色化并聚焦到直径数十到数百微米的聚焦面, 对样品中的元素进行单波长激发。由于不再有连续谱入射到样品上, 被测元素特征线理论上不存在连续的散射背景, 因而具有良好的峰背比, 极低的检出限, 可以对微量甚至痕量元素进行定性定量检测。

参照 ISO 18227:2014 和 JJF 2024-2023 的相关表述, 结合能谱法的发展, 本标准将能量色散 X 射线荧光光谱法定义为 “用初级高能 X 射线轰击样品, 使样品中元素原子的内层电子受到激发而产生次级特征 X 射线, 即 X 射线荧光, 根据其能量和强度进行无机元素的定

性和定量。能量色散 X 射线荧光光谱法又可分为常规激发能量色散 X 射线荧光光谱法、偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱法和单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法等。其中单波长激发能量色散法仪器使用双曲面弯晶获得单一波长的初级 X 射线，可消除 X 光管韧致辐射所产生的背景信号，从而大幅度提高元素检测灵敏度”。为便于区分，本标准将单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法外的能量色散 X 射线荧光光谱法统称为其他能量色散 X 射线荧光光谱法。

5.3 方法原理

土壤或沉积物样品经粉末压片法或粉末压实法制样，试样中目标元素原子经 X 射线管产生的初级 X 射线照射激发放射出特征 X 射线谱线。采用全谱图拟合或特定峰面积积分的方式获取目标元素特征 X 射线谱线强度。经谱线重叠校正和基体效应校正后，目标元素特征谱线强度与试样中该目标元素的质量分数成正比。

5.4 干扰和消除

5.4.1 基体干扰

试样中目标元素的原子受辐射激发后产生的 X 射线荧光强度值与元素质量分数及原级光谱质量吸收系数有关。某元素特征谱线被基体中一些元素光电吸收，会产生基体效应（即元素间吸收-增强效应）对目标元素产生干扰。参考 HJ 780-2015 相关要求，通过经验系数法或基本参数法等数学解析方法计算处理后可减小基体效应的影响。

5.4.2 粒度效应

采用粉末压片或粉末压实法制备试样时，样品的粒度、不均匀性和表面平整度等都会影响目标元素特征 X 射线谱线强度。实测样品与标准样品粒度、制样方式应保持一致，以消除这些影响。

5.4.3 谱线重叠干扰

分析过程中，目标元素的特征 X 射线谱线可能会受到基体中其他元素谱线重叠的干扰。选择目标元素分析谱线时宜避免基体中其他元素谱线的干扰。也可利用干扰校正系数或基本参数法减小或消除谱线重叠干扰。目标元素相关干扰谱线参见标准征求意见稿附录 B。

实际操作中，校正系数可通过下列方法得到：通过元素谱图分析，确认目标元素分析线有关的干扰线，在软件界面直接填入参加重叠校正的元素。利用标准样品中目标元素和干扰元素 X 射线荧光强度测量值，经多元线性回归计算，可以得到谱线重叠校正系数。

需要注意，因能量色散 X 射线荧光光谱法探测器难以将铁与钴重叠谱线完全分离，当样品中三氧化二铁（ Fe_2O_3 ）质量分数超过 6% 时，将对钴元素测定造成显著干扰，此时应选用其他方法测定钴元素。

另外，在土壤和沉积物样品分析中，元素含量很高时才能出现的和峰对样品测试不造成干扰，因此可以忽略。

5.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

5.5.1 硼酸 (H_3BO_3)。

硼酸主要用于在样品粉末压片时进行垫底，镶边。波谱标准方法 HJ 780-2015 中规定其纯度为分析纯。同样采用压片法制备样品的固体废物 XRF 标准方法《固体废物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 1211-2021) 中，硼酸同样为分析纯。因此，本标准与上述两个标准保持一致，要求使用分析纯的硼酸。

5.5.2 高密度低压聚乙烯粉。主要用于在样品粉末压片时进行垫底，镶边。

5.5.3 标准样品：含目标元素的市售土壤和沉积物有证标准样品。

5.5.4 塑料环或铝盒：内径尺寸与仪器的样品口直径匹配。主要用于在样品粉末压片时进行镶边。

5.5.5 样品杯：内径与仪器样品口直径匹配。

5.5.6 麦拉膜：厚度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.6 仪器和设备

5.6.1 能量色散 X 射线荧光光谱仪 (ED-XRF)：X 光管最大功率 $\geq 10\text{ W}$ ，最高激发电压 $\geq 50\text{ kV}$ ，其中单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪需具备双曲面弯晶等单色化光学组件。

由编制说明 3.4 部分快速筛选能谱仪与实验室能谱仪分析方法性能比较可知。手持式能谱仪等用于现场筛查的快速筛选能谱仪在检出限、精密度和正确度方面不能满足本标准要求。其中一个主要原因在于其光源的功率最高激发电压偏低。根据标准编制组与能谱仪相关厂家调查结果，目前市场上快速筛选能谱仪 X 光管功率在 $5\text{ W}\sim 10\text{ W}$ 之间，而实验室所使用的台式能谱仪其光管功率一般高于 10 W 。因此，对本标准规定所使用的能谱仪的 X 光管功率 $\geq 10\text{ W}$ ，最高激发电压 $\geq 50\text{ kV}$ 。如进行镉、钼、锑元素，所使用能谱仪应具备双曲面弯晶等单色化光学组件。

《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》(JJF 2024-2023) 中光谱仪的计量特性要求能谱仪能量分辨率 $\leq 280\text{ eV}$ 。ASTM D8064-16 中要求单波长激发能谱仪能量分辨率 $\leq 140\text{ eV}$ 。征求意见稿函审中，有专家提出分析方法标准不宜对仪器的具体性能参数提出限制，因此未在正文中对能谱仪能量分辨率进行规定。

5.6.2 研磨装置：研磨钵材质为玛瑙、刚玉或锆石。

《土壤环境监测技术规范》(HJ 166-2004) 中规定，“磨样用玛瑙研磨机（球磨机）或玛瑙研钵、白色瓷研钵”。《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》(GB 17378.5-2007) 中，规定将样品和玛瑙球放入玛瑙钵中，在球磨机上进行样品研磨，也可用玛瑙研钵手工粉碎。ISO 18227:2014 中规定使用玛瑙、刚玉或锆石的研磨设备进行样品研磨。考虑到各实验室常用研磨机材质不同，为提高标准可操作性，规定本标准研磨装置为研磨机或球磨机，材质为玛瑙、刚玉或锆石。

5.6.3 粉末压片机：自动或手动，压力 $\geq 1.0 \times 10^5\text{ N}$ 。

《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) 及《固体废物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 1211-2021) 中均规定粉末压片机压力应 $\geq 3.9 \times 10^5\text{ N}$ 。但本标准研究中发现，粉末压片法与粉末压实法制备样品，测定结果具有较好的一致性，表明压片压力对测定结果的影响较小。ISO 18227:2014 中，要求压片机为手动或自动压片，压力 $\geq 100\text{ kN}$ 。结合标准研究结果，并提高标准的可操作性，本标准降低了压片机的压力要求，参考 ISO 18227:2014 相关内容，规定粉末压片机要求为自动或手动，压力 $\geq 1.0 \times 10^5\text{ N}$ 。

5.6.4 非金属筛：孔径为 $75\text{ }\mu\text{m}$ (200目)。

- 5.6.5 天平：实际分度值优于0.1 g。
- 5.6.6 烘箱：温度可控制在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.6.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品采集与保存

能谱法与波谱法原理相似，样品采集与保存主要参考波谱法现行标准（HJ 780-2015）。土壤样品按照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）以及《土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南》（GB/T 32722）的相关要求采集和保存。水系沉积物样品按照《水质 采样技术指导》（HJ 494）和《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91）的相关要求采集，海洋沉积物样品按照《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3）和《近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测》（HJ 442.4）的相关要求采集和保存。

5.7.2 样品的前处理

土壤样品的风干按照HJ/T166相关规定操作，沉积物样品烘干按照《海洋监测规范 5部分：沉积物分析》（GB 17378.5）相关规定操作，样品研磨后过孔径0.075 mm（200目）非金属筛，于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干备用。这些要求与HJ 780-2015基本一致。为提高标准可操作性，根据本标准征求意见稿技术审查会上专家意见，参考GB 17378.5中烘干的常见条件，细化了烘干时间，即“于烘箱（7.6）中（ 105 ± 1 ） $^{\circ}\text{C}$ 干燥2 h，备用”。

依据波谱法现行标准（HJ 780-2015）编制说明及XRF方法相关研究，样品粒径对测定结果有显著影响。能谱法与波谱法原理相似，样品制备环节对粒径的要求与波谱法相同，因此可参考波谱法现行标准（HJ 780-2015）相关规定。HJ 780-2015方法编制说明中比较了不同粒径压片的分析结果，并规定样品风干或烘干，研磨后均过200筛。HJ 1211-2021参考了HJ 780-2015对样品粒径的要求。另外，国家土壤、水系沉积物等标准参考物质的粒度均为过200目筛，并且地矿系统测定无机元素的样品均过200目筛。考虑到实测样品与标准样品粒度应保持一致，以减小或消除样品的粒度效应，因此本标准样品粒径要求与HJ 780-2015及HJ 1211-2021保持一致，即样品研磨后过孔径0.075 mm（200目）非金属筛。

5.7.3 试样的制备

5.7.3.1 粉末压片法

本标准压片法主要参照土壤和沉积物波谱法现行标准（HJ 780-2015）及固体废物波谱法现行标准（HJ 1211-2021）。

HJ 780-2015对压片法的要求为：用硼酸或高密度低压聚乙烯粉垫底、镶边或塑料环镶边，将5 g左右过筛样品于压片机上以一定压力压制成 $\geq 7\text{ mm}$ 厚度的薄片。根据压力机及镶边材质确定压力及停留时间。HJ 1211-2021对压片法的要求为：用硼酸或高密度低压聚乙烯粉垫底、镶边，或塑料环镶边，将约5 g样品置于粉末压样机上，以一定的压力制成表面平整、无裂痕的薄片。可以看出，两个标准压片法的规定基本一致。

本标准适用于土壤和沉积物分析，样品压片与HJ 780-2015和HJ 1211-2021基本一致。除塑料环镶边外，也有实验室采用铝盒镶边，其效果与塑料环镶边一致，因此补充铝盒镶边的压片方式。

当样品用量约5 g时，获取的土壤压片直径在33 mm左右。该尺寸可满足目前国内主流能谱仪的测定要求。例如，马尔文帕纳科公司Epsilon 3型能谱仪，适合分析的样品直径为27 mm~51.5 mm；岛津公司EDX 7000和EDX 8000型能谱仪，有效分析区域（X射线光斑）直径约为13 mm，样品直径高于13 mm即可满足要求；布鲁克公司S2 PUMA型能谱仪有效分析区域（X射线光斑）为1 mm~34 mm，适合分析的样品尺寸为32 mm、40 mm或51.5 mm；北京安科慧生和苏州佳谱研制的单波长激发能谱仪有效分析区域（X射线光斑）直径为3 mm~15 mm，适合分析的压片直径为20 mm~40 mm。因此，可以使用5 g左右样品进行压片。如果采用的能谱仪需要更小或更大尺寸的压片进行分析，可调整样品量，获得合适的压片尺寸。

本标准最终确定压片方法如下：使用硼酸（5.5.1）或高密度低压聚乙烯粉（5.5.2）垫底、镶边，也可使用塑料环或铝盒镶边，将约5 g样品（5.7.2）置于粉末压片机上，以一定的压力制成表面平整、无裂痕的薄片。根据压力机及镶边材质确定压力及停留时间。

5.7.3.2 粉末压实法

参照ISO 18227:2014、ASTM D8064-16和陕西地标DB 61/T 1580-2022等3项标准中相关内容，样品也可使用粉末压实法制样后直接上机测量。ISO 18227:2014在附录B中给出了粉末压实的制样方法，具体为，将样品研磨成粉末，然后将均匀的样品粉末直接倒入样品杯，将样品杯底部使用薄膜密封，使用活塞轻轻按压样品粉末，使其表面平整，避免产生空隙。ASTM D8064-16要求将足够的研磨、过筛的粉末倒入样品池，并用薄膜覆盖。DB 61/T 1580-2022中，粉末压实法为：“将样品杯A（6.2）或样品杯B（6.3）底部朝上放置，在样品杯口放置聚丙烯膜（5.5）套入环套，套入时需使力均匀，使膜表面平整无褶皱，将带膜样品杯翻转放置于平整干净桌面上备用。使用样品杯A时，将1 g左右过筛样品（7.2）置于样品杯（6.2）中；使用样品杯B时，将5 g左右过筛样品（7.2）置于样品杯（6.3）中。完成装样后，用样品勺（6.4）轻轻敲打样品杯外壁，使粉末样品均匀平铺其中，推动顶端光滑平整的顶杆或石英棒，向下适当按压制成 ≥ 7 mm厚度的薄片，观察样品杯底部，样品测试面平整光滑，无裂痕、无坑洼即可使用。”

参考以上标准中的描述，本标准规定粉末压实的具体方法为：将约5 g样品放置在底部以麦拉膜（5.5.6）密封的样品杯（5.5.5）中，用石英玻璃棒或活塞状工具手动适当挤压压实，使测试面平整、密实、无空隙。

根据本标准开题论证会以及征求意见稿函审时专家意见，应优先选择粉末压片法进行试样的制备。因此在标准正文中，将粉末压实法以注的形式给出，并表明在不具备压片条件时，可选择粉末压实法进行试样制备。

5.7.3.3 粉末压片法与粉末压实法一致性实验

ISO 18227:2014给出了粉末压片法和粉末压实法两种制样方法，并在附录中图B.1中表示，如果需要高精密度检测时，推荐使用粉末压片法，但ISO 18227:2014并未给出两种制样方式的测试结果比较。另外，本标准开题论证会上，专家也提出，两种制样方式结果是

否一致，建议将方法验证中两种制样方式测试结果分开统计。为评估粉末压片法与粉末压实法一致性，编制组选择2个土壤标准样品GBW070010、GBW07978（GSS-36）、1个近海海洋沉积物标准样品GBW07314和1个水系沉积物标准物质GBW07307a（GSD-7a），开展了粉末压片法和粉末压实法2种不同制样方法测定结果的一致性实验。将以上4个样品分别采用粉末压片法和粉末压实法2种方法制样，每个试样使用单波长激发能谱仪重复测定6~7次，测定元素为本标准12种目标元素，即砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌、镉、钼、锑。依据F方差比值法对每个样品使用压片法和压实法获得的2组测试数据测量方差进行评估，结果见表9~表12。

测定结果中，GSS-36样品中钼元素含量低于本标准实验室内测定下限（2.4 mg/kg），不做正确度质控要求。GBW07314样品中锑元素正确度偏差较大，因为其含量低于方法测定下限，其余结果均符合本标准正确度质控要求（见本编制说明5.12部分），表明粉末压片法和粉末压实法2种不同的制样方法测定结果正确度均较为理想。2种制样方法测定结果方差比值小于方差临界值，表明2种制样方法的测量精密度没有明显区别。因此，粉末压片法与粉末压实法两种制样方法具有良好的 consistency。

为明确应优先选择哪种制样方式，基于标准开题论证会上专家意见，参考ISO 18227:2014的规定，在正文中以注的形式注明“为获得高精密度测试结果，应优先使用粉末压片法制备试样”。

表 9 GBW070010 样品 2 种制样方法测量值方差评估结果

元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cr	压实法	87.6	82.5	83.5	85.5	85.5	83.5	84.7	1.9	2.2	0.012	3.54
	压片法	80.0	83.0	78.5	82.8	87.0	79.0	81.7	3.2	4.0	0.027	10.42
标准值 87.0 (mg/kg)；方差临界值：5.05；方差比=2.95												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Ni	压实法	55.4	56.4	55.8	56.4	57.1	56.1	56.2	0.6	1.1	0.008	0.356
	压片法	54.3	51.3	52.3	50.8	52.6	53.1	52.4	1.3	2.4	0.022	1.58
标准值 55.2 (mg/kg)；方差临界值：5.05；方差比=4.45												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cu	压实法	228	224	222	231	224	223	225	3.3	1.5	0.033	11.01
	压片法	222	224	222	223	218	219	221	2.3	1.0	0.025	5.31
标准值 209 (mg/kg)；方差临界值：5.05；方差比=2.07												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
V	压实法	111	97	112	101	108	114	107	6.8	6.3	0.012	45.67
	压片法	123	110	97	105	112	108	109	8.5	7.8	0.004	72.82
标准值 110 (mg/kg)；方差临界值：5.05；方差比=1.59												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Zn	压实法	150	152	152	151	156	150	152	2.1	1.4		4.52
	压片法	148	146	150	149	149	150	149	1.4	0.91		1.82
方差临界值：5.05；方差比=2.49												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
As	压实法	217	218	212	216	217	215	216	2.1	0.99	0.033	4.54
	压片法	215	213	211	213	216	216	214	2.2	1.0	0.029	4.66
标准值 200 (mg/kg)；方差临界值：5.05；方差比=1.03												

元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Pb	压实法	104	104	105	101	104	105	104	1.5	1.4	0.026	2.22
	压片法	100	103	101	104	103	103	102	1.6	1.6	0.032	2.54
标准值 110 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.45												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cd	压实法	0.36	0.46	0.30	0.35	0.34	0.40	0.37	0.06	15	0.103	0.0032
	压片法	0.45	0.34	0.32	0.34	0.40	0.42	0.38	0.05	14	0.093	0.0028
标准值 0.47 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.15												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Mn	压实法	1057	1070	1068	1054	1049	1069	1061	8.9	0.83	0.004	78.37
	压片法	1040	1018	1030	1025	1029	1048	1032	10.8	1.0	0.016	115.62
标准值 1071 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.48												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Mo	压实法	16.7	16.4	16.2	16.5	16.5	16.4	16.5	0.1	0.82	0.026	0.0184
	压片法	16.7	16.7	16.6	16.7	17.0	16.9	16.7	0.2	1.1	0.034	0.0312
标准值 15.5 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.70												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Sb	压实法	14.7	14.4	14.6	14.3	14.4	14.3	14.5	0.2	1.1	0.049	0.0236
	压片法	16.9	16.5	17.0	16.8	17.1	16.6	16.8	0.2	1.4	0.016	0.0585
标准值 16.2 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=2.48												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Co	压实法	14.0	13.4	14.0	13.2	12.9	13.9	13.6	0.5	3.4		0.217
	压片法	13.6	13.0	13.1	13.3	13.0	13.3	13.2	0.2	1.8		0.058
方差临界值: 5.05; 方差比=3.75												

表 10 GBW07314 样品 2 种制样方法测量值方差评估结果

元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cr	压实法	90.3	86.0	89.8	92.1	87.9	93.5	89.9	2.7	3.0	0.019	7.53
	压片法	77.0	74.5	76.0	77.1	76.8	79.0	76.7	1.5	1.9	0.050	2.21
标准值 86.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=3.40												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Ni	压实法	36.6	36.6	35.9	37.1	38.3	36.3	36.8	0.9	2.3	0.031	0.724
	压片法	36.7	36.8	36.1	37.3	35.9	37.5	36.7	0.6	1.7	0.030	0.394
标准值 34.3 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.84												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cu	压实法	31.0	31.4	28.0	32.3	32.4	30.8	31.0	1.6	5.1	0.044	2.51
	压片法	25.9	27.0	25.1	27.5	26.7	27.3	26.6	0.9	3.4	0.023	0.83
标准值 28.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=3.04												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
V	压实法	98.4	104	97.9	104	97.2	99.1	100	3.1	3.1	0.013	9.45
	压片法	97.0	97.8	96.9	97.3	92.4	100	96.9	2.6	2.7	0.027	6.58
标准值 103 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.44												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Zn	压实法	92.2	91.2	93.8	94.2	93.6	95.5	93.4	1.5	1.7	0.031	2.37

	压片法	93.0	89.3	91.1	90.2	88.0	92.7	90.7	1.9	2.1	0.018	3.76
标准值 87.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.59												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
As	压实法	11.0	9.6	11.0	12.8	9.7	11.0	10.9	1.2	11	0.023	1.37
	压片法	10.6	10.5	10.2	9.7	10.2	10.5	10.3	0.3	3.1	0.000	0.10
标准值 10.3 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=13.5												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Pb	压实法	25.5	27.7	26.8	22.4	27.9	26.3	26.1	2.0	7.6	0.019	3.98
	压片法	23.8	25.1	23.6	25.2	23.6	23.7	24.2	0.8	3.2	0.015	0.60
标准值 23 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=6.68												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cd	压实法	0.21	0.27	0.30	0.29	0.21	0.28	0.26	0.04	15	0.116	0.0015
	压片法	0.17	0.16	0.09	0.29	0.17	0.27	0.19	0.07	38	0.017	0.0054
标准值 0.20 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=3.58												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Mn	压实法	768	789	779	789	775	770	779	9.1	1.2	/	82.3
	压片法	752	753	755	762	755	764	757	4.9	0.65	/	24.0
方差临界值: 5.05; 方差比=3.43												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Mo	压实法	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.1	9.5	0.040	0.00448
	压片法	0.7	0.7	0.6	0.5	0.7	0.6	0.7	0.1	14	0.006	0.00868
标准值 0.64 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.94												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Sb	压实法	0.8	0.6	0.7	0.8	0.8	0.6	0.7	0.1	12.	0.299	0.0073
	压片法	0.7	0.8	0.8	0.6	0.9	0.8	0.8	0.1	14	0.272	0.0115
标准值 1.4 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.56												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Co	压实法	14.2	14.1	14.5	13.8	14.2	13.7	14.1	0.3	1.96	0.004	0.076
	压片法	14.0	14.2	13.9	13.5	13.9	14.1	13.9	0.2	1.71	0.008	0.057
标准值 0.64 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.94												

表 11 GSS-36 样品 2 种制样方法测量值方差评估结果

元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cr	压实法	61.4	60.9	63.7	62.3	60.6	62.2	61.9	1.1	1.8	0.048	1.21
	压片法	67.6	64.8	63.9	65.6	62.6	62.0	64.4	2.1	3.2	0.030	4.20
标准值 69.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=3.47												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Ni	压实法	31.0	30.9	29.9	31.2	30.7	32.3	31.0	0.8	2.5	0.000	0.579
	压片法	30.2	29.5	30.7	29.9	30.8	30.7	30.3	0.5	1.7	0.010	0.271
标准值 31.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=2.14												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cu	压实法	21.0	21.7	21.2	21.2	22.3	21.1	21.4	0.5	2.3	0.031	0.252
	压片法	24.5	23.5	23.6	23.4	26.1	24.7	24.3	1.0	4.3	0.024	1.073
标准值 23.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=4.25												

元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
V	压实法	98.4	104	97.9	104	97.2	99.1	100	3.1	3.1	0.013	9.45
	压片法	97.0	97.8	96.9	97.3	92.4	100	96.9	2.6	2.7	0.027	6.58
标准值 103 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.44												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Zn	压实法	72.9	71.8	73.1	73.0	72.7	74.2	73.0	0.8	1.0	0.012	0.581
	压片法	70.9	70.6	72.0	72.6	71.3	69.5	71.2	1.1	1.5	0.023	1.124
标准值 87.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.59												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
As	压实法	13.0	13.4	12.8	12.8	14.0	13.4	13.2	0.5	3.6	0.029	0.231
	压片法	13.1	12.9	12.4	12.7	12.4	13.0	12.7	0.3	2.3	0.012	0.084
标准值 12.4 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=2.75												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Pb	压实法	25.6	24.6	24.9	25.4	24.4	24.1	24.8	0.6	2.3	0.030	0.325
	压片法	25.4	24.7	24.8	24.7	26.6	24.7	25.2	0.7	2.9	0.024	0.539
标准值 26.6 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.65												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Cd	压实法	0.08	0.12	0.09	0.11	0.17	0.11	0.11	0.03	29	0.065	0.001
	压片法	0.17	0.14	0.10	0.25	0.17	0.09	0.15	0.06	37	0.198	0.003
标准值 0.10 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=3.16												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Mn	压实法	916	905	919	914	913	924	915	6.5	0.7	0.004	42.0
	压片法	913	898	889	887	898	895	897	9.2	1.0	0.013	84.3
标准值 9230 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=2.01												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Mo	压实法	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7	0.01	9.10	0.013	0.00360
	压片法	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	0.01	7.21	0.102	0.0038
标准值 0.68 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=1.07												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Sb	压实法	0.7	0.6	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	0.1	13	0.073	0.00784
	压片法	0.9	1.0	0.8	0.6	0.9	0.9	0.8	0.2	20	0.022	0.0273
标准值 0.8 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=3.49												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	均值	SD	RSD(%)	$\Delta \lg w$	SD ²
Co	压实法	13.9	13.4	13.4	14.0	13.5	13.4	13.6	0.3	2.11	0.070	0.0823
	压片法	13.3	13.7	13.8	13.6	13.8	13.6	13.6	0.2	1.31	0.069	0.0319
标准值 16.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 5.05; 方差比=2.59												

表 12 GSD-7a 样品 2 种制样方法测量值方差评估结果

元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Cr	压实法	47.1	42.5	45.0	41.0	42.5	44.1	41.7	43.4	7.1	0.022	50.40
	压片法	40.6	41.0	41.0	41.7	40.8	45.1	40.0	41.5	8.7	0.000	75.34
标准值 77.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.49												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Ni	压实法	20.0	19.0	20.4	19.6	19.7	20.7	20.0	19.9	0.6	0.043	0.32

	压片法	22.4	20.9	20.8	21.5	21.7	21.5	21.2	21.4	0.5	0.012	0.29
标准值 22.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.10												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Cu	压实法	19.5	20.5	20.0	20.3	20.7	19.3	20.7	20.2	0.6	0.048	0.33
	压片法	20.5	20.1	19.6	19.3	20.3	20.2	20.1	20.0	0.4	0.051	0.19
标准值 22.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.77												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
V	压实法	71.6	65.8	80.7	70.4	85.1	67.3	71.0	73.1	7.1	0.022	50.40
	压片法	78.4	93.2	80.1	66.1	71.7	71.8	77.7	77.0	8.7	0.000	75.34
标准值 77.0 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.49												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Zn	压实法	776	777	782	776	780	779	780	779	2.1	0.001	4.40
	压片法	794	791	792	790	792	790	789	791	1.7	0.006	2.72
标准值 780 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.62												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
As	压实法	11.0	10.3	10.7	10.7	11.0	12.1	10.5	10.9	0.6	0.015	0.330
	压片法	11.3	12.1	10.9	11.9	10.9	11.5	11.0	11.4	0.5	0.002	0.226
标准值 11.3 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.46												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Pb	压实法	558	556	561	556	561	560	557	558	2.1	0.003	4.59
	压片法	555	550	557	555	557	554	554	555	2.2	0.000	4.96
标准值 555 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.08												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Cd	压实法	5.34	5.38	5.43	5.44	5.41	5.39	5.47	5.41	0.04	0.015	0.00172
	压片法	5.35	5.31	5.33	5.39	5.31	5.33	5.37	5.34	0.03	0.021	0.00091
标准值 5.60 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.89												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Mn	压实法	928	920	926	921	918	919	921	922	3.6	0.017	13.17
	压片法	906	911	913	916	916	905	906	910	4.8	0.012	23.46
标准值 886 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.78												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Mo	压实法	0.8	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.02	0.014	0.00042
	压片法	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.02	0.018	0.00045
标准值 0.82 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.06												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Sb	压实法	1.9	2.1	2.3	2.1	2.0	2.2	2.2	2.1	0.1	0.002	0.0120
	压片法	1.9	2.1	2.2	2.1	1.9	2.2	2.2	2.1	0.1	0.003	0.0145
标准值 2.10 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.21												
元素	方法	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	SD	$\Delta \lg w$	SD ²
Co	压实法	16.7	15.4	17.3	15.5	16.2	16.4	15.8	16.2	0.7	0.027	0.466
	压片法	15.6	16.3	15.9	15.1	16.2	16.3	15.2	15.8	0.5	0.017	0.263
标准值 15.2 (mg/kg) ; 方差临界值: 4.28; 方差比=1.77												

5.7.3.4 平行制样对测定结果的影响

为考察试样平行制备过程对测定结果的影响，编制组选择土壤标准样品 ESS-5，使用粉末压片法重复制备 3 个试样，并基于重复测定结果考察仪器测量和压片过程两个环节测量数据波动性。3 个压片均使用相同的硼酸垫底、镶边压制的制备方式，但其中 1 个压片的制备时间与其余 2 个压片间隔数年。3 个试样分别使用常规能谱仪（马尔文帕纳科公司，Epsilon 5 型）进行多次重复测定，测定元素为本标准 12 种目标元素，即砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌、镉、钼、锑。统计每个压片试样多次测定结果的重复性限标准偏差 S_r ，以及不同压片试样间测定结果的再现性限标准偏差 S_R ，其计算过程与 HJ 168-2020 中附录 A 相同。统计结果列入表 13。可以看出，测试的全部元素不同压片与相同压片间测量结果标准偏差基本一致，两者比值（ S_R/S_r ）均低于临界值，这表明在两者在统计学上无显著性差别，即样品制备环节与测量环节数据波动性基本相当。以上结果表明，样品制备环节对测定结果无显著影响。

表 13 平行制样对测定结果影响

元素	样品编号	样品平行测定结果 (mg/kg)												$\bar{x}$	SD (mg/kg)	RSD (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#			
Cr	样品 A	61.6	58.8	62.5	61.1	64.7	61.9	62.7	62.3	62.8	61.8	59.7	60.4	61.7	1.6	2.5
	样品 B	64.3	64.2	66.7	59.9	69.3	57.5	64.1	64.4	64.7	61.6	59.7	59.2	63.0	3.4	5.5
	样品 C	63.0	59.4	65.6	61.4	64.9	60.3	57.6	62.0	64.0	58.4	59.5	58.5	61.2	2.7	4.4
	$S_r=2.68$; $S_R=2.367$; $S_R/S_r=0.884$; $\bar{x}=62.0$; $SD=0.91$; $RSD(\%)=1.5$															
Ni	样品 A	28.8	31.3	30.0	27.6	30.8	27.7	30.3	28.9	30.8	29.6	28.9	29.3	29.5	1.2	4.0
	样品 B	28.5	28.7	30.3	29.9	29.1	28.9	29.2	29.3	28.8	29.4	30.7	29.6	29.4	0.7	2.2
	样品 C	30.6	29.0	29.4	29.7	29.1	29.6	29.5	29.1	29.6	29.0	28.7	28.9	29.3	0.5	1.7
	$S_r=0.84$; $S_R=0.69$; $S_R/S_r=0.82$; $\bar{x}=29.4$; $SD=0.08$; $RSD(\%)=0.3$															
Cu	样品 A	73.5	71.8	72.5	74.0	73.9	72.3	72.2	71.4	72.6	72.5	73.5	74.3	72.9	0.9	1.3
	样品 B	75.2	73.2	71.6	72.8	72.9	73.2	72.5	72.3	72.8	70.4	73.4	72.8	72.8	1.1	1.5
	样品 C	72.4	73.4	71.0	73.9	71.7	71.1	74.3	71.8	75.0	72.4	73.7	72.7	72.8	1.3	1.8
	$S_r=1.13$; $S_R=0.92$; $S_R/S_r=0.82$; $\bar{x}=72.8$; $SD=0.06$; $RSD(\%)=0.1$															
Zn	样品 A	519	524	524	528	522	520	517	514	522	518	519	524	521	3.9	0.7
	样品 B	521	523	516	519	518	523	520	514	518	510	516	519	518	3.7	0.7
	样品 C	517	524	520	525	523	518	523	518	523	520	523	524	521	2.7	0.5
	$S_r=3.46$; $S_R=3.38$; $S_R/S_r=0.98$; $\bar{x}=520$; $SD=1.8$; $RSD(\%)=0.4$															
As	样品 A	314	311	312	315	311	312	312	310	311	313	311	313	312	1.5	0.5
	样品 B	312	312	312	311	310	313	310	309	310	308	310	311	311	1.5	0.5
	样品 C	308	312	311	311	309	311	310	310	311	310	311	310	310	1.0	0.3
	$S_r=1.35$; $S_R=1.44$; $S_R/S_r=1.07$; $\bar{x}=311$; $SD=0.9$; $RSD(\%)=0.3$															
Pb	样品 A	989	982	993	994	991	983	981	1003	986	1002	986	989	990	7.2	0.7
	样品 B	989	978	985	997	989	981	989	1002	996	977	989	990	988	7.5	0.8
	样品 C	992	987	976	996	986	989	995	983	994	999	985	989	989	6.4	0.7
	$S_r=7.05$; $S_R=5.81$; $S_R/S_r=0.82$; $\bar{x}=989$; $SD=0.8$; $RSD(\%)=0.1$															
V	样品 A	86.9	84.5	85.7	88.8	89.3	87.0	91.2	83.4	85.5	90.6	86.4	90.1	87.4	2.5	2.9
	样品 B	88.5	86.2	80.5	86.3	88.8	89.2	86.3	82.2	90.6	87.2	88.9	82.8	86.5	3.1	3.6
	样品 C	88.6	86.1	89.9	89.6	89.9	85.9	82.1	83.5	90.0	79.9	92.5	86.0	87.0	3.8	4.3
	$S_r=3.17$; $S_R=2.64$; $S_R/S_r=0.83$; $\bar{x}=87.0$; $SD=0.49$; $RSD(\%)=0.6$															
Mn	样品 A	2486	2492	2498	2497	2481	2482	2467	2468	2500	2473	2472	2497	2484	12	0.5

元素	样品编号	样品平行测定结果（mg/kg）												$\bar{x}$	SD （mg/k g）	RSD （% ）
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#			
	样品 B	2491	2500	2491	2478	2490	2500	2466	2464	2468	2445	2481	2497	2481	17	0.7
	样品 C	2477	2521	2491	2510	2503	2492	2495	2481	2509	2499	2502	2520	2500	14	0.6
	$S_r=15$; $S_R=16$; $S_R/S_r=1.08$; $\bar{x}=2488$; $SD=10$; $RSD（\%）=0.4$															
	Cd	样品 A	2.77	2.82	2.85	2.83	2.72	2.86	3.26	2.59	2.82	2.52	2.60	2.78	2.78	0.19
样品 B		2.53	2.76	3.07	2.79	2.96	2.98	3.21	2.74	2.50	2.57	2.60	2.77	2.79	0.23	8.1
样品 C		2.65	2.90	2.68	2.55	2.63	2.82	2.94	2.40	3.06	2.78	2.61	2.80	2.73	0.18	6.7
$S_r=0.20$; $S_R=0.17$; $S_R/S_r=0.83$; $\bar{x}=2.77$; $SD=0.03$; $RSD（\%）=1.1$																
Mo	样品 A	5.1	5.1	4.8	4.7	4.2	4.9	4.6	4.7	4.7	5.3	4.4	4.7	4.8	0.3	6.5
	样品 B	4.4	4.2	4.1	4.9	4.6	4.8	4.6	4.7	4.5	4.2	4.8	4.9	4.6	0.3	6.2
	样品 C	4.3	4.6	4.6	4.7	4.4	5.0	5.0	4.8	4.1	4.8	4.8	4.2	4.6	0.3	6.4
	$S_r=0.30$; $S_R=0.26$; $S_R/S_r=0.89$; $\bar{x}=4.6$; $SD=0.10$; $RSD（\%）=2.2$															
Sb	样品 A	16.8	17.3	16.7	17.4	17.5	17.3	17.0	16.1	16.7	16.8	16.9	17.0	17.0	0.4	2.4
	样品 B	16.8	17.2	17.0	17.3	16.8	17.0	16.9	17.4	16.9	16.8	17.5	17.6	17.1	0.3	1.6
	样品 C	17.3	16.6	16.7	16.6	17.5	16.7	16.4	16.1	16.8	17.0	17.1	16.5	16.8	0.4	2.2
	$S_r=0.35$; $S_R=0.33$; $S_R/S_r=0.94$; $\bar{x}=16.9$; $SD=0.17$; $RSD（\%）=1.0$															
Co	样品 A	8.5	7.9	9.5	9.3	10.6	10.5	11.5	11.0	9.1	9.7	6.3	10.0	9.5	1.4	15.2
	样品 B	7.8	8.6	7.1	9.9	8.7	11.0	8.8	11.7	9.6	9.4	10.1	8.5	9.3	1.3	13.9
	样品 C	9.1	9.8	9.0	9.6	12.7	10.6	10.3	10.7	10.9	7.1	8.0	9.3	9.8	1.4	14.8
	$S_r=1.39$; $S_R=1.17$; $S_R/S_r=0.84$; $\bar{x}=9.5$; $SD=0.26$; $RSD（\%）=2.7$															
注：A、B、C 样品为同一编号样品平行制样。其中 1 个样品压片与其他 2 个压片制样时间间隔数年。																

5.8 分析步骤

5.8.1 测量方法的建立

根据仪器操作指南或操作说明书，选择合适的测量条件建立测量方法。能谱法需要设定的主要测量参数包括：目标元素、谱线重叠干扰元素、基体效应干扰元素的分组及分析谱线、靶材元素（如铑（Rh）、钼（Mo）、银（Ag）等）的康普顿散射线（ $K\alpha C$ ）、测量时间、二次靶或滤光片（其选择取决于目标元素）、X 射线管电压及电流等。通常情况下，原子序数小于 50 的元素选择 K 谱线；原子序数大于等于 50 时，选择 L 系谱线。仪器厂家配备的软件会根据目标元素自动推荐元素分组、分析谱线、滤光片（或二次靶）、X 射线光管电压。不同厂家生产的仪器测定条件有所区别。

考虑到经验系数法进行基体校正的需要，建立测量方法时，除了目标元素外，应同时测量铝（Al）、硅（Si）、铁（Fe）、钾（K）、钙（Ca）、钛（Ti）等元素特征谱线强度。基本参数法需要测量样品中存在的所有元素。测得的元素质量分数总和应大于 95%。建立方法时，应检测靶材元素康普顿散射线，其强度可作为内标，用于校正特征谱线强度。一般来说，对于原子序数在铁元素后的目标元素，例如铜、锌、铅等，使用靶材元素康普顿散射线作为内标可优化工作曲线效果，提升目标元素测定结果的准确度。在样品中含有较高含量的有机物时，使用靶材元素康普顿散射线作为内标也可提升铬、锰等元素测定正确度。在实际监测中，监测人员可比较采用和不采用靶材元素康普顿散射线作为内标时的测定结果，评估是否需要使用内标。目前能谱仪操作软件可方法的对使用和不使用内标时的工作曲线，以及相应工作曲线下试样的测定结果进行计算。

5.8.2 方法条件试验

为获得准确的测试结果，需对方法条件进行优化。主要包括 X 射线管电压及电流、测量时间、二次靶或滤光片。与其他分析方法不同，能谱法测试条件的优化与各厂家配套软件有关。目前能谱仪配套软件可实现对目标元素分析条件的自动优化，且不同厂家能谱仪测定条件可能差异很大。依据能谱仪设备说明书，利用配套软件可快速的对方法条件进行自动优化。

为了获得各目标元素最佳测量条件，在能谱仪操作软件中输入要分析的目标元素后，放入具有较高含量目标元素的样品进行测量，通过操作软件条件优化的功能，可自动给出各目标元素的优化测量条件。实验人员需要优化的主要参数为 X 射线管电流，通过选择合适的电流，使测量死时间 $\leq 50\%$ 。为防止目标元素在相应测量条件下测量死时间超过 50%，实验人员可选用手动控制，在每种目标元素测量条件下放入相应目标元素含量最高的样品，调节电流，使测量的死时间控制在 30%~40%。也有能谱仪可以根据样品目标元素含量自动调节电流。优化后，马尔文帕纳科公司 Epsilon 3 型以及布鲁克公司 S2 PUMA 型能谱仪分析参考条件分别见表 14 及表 15。安科慧生公司 PHECDA-PRO 型单波长激发能谱仪分析参考条件见表 16。

表 14 马尔文帕纳科 Epsilon 3 型 ED-XRF 分析参考条件

元素分组	元素及分析线	管电压 (kV)	管电流 (μ A)	测量时间 (s)	滤光片
第 1 组 (Cr-Co)	Ba-La、Cr-K α 、Ca-K α 、Co-K α 、Ce-La、 La-La、Mn-K α 、Ti-K α 、V-K α 、Fe-K α	20	176	300	Al-200
第 2 组 (Ni-Nb)	Bi-La、Pb-L β_1 、As-K α 、Cu-K α 、Ni- K α 、Ta-K α 、Zn-K α 、Zr-K α 、Sr-K α 、Th- La、W-La、Hf-La、Mo-K α C	50	170	300	Ag
注：光路为空气；Hf-La、La-La、Ta-K α 、W-La、Zr-K α 、Ce-La、Th-La 谱线强度用于重叠校正，Ca 和 Fe 为基体元素，用于基体效应校正；Mo-K α C 康普顿散射线强度用于内标；采用谱峰拟合方式获取强度和背景值。					

表 15 布鲁克 S2 PUMA 型 ED-XRF 分析参考条件

元素及分组	组名	管电压 (kV)	管电流 (μ A)	滤光片	介质	探测器	测量时间 (s)
Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl	I	5	自动		真空	高分辨	300
K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、 Co、Fe、Mn、Ba、Cu、Ni、 Zn、Pb、Se、Sr、Br、As	II	16	自动	Al-50	真空	正常	300
Cd、Sn、Sb	III	50	自动	Cu-500	真空	正常	300
注：Pb 分析谱线为 L β_1 ；其他元素均为 K α 。							

表 16 安科慧生 PHECDA-PRO 型单波长激发能谱仪分析参考条件

分组编号	元 素	管电压 (kV)	管电流 (μ A)	测量时间 (s)
I	Mg、Al、P、S、V	10	50~300	100 $\times$ 1
II	Co、Ti、Cr、Mn、Ni、Si	15	50~300	100 $\times$ 1
III	Fe、Cu、Zn、Ga、As、Pb	40	50~300	80 $\times$ 2

IV	Se、Br、Rh、Sr、Y、Zr、Ag、Cd、In、 Sn、Sb、Ba、La、Ce	70	50~170	90×2
注：需要特别关注样品中低含量Cd时，测量时间可采用300 s×2次，以改善精密度和正确度。				

与 X 光管电压、电流等测定条件相比，谱线重叠干扰元素和基体效应校正元素的选择对测定结果的影响更加重要。目前，已有大量资料对不同目标元素的谱线干扰进行了报告，通过这些资料的查阅，可准确选择目标元素干扰谱线，无需再开展条件实验。基体元素的筛选与能谱仪的型号、建立工作曲线所用的标准样品类型等多种因素有关。使用经验系数法时，可参考 HJ 780 相关要求选择基体效应校正元素。在满足本标准质量保证与质量控制要求前提下，应选择尽可能少的基体效应校正元素建立工作曲线，以避免“过拟合”现象。可先尝试使用钙或铁作为基体效应校正元素，必要时再增加其他基体效应校正元素。可通过逐步回归分析法和单变量轮换筛选法选择最佳基体效应校正元素，具体方法见本标准 5.8.4 部分。

5.8.3 干扰消除与工作曲线建立

5.8.3.1 标准样品系列测定

选择与待测样品成分相似、覆盖待测样品浓度范围、目标元素质量分数范围尽量广、具有一定梯度的标准样品系列（5.5.3），按照与待测样品相同的方式（5.7.3.1 或 5.7.3.2）制备试样。在能谱仪操作软件相关界面上建立标准样品数据表，输入土壤和沉积物标准样品中各元素含量的标准值。按照优化后的仪器最佳工作条件下，依次上机测量各标准样品。通常采用全谱图拟合或特定峰面积积分两种方式获取强度。元素含量较低且无干扰时，可选某区间特定谱峰净面积方式获取强度。存在干扰时，可采用全谱图拟合方法对重叠谱峰进行解析，减小或扣除干扰峰的影响，得到目标元素分析线强度。

因本方法所用土壤和沉积物标准样品均通过实际土壤和沉积物经研磨、过筛、定值研制而成，且在分析时与实际样品经过相同的烘烤处理及制样过程，基于标准样品测定建立的为工作曲线。记录目标元素、谱线重叠干扰元素、基体效应干扰元素分析谱线强度及靶材元素康普顿散射线。漂移监控样品首次强度测量值应与标准样品系列在同一批次测试中完成。

5.8.3.2 经验系数法绘制工作曲线

经验系数法是 XRF 经典的工作曲线建立方法，波谱法现行标准 HJ 780 中主要使用经验系数法建立工作曲线。通过设备配套软件，常规能谱法可以方便的通过经验系数法建立工作曲线。该方法缺点是十分依赖于标准样品的选择，且对标准样品数量要求较高。但对于安科慧生及苏州佳谱等厂家的单波长激发能谱仪，因配套软件限制，无法使用经验系数法建立工作曲线。因此在购置能谱仪时，需与厂家确认配套软件是否具有经验系数法或基本参数法建立工作曲线的功能，结合自身需求及实际条件，选择合适的设备及工作曲线建立方法。编制组在开展本标准方法研究、方法比对工作时，常规能谱法使用经验系数法建立工作曲线。

当使用经验系数法建立工作曲线时，标准样品（5.5.3）数量应不小于 20 个。以目标元素质量分数为横坐标，通过仪器软件分析方法校正谱线重叠干扰及基体效应干扰后的特征

谱线强度为纵坐标，通过多元线性回归计算谱线重叠校正系数、基体效应校正因子及工作曲线斜率、截距，以建立工作曲线，工作曲线相关数据存储在计算机中。使用经验系数法时，参考 HJ 780 相关要求选择基体效应校正元素。在满足本标准质量保证与质量控制要求前提下，应选择尽可能少的基体效应校正元素建立工作曲线，以避免“过拟合”现象。可先尝试使用钙或铁作为基体效应校正元素，必要时再增加其他基体效应校正元素。基体元素的选择可参考本编制说明 5.8.3 部分。

根据目标元素工作曲线是否使用靶材元素康普顿散射线作为内标，按公式（1）或公式（2）计算试样中目标元素质量分数（mg/kg）：

$$w_i = a \times \left(\frac{Z_i + \sum_{k=1}^m \beta_{ik} \times Z_k}{Z_c} \right) \times \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \times Z_j \right) + b \quad (1)$$

$$w_i = a \times \left(Z_i + \sum_{k=1}^m \beta_{ik} \times Z_k \right) \times \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \times Z_j \right) + b \quad (2)$$

式中： w_i ——目标元素的质量分数，mg/kg；

i ——目标元素

a ——工作曲线的斜率；

Z_i ——目标元素谱线强度；

m ——谱线重叠元素数量；

β_{ik} ——谱线重叠校正系数；

k ——谱线重叠元素；

Z_k ——谱线重叠元素 k 的谱线强度；

Z_c ——内标谱线（靶材康普顿散射线）强度；

n ——参与基体校正元素的数目；

α_{ij} ——基体效应校正因子；

j ——基体元素；

Z_j ——基体元素谱线强度；

b ——工作曲线的截距。

建立校准曲线时，公式（1）和（2）中已知量为标准样品中目标元素含量，净强度测量值（已进行背景和重叠谱线校正），康普顿散射线强度，基体元素强度。通过多元线性回归计算可求得 α_{ij} 基体效应校正因子和公式（1）和（2）中的截距和斜率。计算未知样品含量时，将公式（1）和（2）中截距、斜率和 α_{ij} 基体效应校正因子作为已知量带入，结合未知样品的目标元素净强度、基体元素净强度和康普顿散射线强度即可得到未知样品目标元素含量。目前市场能谱仪配套软件可自动进行校正因子及工作曲线斜率、截距的计算。

5.8.3.3 基本参数法绘制工作曲线

近年来，使用基本参数法进行样品中元素测定的方法逐渐成熟。与经验系数法在校准过程中大量使用标准样品计算基体效应校正因子不同的是，基本参数法将 X 射线荧光从产生到探测整个物理学过程，根据已经掌握的数据库和物理理论建立数学模型，利用 X 射线

入射谱强度和分布、元素理论荧光强度、仪器探测器响应谱等一系列参数进行大量计算，扣除元素之间吸收增强效应以及基体吸收效应对目标元素测量强度的影响后，将计算谱与实测谱不断迭代拟合，直到比较迭代结果前后之间的差异低于事先设置的值，得到元素定量分析结果。因此基本参数法大大减少了对标准样品的依赖，其目标是进行无标定量分析。

基本参数法优点为大大减少了对标准样品的依赖。在标准样品有限，无法使用经验系数法建立工作曲线时，可尝试使用基本参数法进行样品测定。目前国产主流单波长激发能谱仪配套软件提供了基本参数计算方法，可利用配套软件进行基本参数法工作曲线的建立，常规能谱仪配套软件如具有基本参数法功能，也可利用基本参数法建立工作曲线。标准编制组评估单波长激发能谱法测定镉、钼、铈 3 种元素实验室内部准确度与精密度时，使用基本参数法建立工作曲线（见本标准 5.10.4 部分）。本标准方法验证工作中，6 家使用单波长激发能谱法的实验室均使用基本参数法建立工作曲线。从方法验证结果看（见本标准 7.2 部分及附件一方法验证报告），经验系数法、基本参数法建立工作曲线后，样品测试结果均满足本标准质量保证与质量控制要求。

为了提高基本参数法结果准确度，可以基于一系列标准样品的强度测量值进行基本参数法计算，得到目标元素质量分数的理论计算值。通过标准样品的质量分数标准值与基本参数法计算得到的质量分数理论计算值建立校准曲线。目前市场上能谱仪配套软件可自动进行基本参数法计算，并根据校准曲线斜率、截距的计算值报出未知样品测试结果。

因此，本标准规定，当使用基本参数法绘制工作曲线时，标准样品（5.5.3）数量应不少于 7 个。基于标准样品系列测定得到的各个元素特征谱线结果，使用基本参数法计算目标元素质量分数基本参数法计算值。以标准样品系列目标元素质量分数标准值为横坐标，基本参数法计算值为纵坐标，建立工作曲线。

采用基本参数法时，试样中目标元素质量分数按公式（3）计算：

$$w_i = a \times w_{r,i} + b \quad (3)$$

式中： w_i ——目标元素 i 的质量分数，mg/kg；

a ——目标元素工作曲线的斜率；

$w_{r,i}$ ——目标元素 i 质量分数基本参数法计算值，mg/kg；

b ——目标元素工作曲线的截距。

5.8.3.4 干扰消除及工作曲线的优化

能谱法典型谱图见图 5，样品为沉积物标准样品 GBW07309（GSD-9），其中显示了目标元素的分析谱峰和可能存在的重叠干扰峰。谱图上显示的重叠干扰峰为利用软件扣除其干扰提供了有用信息。

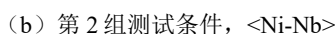
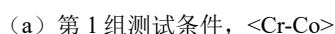


图5 能谱法谱图(沉积物标准样品 GSD-9)

为消除干扰，提高测定结果正确度和精密度，需进一步对工作曲线进行参数优化和调整。需优化和调整的参数包括：（1）根据样品拟合谱图上目标元素特征峰上谱线标识，确定需要校正的重叠干扰元素谱线；（2）判断是否采用内标进行测定结果计算；（3）判断是否采用铁、钙等元素作为基体元素进行校正等。优化和调整工作曲线参数后，用线性拟合质量参数，相关系数和均方根（root mean square, RMS）判断工作曲线调整效果。

方法正确度与工作曲线回归拟合质量有直接关系。工作曲线相关系数接近 1，RMS（或 RMS 相对值）小是方法正确度的良好基础，但这不一定保证使用此工作曲线测定未知样品的结果能满足正确度要求。这还取决于未知样品的主要基体元素与建立工作曲线的标准样品主要成分（基体）是否相似。

标准编制组使用马尔文帕纳科公司的 Epsilon 3 型能谱仪，在优化后的最佳工作条件下，使用 39 个土壤和沉积物标准样品，基于经验系数法建立工作曲线，其中土壤标准样品包括 GBW07401（GSS-1）、GBW07402（GSS-2）、GBW07403（GSS-3）、GBW07404（GSS-4）、GBW07405（GSS-5）、GBW07406（GSS-6）、GBW07407（GSS-7）、GBW07408（GSS-8）、GBW07423（GSS-9）、GBW07424（GSS-10）、GBW07425（GSS-11）、GBW07426（GSS-12）、GBW07427（GSS-13）、GBW07428（GSS-14）、GBW07429

(GSS-15)、GBW07430 (GSS-16)、GBW07446 (GSS-17)、GBW07447 (GSS-18)、GBW07448 (GSS-19)、GBW07449 (GSS-20)、GBW07450 (GSS-21)、GBW07451 (GSS-22)、GBW07452 (GSS-23)、GBW07453 (GSS-24)、GBW07454 (GSS-25)、GBW07455 (GSS-26)、GBW07456 (GSS-27)、GBW07457 (GSS-28)，沉积物标准样品包括 GBW07310 (GSD-10)、GBW07311 (GSD-11)、GBW07312 (GSD-12)、GBW07317 (GSD-13)、GBW07318 (GSD-14)、GBW07358 (GSD-15)、GBW07360 (GSD-17)、GBW07364 (GSD-21)、GBW07366 (GSD-23)、GBW07303a (GSD-3a)、GSD-7a。经过优化调整后，本标准实验室内部工作曲线拟合质量参数见表 17。从表 17 可以看出，目标元素工作曲线计算结果可分为 2 类：砷、铬、铜、锰、镍、铅、锌元素相关系数大于 0.994，RMS 小于 5%，数据点落在工作曲线上或工作曲线附近，表明工作曲线质量好；钴和钒相关系数分别为 0.919 和 0.986，RMS 分别为 12%和 6%，部分数据点明显散落在工作曲线附近，表示其工作曲线质量相对较差，测定结果误差相对较大。

工作曲线拟合质量参数和未知样品测定结果均表明，检测光路采用空气模式，采用靶材元素（实验所用的 Epsilon 3 型能谱仪靶材元素为钼）普顿散射线（ $K\alpha C$ ）作为内标线进行基体效应干扰校正，基体干扰校正元素仅考虑了钙和铁的测试条件，可以满足土壤和沉积物重金属元素定量分析要求。值得指出的是，用靶材元素普顿散射线（实验所用的 Epsilon 3 型能谱仪靶材元素为钼）作为内标线可有效校正样品基体异常对校准模型的影响。

表 17 工作曲线基本信息、拟合质量参数及谱线重叠干扰、基体效应校正信息

元素或氧化物	RMS (mg/kg) ^a	相关系数	标样数	含量范围 (mg/kg) ^b	内标校正模式 ^c	工作曲线参数		基体校正		重叠谱线
						截距	斜率	CaO	Fe ₂ O ₃	
As	6.3(3.0)	0.9977	37	4.40~412	强度比	0.000523	0.1733			Pb-L _{α}
Co	5.9(12)	0.9190	37	5.0~97.0	强度比	0.0000	0.2075	√		Fe-K _{β}
Cr	8.3(3.8)	0.9954	38	25.0~410	强度比	0.000724	1.4502	√	√	V-K _{β}
Cu	1.5(0.24)	1.0000	38	11.4~1230	强度比	-0.00003	0.4857	√	√	Ta-L _{α} ; Hf-L _{α} ; Ni-K _{β}
Mn	53(3.8)	0.9941	38	304~2490	强度比	0.006487	1.2225		√	Cr-K _{β}
Ni	1.4(0.98)	0.9995	33	9.6~276	强度比	-0.000100	0.6758		√	Co-K _{β}
Pb	5.4(1.7)	0.9995	37	13.4~636	强度比	0.000460	0.2981	√	√	Ti-K _{α} ; Bi-L _{β}
V	8.4(6.0)	0.9865	38	36.0~247	强度比	0.003007	1.9449	√	√	Ti-K _{β} ; Ba-L _{β}
Zn	3.1(0.68)	0.9999	33	29.0~874	强度比	0.000752	0.3427		√	
CaO	0.13(3.1)	0.9987	33	0.10~8.27		0.05294	0.00241	√	√	
Fe ₂ O ₃	0.13(1.4)	0.9992	33	0.05~18.8		0.2540	0.00016	√	√	Mn-K _{β}
^a RMS 列括号内数据为相对值，单位为%。 ^b Fe ₂ O ₃ 和 CaO 分析结果单位为%。 ^c Mo $K\alpha C$ 作为内标谱线。										

5.8.4 经验系数法校准模型中基体元素的筛选

常见能谱法定量校准模型包括经验系数法和基本参数法。经验系数法应用十分广泛，该方法基于对大量标准样品的测量，用多元线性回归的数学方法来求得经验校正方程，用以校正元素间的相互影响（计算公式见本编制说明 5.9.1.1 部分）。它是一种典型的数学方

法，所得到的校正系数只是依据对大量样品的测量而得到的回归方程的解。需要大量标准样品建立元素间的影响系数以及谱线重叠校正系数。

使用经验系数法建立校正模型时，如何确定基体效应干扰元素是首要问题。基体效应干扰元素主要为土壤基体中大量存在的常量元素，如铝、硅、钾、钙、铁、钛和锰。常见的错误是容易引入过多基体元素，产生“过拟合”现象，其表现形式为工作曲线拟合参数（RMS 或相关系数）很好，但用工作曲线分析未知样品时，计算结果正确度并不好。用 t 值判别法判断基体元素的合理性是克服“过拟合”现象有效措施之一^[54]。校准模型质量好的标志是工作曲线标准样品计算结果和未知样品测定结果均符合质控要求。

现行分析方法标准（如 HJ 780-2015）或相关研究文献中提供了不同目标元素的基体干扰元素。但实际工作经验表明这些信息可以参考，但需要实验室验证。目前有两种方法协助筛选经验系数法校准模型中的基体元素，即逐步回归分析法和单变量轮换筛选法。逐步回归是以线性回归为基础的方法。其思路是将变量一个接着一个引入，并在引入一个新变量后，对已入选回归模型的旧变量逐个进行检验，将认为没有意义的变量删除，直到没有新变量引入也没有旧变量删除，从而保证回归模型中每一个变量都有意义。当引入一个变量后，首先查看这个变量是否使得模型发生显著性变化（ F 检验），若发生显著性变化，再对所有变量进行 t 检验，当原来引入变量由于后面加入的变量的引入而不再显著变化时，则剔除此变量，确保每次引入新的变量之前回归方程中只包含显著性变量，直到既没有显著的解释变量选入回归方程，也没有不显著的解释变量从回归方程中剔除为止，最终得到一个最优的变量集合。

单变量轮换筛选法是在校准模型中每次增加一个基体元素，观察工作曲线拟合参数，如 RMS 或相关系数的变化；每个基体元素，例如铝、硅、钾、钙、铁、钛、锰分别加入计算模型中，至全部元素分别加入模型中完成计算为一轮。一轮结束后取 RMS 最小值或相关系数最大值对应的基体元素；下一轮中保留第一轮选出的基体元素，再添加其他基体元素，每次添加一个基体元素，这一轮计算结束后再比较 RMS 或相关系数；当下一轮的 RMS 或相关系数变化不明显时，即结束轮换筛选过程。取满足质量要求的最少基体元素为最终结果。这种方法的前提条件是仪器软件中有经验系数法计算功能，用户界面只需填写基体元素名称即可开始计算。

表 18 和表 19 是编制组在 4 个不同实验室采用经验系数法建立校准模型时应用上述两种方法的结果示例。1#实验室和 2#实验室建立工作曲线时具有相同的标准样品；3#和 4#实验室也具有相同标准样品。表 18 和表 19 结果表明，基于不同标准样品建立的校正曲线或同一套标准样品在不同实验室测试，筛选的基体元素均有区别，不能完全一致。相同目标元素校准模型在不同能谱实验室中可能使用相同的基体元素校正，也可能使用不同基体元素校正。因此，文献中列出的不同目标元素对应的基体元素只能作为参考，必须通过实验室能谱仪的软件计算验证。用逐步回归分析法和单变量轮换筛选法等 2 种不同基体干扰校正元素筛选方法，对同一套标准样品强度测量数据进行分析时，目标元素校正的基体元素可能相同，也可能不同，都为校准模型提供了基体元素的选择依据。

筛选基体元素时，不必追求拟合参数（如 RMS）越小越好，或相关系数越大越好，需结合验证样品测定结果确定。在满足质控要求条件下，目标元素为重金属时，基体元素数量越少越好。目标元素为常量元素（如铝、硅、钾、钙、铁、钛、锰等）基体元素多一些对验证样品结果影响不大。本标准主要目标物为重金属，因此需控制基体元素数量。因此，

在征求意见稿 9.2 部分，以备注的形式注明，“使用经验系数法时，在满足本标准质量保证与质量控制要求前提下，应选择尽可能少的基体效应校正元素建立工作曲线，以避免‘过拟合’现象。可先尝试使用钙或铁作为基体效应校正元素，必要时再增加其他基体效应校正元素”。

表 18 使用逐步回归分析法筛选基体结果示例

目标元素	1#实验室		2#实验室		3#实验室		4#实验室	
	基体元素	相关系数	基体元素	相关系数	基体元素	相关系数	基体元素	相关系数
As		0.9938		0.9974		0.9968	Si	0.9995
Co	Ti-Al	0.9817	Fe	0.9745		0.9664	Ti-Al	0.9864
Cr	Ca	0.9989	Ca-Mn	0.9999	Al-Fe	0.9999	Al-Ca-K	1.0000
Cu	Fe	0.9983	Fe-Mn	0.9992	Ca	0.9918	Ti-Fe-Al	0.9976
Mn	Si-Ti	0.9986	Si-Ti	0.9980	Al-K-Fe-Ca-Si	0.9993	Si-Ca-Ti-K	0.9984
Ni	Ti-Fe	0.9994	Ti-Fe	0.9993	Ca	0.9989		0.9992
Pb	Mn-Al-Si-K	0.9999	Ti-K	0.9999	Fe-Mn	0.9997	Fe-Al-K-Mn	0.9998
V	Ti-Mn	0.8910		0.9706	Al	0.9936	Al	0.9966
Zn	Ca-Al-Si-K	0.9999	K-Ti-Mn-Si	0.9999	Si-K-Mn	0.9993	Si-K	0.9983

表 19 使用单变量轮换筛选法筛选基体元素结果示例

目标元素	1#实验室			2#实验室			3#实验室			4#实验室		
	基体元素	RMS/(mg/kg)	相关系数	基体元素	RMS/(mg/kg)	相关系数	基体元素	RMS/(mg/kg)	相关系数	基体元素	RMS/(mg/kg)	相关系数
As		4.54	0.9982		5.09	0.9977		2.69	0.9995	Al	1.85	0.9998
Co	Al	3.04	0.9835	none	4.80	0.9568	Al	2.86	0.9854	Ti-Al	2.71	0.9865
Cr	Ca	3.84	0.9999	Ca-Mn	3.50	0.9999	Ca	3.92	0.9999	Al-Fe-Si	2.45	0.9999
Cu	Fe	3.61	0.9994	Fe	3.92	0.9993	Ca-Al-Ti-K	4.62	0.9989	Ca	9.52	0.9946
Mn	Fe-Si	49.0	0.9984	Fe	57.7	0.9978	Si-Ti-Mn-Ca	34.5	0.9981	Si-Mn	58.5	0.9940
Ni	Fe-Ti	1.59	0.9992	Ti-Fe	1.51	0.9993	Ca	2.27	0.9989		2.03	0.9991
Pb	Ti	6.09	0.9999	K-Si	6.42	0.9999	Mn	3.57	0.9998	Si	3.92	0.9997
V	Si	19.4	0.9545	FE(Ti)	14.0	0.9814	Al-Ca	3.48	0.9982	Al	4.48	0.9968
Zn	Mn-Fe-Ti	8.29	0.9999	K-Ti	7.47	0.9999	Si-Al	4.52	0.9996	Si	5.04	0.9995

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

5.9.1.1 经验系数法

5.9.1.2 基本参数法

5.9.2 结果表示

结果以干物质中元素质量分数（mg/kg）表示，砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌

元素测定结果 (mg/kg) 保留到小数点后 1 位, 镉、钼、铈元素测定结果 (mg/kg) 小数点后位数的保留与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字。

5.10 实验室内方法特性指标

5.10.1 砷等9种目标元素方法检出限及测定下限

方法检出限 (DL) 与样品的基体有关, 不同的样品因其成分和含量不同, 散射的背景强度也不同, 因而方法检出限也不同。XRF 方法检出限可通过峰背景强度法及重复测定法两种方法分别计算。

(1) 峰背景强度法

峰背景强度法的方法检出限根据多个样品背景强度测定的统计结果, 其方法检出限按公式 (4) 计算^[33,34]:

$$DL = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_b}{t_b}} \quad (4)$$

式中: DL——检出限;

S ——单位含量的目标元素特征谱线强度 (或单位含量计数率), cps/(mg/kg);

R_b ——背景强度 (或背景计数率), cps;

t_b ——活时间, s。

(2) 重复测定法

重复测定法^[38,39]选取含量为 2~20 倍方法检出限的土壤和沉积物样品进行重复测量, 方法检出限按公式 (5) 计算:

$$DL = \frac{t_{(n-1,0.99)} \times SD}{a} \quad (5)$$

式中: DL——检出限;

n ——样品的平行测定次数;

t ——自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布值 (单侧);

SD——多次重复测量空白样品或低含量 (2~20 倍检出限) 实际样品强度的标准偏差;

a ——目标元素工作曲线斜率。

编制组用于峰背景强度法计算砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等 9 种元素实验室内方法检出限。检出限确定的样品包括建立工作曲线的 38 个标准样品、用于标准编制组内部验证的 4 个土壤标准样品及 9 个沉积物标准样品。4 个土壤标准样品为 ESS-1、ESS-2、ESS-3 和 ESS-5 (湖南污染土壤)^[35], 均为生态环境部环境标准样品研究所研制。9 个沉积物标准样品为 GSD-9、GSD-4a、中国计量科学研究院研制的贵州某人工湖沉积物标样^[36]以及生态环境部环境标准样品研究所研制的系列沉积物标样^[37], 标样制备时采样点包括松花江 (GSB 07-2784-2011)、海河 (GSB 07-2785-2011)、淮河 (GSB 07-2786-2011)、长江 (GSB 07-2787-2011)、太湖 (GSB 07-2788-2011) 和滇池 (GSB 07-2789-2011)。重复测定 10 次沉积物标准样品 GSD-13, 目标元素为砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等 9 种元素, 根据测定结果标准偏差进行方法检出限统计 ($t_{9,0.99}=2.821$)。

砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等 9 种元素检出限重复测定法结果见表 20，峰背景法获得检出限的最小值、最大值和中位值见表 21。为便于对比，表 21 还给出了土壤风险管控标准或质量评价标准及 GB 18668-2002 中最小指标值，波谱法现行标准（HJ 780-2015）中相关元素的检出限，以及本标准实验室内部重复测定法的目标元素检出限。可以看出，峰背景强度法结果（中位值）与重复测定法结果相比，两者基本相当。标准编制组取两者结果中最大值作为方法检出限，并依据 HJ 168-2020 要求，保留 1 位有效数字，且只入不舍，最终确定砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等 9 种目标元素检出限如表 21 所示。

表 20 砷等 9 种元素重复测定法方法检出限结果（mg/kg）

GSD-13	测定编号	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
测试结果	1#	1.6	3.3	14.7	7.3	244	3.2	13.3	26.5	20.0
	2#	1.5	3.1	14.2	6.6	244	2.8	13.7	27.2	19.9
	3#	1.6	3.9	14.5	7.6	244	2.9	13.5	26.7	19.9
	4#	1.5	3.8	14.8	7.6	242	3.3	13.6	26.1	20.1
	5#	1.7	3.7	14.7	7.6	244	3.1	13.2	27.4	20.3
	6#	1.3	3.1	14.8	7.4	245	2.8	13.7	28.2	20.3
	7#	1.6	3.5	15.1	7.7	244	3.0	13.4	28.8	20.0
	8#	1.6	3.8	14.5	7.4	244	3.3	13.3	28.3	20.0
	9#	1.7	3.2	14.5	7.9	245	3.3	13.1	26.7	20.5
	10#	1.4	3.8	14.5	7.2	244	3.4	13.7	26.7	20.0
平均值		1.6	3.5	14.6	7.4	244	3.1	13.5	27.3	20.1
标准偏差		0.13	0.32	0.25	0.36	0.89	0.22	0.22	0.90	0.20
相对标准偏差（%）		8.2	9.1	1.7	4.8	0.4	7.2	1.7	3.3	1.0
方法检出限		0.38	0.96	0.74	1.1	2.7	0.67	0.67	2.7	0.60

表 21 砷等 9 种元素不同方法检出限比较（mg/kg）

元素	土壤风险管控标准或质量评价标准、GB 18668-2002 中最小指标值 ^a	波谱法检出限 ^b	背景法			重复测定法	能谱法实验室内部检出限	能谱法实验室内部测定下限	RMS
			最小值	最大值	中位值				
As	20	2.0	0.08	0.2	0.2	0.4	1	4	6.3
Co	40*	1.6	0.005	0.02	0.01	1.0	1	4	5.9
Cr	80	3.0	1.5	2.6	1.9	0.8	3	12	8.3
Cu	35	1.2	0.7	1.1	0.8	1.1	2	8	1.5
Mn	1500*	10	2.0	3.4	2.4	2.7	4	16	53
Ni	60	1.5	1.2	1.6	1.4	0.7	2	8	1.4
Pb	70	2.0	0.4	1.2	0.7	0.7	2	8	5.4
V	130*	4.0	0.5	1.0	0.6	2.7	3	12	8.4
Zn	200	2.0	0.6	0.9	0.7	0.6	1	4	3.1
^a 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018），带*号是俄罗斯土壤质量标准参考值。									
^b 引自 HJ 780-2015 ^[6] 。									

从实验方案原理来分析，重复测定法涉及所有测量环节的因素，而峰背景强度法主要

考察了探测器计数偏差对方法检出限的影响，所以重复测定法更具参考价值。方法检出限数据可用于判断样品测试结果的可靠性。如果测试结果在方法检出限附近，小于测定下限，则其结果仅可作为半定量分析结果参考。表 21 同时列出了来源于 HJ 780-2015^[6]的波长色散 X 射线荧光光谱法方法检出限（依据峰背景强度法计算）。两种 XRF 方法主要重金属元素的方法检出限均明显小于土壤风险管控标准或质量评价标准及 GB 18668-2002 限值中的最低值。可以发现，基于峰背景强度法计算的波长色散 X 射线荧光光谱法的方法检出限最大值与能量色散 X 射线荧光光谱法基本相当或略优于后者。重复测定法获得的能量色散 X 射线荧光光谱法的方法检出限结果略优于波长色散 X 射线荧光光谱法的方法检出限。

参照 HJ 168-2020 要求，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标元素的测定下限，砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等 9 种目标元素见表 21。测定上限取工作曲线采用的含量最大值。正常情况下目标元素含量与 X 射线荧光强度具有良好的线性关系。当目标元素质量分数测定结果超出工作曲线范围时，使用其他分析方法标准（例如 ICP-OES、ICP-MS、GF-AAS、F-AAS 等）比对验证后可使用该工作曲线。宜妥善保管验证数据。相同目标元素，超过工作曲线最高点的样品测定结果，不需要每次都进行验证。

5.10.2 砷等9种目标元素精密度

标准编制组基于经验系数法建立工作曲线，分别重复测定 5 个土壤标准样品，包括 GSS-6、GSBZ 50011-88（ESS-1）、GSBZ 50012-88（ESS-2）、GSBZ 50013-88（ESS-3）和 GSB 07-3272-2015（ESS-5）、9 个水系沉积物标准样品包括 GBW07304a（GSD-4a）、GSD-9、贵州某人工湖、太湖、松花江、长江、淮河、海河、滇池、2 个海洋沉积物标准样品（GWB 07314 和 GWB 07333）、3 个土壤考核样品（为生态环境部土壤详查项目中的重金属考核样，采集自天津与河北，由国家环境分析测试中心提供）。除了 GSD-4a 仅测试 1 次外，其他每个样品均重复测量 6 次~7 次，时间间隔 15~30 天。测定目标元素为砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等 9 种元素。测定结果见表 22 和表 23。

土壤标样和考核样测定结果中，钒相对标准偏差为 0.5%~6.1%，铬相对标准偏差为 0.8%~4.8%，锰相对标准偏差为 0.1%~1.0%，钴相对标准偏差为 2.0%~8.6%，镍相对标准偏差为 0.8%~2.7%，铜相对标准偏差为 0.5%~3.8%，锌相对标准偏差为 0.1%~0.9%，砷相对标准偏差为 0.1%~28%，铅相对标准偏差为 0.1%~4.4%。

沉积物标样测定结果中，钒相对标准偏差为 1.4%~5.3%，铬相对标准偏差为 1.3%~9.1%，锰相对标准偏差为 0.2%~1.8%，钴相对标准偏差为 1.4%~21%，镍相对标准偏差为 1.0%~3.7%，铜相对标准偏差为 1.2%~3.6%，锌相对标准偏差为 0.4%~1.7%，砷相对标准偏差为 1.4%~11%，铅相对标准偏差为 1.2%~3.4%。

除了部分标准样品中的钴及 ESS-2、GWB07314 中的砷外，其余标准样品中各元素测定结果相对标准偏差均小于 5%，满足 HJ 780-2015 中精密度要求。ESS-2 及 GWB07314 中砷质量分数较低，接近测定下限，其测定结果相对标准偏差较大。部分样品中钴相对误差较大可能与高含量铁的干扰有关。

表 22 土壤标准样品精密度和正确度评估结果

样品	元素	认定值 (mg/kg)	测定结果		相对误差 (%)	$\Delta g\omega$
			平均值 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)		

样品	元素	认定值 (mg/kg)	测定结果		相对误差 (%)	$\Delta g\omega$
			平均值 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)		
GSS-6	V	130	136	1.3	4.6	0.020
	Cr	75	91.3	2.03	22	0.086
	Mn	1450	1668	0.29	15	0.061
	Co	7.6	12.7	4.2	67	0.223
	Ni	53	49.7	2.7	-6.2	0.028
	Cu	390	384	0.47	-1.5	0.007
	Zn	97	86.9	0.78	-10	0.048
	As	220	225	0.6	2.3	0.009
	Pb	314	351	0.67	12	0.048
ESS-1	V	77.5	84	2.2	8.4	0.018
	Cr	57.2	49.2	1.4	-14	0.042
	Mn	1097	1172	0.52	6.8	0.008
	Co	14.8	11.4	8.6	-23	0.056
	Ni	29.6	29	0.8	-2.0	0.001
	Cu	20.9	21.3	3.8	1.9	0.014
	Zn	55.2	55.8	0.58	1.1	0.014
	As	10.7	13.2	0.59	23	0.098
	Pb	23.6	20.9	2.3	-11	0.061
ESS-2	V	105	117	1.5	11	0.018
	Cr	75.9	80.4	4.2	5.9	0.031
	Mn	1063	1242	0.82	17	0.001
	Co	25.6	21.7	2	-15	0.122
	Ni	33.6	33.9	0.78	0.9	0.011
	Cu	27.6	27.2	1.2	-1.4	0.028
	Zn	63.5	62.2	0.91	-2.0	0.005
	As	10	3.4	28	-66	0.438
	Pb	24.6	31.3	3.9	27	0.108
ESS-3	V	116	121	6.1	4.3	0.049
	Cr	98	101	0.84	3.1	0.013
	Mn	819	899	0.72	9.8	0.019
	Co	22	14.9	6.04	-32	0.212
	Ni	33.7	32.4	1.1	-3.9	0.001
	Cu	29.4	28.2	1.2	-4.1	0.049
	Zn	89.3	85.5	0.82	-4.3	0.015
	As	15.9	15	3.4	-5.7	0.029
	Pb	33.3	28.4	4.4	-15	0.064
ESS-5	V	89.3	96.7	2.7	8.3	0.034
	Cr	63.6	72.3	4.8	14	0.056
	Mn	2460	2468	1.0	0.3	0.001
	Co	11.2	17.4	5.0	55	0.191
	Ni	29.7	28.8	2.7	-3.0	0.014
	Cu	71.8	74.0	1.8	3.1	0.013
	Zn	523	534	0.5	2.1	0.009
	As	297	313	0.7	5.4	0.022
	Pb	971	1047	0.6	7.8	0.033
考核样 1#	V	119	120	2.0	0.8	0.004

样品	元素	认定值 (mg/kg)	测定结果		相对误差 (%)	$\Delta g\omega$
			平均值 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)		
	Cr	88.4	84.3	1.6	-4.6	0.021
	Mn	1050	1081	0.07	3.0	0.013
	Co	17.1	15.9	2.7	-7.0	0.032
	Ni	47.7	39.1	1.5	-18	0.086
	Cu	47.8	41.8	1.2	-13	0.058
	Zn	128	118	0.54	-7.8	0.035
	As	20.0	17.1	0.12	-15	0.068
	Pb	52.0	48.5	0.58	-6.7	0.030
考核样 2#	V	109	117	3.9	7.3	0.031
	Cr	76.2	75.9	4.8	-0.4	0.002
	Mn	955	1021	0.28	6.9	0.029
	Co	15.8	18.4	3.1	16	0.066
	Ni	39.9	34.0	2.1	-15	0.069
	Cu	89.3	80.4	1.1	-10	0.046
	Zn	192	185	0.38	-3.6	0.016
	As	42.9	42.2	0.72	-1.6	0.007
考核样 3#	Pb	75.2	71.3	0.10	-5.2	0.023
	V	120	125	0.51	4.2	0.018
	Cr	90.0	87.3	1.9	-3.0	0.013
	Mn	1032	1093	0.45	5.9	0.025
	Co	17.8	18.8	2.6	5.6	0.024
	Ni	46.6	40.4	1.9	-13	0.062
	Cu	50.4	46.3	1.2	-8.1	0.037
	Zn	128	122	0.0	-4.7	0.021
	As	17.6	14.9	0.90	-15	0.072
	Pb	49.1	46.9	2.1	-4.5	0.020

表 23 沉积物标准样品精密度和正确度评估结果

样品	元素	认定值 (mg/kg)	测定结果		相对误差 (%)	$\Delta g\omega$
			平均值 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)		
GSD-9	V	97	109	1.4	12	0.052
	Cr	85	83.5	3.5	-1.8	0.008
	Mn	620	654	1.2	5.5	0.023
	Co	14.4	16.9	13	17	0.070
	Ni	32	31.6	3.4	-1.3	0.010
	Cu	32	33.8	1.7	5.6	0.022
	Zn	78	77.9	0.75	-0.1	0.000
	As	8.4	8.08	4.5	-3.8	0.017
	Pb	23	19.4	2.3	-16	0.075
贵州某人工湖沉积物	V	138	143	3.8	3.6	0.015
	Cr	82	77.6	3.2	-5.4	0.024
	Mn	1734	1948	0.37	12	0.051
	Co	29.4	18.7	1.4	-36	0.197
	Ni	59.7	49.5	2.6	-17	0.082

样品	元素	认定值 (mg/kg)	测定结果		相对误差 (%)	$\Delta g\omega$
			平均值 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)		
	Cu	61.4	58.5	1.9	-4.7	0.021
	Zn	166	169	0.39	1.8	0.007
	As	32.9	33.4	1.4	1.5	0.006
	Pb	42.7	38.5	1.2	-9.8	0.045
太湖 沉积物	V	74.2	80.2	4.8	8.1	0.034
	Cr	62.9	72.6	9.1	15	0.062
	Mn	544	535	0.9	-1.7	0.007
	Co	11.9	10.9	12	-8.4	0.037
	Ni	28.9	28.7	2.6	-0.7	0.003
	Cu	19	20.6	3.1	8.4	0.036
	Zn	65.8	66.5	1.3	1.1	0.004
	As	7.81	8.9	4.1	14	0.057
	Pb	18.5	17.4	3.4	-5.9	0.027
松花江 沉积物	V	70.0	77.1	3.9	10	0.042
	Cr	59.5	58.0	4.8	-2.5	0.011
	Mn	732	737	1.3	0.7	0.003
	Co	11.6	12.0	13	3.4	0.015
	Ni	25.3	25.7	3.7	1.6	0.006
	Cu	24.6	26.6	3.6	8.1	0.033
	Zn	105	105	0.8	0.0	0.001
	As	7.5	9.3	3.9	24	0.095
	Pb	40.3	39.0	1.9	-3.2	0.015
长江 沉积物	V	116	116	5.3	0.0	0.001
	Cr	87	96.9	3.9	11	0.047
	Mn	990	1015	0.7	2.5	0.011
	Co	17.0	21.4	3.9	26	0.100
	Ni	41.1	40.0	2.6	-2.7	0.011
	Cu	58.0	61.5	3.4	6.0	0.025
	Zn	171	174	1.3	1.8	0.008
	As	27.1	23.5	3.0	-13	0.061
	Pb	54	57.5	1.4	6.5	0.027
淮河 沉积物	V	70.4	71.6	1.8	1.7	0.007
	Cr	60.1	58.3	3.7	-3.0	0.013
	Mn	700	718	1.8	2.6	0.011
	Co	11.6	12.6	11	8.6	0.036
	Ni	21.5	23.2	2.5	7.9	0.034
	Cu	15.2	16.4	3.1	7.9	0.034
	Zn	59.3	63.4	1.0	6.9	0.029
	As	7.21	5.9	11	-18	0.084
	Pb	142	133	1.9	-6.3	0.028
海河 沉积物	V	76.6	74.5	2.3	-2.7	0.012
	Cr	68.3	72.8	7.7	6.6	0.028
	Mn	755	765	1.5	1.3	0.006
	Co	12.3	15.9	17	29	0.112
	Ni	34.8	33.3	2.8	-4.3	0.019
	Cu	58.2	63.4	2.3	8.9	0.037

样品	元素	认定值 (mg/kg)	测定结果		相对误差 (%)	$\Delta g\omega$
			平均值 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)		
	Zn	200	202	1.7	1.0	0.005
	As	12.2	10.8	3.4	-11	0.051
	Pb	54.0	54.3	1.9	0.6	0.002
滇池 沉积物	V	168	209	2.0	24	0.095
	Cr	106	107	2.1	0.9	0.003
	Mn	500	479	0.9	-4.2	0.019
	Co	19.4	3.4	21.0	-82	0.751
	Ni	56	52.3	1.6	-6.6	0.03
	Cu	139	144	1.2	3.6	0.016
	Zn	219	218	1.3	-0.5	0.002
	As	64.1	61.1	1.4	-4.7	0.021
	Pb	68.6	63.5	2.0	-7.4	0.033
	V	99	107	/	8.1	0.032
	Cr	70	67.0	/	-4.3	0.019
GSD-4a	Mn	1010	1074	/	6.3	0.027
	Co	16	12.0	/	-25	0.125
	Ni	28	27.2	/	-2.9	0.013
	Cu	33	32.6	/	-1.2	0.005
	Zn	139	140	/	0.7	0.003
	As	21	25.1	/	20	0.078
	Pb	68	62.8	/	-7.6	0.035
	V	103	105	2.9	1.9	0.01
	Cr	86	90.9	1.3	5.7	0.02
海洋沉积物 标样 GWB07314	Mn	740	771	0.2	4.2	0.02
	Co	14.2	15.2	7.9	7.0	0.03
	Ni	34.3	38.1	1.8	11	0.05
	Cu	31	34.7	2.1	12	0.05
	Zn	87	90.5	1	4.0	0.02
	As	10.3	7.4	6.3	-28	0.14
	Pb	25	27.4	3.2	9.6	0.04
	V	131	134	1.8	2.3	0.01
	Cr	107	99.2	1.7	-7.3	0.03
海洋沉积物 标样 GWB07333	Mn	480	473	0.4	-1.5	0.01
	Co	19	20.5	9.7	7.9	0.03
	Ni	46.1	50	1	8.5	0.04
	Cu	29.1	30.6	2.2	5.2	0.02
	Zn	114	124	0.6	8.8	0.04
	As	7.6	9.6	2.5	26	0.10
	Pb	29	30	1.2	3.4	0.01

5.10.3 砷等9种目标元素正确度

5 个土壤标准样品（GSS-6、ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-5）、9 个水系沉积物标准样品（GSD-4a、GSD-9、贵州某人工湖、太湖、松花江、长江、淮河、海河、滇池）、2 个

海洋沉积物（GWB 07314 和 GWB 07333）中砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等 9 种目标元素的正确度结果见表 22 和表 23。以波谱法现行标准（HJ 780-2015）测定结果为基准，3 个土壤实际样品正确度结果也参加了比较。以 HJ 780-2015^[6]规定的质控标准 $\Delta \lg w$ （标准样品认定值与测定结果对数差值的绝对值）作为正确度评估依据。正确度质控标准 $\Delta \lg w$ 按公式（6）计算：

$$\Delta \lg w = |\log_{10} w_i - \log_{10} w_s| \quad (6)$$

式中： $\Delta \lg w$ ——认定值与测定值常用对数差值的绝对值；

w_i ——标准样品的认定值；

w_s ——样品测定结果。

根据 HJ 780-2015 中质控标准，对于大多数目标元素，含量 >4 倍检出限且 $<1\%$ 时， $\Delta \lg w \leq 0.10$ 为合格；含量 $1\% \sim 5\%$ 时， $\Delta \lg w \leq 0.07$ 为合格；含量 $>5\%$ 时， $\Delta \lg w \leq 0.05$ 为合格。实际工作中（包括土壤详查项目实验室检测能力考查），X 射线荧光光谱法正确度是否满足要求并不以标准样品测试结果是否在认定值扩展不确定度范围内作为判别依据。 $\Delta \lg w$ 判据用于基层实验室日常质控和检验检测机构资质认定现场考核已经得到广泛认可。

土壤标准样品测定结果中，钒相对误差为 $0.8\% \sim 11\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.004 \sim 0.049$ ，铬相对误差为 $-14\% \sim 22\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.002 \sim 0.086$ ，锰相对误差为 $0.3\% \sim 17\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.001 \sim 0.061$ ，钴相对误差为 $-32\% \sim 67\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.024 \sim 0.223$ ，镍相对误差为 $-18\% \sim 0.9\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.001 \sim 0.086$ ，铜相对误差为 $-13\% \sim 3.1\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.007 \sim 0.058$ ，锌相对误差为 $-10\% \sim 2.1\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.005 \sim 0.048$ ，砷相对误差为 $-66\% \sim 23\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.007 \sim 0.438$ ，铅相对误差为 $-15\% \sim 27\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.020 \sim 0.108$ 。

沉积物标准样品测定结果中，钒相对误差为 $-2.7\% \sim 24\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.001 \sim 0.095$ ，铬相对误差为 $-7.3\% \sim 15\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.003 \sim 0.062$ ，锰相对误差为 $-4.2\% \sim 12\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.003 \sim 0.051$ ，钴相对误差为 $-82\% \sim 29\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.015 \sim 0.751$ ，镍相对误差为 $-17\% \sim 11\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.003 \sim 0.082$ ，铜相对误差为 $-4.7\% \sim 12\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.005 \sim 0.050$ ，锌相对误差为 $-0.5\% \sim 8.8\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.000 \sim 0.040$ ，砷相对误差为 $-28\% \sim 26\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.006 \sim 0.140$ ，铅相对误差为 $-16\% \sim 9.6\%$ ， $\Delta \lg w$ 为 $0.002 \sim 0.075$ 。

土壤和沉积物标准样品中，钒、铬、锰、镍、铜、锌、铅测定结果正确度指标 $\Delta \lg w$ 满足 HJ 780-2015 中的正确度要求。大多数标准样品砷测定结果 $\Delta \lg w$ 可以满足 HJ 780-2015 中的正确度要求，但有 2 个低含量标准样品（ESS-2、GWB07314）砷质量分数在测定下限附近（ $\leq 10 \text{ mg/kg}$ ），其测定结果偏低。从砷工作曲线来看，在低含量区间，有不少标准样品测定值散落在回归线附近，结果正确度明显不如高含量标准样品。

部分土壤和沉积物标准样品中钴的部分测定结果与标样标准值有明显差别。使用能谱仪 Epsilon4 进一步考察了钴元素测定结果正确度。表 24 和图 6 为土壤和沉积物标准样品中钴元素的测定结果与标准值，以及实际样品中钴元素测定结果与波谱法现行标准（HJ 780-2015）测定结果的比较。其中土壤实际样品为生态环境部环境标准样品研究所提供的土壤质控样品，波谱法结果使用布鲁克公司 S8 或马尔文帕纳科公司 Axios 设备测定。26 个样品中，17 个样品 $\Delta \lg w$ 正确度满足 HJ 780-2015 要求。除 GSD-30、GSD-32 和质控样 5#（图 5 中红色圆点）外，其余 88.5% 的样品钴元素相对偏差小于 40%。如果将相对误差要求适当降低，能谱法可以考虑用于土壤钴的污染状况筛查。

表 24 钴元素能谱法测定结果与其标准值或波谱法测定结果比较

样品	标准值或波谱法测定结果 (mg/kg)	能谱法测定值 (mg/kg)	相对误差 (%)	$\Delta \lg \omega$
GBW07362 (GSD-19)	19.5	17.4	-11	0.05
GBW07377 (GSD-26)	12.9	14.1	9.3	0.04
GBW07378 (GSD-27)	17.1	11.5	-33	0.17
GBW07380 (GSD-29)	57.9	63.6	9.8	0.04
GBW07381 (GSD-30)	19.6	10.1	-48	0.29
GBW07383 (GSD-32)	12.8	7.7	-40	0.22
GBW07401a (GSS-1a)	10.3	10.9	5.8	0.02
GBW07402a (GSS-2a)	11.1	10.9	-1.8	0.01
GBW07408a (GSS-8a)	12.3	11.3	-8.1	0.04
GSS-24	12.4	10.4	-16	0.08
GBW07390 (GSS-34)	15.6	16.1	3.2	0.01
GBW07981 (GSS-39)	5.9	8.0	36	0.13
GBW07982 (GSS-40)	12.6	11.7	-7.1	0.03
GBW07541 (GSS-50)	8.9	8.7	-2.2	0.01
GBW07551 (GSS-60)	9.6	9.7	1.0	0.00
GBW07554 (GSS-63)	16.1	12.0	-25	0.13
GSD-13	3.5	5.5	/	0.20
GSS-24	12.4	9.6	-23	0.11
质控样 1#	11.9	8.4	-29	0.15
质控样 2#	11.9	10.0	-16	0.08
质控样 3#	10.4	12.5	20	0.08
质控样 4#	12.9	13.7	6.2	0.03
质控样 5#	27.5	14.3	-48	0.28
质控样 6#	12.1	14.9	23	0.09
质控样 7#	15.6	16.4	5.1	0.02
质控样 8#	18.5	18.2	-1.6	0.01
注：土壤实际样品（质控样 1~8）为波谱法测定结果。				

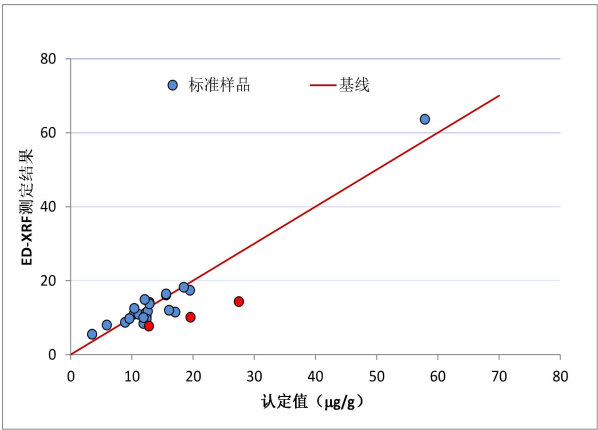


图 6 钴元素能谱法测定结果与其标准值或波谱法测定结果比较

5.10.4 单波长激发能谱法测定镉、钼、锑元素性能指标

使用土壤标准样品 GBW07557（GSS-66），基于重复测定法获得单波长激发能谱仪测定镉、钼和锑的方法检出限，结果如表 25 所示。其中镉、锑浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，钼浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，符合 HJ 168-2020 要求。

表 25 单波长激发能谱镉、钼和锑检出限

平行样品编号		Cd	Mo	Sb
测定结果 (mg/kg)	1	0.28	0.94	0.95
	2	0.29	0.82	0.86
	3	0.25	0.77	0.89
	4	0.24	0.54	0.98
	5	0.28	0.57	0.86
	6	0.28	0.92	0.96
	7	0.27	0.58	1.02
平均值 (mg/kg)		0.27	0.73	0.93
标准偏差 (mg/kg)		0.02	0.17	0.06
t 值		3.143		
检出限 (mg/kg)		0.06	0.6	0.2
测定下限 (mg/kg)		0.24	2.4	0.8

表 26~表 28 分别为单波长激发能谱法测定土壤和沉积物标准样品中镉、钼和锑 3 种元素的正确度和精密度结果。各标准样品重复测试 6 次~7 次。从表 26~表 28 可以看出，质量分数大于测定下限（镉：0.24 mg/kg；钼：2.4 mg/kg；锑：0.8 mg/kg）时，镉、钼、锑元素相对标准偏差分别为 3.2%~21%、4.3%~11%和 4.7%~25%；相对误差分别为-13%~15%、-14%~19%和-26%~4.5%；Δlgw 分别为 0.02~0.06，0.00~0.07，0.00~0.12。除 GSS-1a 锑元素外，其余结果满足 HJ 780-2015 精密度要求。除 GSD-32 的锑元素外，其他结果满足 HJ 780-2015 正确度要求。

图 7 为镉、钼和锑元素单波长激发能谱仪测试结果与标准样品标准值的相关关系，可直观显示出测定结果的波动性。镉的测试结果稳定性明显好于钼和锑。

表 26 镉元素单波长激发能谱法精密度和正确度结果

标样名称	标准值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)							平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)	$\Delta \lg \omega$
GSS-24	0.106±0.007	0.14	0.21	0.14	0.20	0.08	0.14		0.15	0.05	31	41	0.15
GSS-50	0.108±0.005	0.10	0.18	0.14	0.25	0.09	0.24		0.17	0.07	41	52	0.20
GSS-60	0.113±0.005	0.08	0.10	0.10	0.13	0.09	0.17	0.11	0.11	0.03	30	-2.5	0.01
GSD-19	0.12±0.01	0.10	0.24	0.10	0.13	0.21	0.20		0.16	0.06	37	36	0.12
GSS-8a	0.14±0.02	0.30	0.24	0.21	0.10	0.29	0.18		0.22	0.07	34	56	0.20
GSS-34	0.16±0.01	0.21	0.28	0.30	0.20	0.11	0.16	0.22	0.21	0.07	34	32	0.12
GSD-29	(0.2)	0.34	0.22	0.35	0.24	0.20	0.25		0.27	0.06	24	32	0.13
GSS-2a	0.20±0.02	0.14	0.18	0.31	0.28	0.15	0.19		0.21	0.07	34	2.9	0.02
GSS-39	0.20±0.01	0.24	0.17	0.22	0.24	0.31	0.19		0.23	0.05	21	14	0.06
GSD-26	0.22±0.02	0.24	0.22	0.24	0.23	0.29	0.36		0.26	0.05	20	20	0.07
GSS-63	0.29±0.03	0.32	0.39	0.35	0.37	0.23	0.28		0.32	0.06	19	11	0.04
GSS-40	0.31±0.02	0.30	0.40	0.26	0.36	0.40	0.42		0.36	0.06	18	15	0.06
GSD-27	0.36±0.03	0.40	0.27	0.36	0.29	0.35	0.22		0.32	0.07	21	-13	0.05
GSD-32	0.38±0.04	0.34	0.33	0.37	0.50	0.43	0.48		0.41	0.07	18	7.4	0.03
GSS-1a	2.5±0.2	2.28	2.41	2.37	2.29	2.29	2.20		2.31	0.07	3.2	-7.8	0.03
GSD-30	4.3±0.3	3.89	4.37	4.34	4.15	4.04	3.87		4.11	0.22	5.3	-4.4	0.02

注：镉元素的测定下限为 0.24 mg/kg，小于测定下限的数据仅用于参考。

表 27 钼元素单波长激发能谱法精密度和正确度结果

标样名称	标准值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)							平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)	$\Delta \lg \omega$
GSD-26	0.55±0.04	0.24	0.24	0.62	0.10	0.37	0.19		0.3	0.2	62	-47	0.28
GSS-60	0.60±0.03	1.31	0.95	0.94	1.55	0.74	0.49	0.79	1.0	0.4	37	61	0.21
GSD-29	0.67±0.08	0.84	0.63	0.97	0.91	0.99	0.63		0.8	0.2	20	23	0.09
GSS-8a	0.76±0.06	1.21	0.51	0.56	1.22	0.84	1.03		0.9	0.3	35	18	0.07
GSS-63	0.79±0.07	0.72	0.64	0.88	0.86	1.49	1.35		1.0	0.4	35	25	0.10
GSD-19	0.84±0.08	0.98	0.63	1.21	0.98	0.80	1.14	0.24	0.9	0.3	39	1.4	0.01
GSS-40	0.98±0.06	1.42	1.39	1.13	1.69	1.19	1.88		1.5	0.3	20	48	0.17
GSS-34	0.98±0.08	0.91	1.08	0.52	1.05	0.64	0.83	1.56	0.9	0.3	36	-3.9	0.02
GSS-50	0.99±0.05	0.84	0.64	0.59	0.48	0.68	0.40		0.6	0.2	26	-39	0.21
GSS-24	1.1±0.1	1.50	1.48	1.51	1.55	1.31	1.39		1.5	0.1	6.1	32	0.12
GSS-2a	1.6±0.1	1.58	1.88	2.04	1.93	1.84	1.91		1.9	0.2	8.3	16	0.07
GSS-1a	2.0±0.2	2.31	2.27	1.88	2.23	1.97	2.52		2.2	0.2	11	10	0.04
GSS-39	3.2±0.2	4.26	3.52	3.80	4.11	3.44	3.64		3.8	0.3	8.7	19	0.07
GSD-27	3.91±0.23	4.14	3.62	3.64	3.61	3.97	3.54		3.8	0.2	6.5	-4.0	0.02
GSD-32	4.88±0.21	4.50	3.48	4.10	4.25	4.83	4.01		4.2	0.5	11	-14	0.07
GSD-30	10.0±0.4	9.75	10.4	10.0	9.61	10.3	9.28		9.9	0.4	4.3	-1.1	0.00

注：钼元素的测定下限为 2.4 mg/kg，小于测定下限的数据仅用于参考。

表 28 铈元素单波长激发能谱法精密度和正确度结果

标样名称	标准值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)							平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)	$\Delta\lg\omega$
GSD-19	0.15±0.04	0.12	0.22	0.26	0.12	0.13	0.18	0.35	0.2	0.1	43	30	0.12
GSD-29	0.22±0.04	0.55	0.30	0.37	0.38	0.40	0.51		0.4	0.1	23	90	0.26
GSS-50	0.39±0.04	0.42	0.52	0.44	0.53	0.51	0.54		0.5	0.1	10	27	0.11
GSS-2a	0.86±0.08	0.81	1.15	0.83	0.94	0.81	0.77		0.9	0.1	16	3.1	0.02
GSD-27	0.98±0.07	0.85	0.77	1.02	0.89	0.85	0.92		0.9	0.1	9.6	-10	0.04
GSS-24	1.05±0.05	1.03	1.11	1.10	1.08	0.93	0.95		1.0	0.1	7.3	-1.8	0.02
GSS-34	1.08±0.09	1.05	0.96	0.93	1.11	0.99	0.96		1.0	0.1	6.6	-7.4	0.03
GSS-39	1.1±0.1	1.20	1.29	1.03	1.05	1.08	1.24		1.1	0.1	9.4	4.5	0.00
GSS-40	1.16±0.05	1.21	1.21	1.11	0.99	1.08	1.10		1.1	0.1	7.5	-3.9	0.02
GSD-32	1.18±0.09	0.94	0.87	0.89	0.90	0.87	0.78		0.9	0.1	6.0	-26	0.12
GSS-63	1.19±0.09	0.95	1.39	1.25	1.27	1.29	1.08	1.28	1.2	0.1	12	2.2	0.00
GSS-8a	1.2±0.2	0.91	1.18	1.16	1.08	1.13	0.97	1.22	1.1	0.1	10	-9.1	0.04
GSS-60	1.8±0.2	1.72	1.59	1.76	1.74	1.55	1.62		1.7	0.1	5.3	-7.6	0.02
GSD-30	1.90±0.11	2.00	1.83	1.93	1.75	1.96	1.97	1.86	1.9	0.1	4.7	0.0	0.00
GSS-1a	2.4±0.3	1.02	2.35	2.13	2.17	2.22	2.34		2.0	0.5	25	-15	0.08
GSD-26	2.52±1.7	2.67	2.57	2.64	2.70	2.63	2.30		2.6	0.1	5.7	2.5	0.01

注：锑元素的测定下限为 0.8 mg/kg，小于测定下限的数据仅用于参考。

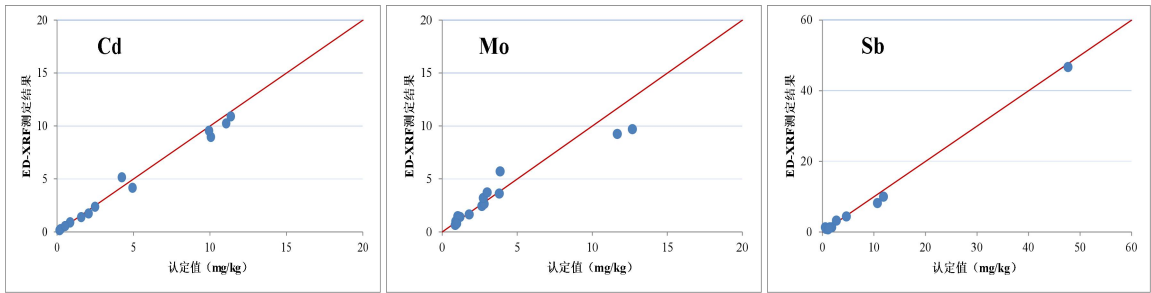


图 7 土壤和沉积物标样中镉、钼和锑元素单波长激发能谱法测定结果与标准值比较

5.11 能谱法工作曲线长期稳定性考察

利用两次方法验证实验间隔约两年的时间，在方法验证实验室生态环境部华南环境科学研究所考察了能量色散 X 射线荧光光谱方法长期稳定性。两次测定时间为 2019 年 12 月及 2022 年 5 月，采用相同的经验系数法工作曲线。测定用的仪器为马尔文帕纳科公司的 Epsilon 4 型能量色散 X 射线荧光光谱仪，该仪器具备增益自动校正功能，在开机情况下，采用铜铝合金 12 h 校正一次。2 次测定的样品有生态环境部标准样品研究所研制的滇池沉积物标准样品，以及土壤标准样品 GSBZ 50014-88（ESS-4）和 ESS-5，测试结果列入表 29～表 31。但由于 ESS-4 和 ESS-5 中锑、镉两个元素含量均低于设备检出限，因此表 29～表 31 未包括锑、镉结果。表 29～表 31 中数据表明，2 次测定钒、铬、镍、铜、锌、砷、铅和锰测定结果平均值的相对偏差均小于 2%，钴和钼测定结果平均值的相对偏差为 3%～12%。以上结果均符合生态环境部《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范》^[40]中相对偏差要求。

利用北京安科慧生公司 PHECDA-ECD 型单波长激发能谱仪考察了单波长激发能谱方法测定镉、钼、铈 3 种元素的稳定性。在间隔约两年的时间前后分别开展土壤标准样品 GSS-34 以及水系沉积物标准样品 GSD-27、GSD-30 镉、钼、铈元素测试，结果见表 32。可以看出，间隔两年的两次测试结果平均值相对偏差均小于 10%，三个痕量元素测试结果均符合生态环境部《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范》^[40]中相对偏差要求。

长期稳定性测试数据表明，能谱法校正曲线不需要反复测试，一次建立后完全可以长期使用。建议每次测试未知样品时，通过测试质控样品对仪器状态和校正曲线状态进行确认。

表 29 ED-XRF 测试方法长期稳定性考察（滇池沉积物）

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	测试日期	两次测定结果平均值 相对偏差 (%)	测试结果 (mg/kg)							平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	相对 误差 (%)
					1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
滇池沉积物	V	168	2019-12	0.95	147	147	147	147	146	147	149	147	0.8	0.5	-12
			2022-05		145	144	143	144	145	144	145	144	0.7	0.5	-14
	Cr	106	2019-12	0.71	89.2	91.1	90.5	89.6	89.9	90.3	90.1	90.1	0.6	0.7	-15
			2022-05		90.2	88.3	88.6	88.6	88.3	88.6	89.2	88.8	0.7	0.8	-16
	Mn	500	2019-12	0.31	546	546	544	548	545	546	547	546	1.2	0.2	9.2
			2022-05		543	544	542	542	542	543	543	543	0.7	0.1	8.5
	Ni	56	2019-12	1.14	51.3	51.2	51.3	51.2	51.9	51.4	51.5	51.4	0.2	0.5	-8.2
			2022-05		50.0	50.1	50.5	50.2	49.7	50.8	50.4	50.2	0.4	0.7	-10
	Cu	139	2019-12	0.30	169	169	169	169	169	168	169	169	0.6	0.4	22
			2022-05		170	170	170	170	171	170	170	170	0.5	0.3	22
	Zn	219	2019-12	0.28	237	237	236	237	237	237	237	237	0.4	0.2	8.2
			2022-05		235	236	235	236	235	236	236	236	0.5	0.2	7.6
	As	64.1	2019-12	0.10	66.5	66.3	66.3	66.2	66.4	66.5	66.1	66.3	0.1	0.2	3.5
			2022-05		66.4	66.2	66.1	66.1	66.2	66.2	66.0	66.2	0.1	0.2	3.2
	Pb	68.6	2019-12	0.15	71.0	71.3	71.2	71.2	71.7	71.6	71.6	71.4	0.3	0.4	4.0
			2022-05		71.8	71.8	71.9	71.5	71.5	71.2	71.6	71.6	0.2	0.3	4.4
	Co	19.4	2019-12	0.60	34.0	34.5	33.1	33.0	33.5	34.8	33.2	33.7	0.7	2.1	74
			2022-05		33.9	32.6	34.0	33.5	33.2	32.8	33.1	33.3	0.5	1.6	72
	Mo	2.14	2019-12	12	1.50	1.50	1.50	1.42	1.66	1.25	1.32	1.50	0.1	9.3	-32
			2022-05		1.29	1.28	1.34	1.04	1.16	1.06	1.17	1.19	0.1	9.8	-44

表 30 ED-XRF 测试方法长期稳定性考察 (ESS-5)

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	测试日期	两次测定结 果平均值 相对偏差 (%)	测试结果 (mg/kg)							平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	相对 误差 (%)
					1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
ESS-5	V	89.3	2019-12	0.84	97.5	98.6	99.4	98.5	97.3	99.2	97.8	98.3	0.8	0.8	10
			2022-05		97.5	94.9	97.0	96.2	95.6	97.5	98.0	96.7	1.1	1.2	8.3
	Cr	63.6	2019-12	1.50	70.7	71.4	68.3	68.5	68.6	69.3	71.4	69.7	1.4	2.0	10
			2022-05		67.3	67.8	67.4	66.9	67.2	67.9	69.0	67.6	0.7	1.0	6.4
	Mn	2460	2019-12	0.62	2667	2669	2681	2673	2659	2664	2659	2667	8.0	0.3	8.4
			2022-05		2632	2636	2634	2626	2628	2638	2643	2634	5.7	0.2	7.1
	Ni	29.7	2019-12	0.91	28.4	28.1	28.6	28.7	29.2	28.7	28.5	28.6	0.3	1.2	-3.7
			2022-05		28.3	28.5	27.8	28	28.6	28.1	27.3	28.1	0.4	1.6	-5.4
	Cu	71.8	2019-12	0.52	76.1	76.9	77.2	76.5	76.3	77.0	77.2	76.7	0.4	0.6	6.9
			2022-05		77.7	78.4	77.1	77.2	76.7	77.9	77.5	77.5	0.6	0.7	7.9
	Zn	523	2019-12	0.57	554	556	557	555	555	556	555	555	1.0	0.2	6.2
			2022-05		549	550	549	547	548	549	550	549	1.0	0.2	4.9
	As	297	2019-12	0.64	309	309	308	308	309	308	309	309	0.5	0.2	3.9
			2022-05		306	305	305	306	305	305	305	305	0.5	0.2	2.7
	Pb	971	2019-12	0.43	1081	1083	1084	1083	1081	1084	1083	1083	1.1	0.1	12
			2022-05		1074	1074	1073	1074	1074	1073	1073	1074	0.6	0.05	11
	Mo	3.24	2019-12	5.2	2.03	2.42	2.12	2.46	2.00	2.30	1.94	2.2	0.2	9.7	-33
			2022-05		2.33	2.57	2.45	2.56	2.52	2.48	2.17	2.4	0.1	5.9	-25
	Co	11.2	2019-12	5.8	10.6	11.8	9.8	10.1	9.6	10.3	11.4	10.5	0.8	7.8	-6.1
			2022-05		9.4	9.3	9.9	9.2	8.8	9.8	9.0	9.3	0.4	4.3	-17

表 31 ED-XRF 测试方法长期稳定性考察 (ESS-4)

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	测试日期	两次测定结 果平均值 相对偏差 (%)	测试结果 (mg/kg)							平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	相对 误差 (%)
					1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
ESS-4	Cr	70.4	2019-12	1.46	70.8	69.7	69.5	70.6	69.1	70.2	68.5	69.8	0.8	1.2	-0.9
			2022-05		68.0	66.9	69.2	67.8	67.5	66.8	68.3	67.8	0.8	1.2	-3.7
	Ni	32.8	2019-12	1.00	33.3	33.1	33.2	32.7	33.5	33	33.6	33.2	0.3	0.9	1.2
			2022-05		32.5	32.3	32.5	32.1	33.0	32.5	32.9	32.5	0.3	1.0	-0.8
	Cu	26.3	2019-12	3.52	26.2	26.7	26.7	26.7	26.1	26.7	26.0	26.4	0.3	1.2	0.5
			2022-05		28.1	28.2	28.6	28.6	28	28.9	27.9	28.3	0.4	1.3	7.7
	Zn	69.1	2019-12	0.14	72.1	71.9	72.3	72	72.5	72.6	72.4	72.3	0.3	0.4	4.6
			2022-05		72.3	71.7	72.0	72.2	72.5	72.0	72.0	72.1	0.3	0.4	4.3
	As	11.4	2019-12	0.79	12.5	12.8	12.4	12.8	12.9	12.6	12.9	12.7	0.2	1.6	11
			2022-05		12.4	12.9	12.5	12.3	12.4	12.5	12.5	12.5	0.2	1.5	9.6
	Pb	22.6	2019-12	0.22	23.1	23.0	23.3	22.9	22.6	23.2	22.7	23	0.3	1.1	1.6
			2022-05		23.3	22.5	23.2	23.0	22.8	22.8	22.7	22.9	0.3	1.2	1.3
	V	90	2019-12	0.44	83.2	84.6	83.9	85.7	84.2	84.7	84.4	84.4	0.8	0.9	-6.2
			2022-05		83.2	82.4	85.3	84.3	84.4	82.4	83.6	83.7	1.1	1.3	-7.0
	Mn	694	2019-12	0.74	733	731	734	730	729	732	735	732	2.0	0.3	5.5
			2022-05		723	719	722	722	722	721	720	721	1.5	0.2	3.9
	Mo	0.63	2019-12	3.7	1.07	0.84	0.84	0.90	0.91	0.94	0.97	0.9	0.1	8.7	47
			2022-05		0.98	1.06	1.02	1.13	0.92	0.91	0.91	1.0	0.1	8.6	57
	Co	13.3	2019-12	3.1	13.6	12.4	12.5	13.2	13.6	13.3	12	12.9	0.6	4.9	-2.7
			2022-05		12.9	12.8	11.2	12.2	12.0	12.0	11.8	12.1	0.6	4.8	-8.8

表 32 单波长激发能谱法测定镉、钼、锑元素长期稳定性考察

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	测试日期	两次测定结 果平均值 相对偏差 (%)	测试结果 (mg/kg)							平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	相对误差 (%)
					1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
GSD-27	Cd	0.36	2021/8/13	9.70	0.27	0.31	0.33	0.28	0.29	0.32	0.29	0.30	0.02	6.8	-17
			2023/12/12		0.36	0.41	0.35	0.34	0.33	0.41	0.36	0.37	0.03	8.7	1.4
	Mo	3.91	2021/8/13	3.38	3.77	3.97	4.04	3.88	4.08	3.68	3.67	3.9	0.2	4.4	-1.0
			2023/12/12		3.66	3.64	3.43	3.78	3.68	3.57	3.56	3.6	0.1	3.1	-7.5
	Sb	0.98	2021/8/13	9.46	0.85	0.80	1.02	0.88	0.89	0.85	0.92	0.9	0.1	7.9	-9.6
			2023/12/12		1.10	1.14	1.07	1.00	0.99	0.98	1.21	1.1	0.1	8.0	9.3
GSD-30	Cd	4.3	2021/8/13	0.39	4.10	4.25	4.29	4.12	4.33	4.25	4.22	4.22	0.09	2.0	-1.8
			2023/12/12		4.21	4.32	4.36	4.22	4.08	4.32	4.30	4.26	0.10	2.2	-1.0
	Mo	10	2021/8/13	1.98	10.21	10.07	9.65	9.56	9.75	9.76	9.79	9.8	0.2	2.3	-1.7
			2023/12/12		10.02	10.26	10.42	10.36	10.10	10.24	10.17	10.2	0.1	1.4	2.2
	Sb	1.9	2021/8/13	1.35	1.97	1.86	2.07	1.86	1.81	1.94	1.91	1.9	0.1	4.4	0.9
			2023/12/12		2.05	1.75	1.83	1.94	2.10	1.92	2.19	2.0	0.2	7.8	3.6
GSS-34	Cd	0.16	2021/8/13	5.43	0.17	0.18	0.15	0.16	0.13	0.14	0.15	0.16	0.02	11	-2.6
			2023/12/12		0.15	0.17	0.16	0.18	0.17	0.21	0.18	0.17	0.02	12	8.5
	Mo	0.98	2021/8/13	2.86	1.28	1.00	1.13	1.19	1.10	1.19	1.07	1.1	0.1	7.9	16
			2023/12/12		1.16	1.32	1.32	1.22	1.14	1.11	1.14	1.2	0.1	7.4	23
	Sb	1.08	2021/8/13	7.05	1.05	0.96	1.00	0.93	1.11	0.99	0.96	1.0	0.1	6.1	-7.4
			2023/12/12		1.10	1.28	1.24	1.18	1.01	1.06	1.20	1.2	0.1	8.7	6.6

5.12 质量保证与质量控制

5.12.1 工作曲线的验证与核查

建立工作曲线后，应根据实验室条件，选取至少 3 个未参与建立工作曲线的土壤或沉积物有证标准样品对工作曲线进行验证。验证样品测定值的正确度应满足表 33 要求。如果正确度不满足要求，应查找原因或重新建立工作曲线。

表 33 中质控指标参考了 HJ 780-2015，并根据本标准 11 家实验室方法验证结果进行了修订，详见方法验证报告 2.4 部分。为避免混淆，本标准规定正确度控制以 $\Delta \lg w$ 指标为准，在文本正文中仅给出 $\Delta \lg w$ 正确度要求。

表 33 目标元素测定结果正确度要求

目标元素	质量分数范围	正确度	相对误差 (%)
		$\Delta \lg w = \lg w_i - \lg w_s $	
Co、Mo、Sb	测定下限 $< w \leq 20 \text{ mg/kg}$	≤ 0.18	-34~51
	$20 \text{ mg/kg} < w \leq 1\%$	≤ 0.10	-21~26
As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn	测定下限 $< w \leq 1\%$	≤ 0.10	-21~26
注 1: w_i 为标准样品的单次测定值; w_s 为标准样品的标准值。 注 2: 当样品中 Fe_2O_3 含量较高时, 例如大于 6% 时, Co 的结果会出现离群值。 注 3: 相对误差范围根据 $\Delta \lg w$ 数值换算得到。			

5.12.2 有证标准样品

每 10 个样品或每批次 (少于 10 个样品) 应至少测定 1 个有证标准样品, 其测定值的正确度应满足 33 要求。

5.12.3 平行样测定

每 10 个样品或每批次 (少于 10 个样品) 应至少测定 1 个平行样, 测定结果的最大允许相对偏差见表 34。表 34 中质控指标参考了 HJ 780-2015, 并根据本标准 11 家实验室方法验证结果进行了修订, 详见方法验证报告 2.4 部分。

表 34 目标元素平行双样测定最大允许相对偏差

含量范围 (mg/kg)	目标元素	最大允许相对偏差 (%)
$\bar{w} \geq 100$	As、Cd、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 5
	Co、V	± 10
$10 \leq \bar{w} < 100$	As、Cd、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 10
	Co、V	± 15
$2 < \bar{w} < 10$	As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 20
$\bar{w} \leq 2$	Cd、Mo	± 25
	Sb	± 30
注: $\bar{w}$ 为平行样测试结果的算术平均值。		

5.12.4 质控样品的测试

每 10 个样品或每批次样品（少于 10 个）应分析 1 个实验室质控样品。如果质控样为有证标准样品，其测试正确度应满足表 33 要求；如果质控样品不是有证标准样品，则相邻两次测试结果相对偏差应满足表 34 要求。对质控样品的测定可在每批样品测量前或全部样品完成测量后进行。

5.13 注意事项

5.13.1 应定期使用有证标准样品核查工作曲线，满足本标准质量保证和质量控制的前提下，工作曲线可长期使用。仪器主要部件维修或更换后，需对工作曲线进行核查，如有明显变化，应重新建立工作曲线。

5.13.2 当目标元素质量分数测定结果超出工作曲线范围时，使用其他分析方法标准比对验证后可使用该工作曲线。应妥善保管验证数据。已有验证数据的情况下，若样品测定结果中相同目标元素质量分数超过工作曲线最高点，但低于验证数据中的最高质量浓度时，可不重复验证。

5.13.3 压片难以成型的样品，可使用其他分析方法测定，或使用粉末压实法制备试样，并以基于粉末压实法制备标准样品试样建立的工作曲线进行测试。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

按照 HJ 168-2020^[38]要求，新方法标准应与现行标准分析结果进行比对。生态环境监测领域中土壤和沉积物中重金属元素经典分析方法主要有 ICP-MS、GF-AAS 和波谱法等。ICP-MS 方法用于地质样品分析已有地质行业标准和国家标准^[41-44]，是全国土壤标准样品（GBW）协作定值实验室采用的分析方法^[45]。生态环境部立项的土壤和沉积物中重金属元素 ICP-MS 测定方法标准^[46]已于近期正式颁布，标准号为 HJ 1315-2023。生态环境部发布的土壤详查项目技术规定^[2]中，ICP-MS 方法被确定为土壤金属元素的分析方法之一，其测试数据得到官方认可。

标准编制组开展了 ICP-MS、GF-AAS、波谱法与本方法标准的方法比对。比对方法标准、目标元素和比对样品等相关信息见表 35。不同方法比对时样品数量不同，但均满足至少 7 组配比对数据的要求。方法比对工作中，能谱法均使用经验系数法建立工作曲线。

表 35 方法比对信息汇总表

分析方法	WD-XRF			ICP-MS	GF-AAS
标准名称与标准号	《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）			《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分：44 个元素量测定》（GB/T 14506.30-2010）	《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）
样品类型	土壤和水系沉积物		海洋和水系沉积物	土壤和水系沉积物	土壤
测定数据编号	第 I 套	第 II 套	第 III 套	1 套	1 套
样品数量	21	18	10	10~42	46

分析方法	WD-XRF			ICP-MS	GF-AAS
仪器型号	理学 RIX3000	布鲁克 S8 帕纳科 Axios	布鲁克 S8	安捷伦 7700X	日立公司 Z-2700
ED-XRF 型号	帕纳科 Epsilon 3	帕纳科 Epsilon 4 等	单波长激发能谱仪 PHECDA-PRO 和 Epsilon 5	单波长激发能谱仪 PHECDA-PRO	单波长激发能谱仪 PHECDA-PRO
目标元素	WD-XRF			ICP-MS	GF-AAS
砷 (As)	√	√	√	√	/
铬 (Cr)	√	√	√	√	/
铜 (Cu)	√	√	√	√	/
锌 (Zn)	√	√	√	√	/
镍 (Ni)	√	√	√	√	/
铅 (Pb)	√	√	√	√	/
锰 (Mn)	√	√	√	/	/
钒 (V)	√	√	√	√	/
镉 (Cd)	/	/	/	√	√
钼 (Mo)	/	/	/	√	/
锑 (Sb)	/	/	/	√	/
钴 (Co)	√	√	√	/	/

与 WD-XRF 的比对 (I)：分别采用能量色散 X 射线荧光光谱法（马尔文帕纳科公司 Epsilon 3）和波长色散 X 射线荧光光谱法（理学 RIX3000）测定。比对样品数为 21 个，包括 4 个土壤标准样品（ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-5）、7 个沉积物标准样品（贵州某人工湖、滇池、太湖、松花江、海河、淮河、长江）、10 个实际土壤样品（包括 3 个生态环境部土壤详查项目重金属元素考核样和 7 个生态环境部环境标准样品研究所提供的土壤质控样）。

与 WD-XRF 的比对 (II)：分别采用能量色散 X 射线荧光光谱法（马尔文帕纳科公司 Epsilon 4 等设备）和波长色散 X 射线荧光光谱法（布鲁克公司 S8、马尔文帕纳科公司 Axios）测定。比对样品数为 18 个，包括 5 个土壤标准样品（ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4、ESS-5）、7 个沉积物标准样品（贵州某人工湖、滇池、太湖、松花江、海河、淮河、长江）及 6 个实际土壤样品（采集自天津与河北，由国家环境分析测试中心提供）。

与 WD-XRF 的比对 (III)：分别采用单波长激发能谱仪（北京安科慧生公司 PHECDA-PRO）、高能偏振能谱仪（马尔文帕纳科公司 Epsilon 5）和波长色散 X 射线荧光光谱法（布鲁克公司 S8）测定。比对样品数为 10 个，包括 6 个水系沉积物样品（北京生态环境监测中心提供），2 个海洋沉积物样品（青岛生态环境监测中心提供，HY-1、HY-2 分别采集自长岛大黑岛和长岛小黑岛）和 2 个海洋沉积物标准样品（GBW07314 和 GBW 07333）。

与 ICP-MS 的比对：分别采用 ICP-MS 法（安捷伦 7700X）和单波长激发能谱（北京安科慧生公司 PHECDA-PRO）测定。不同目标元素比对样品数为 10~42 个，均采自天津与河北的实际土壤样品，由国家环境分析测试中心提供。

与 GF-AAS 的比对：分别采用 GF-AAS 法（日立公司 Z-2700）和单波长激发能谱法（北京安科慧生公司 PHECDA-PRO）测定。比对样品数为 46 个，均为采集自天津与河北的实际土壤样品，由国家环境分析测试中心提供。

6.2 分析方法一致性判据

t 值检验法是一种判别新制定的方法标准与经典的分析方法（已有分析方法标准）是否存在显著性差别的经典数理统计方法。HJ 168-2020^[38]规定，需采集至少 7 个浓度水平相近的样品，分别采用新方法与比对方法进行测定，获得至少 7 组“数据对”，对其进行 t 检验。 t 检验统计量使用公式（7）计算：

$$t = \frac{|\bar{d}_i|}{s/\sqrt{n}} \quad (7)$$

式中： $\bar{d}_i$ ——数据对差值的算数平均值；

n ——比对样品数量；

s ——数据对差值的标准偏差。

公式（7）原理是检验数据对差值是否为均值为 0 的正态分布。如果 t 统计量小于临界值，则两方法分析结果无显著差异。

实际比对实验工作中，为了验证方法的可比性，经常有意选择基体不同，含量范围较宽的系列样品。针对含量水平差异性较大土壤和沉积物等固体样品开展方法比对时，如果直接采用数据对差值进行 t 值检验，其数据对差值标准偏差波动性偏大，可能会直接影响 t 检验结果，容易导致“假阴性”或“假阳性”错误结论。

因此，除 t 检验外，本标准还基于两种方法数据对相对偏差来对两种分析方法一致性进行判断。根据标准编制组前期研究成果^[47,48]和文献调研结果^[49]，基于数据对相对偏差是否符合相关方法标准或技术文件中质控要求限值来判定两种方法是否存在显著差异可能更合理，更具有可操作性。这是因为数据对的相对偏差限值与样品中待测目标物的绝对含量有关，可适用于基于浓度水平差别较大的系列样品进行方法一致性判断的情况。这些相对偏差限值作为“共识”已列入生态环境部发布的《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范（试行）》^[50]以及国务院第三次土壤普查领导小组发布的《第三次全国土壤普查质量控制技术规范（征求意见稿）》^[51]。文献^[49]指出，当 t 统计量略大于临界值时，不一定说明两个方法一致性不好。可以通过调整数据对差值均值，使 t 统计量小于临界值，调整的最小均值可称为两个方法结果的“偏倚量”。如果偏倚量不高，且数据对相对偏差仍然满足限值要求，也可以认为两方法一致性较好。

平行双样测定结果相对偏差（RD）按照公式（8）计算：

$$RD(\%) = \frac{x_1 - (x_1 + x_2)/2}{(x_1 + x_2)/2} \times 100 = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100 \quad (8)$$

其中 x_1 和 x_2 分别为两次平行测定结果。如果两次测定结果在实验室内同一操作者完成，称之为实验室内相对偏差；如果在不同实验室完成，称之为实验室间相对偏差。

土壤和沉积物样品中无机元素平行双样测定结果相对偏差限值，现行有效的方法标准或技术文件^[6,50,51]中有 2 个判据，分别见表 36（以下简称限值 I）^[6]及表 37（以下简称限值 II）^[50,51]。从表 36 和表 37 可以看出两个判据的明显区别。限值 I 与元素种类无关，与元素含量（ w ）相关。限值 II 同时与元素种类和含量有关。含量相同条件下，限值 II 比限值 I 宽松。限值 II 源于多年质控工作经验总结，数据“质量”和“效率”兼顾。限值 II 可以溯源到农业部标准（NY/T 395-2012），基层检测实验室已使用多年。

如果两方法分别测定一组相同样品，将测定结果相对偏差与以上相对偏差限值进行比较，数据对中相对偏差小于限值要求的比例，称之为相对偏差合格率。如果两种方法测定结果数据对相对偏差合格率较高，可以认为两方法一致性较好。

表 36 室内平行双样测定结果相对偏差限值（限值 I）

含量范围（mg/kg）	相对偏差（RD）限值（%）
$\bar{w} \geq 100$	≤ 5
$10 \leq \bar{w} < 100$	≤ 10
$1 \leq \bar{w} < 10$	≤ 20
$\bar{w} < 1$	≤ 25

表 37 室间平行双样测定结果相对偏差限值（限值 II）

元素	含量范围（mg/kg）	相对偏差限值（%）	含量范围（mg/kg）	相对偏差限值（%）	含量范围（mg/kg）	相对偏差限值（%）
Cd	<0.1	±40	0.1~0.4	±35	>0.4	±30
Pb	<20	±30	20~40	±25	>40	±20
As	<10	±30	10~20	±20	>20	±15
Cu	<20	±25	20~30	±20	>30	±15
Cr、Zn	<50	±25	50~90	±20	>90	±15
Ni	<20	±25	20~40	±20	>40	±15
其余元素	<0.1	±40	0.1~1.0	±35	1~10	±30
	10~100	±25	100~1000	±20	>1000	±10

注 1：考虑到本标准中 2 种方法在不同实验室完成，限值 II 采用实验室间的相对偏差限值。
注 2：钒、钴、锰、钼和锑相对偏差限值 II 见“其余元素”对应的相关数据。

基于本节内容整理的分析方法比对一致性判据论文投稿《中国环境监测》，已通过同行专家技术审查，并于 2023 年 8 月（2023 年第 4 期）发表。

6.3 能谱法与波谱法比对结果

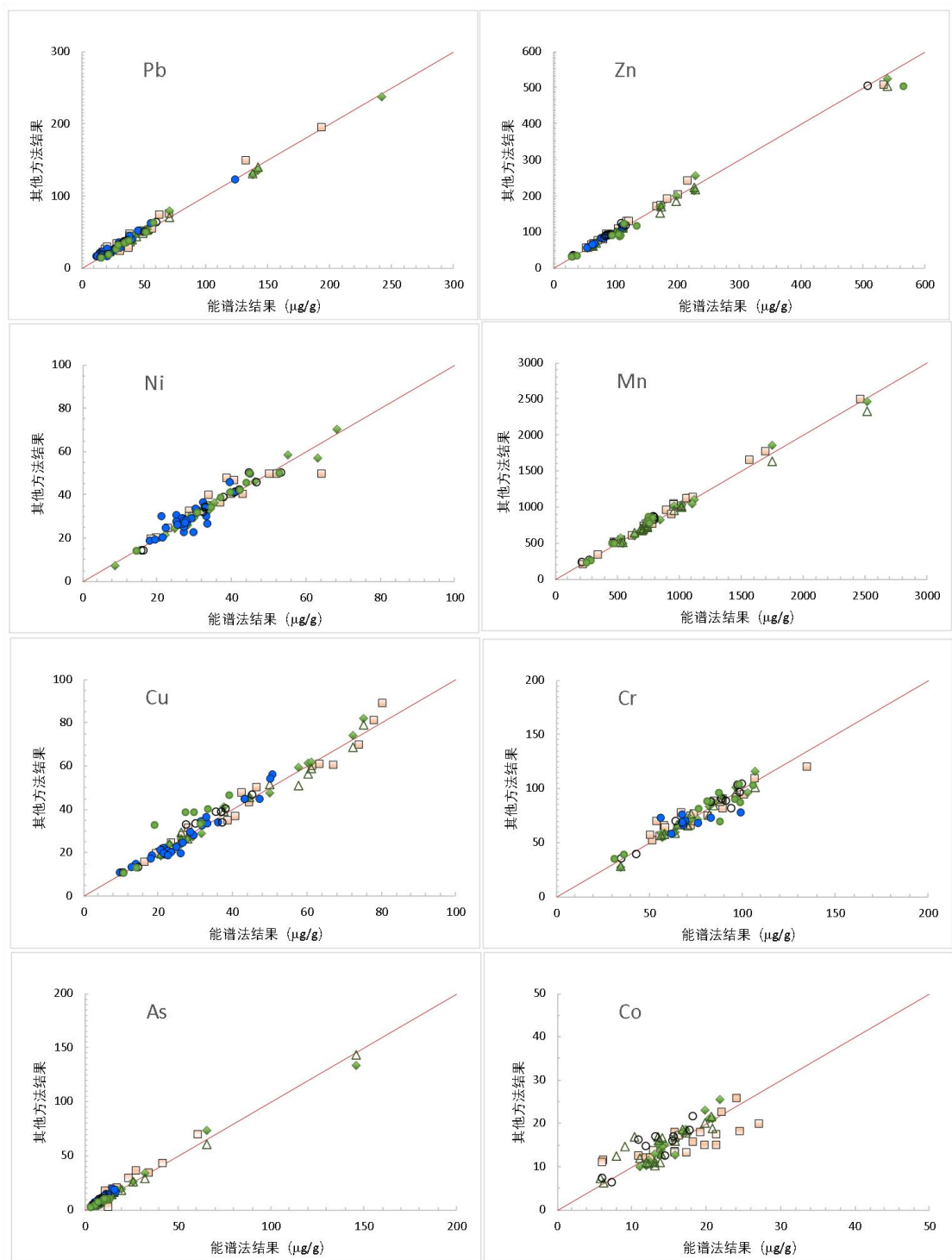
图 8 和图 9 为能谱法与波谱法（WD-XRF）、ICP-MS、GF-AAS 等 3 个方法比对结果的散点图，可直观的反映方法间的一致性。图中直线为比较基线（对角线）。在理想情况下，数据点应均在对角线上，表示两组数据完全相等。如果数据点均集中在基线附近，表示一致性好。数据点散落在基线附近的距离远近，可显示一致性程度大小。

表 38 汇总了能谱法与波谱法测定结果的一致性统计指标。表 39~表 45 为能谱法与波谱法比对原始测试数据（第 I 套至第 III 套数据）。波谱法分析结果使用三台不同设备测定，分别为日本理学公司仪器厂商 RIX3000、布鲁克公司 S8 和马尔文帕纳科公司 Axios。大多数测定结果无显著差异。仅 RIX3000 测定的锰元素，以及 Axios 测定的砷元素与能谱法测定结果数据对的 *t* 统计量略大于临界值。能谱法结果与 3 台波长色散 X 射线分析仪测定结果数据对中，所有元素相对偏差合格率平均值分别为 88.9%（限值 I）、100%（限值 II）；95.0%（限值 I）、100%（限值 II）；90.9%（限值 I）、100%（限值 II）。不同型号的波长色散 X 射线荧光光谱仪（S8 与 Axios）之间比对的结果中，钒元素 *t* 统计量略高于临界值，所有元素相对偏差合格率平均值分别为 89.5%（限值 I）、100%

（限值 II），与波谱法和能谱法比对结果相似。这说明即使是使用相同分析方法，不同型号仪器间测试数据对也会有 t 统计量大于临界值，以及个别数据对相对偏差大于限值的情况。从相对偏差合格率来看，不同型号波谱仪之间比对结果（S8 与 Axios 相比较）与波谱仪和能谱仪 2 种方法比对结果基本相当。这也间接表明，能谱法与波谱法分析结果一致性较好。

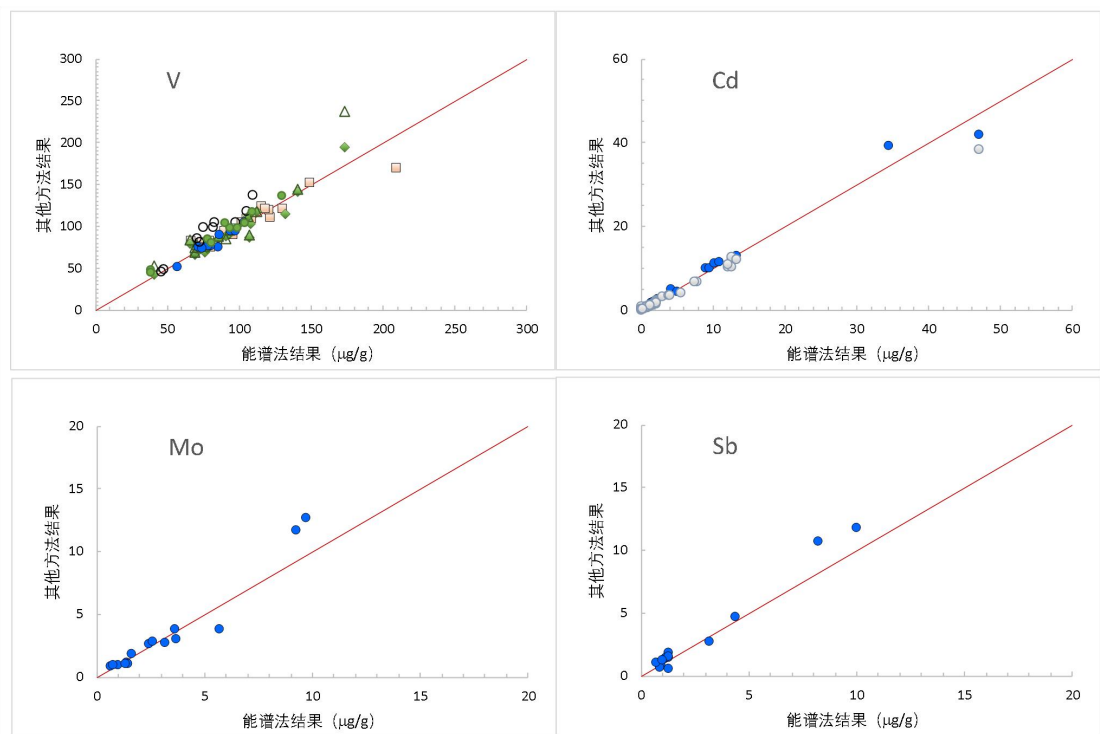
图 10 和图 11 显示了能谱法和波谱法测定结果数据对相对偏差及限值区域。图中实线为相对偏差限值 I^[6]，虚线为根据经验模型计算的数据对相对偏差限值^[52]，该值与限值 II 基本一致^[50,51]。图中 3 个系列（RIX3000，S8 和 Axios）实验数据用不同颜色圆圈点表示。从图中可以看出大部分数据对相对偏差符合限值 I 要求，全部数据对相对偏差均符合经验模型计算的相对偏差限值要求。

根据研讨会专家意见，标准编制组补充了水系和海洋沉积物样品（包括标准样品和实际样品）比对数据（WD-XRF 比较第 III 套数据）。表 38 同时汇总了水系沉积物和海洋沉积物能谱法（单波长激发能谱仪和高能偏振能谱仪）与波谱法（S8 型波谱仪）测定结果的一致性统计指标。原始测定结果见表 45。单波长激发能谱仪与波谱仪分析结果数据对 t 检验结果表明，2 种方法大多数元素测定结果无显著差异。砷、铜、锌、钒和锰测定结果数据对的 t 统计量大于临界值。所有元素相对偏差合格率平均值分别为 92.2%（限值 I）和 96.7%（限值 II）。高能偏振能谱仪 Epsilon 5 与波谱仪分析结果数据对相对偏差合格率为 86.7%（限值 I）和 96.7%（限值 II）。说明 2 个方法测定水系沉积物和海洋沉积物中目标元素的结果基本一致。



△ED-XRF/Axios; ◆ED-XRF/S8; □ED-XRF/RIX3000; ●SW-ED-XRF/ICP-MS; * SW-ED-XRF/S8; ○E5/S8

图8 Pb、Zn、Ni、Mn、Cu、Cr、As、Co等元素能谱法与波谱法、ICP-MS法测定结果对比



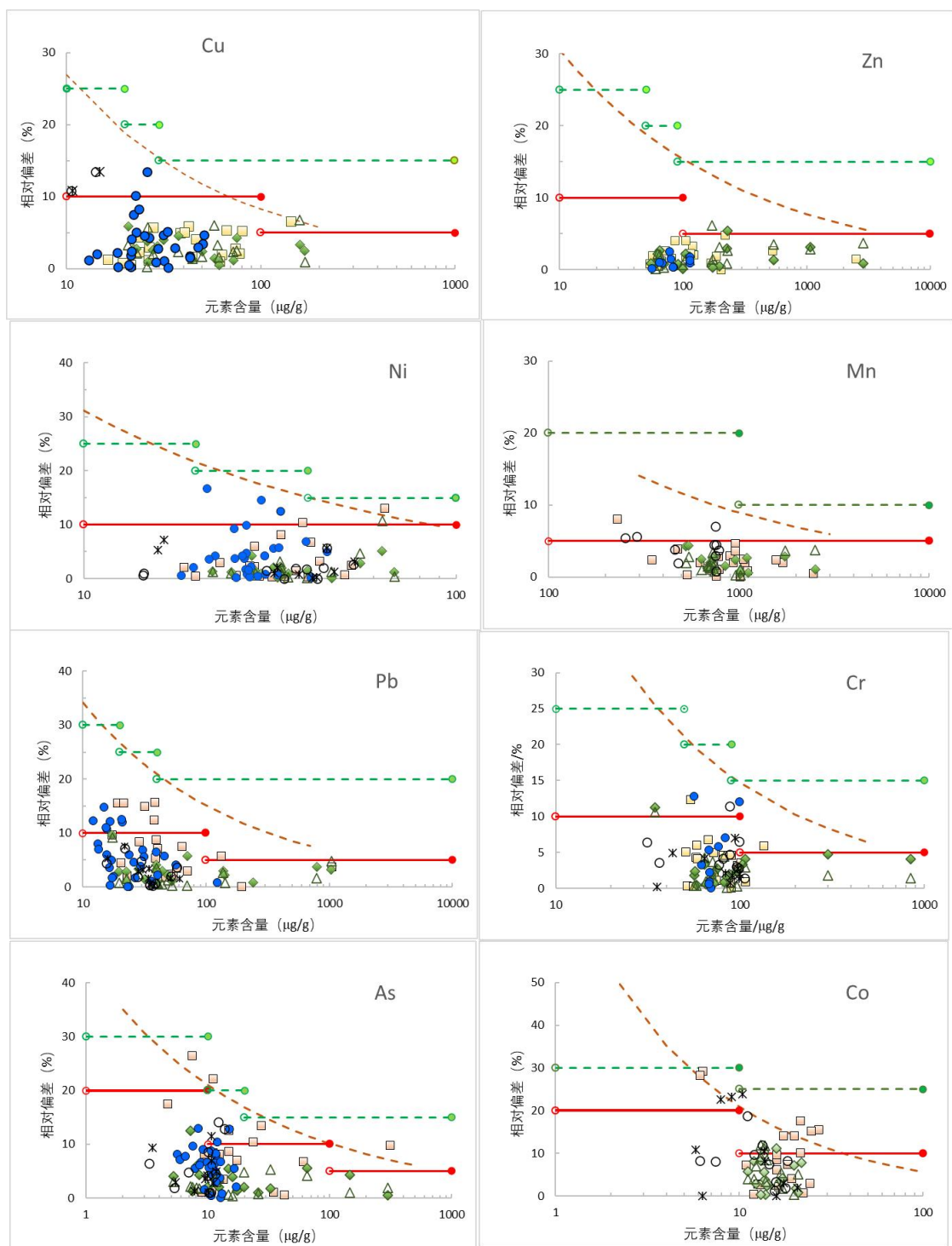
△ED-XRF/Axios; ◆ED-XRF/S8; □ED-XRF/RIX3000; ●SW-ED-XRF/ICP-MS; * SW-ED-XRF/S8; ○E5/S8

图9 V、Cd、Mo、Sb 等元素能谱法与波谱法、ICP-MS 法测定结果比对

表 38 ED-XRF 与 WD-XRF 测定结果比对一致性统计指标汇总

ED-XRF 与 WD-XRF (RIX3000) 比较 (第 I 套数据: 土壤和水系沉积物标准样品)									
$t_{\text{临界值, 双侧}(0.05,20)}=2.08$	As	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	V	Mn	Ni
t 统计量	0.334	0.283	0.858	0.079	1.08	0.504	0.564	2.90	1.34
相对偏差合格 率 (%)	限值 I	77.8	57.9	95.2	95.2	100	71.4	85.7	95.2
	限值 II	94.4	78.9	100	100	100	100	100	100
注: 两方法分析结果数据对中 Mn 元素测定结果有 16 mg/kg (相对值 1.7%) 偏倚。									
ED-XRF 与 WD-XRF (S8) 比较 (第 II 套数据: 土壤实际样品和水系沉积物标准样品)									
$t_{\text{临界值, 双侧}(0.05,17)}=2.11$	As	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	V	Mn	Ni
t 统计量	0.887	0.503	0.490	1.31	1.52	1.33	0.311	0.878	0.385
相对偏差合格 率 (%)	限值 I	88.9	94.1	100	94.4	94.4	100	83.3	100
	限值 II	100	100	100	100	100	100	100	100
注: 两方法分析结果数据对中, t 统计值均小于临界值, 所有元素测定结果无偏倚。									
ED-XRF 与 WD-XRF (Axios) 比较 (第 II 套数据: 土壤实际样品和水系沉积物标准样品)									
$t_{\text{临界值, 双侧}(0.05,17)}=2.11$	As	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	V	Mn	Ni
t 统计量	2.28	0.385	1.27	1.40	1.78	1.27	1.56	1.49	1.32
相对偏差合格 率 (%)	限值 I	93.3	78.6	93.3	93.3	100.0	73.3	100.0	93.3
	限值 II	100	100	100	100	100	100	100	100
注: 两方法分析结果数据对中, As 元素测定结果有 0.15 mg/kg (相对值 0.4%) 偏倚。									
WD-XRF: S8 与 Axios 比较 (第 II 套数据: 土壤实际样品和水系沉积物标准样品)									
$t_{\text{临界值, 双侧}(0.05,17)}=2.11$	As	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	V	Mn	Ni

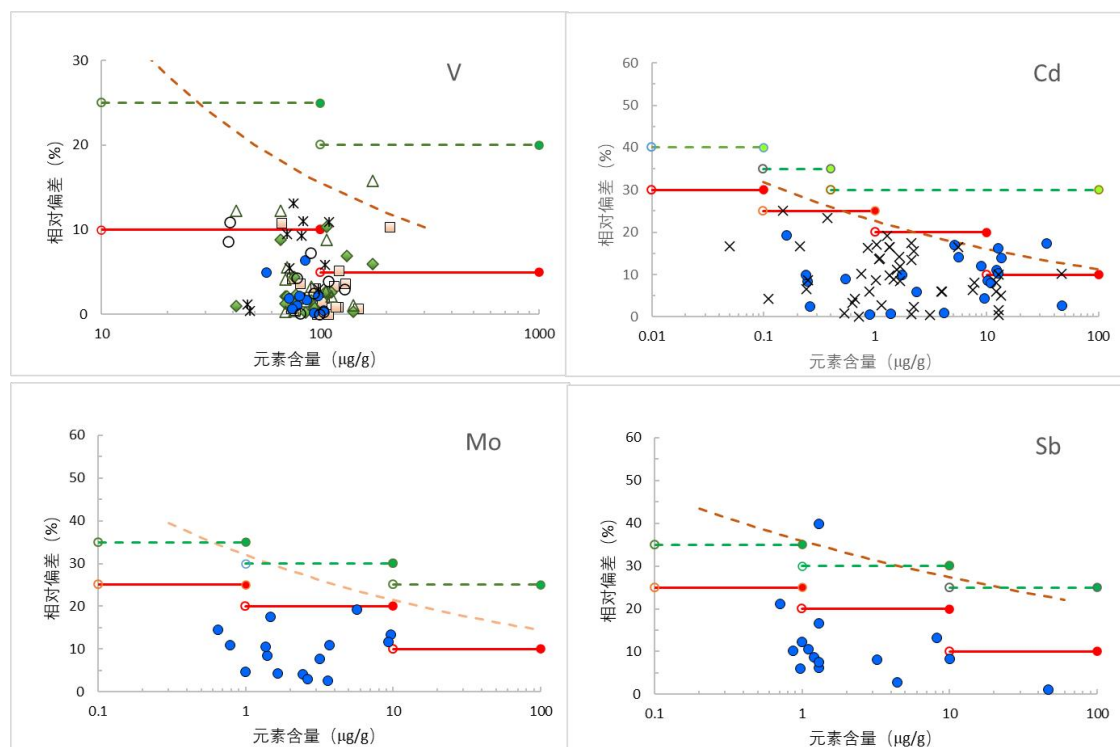
t 统计量		0.693	0.227	1.27	1.66	1.50	0.320	2.26	0.906	1.16
相对偏差合格 率 (%)	限值 I	80.0	92.3	93.3	86.7	86.7	100.0	86.7	80.0	100.0
	限值 II	100	100	100	100	100	100	100	100	100
注：两方法分析结果数据对中，V 元素测定结果有 0.4 mg/kg（相对值 0.4%）偏倚。										
ED-XRF（单波长）与 WD-XRF（S8）比较（第 III 套数据：水系沉积物和海洋沉积物实际样品）										
t 临界值：双侧(0.05,9)=2.26		As	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	V	Mn	Ni
t 统计量		2.57	3.47	2.07	0.120	0.896	0.013	4.34	3.67	0.212
相对偏差合 格率 (%)	限值 I	100	60.0	100	100	100	90.0	90.0	90.0	100
	限值 II	100	70.0	100	100	100	100	100	100	100
注：两方法分析结果数据对中，Co 元素测定结果有 0.92 mg/kg 偏倚（相对值 6.9%）；V 有 6.3 mg/kg 偏倚（相对值 7.4%）；Mn 有 11.8 mg/kg 偏倚(相对值 1.9%)；As 有 0.09 mg/kg 偏倚（相对值 1.0%）。										
ED-XRF（Epsilon 5）与 WD-XRF（S8）比较（第 III 套数据：水系沉积物和海洋沉积物实际样品）										
t 临界值：双侧(0.05,9)=2.26		As	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	V	Mn	Ni
t 统计量		2.48	2.13	3.63	0.199	2.41	0.099	4.16	2.61	1.12
相对偏差合 格率 (%)	限值 I	90.0	80.0	60.0	90.0	100	100	90.0	70.0	100
	限值 II	100	90.0	80.0	100	100	100	100	100	100
注：ED-XRF 与 WD-XRF（S8）两方法数据比较，V 元素测定结果有 2.9 mg/kg 偏倚（相对值 3.4%）；Mn 有 5.8 mg/kg 偏倚（相对值 0.9%）；As 有 0.1 mg/kg 偏倚（相对值 1.2%）；Cu 有 2.8 mg/kg 偏倚（相对值 7.1%）；Zn 有 1.2 mg/kg 偏倚（相对值 1.0%）。										



△ED-XRF/Axios; ◆ED-XRF/S8; □ED-XRF/RIX3000; ●SW-ED-XRF/ICP-MS; * EW-ED-XRF/S8;

○E5/S8; ----- 经验模型 —●— 相对偏差限值 (I) ; ---●--- 相对偏差限值 (II)

图 10 Cu、Zn、Ni、Mn、Pb、Cr、As、Co 等元素能谱法与波谱法测定结果相对偏差及限值



△ ED-XRF/Axios; ◆ ED-XRF/S8; □ ED-XRF/RIX3000; ● SW-ED-XRF/ICP-MS; * EW-ED-XRF/S8;
○ OE5/S8; × EW-ED-XRF/GF-AAS; ----- 经验模型; —●— 相对偏差限值(I); - - - - - 相对偏差限值(II)

图 11 V、Cd、Mo、Sb 等元素能谱法与波谱法测定结果相对偏差及限值

表 39 ED-XRF 与 WD-XRF (RIX3000) 素测定结果比较 (第 I 套数据, Cu、Zn 元素)

样品编号	Cu (mg/kg)						Zn (mg/kg)					
	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
贵州沉积物	60.4	67.1	6.7	5.3	10	15	171	168	-3.0	0.9	10	15
ESS-5	70.0	74.0	4.0	2.8	10	15	507	534	27.0	2.6	5	15
滇池沉积物	164	144	-20	6.5	5	15	240	218	-22.0	4.8	5	15
太湖沉积物	20.3	20.6	0.3	0.7	10	20	68.1	66.5	-1.6	1.2	10	20
松花江沉积物	26.0	26.6	0.6	1.1	10	20	109	105	-4.0	1.9	5	15
海河沉积物	61.1	63.4	2.3	1.8	10	15	202	202	0.0	0.0	5	15
淮河沉积物	16.0	16.4	0.4	1.2	10	25	63.9	63.4	-0.5	0.4	10	20
长江沉积物	60.3	61.5	1.2	1.0	10	15	172	174	2.0	0.6	5	20
ESS-1	21.8	21.6	-0.2	0.5	10	20	54.8	57.0	2.2	2.0	10	15
ESS-2	28.3	26.7	-1.6	2.9	10	20	63.5	62.8	-0.7	0.6	10	20
ESS-3	31.5	28.1	-3.4	5.7	10	15	93.5	86.3	-7.2	4.0	10	15
考核样 1	47.8	42.5	-5.3	5.9	10	15	128	120	-8.0	3.2	5	15
考核样 2	89.3	80.5	-8.8	5.2	10	15	192	185	-7.0	1.9	5	15
考核样 3	50.4	46.5	-3.9	4.0	10	15	128	123	-5.0	2.0	5	15

样品编号	Cu（mg/kg）						Zn（mg/kg）					
	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差（%）	相对偏差限值 I（%）	相对偏差限值 II（%）	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差（%）	相对偏差限值 I（%）	相对偏差限值 II（%）
质控样 3#	19.8	19.5	-0.3	0.8	10	25	55.1	54.2	-0.9	0.8	10	20
质控样 4#	43.1	44.5	1.4	1.6	10	15	89.5	90.4	0.9	0.5	10	20
质控样 5#	21.8	23.8	2.0	4.4	10	20	78.3	80.8	2.5	1.6	10	20
质控样 6#	81.4	78.1	-3.3	2.1	10	15	2593	2520	-73.0	1.4	5	15
质控样 7#	35.1	38.7	3.6	4.9	10	15	110	115	5.0	2.2	5	15
质控样 8#	36.8	40.7	3.9	5.0	10	15	96.9	105	8.1	4.0	10	15
质控样 9#	24.8	23.7	-1.1	2.3	10	20	76.3	72.4	-3.9	2.6	10	20
平均值			-1.02						-4.24			
配对差值标准差 S_d			5.47						18.0			
$t_{(0.05,20)}=2.08$	t 统计量		0.858						1.08			
相对偏差合格率（%）					95.2	100					100	100

表 40 ED-XRF 与 WD-XRF (RIX3000) 测定结果比较 (第 I 套数据, Ni、Mn 元素)

样品编号	Ni (mg/kg)						Mn (mg/kg)					
	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
贵州沉积物	49.5	64.4	14.9	13.1	10	15	1769	1699	-70	2.0	5	7
ESS-5	32.5	28.8	-3.7	6.0	10	15	2491	2468	-23	0.5	5	6
滇池沉积物	49.8	52.3	2.5	2.4	10	15	518	479	-39	3.9	5	11
太湖沉积物	30.0	28.7	-1.3	2.2	10	15	538	535	-3.0	0.3	5	11
松花江沉积物	26.0	25.7	-0.3	0.6	10	15	759	737	-22	1.5	5	10
海河沉积物	32.6	33.3	0.7	1.1	10	15	766	765	-1.0	0.1	5	10
淮河沉积物	24.6	23.2	-1.4	2.9	10	20	732	718	-14	1.0	5	10
长江沉积物	40.3	40.0	-0.3	0.4	10	15	1016	1015	-1.0	0.0	5	9
ESS-1	29.9	29.6	-0.3	0.5	10	20	1121	1078	-43	2.0	5	9
ESS-2	34.8	34.5	-0.3	0.4	10	15	1114	1060	-54	2.5	5	9
ESS-3	34.6	33.6	-1.0	1.5	10	15	828	783	-45	2.8	5	10
考核样 1	47.7	38.7	-9.0	10.4	10	15	1050	957	-93	4.6	5	9
考核样 2	39.9	33.9	-6.0	8.1	10	15	955	900	-55	3.0	5	9
考核样 3	46.6	40.7	-5.9	6.8	10	15	1032	960	-72	3.6	5	9
质控样 3#	20.2	20.0	-0.2	0.5	10	20	196	230	34	8.0	5	16
质控样 4#	19.4	18.6	-0.8	2.1	10	25	333	349	16	2.3	5	14
质控样 5#	32.3	32.1	-0.2	0.3	10	15	600	624	24	2.0	5	11
质控样 6#	49.5	50.2	0.7	0.7	10	15	1646	1570	-76	2.4	5	7
质控样 7#	26.6	27.9	1.3	2.4	10	20	1134	1114	-20	0.9	5	9
质控样 8#	36.1	37.2	1.1	1.5	10	15	769	785	16	1.0	5	10
质控样 9#	40.3	43.0	2.7	3.2	10	15	903	939	36	2.0	5	9
平均值			-0.32						-24.0			
配对差值标准差 S_d			4.52						38.0			
$t_{(0.05,20)}=2.08$	t 统计量		1.34						2.90			

样品编号	Ni (mg/kg)						Mn (mg/kg)					
	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
相对偏差合格率 (%)					90.5	100					95.2	100

表 41 ED-XRF 与 WD-XRF (RIX3000) 测定结果比较 (第 I 套数据, Pb、Cr 元素)

样品编号	Pb (mg/kg)						Cr (mg/kg)					
	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
贵州沉积物	46.7	39.2	-7.5	8.7	10	20	77.0	67.3	-9.7	6.7	10	20
ESS-5	972	1047	75.0	3.7	5	20	65.5	72.3	6.8	4.9	10	20
滇池沉积物	73.8	63.5	-10.3	7.5	10	20	109	107	-2.0	0.9	10	15
太湖沉积物	21.1	17.4	-3.7	9.6	10	25	74.1	72.6	-1.5	1.0	10	20
松花江沉积物	43.4	39.0	-4.4	5.3	10	20	63.2	58.0	-5.2	4.3	10	20
海河沉积物	52.1	54.3	2.2	2.1	10	20	69.9	72.8	2.9	2.0	10	20
淮河沉积物	149	133	-16.0	5.7	5	20	65.8	58.3	-7.5	6.0	10	20
长江沉积物	53.7	57.5	3.8	3.4	10	20	90.9	96.9	6.0	3.2	10	15
ESS-1	22.4	20.5	-1.9	4.4	10	25	51.6	51.9	0.3	0.3	10	20
ESS-2	23.4	31.6	8.2	14.9	10	25	74.3	81.4	7.1	4.6	10	20
ESS-3	34.1	28.8	-5.3	8.4	10	25	94.1	101	6.9	3.5	10	15
考核样 1	52.0	49.6	-2.4	2.4	10	20	88.4	85.3	-3.1	1.8	10	20
考核样 2	75.2	70.8	-4.4	3.0	10	20	76.2	74.5	-1.7	1.1	10	20
考核样 3	49.1	47.3	-1.8	1.9	10	20	90.0	89.9	-0.1	0.1	10	20
质控样 3#	26.3	19.2	-7.1	15.6	10	25	64.1	59.0	-5.1	4.1	10	20
质控样 4#	21.9	22.8	0.9	2.0	10	25	56.2	55.9	-0.3	0.3	10	20
质控样 5#	29.5	37.9	8.4	12.5	10	25	120	135	15.0	5.9	10	15
质控样 6#	194	194	0.0	0.0	5	20	69.2	54.0	-15.2	12.3	10	20
质控样 7#	34.9	40.2	5.3	7.1	10	25	81.7	89.6	7.9	4.6	10	20
质控样 8#	27.9	38.3	10.4	15.7	10	25	87.4	88.8	1.4	0.8	10	20
质控样 9#	29.3	21.4	-7.9	15.6	10	25	56.4	51.0	-5.4	5.0	10	20
平均值			1.98						-0.12			
配对差值标准差 S_d			18.0						6.9			
$t_{(0.05,20)}=2.08$	$t_{\text{统计量}}$		0.504						0.079			
相对偏差合格率 (%)					71.4	100					95.2	100

表 42 ED-XRF 与 WD-XRF (RIX3000) 测定结果比较 (第 I 套数据, As、V 元素)

样品编号	As (mg/kg)						V (mg/kg)					
	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)

贵州沉积物	33.7	34.4	0.7	1.0	10	15	110	122	12.0	5.2	5	15
ESS-5	257	313	56.0	9.8	5	15	96.7	96.7	0.0	0.0	10	16
滇池沉积物	69.9	61.1	-8.8	6.7	10	15	170	209	39.0	10.3	5	13
太湖沉积物	9.1	8.9	-0.2	1.1	20	30	77.1	80.2	3.1	2.0	10	17
松花江沉积物	7.9	9.3	1.4	8.1	20	30	76.4	77.1	0.7	0.5	10	17
海河沉积物	10.5	10.8	0.3	1.4	10	20	81.0	74.5	-6.5	4.2	10	17
淮河沉积物	—	5.9	—	—	20	30	74.3	71.6	-2.7	1.9	10	17
长江沉积物	29.0	23.5	-5.5	10.5	10	15	124	116	-8.0	3.3	5	14
ESS-1	12.5	13.4	0.9	3.5	10	20	75.1	80.8	5.7	3.7	10	17
ESS-2	11.3	—	—	—	10	20	109	109	0.0	0.0	5	15
ESS-3	19.2	14.9	-4.3	12.6	10	20	121	130	9.0	3.6	5	14
考核样 1	20.0	17.4	-2.6	7.0	10	20	119	121	2.0	0.8	5	15
考核样 2	42.9	42.4	-0.5	0.6	10	15	109	105	-4.0	1.9	5	15
考核样 3	17.6	14.8	-2.8	8.6	10	20	120	118	-2.0	0.8	5	14
质控样 3#	3.3	4.7	1.4	17.5	20	30	82.7	79.8	-2.9	1.8	10	17
质控样 4#	13.0	11.0	-2.0	8.3	10	20	90.0	95.6	5.6	3.0	10	16
质控样 5#	36.2	27.6	-8.6	13.5	10	15	151	149	-2.0	0.7	5	13
质控样 6#	3.1	13.0	—	—	20	30	83.0	66.9	-16.1	11	10	17
质控样 7#	14.6	12.4	-2.2	8.1	10	20	93.7	90	-3.7	2.0	10	16
质控样 8#	17.4	11.1	-6.3	22.1	10	20	105	102	-3.0	1.4	5	15
质控样 9#	4.3	7.4	3.1	26.5	20	30	72.6	73.6	1.0	0.7	10	17
平均值			1.11						1.30			
配对差值标准差 S _d			14.1						10.5			
t _(0.05, 20) =2.08	t _{统计量}		0.334						0.564			
相对偏差合格率 (%)					77.8	94.4					85.7	100

表 43 ED-XRF 与 WD-XRF (R1X3000) 测定结果比较 (第 I 套数据, Co 元素)

样品编号	Co (mg/kg)					
	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
贵州沉积物	19.8	27.1	7.3	15.6	10	14.2
ESS-5	13.1	17.4	4.3	14.1	10	18.0
太湖沉积物	12.6	10.9	-1.7	7.2	10	18.4
松花江沉积物	12.1	12	-0.1	0.4	10	18.8
海河沉积物	13.4	15.9	2.5	8.5	10	17.7
淮河沉积物	11.9	12.6	0.7	2.9	10	19.0
长江沉积物	17.5	21.4	3.9	10.0	10	15.2
ESS-1	13.7	13.0	-0.7	2.6	10	17.5
ESS-2	22.5	22.2	-0.3	0.7	10	13.2
ESS-3	18	15.9	-2.1	6.2	10	15.0
考核样 1	17.1	16.4	-0.7	2.1	10	15.5
考核样 2	15.8	18.3	2.5	7.3	10	16.2
考核样 3	17.8	19.3	1.5	4.0	10	15.1
质控样 3#	11.5	6.3	-5.2	29.2	10	19.4
质控样 4#	13.1	15.9	2.8	9.7	10	18.0
质控样 5#	25.7	24.2	-1.5	3.0	10	12.3
质控样 6#	15.0	19.9	4.9	14.0	10	16.6

样品编号	Co (mg/kg)					
	波谱测定结果	能谱测定结果	配对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
质控样 7#	15.0	21.4	6.4	17.6	10	16.6
质控样 8#	18.1	24.6	6.5	15.2	10	15.0
质控样 9#	10.9	6.1	-4.8	28.2	10	20.0
平均值			0.362			
配对差值标准差 S_d			5.573			
$t_{(0.05, 20)}=2.08$		$t_{\text{统计量}}$	0.283			
相对偏差合格率 (%)					57.9	78.9

表 44 ED-XRF 与 WD-XRF (S8、Axios) 结果比较 (第 II 套数据)

元素	样品编号	ED-XRF (mg/kg)	WD-XRF (mg/kg)		相对偏差 (%)			相对标准偏差 限值 (%)	
			S8	Axios	能谱/S8	能谱/Axios	S8/Axios	I	II
Co	贵州沉积物	19.9	—	20.0	—	0.3	—	10	14
	ESS-5	13.1	11.1	10.3	8.3	12	3.7	10	19
	滇池沉积物	19.9	23.0	—	7.2	—	—	10	14
	太湖沉积物	12.3	11.6	10.7	2.9	7.0	4.0	10	19
	松花江沉积物	12.0	10.2	11.1	8.1	3.9	4.2	10	20
	海河沉积物	13.8	12.8	10.9	3.8	12	8.0	10	18
	淮河沉积物	11.1	9.9	12.0	5.7	3.9	9.6	10	20
	长江沉积物	16.8	18.0	18.7	3.4	5.4	1.9	10	15
	ESS-1	14.4	15.2	—	2.7	—	—	10	17
	ESS-2	21.8	25.5	—	7.8	—	—	10	13
	ESS-3	20.4	21.1	—	1.7	—	—	10	14
	ESS-4	13.9	14.0	13.0	0.4	3.3	3.7	10	17
	土壤 1#	13.1	13.0	10.9	0.6	9.0	8.5	10	19
	土壤 2#	17.2	18.7	17.8	4.2	1.7	2.4	10	15
	土壤 3#	14.1	14.8	16.7	2.4	8.3	6.0	10	17
	土壤 4#	13.6	15.2	17.0	5.6	11	5.6	10	16
	土壤 5#	20.8	21.1	18.8	0.7	5.1	5.9	10	14
	土壤 6#	15.9	12.7	16.8	11	3.0	14	10	17
Cr	贵州沉积物	82.3	83.7	75.3	0.8	4.4	5.3	10	20
	ESS-5	65.3	66.1	66.6	0.6	1.0	0.4	10	20
	滇池沉积物	107	116	101	4.0	2.9	6.9	5	15
	太湖沉积物	64.1	60.0	58.9	3.3	4.2	0.9	10	20
	松花江沉积物	58.2	58.7	57.8	0.4	0.3	0.8	10	20
	海河沉积物	70	72.8	67.1	2.0	2.1	4.1	10	20
	淮河沉积物	56.7	58.8	57.1	1.8	0.4	1.5	10	20
	长江沉积物	89.2	92.6	90.5	1.9	0.7	1.1	10	20
	ESS-1	57	54.4	—	2.3	—	—	10	20
	ESS-2	75.7	71.6	—	2.8	—	—	10	20
	ESS-3	103	96.4	—	3.3	—	—	5	15
	ESS-4	71	69.6	65.9	1.0	3.7	2.7	10	20
	土壤 1#	96.4	101	95.8	2.5	0.3	2.8	10	15

元素	样品编号	ED-XRF (mg/kg)	WD-XRF (mg/kg)		相对偏差 (%)			相对标准偏差限值 (%)	
			S8	Axios	能谱/S8	能谱/Axios	S8/Axios	I	II
	土壤 2#	84.7	87.4	84.5	1.6	0.1	1.7	10	20
	土壤 3#	34.6	27.6	28.0	11	11	0.7	10	25
	土壤 4#	300	330	311	4.7	1.8	3.0	5	15
	土壤 5#	848	920	825	4.1	1.4	5.5	5	15
	土壤 6#	72.6	71.6	76.1	0.7	2.4	3.1	10	20
Ni	贵州沉积物	63.3	57.1	51.0	5.1	11	5.6	10	15
	ESS-5	28.9	29.8	29.5	1.5	1.0	0.5	10	20
	滇池沉积物	55.3	58.5	50.4	2.8	4.6	7.4	10	15
	太湖沉积物	28.3	26.0	27.9	4.2	0.7	3.5	10	20
	松花江沉积物	24.9	24.3	25.4	1.2	1.0	2.2	10	20
	海河沉积物	33.7	35.2	31.6	2.2	3.2	5.4	10	15
	淮河沉积物	22.2	21.6	22.8	1.4	1.3	2.7	10	20
	长江沉积物	39.8	41.0	39.9	1.5	0.1	1.4	10	15
	ESS-1	30	29.4	—	1.0	—	—	10	15
	ESS-2	33.2	33.1	—	0.2	—	—	10	15
	ESS-3	32.4	33.8	—	2.1	—	—	10	15
	ESS-4	33.7	34.0	32.8	0.4	1.4	1.8	10	15
	土壤 1#	35.4	36.1	35.2	0.9	0.4	1.3	10	15
	土壤 2#	46.3	46.2	45.1	0.1	1.3	1.2	10	15
	土壤 3#	8.8	7.1	8.7	11	0.8	10	20	25
	土壤 4#	33.9	33.2	34.6	1.0	1.1	2.1	10	20
	土壤 5#	68.3	70.0	68.9	1.2	0.5	0.8	10	15
	土壤 6#	34.0	32.7	35.4	1.9	2.1	4.0	10	15
Cu	贵州沉积物	57.7	59.4	51.2	1.5	6.0	7.4	10	15
	ESS-5	72.4	74.1	69.1	1.2	2.3	3.5	10	15
	滇池沉积物	159	170	139	3.3	6.7	10	5	15
	太湖沉积物	20.8	18.5	19.5	5.9	3.2	2.6	10	20
	松花江沉积物	26.1	24.2	26.0	3.8	0.2	3.6	10	20
	海河沉积物	60.2	61.6	56.4	1.1	3.3	4.4	10	15
	淮河沉积物	169	161	166	2.4	0.9	1.5	5	15
	长江沉积物	61.2	61.8	59.3	0.5	1.6	2.1	10	15
	ESS-1	22.2	21.0	—	2.8	—	—	10	20
	ESS-2	29.5	27.7	—	3.1	—	—	10	20
	ESS-3	31.6	29.2	—	3.9	—	—	10	15
	ESS-4	27.9	26.5	26.8	2.6	2.0	0.6	10	20
	土壤 1#	23.0	24.3	24.0	2.7	2.2	0.6	10	20
	土壤 2#	37.7	41.3	39.5	4.6	2.4	2.2	10	15
	土壤 3#	49.9	47.6	51.6	2.4	1.7	4.1	10	15
	土壤 4#	44.5	45.7	45.7	1.4	1.4	0	10	15
	土壤 5#	75.3	82.0	79.1	4.3	2.5	1.8	10	15
	土壤 6#	26.3	26.8	29.5	0.9	5.7	4.8	10	20
Zn	贵州沉积物	172	170	152	0.6	6.2	5.6	5	15
	ESS-5	540	526	503	1.3	3.5	2.2	5	15
	滇池沉积物	229	255	217	5.4	2.7	8.0	5	15
	太湖沉积物	64.9	61.5	62.2	2.7	2.1	0.6	10	20

元素	样品编号	ED-XRF (mg/kg)	WD-XRF (mg/kg)		相对偏差 (%)			相对标准偏差限值 (%)	
			S8	Axios	能谱/S8	能谱/Axios	S8/Axios	I	II
	松花江沉积物	104	99.5	101	2.2	1.5	0.7	5	15
	海河沉积物	198	200	186	0.5	3.1	3.6	5	15
	淮河沉积物	59.9	59.0	59.8	0.8	0.1	0.7	10	20
	长江沉积物	174	173	169	0.3	1.5	1.2	5	15
	ESS-1	55.0	55.9	—	0.8			10	20
	ESS-2	63.9	62.2	—	1.3			10	20
	ESS-3	90.7	89.3	—	0.8			10	15
	ESS-4	69.4	68.4	69.0	0.7	0.3	0.4	10	20
	土壤 1#	62.5	65.3	65.3	2.2	2.2	0.1	10	20
	土壤 2#	100	100.2	98.7	0.1	0.8	0.7	5	15
	土壤 3#	227	214	223	3.0	0.8	2.2	5	15
	土壤 4#	113	109	110	1.6	1.4	0.2	5	15
	土壤 5#	2870	2819	2667	0.9	3.7	2.8	5	15
	土壤 6#	1066	1001	1007	3.1	2.9	0.3	5	15
As	贵州沉积物	32.6	33.8	29.3	1.8	5.3	7.1	5	15
	ESS-5	298	295	287	0.5	1.9	1.4	5	15
	滇池沉积物	65.6	73.4	60.3	5.6	4.2	10	5	15
	太湖沉积物	7.5	7.7	7.2	1.3	2.0	3.4	10	30
	松花江沉积物	8.1	7.2	7.8	5.9	1.9	4.0	5	30
	海河沉积物	11.7	11.1	11.0	2.6	3.1	0.5	5	20
	淮河沉积物	7.2	5.6	6.9	13	2.1	10	10	30
	长江沉积物	26.0	26.5	26.4	1.0	0.8	0.2	5	15
	ESS-1	11.4	10.6	—	3.6	—	—	10	20
	ESS-2	9.9	10.3	—	2.0	—	—	10	30
	ESS-3	17.5	18.0	—	1.4	—	—	10	20
	ESS-4	12.4	11.9	11.5	2.1	3.8	1.7	10	20
	土壤 1#	5.2	4.8	4.9	4.1	3.3	0.8	20	30
	土壤 2#	19.9	19.1	18.1	2.0	4.8	2.8	10	20
	土壤 3#	146	134	143	4.5	1.0	3.4	5	15
	土壤 4#	15.9	14.7	16.0	4.0	0.2	4.2	10	20
	土壤 5#	8.5	7.8	8.8	4.3	1.9	6.1	20	30
	土壤 6#	14.7	13.2	14.5	5.6	0.8	4.8	10	20
Pb	贵州沉积物	39.5	42.1	40.1	3.2	0.8	2.4	10	25
	ESS-5	1040	976	944	3.2	4.8	1.7	5	20
	滇池沉积物	70.6	79.2	70.3	5.7	0.2	6.0	10	20
	太湖沉积物	19.7	18.6	19.4	2.9	0.8	2.1	10	30
	松花江沉积物	40.5	39.7	40.0	1.0	0.6	0.4	10	20
	海河沉积物	49.1	51.3	47.9	2.2	1.2	3.4	10	20
	淮河沉积物	138	130	131	3.0	2.6	0.4	5	20
	长江沉积物	52.9	54.0	52.7	1.0	0.2	1.2	10	20
	ESS-1	22.6	23.9	—	2.8	—	—	10	25
	ESS-2	242	238	—	0.8	—	—	5	20
	ESS-3	31.8	30.9	—	1.4	—	—	10	25
	ESS-4	22.6	23.1	23.3	1.1	1.5	0.4	10	25
	土壤 1#	17.4	21.1	20.9	9.6	9.1	0.5	10	30

元素	样品编号	ED-XRF (mg/kg)	WD-XRF (mg/kg)		相对偏差 (%)			相对标准偏差限值 (%)	
			S8	Axios	能谱/S8	能谱/Axios	S8/Axios	I	II
	土壤 2#	28.5	30.5	29.9	3.3	2.4	0.9	10	25
	土壤 3#	791	735	765	3.6	1.7	2.0	5	20
	土壤 4#	142	136	140	2.4	0.9	1.4	5	20
	土壤 5#	44.0	46.7	44.4	2.9	0.4	2.5	10	20
	土壤 6#	39.6	43.0	42.5	4.0	3.5	0.5	10	25
V	贵州沉积物	141	142	144	0.4	1.1	0.7	5	14
	ESS-5	93.5	91.8	95.7	0.9	1.2	2.1	10	16
	滇池沉积物	173	195	238	6.0	16	9.9	5	12
	太湖沉积物	75.9	69.5	76.5	4.4	0.4	4.8	10	17
	松花江沉积物	69.3	66.4	75.3	2.1	4.1	6.3	10	18
	海河沉积物	76.8	74.6	79.1	1.5	1.5	2.9	10	17
	淮河沉积物	69.5	67.7	69.0	1.3	0.4	1.0	10	18
	长江沉积物	112	118	117	2.6	2.2	0.4	5	15
	ESS-1	77.7	74.1	—	2.4	—	—	10	17
	ESS-2	108	103	—	2.4	—	—	5	15
	ESS-3	132	115	—	6.9	—	—	5	14
	ESS-4	90.8	87.8	85.1	1.7	3.2	1.6	10	16
	土壤 1#	70.2	73.2	78.5	2.1	5.6	3.5	10	17
	土壤 2#	106	112	112	2.7	3.0	0.3	5	15
	土壤 3#	41.2	42.0	52.7	0.9	12	11	10	21
	土壤 4#	107	86.9	89.7	10	8.6	1.6	5	16
	土壤 5#	65.8	78.6	84.2	8.8	12	3.5	10	17
	土壤 6#	85.4	85.0	88.1	0.3	1.6	1.8	10	16
Mn	贵州沉积物	1752	1856	1628	2.9	3.7	6.5	5	7
	ESS-5	2515	2462	2333	1.1	3.8	2.7	5	6
	滇池沉积物	529	576	509	4.3	1.9	6.2	5	11
	太湖沉积物	545	500	515	4.3	2.8	1.5	5	11
	松花江沉积物	746	705	734	2.8	0.8	2.0	5	10
	海河沉积物	744	757	719	0.9	1.7	2.6	5	10
	淮河沉积物	708	681	690	2.0	1.3	0.7	5	10
	长江沉积物	1016	1024	1021	0.4	0.2	0.1	5	9
	ESS-1	1120	1108	—	0.5	—	—	5	9
	ESS-2	1102	1046	—	2.6	—	—	5	9
	ESS-3	850	825	—	1.5	—	—	5	10
	ESS-4	703	679	681	1.7	1.6	0.1	5	10
	土壤 1#	1017	1033	996	0.8	1.1	1.8	5	9
	土壤 2#	962	1008	958	2.3	0.2	2.5	5	9
	土壤 3#	639	608	652	2.4	1.0	3.5	5	11
	土壤 4#	717	695	748	1.5	2.1	3.7	5	10
	土壤 5#	729	693	779	2.6	3.3	5.9	5	10
	土壤 6#	688	672	708	1.1	1.4	2.6	5	10

表 45 单波长激发能谱与 WD-XRF (S8) 结果比较 (第 III 套数据)

元素	样品编号	ED-XRF (mg/kg)		WD-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i		相对偏差 (%)		相对偏差限值 (%)	
		能谱 1	能谱 2		能谱 1	能谱 2	能谱 1	能谱 2	限值 I	限值 II
Cr	长岛大黑岛(HY-1)	43.0	36.3	39.0	4.0	2.7	4.9	3.5	10	20
	长岛小黑岛(HY-2)	35.4	31.2	35.5	-0.1	4.3	0.2	6.4	10	20
	天津九百户-库中心	88.9	95.9	90.3	-1.4	-5.6	0.8	3.0	10	20
	天津车马坊	64.2	87.8	69.8	-5.6	-18.0	4.2	11	10	20
	天津库中心	83.4	99.0	86.9	-3.5	-12.1	2.1	6.5	10	20
	天津库坝下	100	98.3	104	-3.3	5.2	1.6	2.6	10	15
	天津九百户	98.8	87.6	96.3	2.5	8.8	1.3	4.8	10	15
	北京沉积物河流	91.3	81.1	88.1	3.2	7.0	1.8	4.2	10	20
	GBW07314	94.1	76.6	81.8	12.3	5.2	7.0	3.3	10	20
	GBW07333	97.6	106	103	-5.7	-3.2	2.8	1.5	5	15
Ni	长岛大黑岛(HY-1)	15.8	14.5	14.2	1.6	-0.3	5.3	1.1	10	25
	长岛小黑岛(HY-2)	16.4	14.4	14.2	2.2	-0.2	7.2	0.7	10	25
	天津九百户-库中心	42.2	42.4	42.4	-0.2	0.0	0.3	0.0	10	15
	天津车马坊	33.1	34.5	34.5	-1.3	-0.1	2.0	0.1	10	20
	天津库中心	41.1	39.6	41.0	0.1	1.4	0.1	1.7	10	15
	天津库坝下	53.4	52.9	50.1	3.3	-2.9	3.2	2.8	10	15
	天津九百户	47.0	44.0	45.8	1.3	1.8	1.4	2.0	10	15
	北京沉积物河流	32.6	30.9	31.9	0.7	1.0	1.1	1.6	10	20
	GBW07314	37.9	37.1	38.5	-0.6	1.4	0.8	1.8	10	20
	GBW07333	44.9	44.9	50.3	-5.4	5.4	5.7	5.6	10	15
Cu	长岛大黑岛(HY-1)	14.8	14.1	13.5	1.3	-0.6	4.6	2.1	10	25
	长岛小黑岛(HY-2)	10.7	10.6	10.8	-0.2	0.2	0.7	0.9	10	25
	天津九百户-库中心	35.7	29.7	38.9	-3.1	9.1	4.2	13	10	20
	天津车马坊	27.6	19.0	32.8	-5.2	13.8	8.6	27	10	20
	天津库中心	37.2	27.5	38.8	-1.7	11.3	2.2	17	10	15
	天津库坝下	45.3	39.0	46.8	-1.6	7.9	1.7	9.2	10	15
	天津九百户	38.2	33.4	40.4	-2.2	7.0	2.8	9.4	10	15
	北京沉积物河流	109	94.9	113	-4.7	18.5	2.1	8.9	5	15
	GBW07314	37.4	31.6	34.0	3.4	2.4	4.7	3.6	10	15
	GBW07333	30.1	31.4	33.6	-3.5	2.2	5.5	3.3	10	15
Zn	长岛大黑岛(HY-1)	33.9	37.9	35.7	-1.8	-2.2	2.6	3.0	10	25
	长岛小黑岛(HY-2)	31.2	30.8	32.2	-1.0	1.4	1.6	2.2	10	25
	天津九百户-库中心	89.4	107	91.1	-1.6	-15.6	0.9	7.9	10	15
	天津车马坊	85.4	107	87.2	-1.8	-20.3	1.0	10	10	20
	天津库中心	87.6	110	89.6	-2.0	-19.9	1.2	10	10	20
	天津库坝下	118	135	117	0.4	-17.6	0.2	7.0	5	15
	天津九百户	92.9	106	94.5	-1.6	-11.4	0.8	5.7	10	15
	北京沉积物河流	509	565	505	4.1	-60.1	0.4	5.6	5	15
	GBW07314	94.9	95.2	90.3	4.6	-4.9	2.5	2.6	10	15
	GBW07333	111	115	123	-12.4	8.0	5.3	3.3	5	15
As	长岛大黑岛(HY-1)	5.4	5.3	5.1	0.3	-0.2	3.0	2.0	20	30
	长岛小黑岛(HY-2)	3.5	3.3	2.9	0.6	-0.4	8.9	6.6	20	30
	天津九百户-库中心	10.7	10.1	8.5	2.2	-1.6	11	8.9	10	30
	天津车马坊	11.1	13.6	10.5	0.6	-3.0	2.8	13	10	20
	天津库中心	9.9	12.1	9.1	0.8	-3.0	4.1	14	20	30

元素	样品编号	ED-XRF (mg/kg)		WD-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i		相对偏差 (%)		相对偏差限值 (%)	
		能谱 1	能谱 2		能谱 1	能谱 2	能谱 1	能谱 2	限值 I	限值 II
	天津库坝下	10.2	10.2	10.0	0.2	-0.2	0.9	1.0	10	20
	天津九百户	10.7	10.1	9.3	1.4	-0.8	7.2	3.9	10	20
	北京沉积物河流	11.7	11.6	10.6	1.1	-1.0	4.9	4.4	10	20
	GBW07314	9.5	10.4	10.2	-0.7	-0.2	3.8	1.1	20	30
	GBW07333	7.8	6.9	7.6	0.2	0.7	1.0	5.1	20	30
Pb	长岛大黑岛(HY-1)	22.0	21.8	18.9	3.1	-2.9	7.6	7.2	10	25
	长岛小黑岛(HY-2)	15.9	15.6	14.3	1.6	-1.3	5.3	4.2	10	30
	天津九百户-库中心	34.5	36.7	36.9	-2.4	0.2	3.4	0.3	10	25
	天津车马坊	34.2	35.0	35.3	-1.1	0.3	1.6	0.5	10	25
	天津库中心	35.1	35.1	35.4	-0.3	0.3	0.5	0.5	10	25
	天津库坝下	51.5	51.9	49.9	1.6	-1.9	1.5	1.9	10	20
	天津九百户	37.8	38.5	38.0	-0.1	-0.6	0.2	0.7	10	25
	北京沉积物河流	60.7	58.1	62.5	-1.8	4.4	1.5	3.6	10	15
	GBW07314	28.3	27.7	26.7	1.6	-1.0	2.9	1.8	10	25
	GBW07333	30.6	29.6	32.6	-2.0	3.0	3.2	4.9	10	25
V	长岛大黑岛(HY-1)	47.7	38.6	48.1	-0.4	9.5	0.4	11	10	21
	长岛小黑岛(HY-2)	46.3	38.0	45.2	1.1	7.2	1.1	8.7	10	21
	天津九百户-库中心	82.0	98.8	98.9	-16.9	0.1	9.4	0.0	10	16
	天津车马坊	70.5	78.2	85.3	-14.8	7.1	9.5	4.4	10	17
	天津库中心	75.4	93.2	98.1	-22.7	4.9	13	2.6	10	16
	天津库坝下	105	109	118	-13.1	9.2	5.9	4.0	10	15
	天津九百户	83.3	103.3	103.9	-20.6	0.6	11	0.3	10	16
	北京沉积物河流	72.3	80.5	80.7	-8.4	0.3	5.5	0.2	10	17
	GBW07314	98.0	89.8	104	-6.1	14.3	3.0	7.4	10	15
	GBW07333	110	129	137	-27.2	8.4	11	3.2	10	14
Mn	长岛大黑岛(HY-1)	276	292	261	15	-31	2.8	5.6	5	15
	长岛小黑岛(HY-2)	219	252	226	-7	-26	1.6	5.5	5	15
	天津九百户-库中心	754	742	812	-58	69	3.7	4.5	5	10
	天津车马坊	793	755	869	-76	114	4.6	7.0	5	10
	天津库中心	807	758	829	-22	71	1.3	4.5	5	10
	天津库坝下	805	787	848	-42	61	2.6	3.7	5	10
	天津九百户	762	754	801	-39	47	2.5	3.0	5	10
	北京沉积物河流	474	461	498	-24	37	2.5	3.9	5	12
	GBW07314	757	762	774	-17	12	1.1	0.8	5	10
	GBW07333	470	479	498	-28	19	2.9	2.0	5	12
Co	长岛大黑岛(HY-1)	5.8	6.1	7.2	-1.4	1.1	11	8.3	20	30
	长岛小黑岛(HY-2)	6.3	7.4	6.3	0.0	-1.1	0.1	8.2	20	30
	天津九百户-库中心	13.7	11.0	16.1	-2.4	5.1	8.2	19	10	17
	天津车马坊	9.1	12.0	14.6	-5.5	2.6	23	9.7	10	19
	天津库中心	10.4	13.3	16.9	-6.5	3.6	24	12	10	18
	天津库坝下	17.4	17.8	18.5	-1.1	0.7	3.0	1.9	10	15
	天津九百户	13.6	15.7	16.8	-3.2	1.0	11	3.1	10	17
	北京沉积物河流	7.9	14.5	12.5	-4.6	-1.9	23	7.2	10	21
	GBW07314	15.9	15.5	15.9	0.0	0.4	0.0	1.2	10	16
	GBW07333	20.7	18.2	21.5	-0.8	3.3	1.9	8.2	10	14

元素	样品编号	ED-XRF (mg/kg)		WD-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i		相对偏差 (%)		相对偏差限值 (%)	
		能谱 1	能谱 2		能谱 1	能谱 2	能谱 1	能谱 2	限值 I	限值 II
注：能谱 1 为 PHECDA-PRO 型单波长激发能谱仪，能谱 2 为马尔文帕纳科 Epsilon 5 型高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪。										

6.4 能谱法与 ICP-MS 法比对结果

图 12 为能谱法与 ICP-MS 法结果比对的散点图。表 46 汇总了两个方法测定结果一致性统计指标。除 Pb 元素 t 统计值略大于临界值外，其他元素数据对均无显著差异。所有元素相对偏差合格率平均值分别为 91.5%（限值 I）、100%（限值 II）。统计指标表明，能谱法与 ICP-MS 分析结果一致性较好。

能谱法与 ICP-MS 法全部原始比对数据见表 47～表 56。图 13 显示了能谱法与 ICP-MS 法两组测定结果数据对相对偏差及限值。图中实线为相对偏差限值 I^[6]，虚线为根据经验模型计算的数据对相对偏差限值，该值与限值 II 基本一致^[52]。从图中可以看出大部分数据对相对偏差符合限值 I 要求，全部数据对相对偏差符合经验模型计算的相对偏差限值要求。

表 46 能谱法与 ICP-MS 测定结果一致性统计指标汇总

ED-XRF 与 ICP-MS 比较										
元素	As	Cd	Cu	Cr	Zn	Pb	V	Mo	Ni	Sb
样品数	29	23	29	10	10	25	10	15	29	15
t 临界值	2.05	2.07	2.05	2.26	2.26	2.06	2.26	2.14	2.05	2.14
t 统计量	1.68	0.18	0.85	0.73	1.64	2.27	1.52	0.56	0.69	1.92
相对偏差 合格率 (%)	限值 I	93.1	100	93.1	80.0	100	75.9	100	86.7	89.7
	限值 II	100	100	100	100	100	100	100	100	100

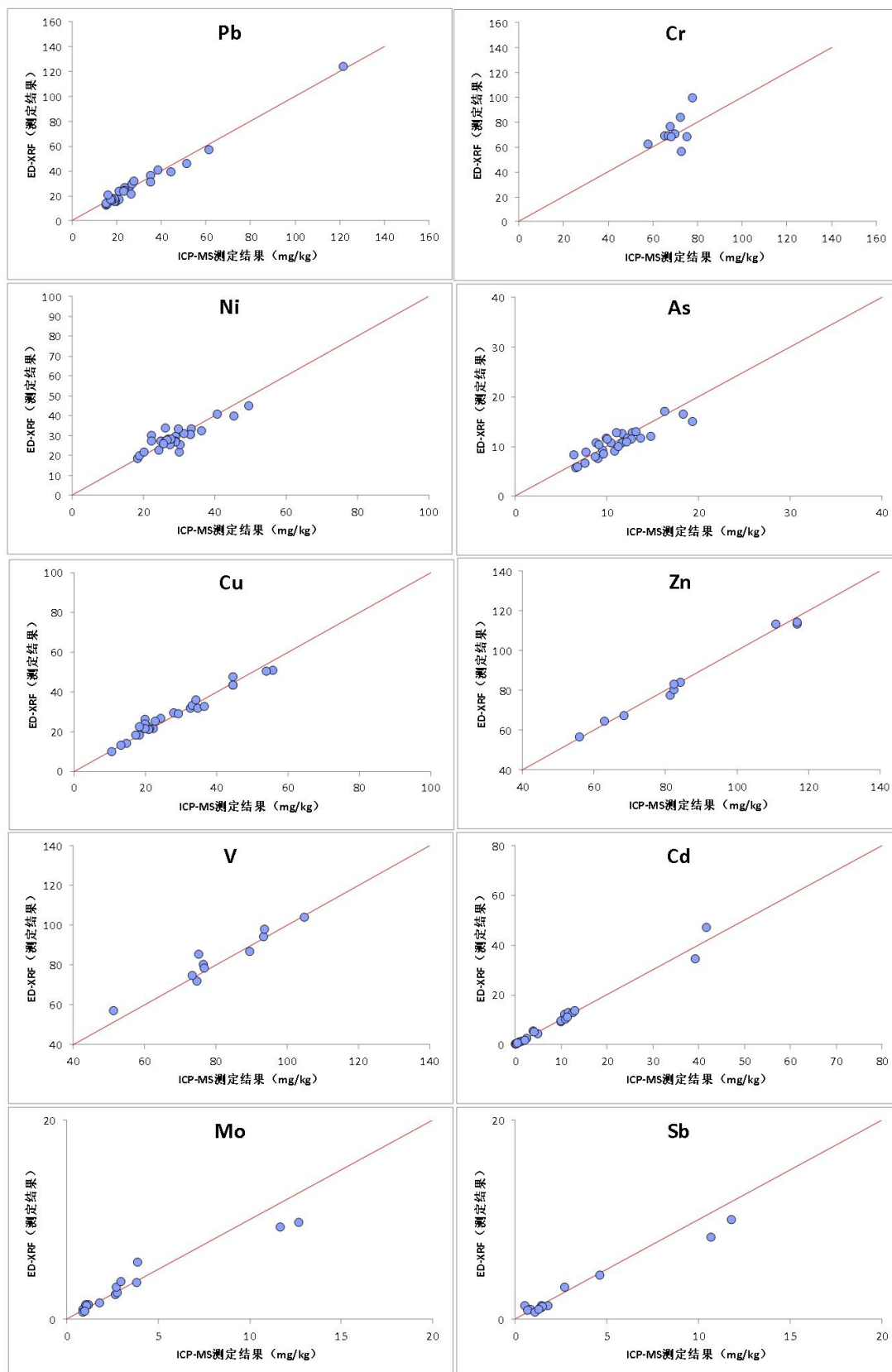


图 12 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较

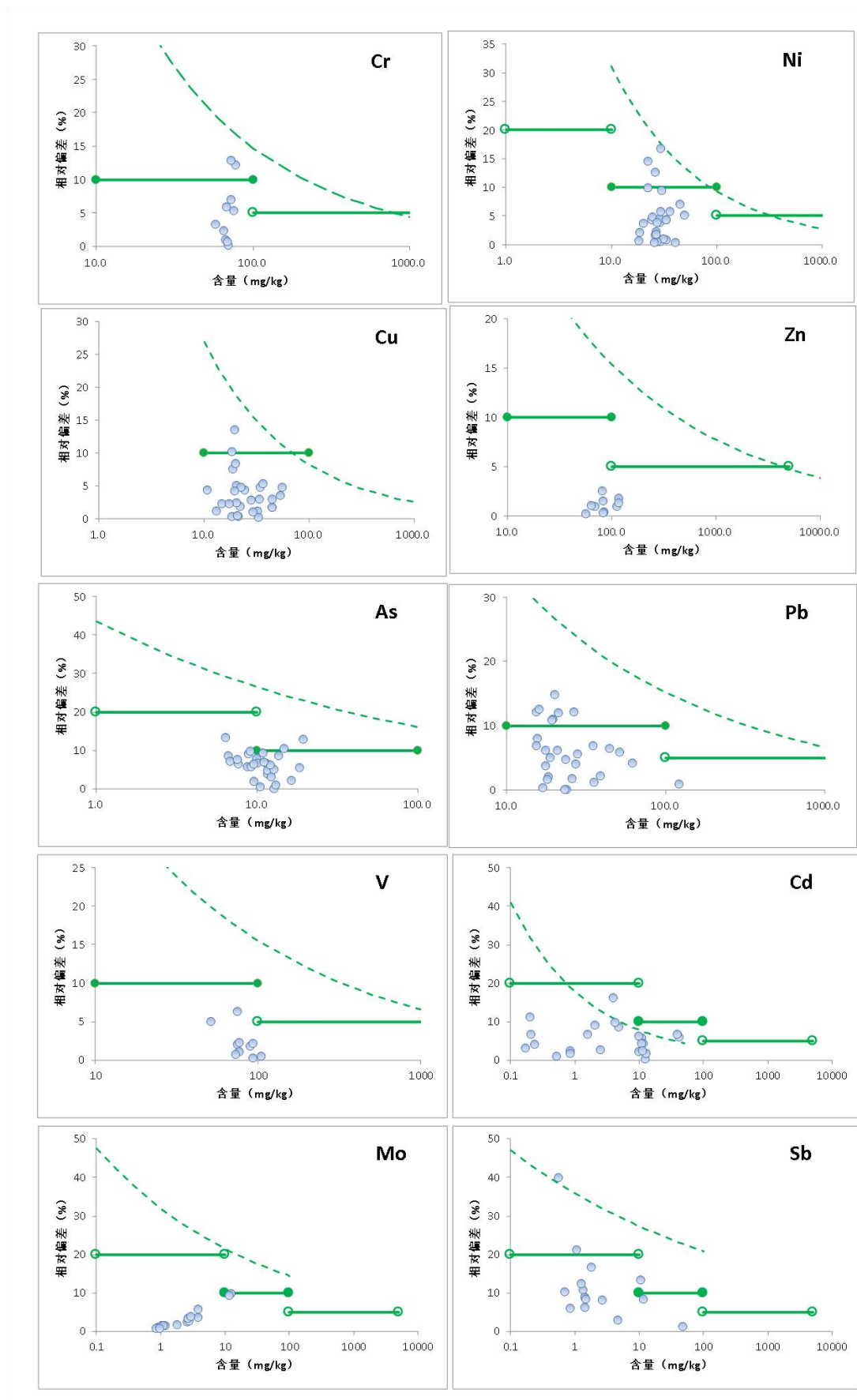


图 13 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果相对偏差及限值

表 47 能谱法与 ICP-MS 测定结果比较 (Pb 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	25.8	26.7	0.9	1.7	10	25
2	23.7	26.0	2.3	4.6	10	25
3	27.1	29.3	2.2	3.9	10	25
4	35.5	36.3	0.8	1.1	10	25
5	18.4	17.7	-0.7	1.9	10	30
6	21.0	23.7	2.7	6.0	10	25
7	61.6	56.7	-4.9	4.1	10	20
8	51.4	45.8	-5.6	5.8	10	20
9	23.8	23.8	0.0	0.0	10	25
10	38.8	40.5	1.7	2.1	10	25
11	44.6	39.2	-5.4	6.4	10	25
12	122	124	2.0	0.8	5	20
13	23.2	23.2	0.0	0.0	10	25
14	15.5	12.1	-3.4	12	10	30
15	20.1	14.9	-5.2	15	10	25
16	26.6	20.9	-5.7	12	10	25
17	21.3	16.7	-4.6	12	10	25
18	19.5	15.7	-3.8	11	10	30
19	19.2	15.4	-3.8	11	10	30
20	35.2	30.7	-4.5	6.8	10	25
21	18.9	17.1	-1.8	4.9	10	30
22	27.9	31.2	3.3	5.6	10	25
23	17.7	15.7	-2.0	6.1	10	30
24	15.6	13.3	-2.3	8.0	10	30
25	16.8	16.7	-0.1	0.2	10	30
26	15.4	13.4	-2.0	6.8	10	30
27	18.0	17.4	-0.6	1.6	10	30
28	17.6	16.4	-1.2	3.6	10	30
29	16.1	20.7	4.6	12	10	30
平均值			-1.27			
配对差值标准差 S_d			3.02			
$\sqrt{n}$			5.39			
$t_{(0.05,n-1)}=2.05$		t 统计量	2.27			
相对偏差合格率 (%)					75.9	100

表 48 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (Cr 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	75.4	67.8	-7.6	5.3	10	20
2	68.1	76.5	8.4	5.8	10	20
3	72.4	83.3	10.9	7.0	10	20
4	77.8	99.2	21.4	12	10	20
5	70.0	69.9	-0.1	0.1	10	20
6	65.6	68.6	3.0	2.2	10	20
7	67.2	68.4	1.2	0.9	10	20
8	58.2	62.1	3.9	3.2	10	20
9	72.9	56.3	-16.6	13	10	20
10	68.6	67.8	-0.8	0.6	10	20
平均值			2.37			
配对差值标准差 S_d			10.3			
$\sqrt{n}$			3.16			
$t_{(0.05,n-1)}=2.26$		t 统计量	0.729			
相对偏差合格率 (%)					80.0	100

表 49 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (Zn 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	81.4	77.4	-4.0	2.5	10	20
2	82.6	80.2	-2.4	1.5	10	20
3	84.4	83.8	-0.6	0.4	10	20
4	111	113	2.0	0.9	5	15
5	56.1	56.3	0.2	0.2	10	20
6	68.5	67.3	-1.2	0.9	10	20
7	117	113	-4.0	1.7	5	15
8	117	114	-3.0	1.3	5	15
9	63.1	64.4	1.3	1.0	10	20
10	82.4	82.9	0.5	0.3	10	20
平均值			-1.12			
配对差值标准差 S_d			2.16			
$\sqrt{n}$			3.16			
$t_{(0.05,n-1)}=2.26$		t 统计量	1.64			
相对偏差合格率 (%)					100	100

表 50 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (Ni 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	22.4	30.0	7.6	15	10	20
2	36.3	32.4	-3.9	5.7	10	15
3	33.6	33.1	-0.5	0.7	10	15
4	40.9	40.7	-0.2	0.2	10	15
5	22.4	27.3	4.9	9.9	10	20
6	30.0	21.4	-8.6	17	10	20
7	27.0	28.2	1.2	2.2	10	20
8	29.1	29.4	0.3	0.5	10	20
9	24.5	22.5	-2.0	4.3	10	20
10	30.5	25.3	-5.2	9.3	10	15
11	29.1	27.0	-2.1	3.8	10	20
12	24.8	27.3	2.5	4.8	10	20
13	26.3	27.2	0.9	1.6	10	20
14	18.5	18.3	-0.2	0.6	10	25
15	29.1	26.7	-2.4	4.4	10	20
16	45.5	39.6	-5.9	6.9	10	15
17	27.9	27.4	-0.5	0.9	10	20
18	33.3	30.6	-2.7	4.2	10	15
19	27.5	25.5	-2.0	3.7	10	20
20	33.3	30.6	-2.7	4.2	10	15
21	31.3	30.8	-0.5	0.9	10	15
22	49.7	45.0	-4.7	5.0	10	15
23	27.7	27.9	0.2	0.4	10	20
24	18.9	19.7	0.8	2.1	10	25
25	29.8	33.4	3.6	5.7	10	20
26	20.2	21.7	1.5	3.6	10	20
27	26.8	27.7	0.9	1.7	10	20
28	25.8	25.7	-0.1	0.3	10	20
29	26.2	33.7	7.5	13	10	20
平均值			-0.43			
配对差值标准差 S_d			3.33			
$\sqrt{n}$			5.39			
$t_{(0.05,n-1)}=2.05$		t 统计量	0.693			
相对偏差合格率 (%)					89.7	100

表 51 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (As 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	10.0	11.7	1.7	7.9	20	20
2	12.8	12.8	0.0	0.0	10	20
3	14.8	12.0	-2.8	10	10	20
4	16.3	17.0	0.7	2.1	10	20
5	6.4	8.3	1.9	13	20	30
6	11.7	12.6	0.9	3.7	10	20
7	10.5	10.6	0.1	0.5	10	20
8	8.9	10.6	1.7	8.9	20	30
9	7.7	8.8	1.1	6.4	20	30
10	10.1	11.5	1.4	6.5	10	20
11	19.4	15.0	-4.4	13	10	20
12	13.7	11.6	-2.1	8.5	10	20
13	11.7	10.7	-1.0	4.7	10	20
14	6.6	5.6	-1.0	8.4	20	30
15	12.3	11.6	-0.7	2.9	10	20
16	10.9	9.1	-1.8	9.3	10	20
17	13.2	13.0	-0.2	0.9	10	20
18	9.6	9.3	-0.3	1.8	20	30
19	6.8	5.9	-0.9	7.1	20	30
20	12.7	11.5	-1.2	4.9	10	20
21	11.3	9.9	-1.4	6.6	10	20
22	18.4	16.5	-1.9	5.4	10	20
23	9.1	7.5	-1.6	9.7	20	30
24	8.7	7.8	-0.9	5.6	20	30
25	9.2	10.3	1.1	5.6	20	30
26	7.6	6.5	-1.1	7.6	20	30
27	9.6	8.5	-1.1	6.3	20	30
28	12.2	10.8	-1.4	6.1	10	20
29	11.1	12.7	1.6	6.9	10	20
平均值			-0.475			
配对差值标准差 S_d			1.52			
$\sqrt{n}$			5.39			
$t_{(0.05,n-1)}=2.05$		t 统计量	1.68			
相对偏差合格率 (%)					93.1	100

表 52 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (Cu 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	32.6	31.9	-0.7	1.1	10	15
2	33.3	33.4	0.1	0.1	10	15
3	28.0	29.6	1.6	2.8	10	20
4	34.2	36.2	2.0	2.8	10	15
5	19.9	26.1	6.2	14	10	25
6	22.3	21.5	-0.8	1.8	10	20
7	44.8	43.3	-1.5	1.7	10	15
8	55.9	50.9	-5.0	4.7	10	15
9	24.5	26.7	2.2	4.3	10	20
10	54.0	50.4	-3.6	3.4	10	15
11	34.7	31.6	-3.1	4.7	10	15
12	44.7	47.4	2.7	2.9	10	15
13	20.6	21.6	1.0	2.3	10	20
14	10.7	9.8	-0.9	4.3	10	25
15	21.3	21.4	0.1	0.2	10	20
16	36.6	33.0	-3.6	5.2	10	15
17	20.6	22.8	2.2	5.0	10	20
18	18.5	18.4	-0.1	0.2	10	25
19	21.1	20.9	-0.2	0.4	10	20
20	29.4	28.9	-0.5	0.9	10	20
21	22.9	25.1	2.2	4.7	10	20
22	44.7	43.3	-1.4	1.6	10	15
23	19.1	22.2	3.1	7.5	10	25
24	14.9	14.3	-0.6	2.2	10	25
25	20.1	23.7	3.6	8.3	10	20
26	13.3	13.0	-0.3	1.1	10	25
27	19.9	21.6	1.7	4.2	10	25
28	17.4	18.2	0.8	2.2	10	25
29	18.5	22.7	4.2	10	10	25
平均值			0.393			
配对差值标准差 S_d			2.50			
$\sqrt{n}$			5.39			
$t_{(0.05,n-1)}=2.05$		t 统计量	0.847			
相对偏差合格率 (%)					93.1	100

表 53 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (Cd 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	0.20	0.25	0.05	11	25	35
2	0.21	0.24	0.03	6.6	25	35
3	4.00	5.54	1.54	16	20	30
4	10.9	12.2	1.33	5.7	20	30
5	11.6	12.7	1.05	4.3	20	30
6	12.7	12.7	-0.04	0.2	20	30
7	13.0	13.4	0.45	1.7	20	30
8	41.8	47.0	5.20	5.9	10	30
9	10.1	8.95	-1.15	6.0	10	30
10	9.94	9.54	-0.40	2.1	20	30
11	0.17	0.16	-0.01	3.0	25	35
12	39.3	34.5	-4.8	6.5	10	30
13	0.24	0.26	0.02	4.0	25	35
14	4.94	4.16	-0.78	8.6	20	30
15	4.24	5.15	0.91	9.7	20	30
16	1.59	1.39	-0.20	6.7	20	30
17	0.86	0.90	0.04	2.3	25	30
18	2.49	2.36	-0.13	2.7	20	30
19	0.85	0.88	0.03	1.7	25	30
20	11.1	10.2	-0.90	4.2	10	30
21	11.4	10.9	-0.50	2.2	10	30
22	2.07	1.73	-0.34	8.9	20	30
23	0.53	0.54	0.01	0.9	25	30
平均值			0.061			
配对差值标准差 S_d			1.646			
$\sqrt{n}$			4.80			
$t_{(0.05,n-1)}=2.07$		t 统计量	0.179			
相对偏差合格率 (%)					100	100

表 54 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (Mo 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	12.7	9.7	-3.0	13	10	25
2	1.18	1.4	0.2	8.5	10	30
3	0.91	1.0	0.1	4.7	25	35
4	11.7	9.24	-2.5	12	10	25
5	0.87	0.65	-0.2	15	25	35
6	3.81	3.62	-0.2	2.6	20	30
7	3.86	5.70	1.8	19	20	30
8	1.80	1.65	-0.2	4.3	20	30
9	1.04	1.48	0.4	18	20	30
10	2.65	2.44	-0.2	4.1	20	30
11	2.79	2.63	-0.2	3.0	20	30

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
12	2.74	3.20	0.5	7.7	20	30
13	2.99	3.72	0.7	11	20	30
14	1.10	1.36	0.3	11	20	30
15	0.97	0.78	-0.2	11	25	35
平均值			-0.169			
配对差值标准差 S_d			1.174			
$\sqrt{n}$			3.873			
$t_{(0.05,n-1)}=2.14$		t 统计量	0.559			
相对偏差合格率 (%)					86.7	100

表 55 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (Sb 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	4.65	4.4	-0.25	2.8	20	30
2	11.8	10.0	-1.80	8.3	10	25
3	0.56	1.3	0.74	40	25	35
4	0.86	0.97	0.11	6.0	25	35
5	1.82	1.3	-0.52	17	20	30
6	1.36	1.1	-0.26	11	20	30
7	47.7	46.7	-1.00	1.1	10	25
8	1.47	1.3	-0.17	6.1	20	30
9	10.7	8.2	-2.50	13	10	30
10	2.72	3.2	0.48	8.1	20	30
11	1.43	1.2	-0.23	8.7	20	30
12	0.71	0.87	0.16	10	25	35
13	1.09	0.71	-0.38	21	20	30
14	1.51	1.3	-0.23	8.2	20	30
15	1.28	1.0	-0.28	12	20	30
平均值			-0.409			
配对差值标准差 S_d			0.826			
$\sqrt{n}$			3.873			
$t_{(0.05,n-1)}=2.14$		t 统计量	1.92			
相对偏差合格率 (%)					92.8	100

表 56 ED-XRF 与 ICP-MS 测定结果比较 (V 元素)

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	89.5	86.5	-3.0	1.7	10	16
2	74.7	71.9	-2.8	1.9	10	17
3	93.5	93.9	0.4	0.2	10	16
4	51.4	56.8	5.4	5.0	10	20
5	75.3	85.5	10.2	6.3	10	17
6	105	104	-0.9	0.4	5	15

样品 序号	ICP-MS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
7	76.7	80.2	3.5	2.2	10	17
8	76.9	78.5	1.6	1.0	10	17
9	73.4	74.4	1.0	0.7	10	17
10	93.9	98.0	4.1	2.1	10	16
平均值			1.93			
配对差值标准差 S_d			4.02			
$\sqrt{n}$			3.16			
$t_{(0.05,n-1)}=2.05$		t 统计量	1.52			
相对偏差合格率 (%)					100	100

6.5 能谱法与 GF-AAS 分析方法比对

图 14 为单波长激发能谱法与 GF-AAS 法镉元素比对结果的散点图。表 57 汇总了两个方法测定结果及一致性统计指标。 t 统计值 2.81 略大于临界值 ($t_{(0.05,48)}=2.07$)，表明两方法间存在“偏倚”。单波长激发能谱法结果略高于 GF-AAS 法。镉元素数据对相对偏差合格率分别为 95.2% (限值 I)、97.6% (限值 II)。表 57 表明，单波长激发能谱和 GF-AAS 两种方法一致性较好。

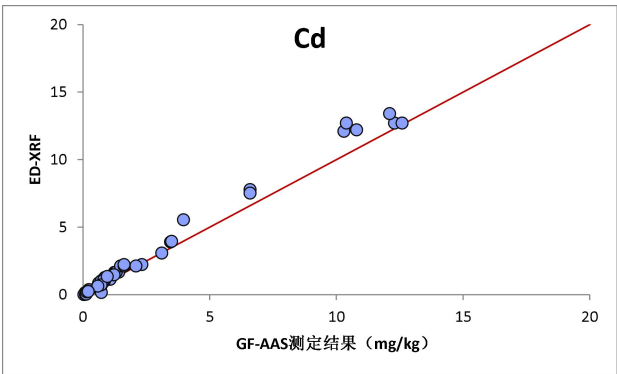


图 14 能谱法与 GF-AAS 镉元素测定结果比较

表 57 能谱法与 GF-AAS 镉元素测定结果比较及一致性统计指标

样品 序号	GF-AAS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
1	1.41	1.67	0.26	8.4	20	30
2	1.10	1.34	0.24	9.8	20	30
3	1.24	1.65	0.41	14.2	20	30
4	1.24	1.55	0.31	11.1	20	30
5	0.61	0.75	0.14	10.3	25	30
6	0.62	0.86	0.24	16.2	25	30
7	0.84	1.11	0.27	13.8	25	30
8	1.07	1.13	0.06	2.7	20	30
9	1.32	1.68	0.36	12.0	20	30
10	0.72	0.66	-0.06	4.3	25	30
11	0.86	1.27	0.41	19.2	25	30

样品 序号	GF-AAS (mg/kg)	ED-XRF (mg/kg)	数据对差值 d_i	相对偏差 (%)	相对偏差限值 I (%)	相对偏差限值 II (%)
12	1.49	2.12	0.63	17.5	20	30
13	2.33	2.22	-0.11	2.4	20	30
14	0.54	0.53	-0.01	0.9	25	30
15	0.73	1.03	0.30	17.0	25	30
16	2.09	2.12	0.03	0.7	20	30
17	3.11	3.08	-0.03	0.5	20	30
18	3.46	3.90	0.44	6.0	20	30
19	0.73	0.16	-0.57	64.0	25	30
20	0.85	1.01	0.16	8.6	25	30
21	10.3	12.1	1.80	8.0	10	30
22	10.4	12.7	2.30	10.0	10	30
23	1.23	1.47	0.24	8.9	20	30
24	0.23	0.37	0.14	23.3	25	30
25	0.07	0.05	-0.02	16.7	25	30
26	0.09	0.15	0.06	25.0	25	30
27	0.12	0.11	-0.01	4.3	25	35
28	1.62	2.12	0.50	13.4	20	30
29	1.62	2.22	0.60	15.6	20	30
30	0.78	0.88	0.10	6.0	25	30
31	0.82	1.08	0.26	13.7	25	30
32	0.72	0.72	0.00	0.0	25	30
33	0.59	0.63	0.04	3.3	25	30
34	6.6	7.77	1.17	8.1	20	30
35	6.6	7.51	0.91	6.4	20	30
36	3.5	3.95	0.45	6.0	20	30
37	0.96	1.34	0.38	16.5	25	30
38	0.04	0	-0.04		25	30
39	0.10	0.02	-0.08		25	30
40	0.13	0.03	-0.10		25	30
41	12.3	12.7	0.40	1.6	10	30
42	12.6	12.7	0.10	0.4	10	30
43	12.1	13.4	1.30	5.1	10	30
44	0.15	0.21	0.06	16.7	25	35
45	0.21	0.25	0.04	8.7	25	35
46	10.8	12.2	1.40	6.1	10	30
47	38.3	47.0	8.70	10.2	10	30
48	0.21	0.24	0.03	6.7	25	35
49	3.97	5.54	1.57	16.5	20	30
平均值			0.53			
标准偏差			1.31			
$\sqrt{n}$			7.00			
$t_{(0.05,n-1)}=2.07$		t 统计量	2.81			
相对偏差合格率 (%)					95.2	97.6
注：单波长激发能谱仪测定下限为 0.24 mg/kg，小于此值的结果未计算相对偏差。						

6.6 方法比对结果总结

根据 HJ 168-2020 要求，标准编制组采用系列土壤、水系沉积物和海洋沉积物标准样品和实际样品，对本标准涉及的 12 种目标元素砷、钴、铬、镍、铜、锌、铅、钒、锰、镉、钼、锑，分别用能谱法和波谱法、ICP-MS 法和 GF-AAS 法进行测定，测试数据对用 t 检验和相对偏差合格率作为判据判断方法间结果一致性。结果表明，能谱法测试土壤和沉积物样品中 12 种目标元素（砷、钴、铬、镍、铜、锌、铅、钒、锰、镉、钼、锑）测定结果，与其他经典的波谱法、ICP-MS 法和 GF-AAS 法没有明显区别，方法具有良好的 consistency。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室基本情况

本标准为预算外标准制修订项目，立项前（2019 年 8 月～10 月）已完成了第一轮方法验证工作。立项后，标准编制组组织开展了第二轮方法验证实验。共有 11 家通过检测检测机构资质认定的实验室提供了方法验证数据。其中 6 家实验室为单波长激发能谱仪用户，2 家为高能偏振型能谱仪用户，3 家为常规能谱仪用户。11 家方法验证单位名单、仪器型号见表 58。

表 58 方法验证单位及仪器情况

验证单位名称	仪器类型	规格型号	仪器品牌	是否具备 CMA/CNAS 资质
生态环境部华南环境科学研究所	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	马尔文帕纳科公司	√
北京中海京诚检测技术有限公司	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	马尔文帕纳科公司	√
国环绿洲（固安）环境科技有限公司	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	马尔文帕纳科公司	√
中国地质调查局西安地质调查中心实验测试室	ED-XRF	Epsilon 5（高能偏振型）	马尔文帕纳科公司	√
内蒙古自治区环境监测中心站	ED-XRF	Epsilon 5（高能偏振型）	马尔文帕纳科公司	√
陕西省环境科学研究院分析测试研究中心	单波长激发能谱	E-max	苏州佳谱	√
陕西省咸阳市环境监测站	单波长激发能谱	E-max	苏州佳谱	√
陕西省铜川市环境监测站	单波长激发能谱	E-max	苏州佳谱	√
国土资源部南京矿产资源监督检测中心（江苏省地质调查研究院）	单波长激发能谱	ECD3#	北京安科慧生	√
北京新奥环标理化分析测试中心	单波长激发能谱	ECD4#	北京安科慧生	√
中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心	单波长激发能谱	PRO5#	北京安科慧生	√

7.1.2 方法验证方案

(1) 样品制备

国家土壤、水系沉积物等标准样品的粒度均为过 200 目筛。土壤及沉积物实际样品按照 HJ/T 166 及 GB 17378.5 要求进行风干或烘干, 研磨后过 200 目非金属筛, 并于烘箱中 105 °C 烘干后进行试样制备。配备苏州佳谱 E-max 型单波长激发能谱仪 3 家方法验证实验室使用粉末压实法制样, 其余 8 家方法验证单位使用粉末压片法制样。

(2) 方法检出限与测定下限

采用重金属含量较低的沉积物国家一级标准样品 GSD-13 (沉积物标准样品) 进行检出限测试实验。11 家方法验证实验室分别采取重复测定法和峰背景计数法 (重复制备 7 个压片, 每个压片测定 1 次, 共 7 个测试数据) 测定砷、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌和钴元素的检出限; 6 家配备了单波长激发型能谱的实验室使用国家一级标准样品 GSS-66 (土壤标准样品) 分别采取重复测定法 (重复制备压片 7 次) 和峰背景计数法测定镉、钼和锑元素检出限。参照 HJ 168-2020 要求, 以 4 倍方法检出限作为为本方法目标元素的测定下限。

(3) 方法精密度

5 家实验室使用常规能量色散 X 射线荧光光谱法、6 家实验室使用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法开展砷、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌和钴元素精密度方法验证, 其中 6 家配备单波长激发能谱的实验室还开展了镉、钼和锑元素精密度方法验证。

方法验证过程中, 5 家使用常规能谱法的实验室使用经验系数法建立工作曲线, 6 家使用单波长激发能谱法的实验室使用基本参数法建立工作曲线。

采用土壤标准样品 (ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4、ESS-5)、沉积物标准样品 (太湖、长江、松花江、淮河、海河) 和 6 个实际土壤样品、2 个沉积物实际样品进行精密度验证。其中土壤标准样品和太湖、长江、松花江、淮河、海河沉积物标准样品为生态环境部环境标准样品研究所研制和提供, 2 个沉积物实际样品分别由生态环境部标准样品研究所和中国计量科学院提供。6 个实际土壤样品采自天津市和河北省, 由国家环境分析测试中心土壤详查项目组提供。

根据方法标准 (征求意见稿) 上描述的样品分析步骤进行测量。测量条件根据各 ED-XRF 仪器厂家提供的参数决定。每个样品进行多次 (≥ 6 次) 平行测定。利用协作实验室测试数据, 分别计算不同样品中目标元素含量平均值、室内相对标准偏差范围、室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

方法验证实验过程中发现部分样品中镉、钼、锑含量小于测定下限。为了满足 HJ 168 中关于方法验证样品数量的要求, 编制组以镉、钼、锑含量大于测定下限的国家一级土壤、沉积物标准样品作为挑选目标, 从市场上购得 5 个标准样品: GSS-1a、GSD-3a、GSD-17a、GSD-23、GSD-30, 连同用于检出限实验的 GSS-66 作为补充样品参与了方法验证实验。这些标准样品由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。6 家配备了单波长激发型能谱的实验室提供了测试数据。

(4) 方法正确度

5 家实验室使用常规能量色散 X 射线荧光光谱法、6 家实验室使用单波长激发能量色

散 X 射线荧光光谱法开展了砷、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌和钴元素方法正确度验证，其中 6 家配备单波长激发能谱的实验室还开展了镉、钼和铈元素方法正确度验证。

方法验证过程中，5 家使用常规能谱法的实验室使用经验系数法建立工作曲线，6 家使用单波长激发能谱法的实验室使用基本参数法建立工作曲线。

采用土壤标准样品（ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4、ESS-5）、沉积物标准样品（太湖、长江、松花江、淮河、海河、滇池、贵州）进行正确度验证。每个样品进行多次（ ≥ 6 次）平行测定。利用协作实验室测试数据，分别计算不同样品中目标元素含量平均值，相对误差平均值、相对误差标准偏差及相对误差最终值。

方法正确度验证实验中，6 家实验室补充了 6 个标准样品：GSS-66、GSS-1a、GSD-3a、GSD-17a、GSD-23、GSD-30 作为镉、钼和铈元素方法正确度验证样品，其测试数据参与了方法正确度指标统计。

各方法验证实验室用于验证的样品具体见表 59。每个样品进行多次（ ≥ 6 次）平行测定，分别计算不同样品的平均值和相对误差。

表 59 各方法验证实验室验证样品一览表

样品名称	北京 京诚	华南 环科所	江苏 地调院	北京新 奥环标	南京 土壤所	国环 绿洲	西安地 调中心	陕西 环科院	咸阳环 境监测	铜川环 境监测	内蒙环 境监测
ESS-1	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
ESS-2	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
ESS-3	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
ESS-4	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
ESS-5	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
太湖沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
长江沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
松花江沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
淮河沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
海河沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际沉积物 1#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际沉积物 2#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 1#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 2#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 3#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 4#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 5#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 6#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
GSD-13	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
GSS-66			√	√	√			√	√	√	
GSS-1a			√	√	√			√	√	√	
GSD-3a			√	√	√			√	√	√	
GSD-17a			√	√	√			√	√	√	
GSD-23			√	√	√			√	√	√	
GSD-30			√	√	√			√	√	√	
注：3 家单波长激发能谱仪用户实验室陕西环科、咸阳环境监测中心站、铜川市环境监测中心站采用粉末压实法制备验证样品。其他实验室采用粉末压片法制备验证样品。											

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

标准编制组与各方法验证实验室积极沟通，加强技术交流，确保参加验证的实验人员掌握方法原理和操作步骤。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备符合方法标准草案要求。各方法验证单位按照标准草案及 HJ 168-2020 要求开展方法检出限、测定下限、精密度和正确度的验证工作。

7.2.2 验证过程中质量保证及质量控制措施

方法验证过程中各实验室在测试验证样品前均用土壤和沉积物（GSS 系列和 GSD 系列）测试结果对校正曲线进行了验证，结果均符合质控指标要求。仪器硬件和软件均在厂家工程师指导下调整到最佳状态。仪器增益自动校正均按要求不少于 12 h 进行 1 次。方法验证样品中土壤和沉积物标准样品测定值与标准值的比较，可随时监控仪器状态。实际土壤样品的测试过程用波谱法现行标准（HJ 780-2015）测定结果进行质控。

7.2.3 验证数据数理统计过程中异常值的处理

方法验证数据数理统计时，综合考虑了下列判据识别异常值（离群值）：（1）正确度、精密度质控指标；（2）曼德尔 h 检验（GB/T 6379.2-2004）；（3）Horwitz 经验模型计算值^[53]。方法验证中个别负值数据按未检出处理。数据平均采用率为 97.1%。

7.3 方法验证结论

（1）检出限

各方法验证实验室检出限数据通过下列检验后取最大值为标准文本采用的方法检出限：

（1）曼德尔 k 检验（GB/T 6379.2-2004，离群值检验）；（2）回收率是否合格；（3）检出限与测试结果平均值比值是否满足 HJ 168-2020 要求。此结果与标准偏差系列数据稳健统计处理方法（GB/T 6379.5-2006）的结果基本一致。将重复测定法结果与峰背景法结果进行比较，取两种方法结果最大值为最终检出限。

在本标准推荐的各元素特征谱线和测量条件下，各目标元素检出限为 0.06 mg/kg~15 mg/kg，测定下限为 0.24 mg/kg~60 mg/kg。

（2）精密度

5 家实验室使用常规能量色散 X 射线荧光光谱法、6 家实验室使用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法对土壤标准样品、沉积物标准样品（太湖、长江、松花江、淮河、海河）、6 个实际土壤样品和 2 个实际沉积物样品，共 18 个样品中重金属元素砷、钴、铬、镍、铜、锌、铅、钒、锰等 9 种目标元素进行了不少于 6 次的重复测定。9 种目标元素实验室内相对标准偏差为 0.1%~23%，实验室间相对标准偏差为 2.4%~28%，重复性限为 1.0 mg/kg~55 mg/kg，再现性限 1.7 mg/kg~615 mg/kg。

6 家实验室使用单波长激发能谱法对上述相同的 18 个样品和额外 6 个标准样品中镉、钼和锑等 3 种目标元素进行了不少于 6 次的重复测定。在大于测定下限的结果中，3 种目标元素的实验室内相对标准偏差为 0.02%~40%，实验室间相对标准偏差为 2.5%~28%，重复性限为 0.12 mg/kg~1.7 mg/kg，再现性限 0.12 mg/kg~4.9 mg/kg。

需要注意，测试结果中，镉元素实验室内相对标准偏差最高为 31%，钼元素为 24%。个别样品铈元素实验室内相对标准偏差接近 40%，主要是其浓度十分接近测定下限，导致结果偏差略大。相关土壤风险管控标准或质量评价标准、GB 18668-2002（表 1）中，铈元素最低限值为 20 mg/kg，远高于测定下限（0.8 mg/kg），因此铈元素低浓度时偏差对判定是否超标影响不大。镉元素测定下限（0.24 mg/kg）与表 1 中最低限值（0.3 mg/kg）接近，当测得样品中质量分数在 0.3 mg/kg 左右时，需要考虑到结果偏差可能对镉超标的判断造成影响。必要时应使用其他方法进行复核。

用现行有效的标准规范《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166-2004）对精密度数据进行了评估。在此基础上修订了平行双样相对偏差限值，适当放宽了对钴、钒的相对偏差限值要求。方法验证结果表明，本标准涉及的 12 个目标元素其含量大于测定下限时，将重复性限 r 数据除以样品含量转化为平行样相对偏差，与修订后的质控标准限值比较，平行样相对偏差符合率为 99.5%，能够满足平行测定精密度要求。

（3）正确度

5家实验室使用常规能量色散X射线荧光光谱法、6家实验室使用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对5个土壤标准样品和7个沉积物标准样品（太湖、长江、松花江、淮河、海河、滇池和贵州人工湖）等12个标准样品中重金属元素砷、钴、铬、镍、铜、锌、铅、钒、锰进行了不少于6次的重复测定。9种目标元素相对误差平均值范围为-11%~19%，相对误差最终值为-11%±29%~19±47%。

6家实验室使用单波长激发能谱仪对上述相同的12个样品和额外6个标准样品中镉、钼、铈等3种目标元素进行了不少于6次的重复测定。在大于测定下限的结果中，3种目标元素相对误差平均值范围为-21%~21%，相对误差最终值为-21%±25%~21%±23%。

用现行有效的标准规范对正确度数据进行了评估。当质量浓度高于测定下限时，铬、镍、铜、锌、砷、铅、钒、锰、镉方法验证数据相对误差≤25%的占比为 96.9%~100%，即以上元素单次测量相对误差可以控制在±25%以内，基本符合质控要求。当质量浓度高于测定下限时，钴、钼和铈方法验证数据相对误差≤25%的占比分别为 85.4%，69.4%和 82.1%。该三个元素含量较低时（低于 20 mg/kg）平行样测定相对偏差限值可放宽至±35%以内，此时满足质控要求的数据占比可分别提高到 97.4%，94.4%和 94.0%。

（4）综合结论

参加方法验证的 11 家实验室基本上代表了国内生态环境领域基层实验室土壤和沉积物重金属能谱法测试水平。其中不少实验室长期用能谱法测定土壤和沉积物样品中重金属元素，具备丰富的工作经验。由于仪器发展水平的原因，土壤和沉积物样品中低含量汞、铊等元素限于仪器灵敏度，还无法用能谱法准确测定。

方法验证结果证实了标准编制组实验结果，各项分析方法特性指标达到预期要求。能谱法可以满足土壤和沉积物样品中砷、钒、铬、铜、锌、铅、镍、锰、钴等重金属元素的测定需求。如果采用单波长激发型能谱仪，低含量（低至 0.2 mg/kg~3 mg/kg）的镉、钼和铈也可以准确测定。各方法验证实验室提供的方法验证数据基本达到方法质控指标范围。根据能谱法的局限性和方法验证结果，提出了土壤和沉积物中重金属能谱法精密度和正确度质控指标。由于经费和时间等原因，验证数据只是两轮实验结果，上述重金属元素的测定精密度和正确度均有进一步提高的空间。随着仪器性能不断完善和能谱法在基层实验室

的不断普及，在此基础上得到的检出限、精密度和正确度数据将更加完整、可靠。

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。

7.4 部分厂商能谱仪对本标准适用性研究

本标准开题报告论证会上，有专家提出本标准 11 家方法验证单位使用的能谱仪只来自 3 个厂家，对本方法标准的适用性表示了担忧，并建议增加参与方法验证的能谱仪品牌。编制组采纳了专家们意见，并开展了生态环境监测领域其他品牌能谱仪的调研与验证工作。

事实上，在本标准立项前，编制组开展的第一轮方法验证中，参与验证的单位所使用仪器包括马尔文帕纳科公司、天瑞公司、安科慧生公司、钢研纳克公司、布鲁克公司、岛津公司等 6 个厂家主流能谱仪型号，但因为部分相关实验室不具有检验检测机构资质认定，因此在立项后的标准文本及编制说明梳理过程中，从方法验证内容中进行了删除。标准编制组进一步的调研结果表明，国内生态环境监测领域通过检验检测机构资质认定，且配有能谱仪的实验室数量很少。这可能涉及下列原因：由于环境监测领域土壤、固废的能谱分析方法标准没有颁布，购买了能谱仪从事相关检测的实验室数量较少。包括岛津、布鲁克这些进入市场较早的国外仪器公司在环境监测领域也基本上没有用户。近年来国内能谱仪发展迅速，北京安科慧生和苏州佳谱等厂家产品已开始在环境监测领域普及，但大多数国内外厂家，包括岛津、布鲁克、天瑞、钢研纳克等国内外品牌能谱仪仍很难找到用户。

鉴于上述实际困难，项目编制组为进一步加强能谱仪的本标准适用性研究，标准编制组组织了国内外主要能谱仪 8 个厂家，包括马尔文帕纳科公司，岛津，布鲁克，天瑞，钢研纳克，湖南开元弘盛科技，天津博智伟业科技公司，开展不同品牌能谱仪的标准适用性研究。8 个厂家的 9 个实验室参加了本标准适用性验证协作实验，目的是考察国内市场上代表性能谱仪分析性能能否满足本标准提出的质控要求。

在第一轮方法验证实验室基础上，标准编制组补充了长沙开元弘盛科技公司、天津博智伟业科技公司生产的能谱仪适用性验证数据。天瑞仪器公司和北京安科慧生公司向标准编制组重新提供了本公司新型能谱仪测试数据。此次适用性验证协作实验数据包括常规能谱仪和单波长激发能谱仪的验证数据。相关测试数据及检出限、正确度和精密度统计指标见附件二：部分能谱仪标准适用性研究报告。研究报告结果表明，大多数厂家仪器测试结果能够满足本标准质控要求，和方法验证报告结论基本一致。

8 与开题报告的差异说明

(1) 依据开题论证会审查意见，将标准标题修改为《土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》。

(2) 进一步明确方法适用范围及设备要求。

(3) 补充了粉末压片法与粉末压实法 2 种试样制备方法测定结果的一致性实验，见本编制说明 5.7.3.3 部分。

(4) 补充了国内外主流能谱仪生产厂家生产的能谱仪适用性验证数据，结果表明大多数厂家仪器测试结果能够满足本标准质控要求，可适用于本标准，具体内容见本编制说明附件二：部分能谱仪标准适用性研究报告。

(5) 对标准正文中方法原理、干扰与消除、样品制备、分析、结果表示等内容的表

述进行了修改和完善。

9 征求意见稿技术审查情况

2025年5月7日,生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准编制组关于标准编制单位关于标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程等情况的汇报,经质询、讨论,形成如下审查意见:

- 1、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范;
- 2、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研;
- 3、标准定位准确,技术路线合理可行,方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善:

- 1、编制说明中增加条件实验的章节;
- 2、文本中细化样品制备和仪器参考条件部分的内容;补充经验系数法和基本参数法的使用条件;

- 3、根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行规范性编辑。

会后,标准编制组采纳专家意见,对文本和编制说明进行了修改,相关意见处理情况如下:(1)补充方法条件试验章节(本标准5.8.2部分);(2)正文附录C中补充了更多厂家能谱仪参考条件,细化了样品前处理相关要求;(3)在编制说明中补充了经验系数法、基本参数法的特点(本标准5.8.3.2和5.8.3.3部分),两种方法均可满足本标准质量保证与质量控制需求,实验操作人员可根据实验室标准样品配置情况以及能谱仪配套软件功能适配情况选择合适的工作曲线建立方法。

10 标准实施建议

本标准规定了测定土壤和沉积物中12种元素的能量色散X射线荧光光谱法。方法原理、样品制备、质量保证与质量控制等与波长色散X射线荧光光谱法现行标准HJ 780-2015相似,部分目标元素检出限等方法特性指标优于HJ 780-2015,并为土壤和沉积物中镉、钼、锑等重点关注元素提供了快速、准确的定量分析方法,可有利推动能量色散X射线荧光光谱法在生态环境监测领域的应用。

11 参考文献

- [1] 环境保护部办公厅.关于印发《全国土壤污染状况评价技术规定》的通知.环发[2008]39号,全国土壤污染状况评价技术规定.2008-5-19.
- [2] 环境保护部办公厅,国土资源部办公厅,农业部办公厅.关于印发全国土壤污染状况详查样品分析测试方法系列技术规定的通知附件.环办土壤函[2017]1625,全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定,[EB/OL].(2017-10-23)[2021-11-23],
http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201711/t20171106_425226.htm
- [3] 辛文彩,夏宁,徐磊等.长江三角洲沉积物标准物质研制[J].岩矿测试,2017,36(4):388-395.

- [4] 程志中,刘妹,张勤等.水系沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 714-722.
- [5] 全国国土资源标准化技术委员会. DZ/T 0279.1-2016 区域地球化学样品分析方法 第 1 部分: 三氧化二铝等 24 个成分量测定 粉末压片-X 射线荧光光谱法[S]. 北京: 中国地质出版社, 2016.
- [6] 环境保护部科技标准司. HJ 780-2015 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [7] Byers Harris L., McHenry Lindsay J., Grundl Timothy J. Forty-nine major and trace element concentrations measured in soil Reference materials NIST SRM 2586, 2587, 2709a, 2710a and 2711a using ICP-MS and wavelength dispersive-XRF[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2016, 40(3): 433-445.
- [8] EPA 6200-2007, Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentration in soil and sediment.
- [9] ISO 13159:2013, Soil quality-screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument.
- [10] 韩伟丹, 杜祯宇, 任立军等. 单波长激发能量色散射线荧光光谱测定土壤样品中镉等元素方法性能评估[J]. 冶金分析, 2021, 41(8): 22-33.
- [11] 张勤,樊守忠,潘宴山等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2004, 23(1): 19-24.
- [12] 于波,严志远,杨乐山等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等 36 个主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 74-78.
- [13] 齐文启,汪志国. X 射线荧光分析法及其在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 9-15.
- [14] 陈素兰,胡冠九,周春宏等. X 射线荧光光谱法测定土壤及底泥中多种元素[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 15-18.
- [15] 陈素兰, 陈波, 章勇. X 射线荧光光谱法在土壤调查中的应用[J]. 中国环境监测, 2007, 23(1): 19-22.
- [16] 龚仓. 直接粉末进样-能量色散 X 射线荧光光谱法测定地质样品中多种组分[J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 21-28.
- [17] 李玉莲, 敖迎春, 孙宁等. 能量色散 X 射线荧光光谱仪快速测定土壤中 Cu、Pb、Zn、Rb、Nb 和 Th 6 种元素[J]. 现代仪器, 2012, 18(6): 81-84.
- [18] 李玉璞,于庆凯. X 射线荧光光谱分析法在土壤样品多元素分析中的应用[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(3): 99-102.
- [19] N. K. Saini,P. K. Mukherjee,M. S. Rathi, et al. Trace Element Estimation in Soils: an Appraisal of ED-XRF Technique Using Group Analysis Scheme[J]. Journal of Trace and Microprobe Techniques,2002, 20(4): 539-551.
- [20] P. C. Webb, P. J. Potts, J. S. Watson. Trace Element Analysis of Geochemical Reference

- Samples by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 1990, 14(3): 361-372.
- [21] I. Szalóki, A. Somogyi, M. Braun , et al. Investigation of Geochemical Composition of Lake Sediments Using ED-XRF and ICP-AES Techniques[J]. *X-Ray spectrometry*, 1999, 28(5): 399-405
- [22] Joanne Wai Ting Tung. Determination of Metal Components in Marine Sediments Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) Spectrometry[J]. *Annali di Chimica*, 2004, 694(11): 837-846.
- [23] Ivona Janotkova, Lubomir Prokes, Tomas Vaculovic, et al. Comparison of inductively coupled plasma optical emission spectrometry, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in the elemental analysis of agricultural Soils[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28, 1940-1948.
- [24] Chris Vanhoof, Valere Corthouts and Kristof Tirez. Energy-dispersive X-ray fluorescence systems as analytical tool for assessment of contaminated soils[J]. *J. Environ. Monit.*, 2004, 6(34): 344-350.
- [25] 王学求, 张勤, 白金峰. 地球化学基准与环境监测实验室分析指标对比与建议[J]. *岩矿测试*, 2020, 01.
- [26] 黄衍初, 戴昭华, 王庆广. X 射线荧光光谱分析法在土壤背景调查中的应用[J]. *环境科学丛刊*, 1986, 04: 18-24.
- [27] 陈素兰, 陈波, 章勇. X 射线荧光光谱法在土壤调查中的应用[J]. *中国环境监测*, 2007, 23, 1: 19-22.
- [28] Anderman, G. and Kemp, J.W. Scattered X-Ray as Internal Standarts in X-Ray Emission Spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 1958, 30, 1306.
- [29] H. J. Lucas-Tooth and B. J. Price, A Mathematical Method for the Investigation of Interement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis[J]. *Metallurgia*, 1961, 64(2): 149-152.
- [30] 吉昂, 李国会, 张华. 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪应用现状和进展[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(6): 451-462.
- [31] 北京岛津科学仪器中心. 波长色散 X 射线荧光分析的新发展[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(4): 311-314.
- [32] 周国兴, 赵恩好, 岳明新等. X 射线荧光光谱仪及其分析技术的发展[J]. *当代化工*, 2013, 42(8): 1169-1172.
- [33] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 16597-2019 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [34] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 31364-2015 能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [35] 田衍, 杨珺, 孙自杰等. 矿区污染场地土壤重金属元素分析标准样品的研制[J]. *岩矿测试*,

- 2017, 36(1): 82-88.
- [36] 彭杨,吴婧,巢静波等.土壤/沉积物中 14 种金属元素的 IC-MS 准确测定方法[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 175-182.
- [37] 田衍, 吴忠祥, 张萍等. 松花江哈尔滨段水系沉积物中无机元素环境标准样品的研制[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 338-341.
- [38] 环境保护部科技标准司. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168-2020 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [39] 理学电机工业株式会社应用研究中心,中国理学 XRF 光谱仪用户协会, X-射线荧光分析原理与应用(实用教材), 北京: 内部资料, 1997: 75.
- [40] 生态环境部土壤生态环境保护司. 农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范 [EB/OL]. (2017-09-04) [2022-02-27].http://www.china-epc.cn/ywly_14986/hjfxcs/201709/t20170904_420848.shtml
- [41] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0279.3-2016 区域地球化学样品分析方法 第 3 部分: 钡、铍、铋等 15 个元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 地质出版社, 2016.
- [42] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0279.5-2016 区域地球化学样品分析方法 第 5 部分: 镉量测定 电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 地质出版社, 2016.
- [43] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0279.7-2016 区域地球化学样品分析方法 第 7 部分: 钨量测定 电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 地质出版社, 2016.
- [44] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 14506.30-2010 硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分:44 个元素量测定[S]. 北京: 地质出版社, 2010.
- [45] 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所. 国家一级地球化学标准物质证书集(1982-2020 年).
- [46] 生态环境部. HJ 1315-2023 土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法 [S]. 2023.
- [47] 张百慧,郭超,范爽等. 分析方法标准验证实验中不同方法结果间一致性判据研究[J]. 冶金分析, 2021, 41(5): 18-27.
- [48] 李雯洁,杜祯宇,韩伟丹等. 土壤重金属分析方法间检测结果一致性判据“数据对 t 值检验法”的改进与完善[J]. 中国环境监测, 2022 年 3 月投稿, 编辑部 7 月已接收发表.
- [49] 朱江. GB/T 18510-2001 在建立煤炭分析替代方法中的应用[J]. 煤质技术, 2013, 2: 4-6.
- [50] 生态环境部办公厅关于印发《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)》的通知.[EB/OL]. (2017-12-07) [2022-07-18].
<https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/W020171214523468577375.pdf>
- [51] 国务院第三次全国土壤普查领导小组办公室. 第三次全国土壤普查质量控制技术规范(征求意见稿)[EB/OL]. (2022-03) [2022-07-12].
<http://nync.hebei.gov.cn/uploads/www/file/202203/1648108866133.pdf>

- [52] 闫岩, 殷惠民, 李玉武等. 实验室土壤质控样品重金属测试结果允许相对误差判据研究[J]. 冶金分析, 2019, 39(4): 7-14.
- [53] 郭超, 张百慧, 范爽等. 用经验模型评估环境监测分析方法标准再现性标准偏差数据合理性[J]. 冶金分析, 2021, 41(6): 27-34.
- [54] Ene A, Sion A, Georgescu L. Determination of heavy metals in soils using XRF technique. Romanian Journal of Physics, 2010, 55(7-8): 815-820.
- [55] Yu K N, Yeung Z L L, Lee L Y L, et al. Determination of multi-element profiles of soil using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). Applied Radiation and Isotopes, 2002, 57(2): 279-284.
- [56] 戴礼洪, 刘潇威, 王迪, 等. 偏振能量色散 X-射线荧光光谱法测定土壤中 Ni、Cu、Zn、Pb 四种重金属元素 [J]. 中国环境监测, 2011, 27(03): 20-23. DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2011.03.006.
- [57] 袁静, 刘建坤, 郑荣华, 等. 2020. 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪特性研究及地质样品中主微量元素分析[J]. 岩矿测试, 39(06): 816-827.
- [58] 陈吉文, 倪子月, 程大伟, 等. 基于 EDXRF 的土壤中痕量镉的快速检测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(08): 2600-2605.
- [59] 张颖, 汪虹敏, 王赛, 等. X 荧光光谱仪在实验室-调查船测定海洋沉积物元素的对比研究 [J]. 海洋科学进展, 2018, 36(04): 550-559.
- [60] 张颖, 汪虹敏, 张辉, 等. 小型台式 EDXRF 现场快速测定深海沉积物中稀土元素[J]. 海洋科学进展, 2019, 37(01): 32-42.

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散

X 射线荧光光谱法

项目承担单位：国家环境分析测试中心、北京市生态环境监测中心

验证单位：国环绿洲（固安）环境科技公司、中国科学院南京土壤研究所
土壤与环境分析测试中心、生态环境部华南环境科学研究所、
内蒙古自治区环境监测总站、中国地质调查局西安地质调查中心
实验测试室、江苏地质调查研究院、陕西省环境科学研究院
分析测试中心、陕西省咸阳市环境监测站、陕西省铜川市环境
监测站、国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司、北京
新奥环标理化分析测试中心

项目负责人及职称：杜祯宇（正高级工程师）

通讯地址及电话：北京市朝阳区育慧南路 1 号 电话：010-84665751

报告编写人及职称：李玉武（研究员）

报告日期：2022 年 10 月 15 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

方法验证实验分为两轮进行，2019年8月~10月为第一轮，2021年6月~10月为第二轮。两轮方法验证实验室中11家有CMA或CNAS资质实验室提供的数据参加了数理统计。涵盖环境监测系统、科研单位、第三方检测公司。其中6家单波长激发能谱仪用户，2家高能偏振能谱仪用户，3家普通型能谱仪用户。11家实验室参加验证实验室的人员、仪器、使用试剂及溶剂具体情况分别见表1-1~表1-3。

表 1-1 参加验证人员情况登记表

单 位	姓 名	性 别	年 龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限
生态环境部华南环境科学 研究所	张智胜	男	36	高级工程师	环境科学	9
	聂富丽	女	24	助理工程师	环境科学	3
	费蕾蕾	女	33	高级工程师	环境科学	7
国检测试控股集团北京京诚检 测服务有限公司	安立峰	男	30	工程师	环境科学	6
	魏爽辰	男	28	工程师	应用化学	2
中国地质调查局西安地质调查 中心实验测试室	王 烨	女	31	工程师	高分子化学 与物理	6
国环绿洲（固安）环境科技 有限公司	张百慧	女	35	工程师/ 质量负责人	环境科学	12
	郭 超	女	38	工程师/ 技术负责人	工业分析	15
陕西省环境科学研究院分析 测试研究中心	张 静	女	31	质量负责人	环境工程	10
	穆 琳	女	32	质量控制部部长	分析化学	7
	许 龙	男	33	分析测试部部长	化学工程	7
	高 强	男	28	监测部部长	测控技术与仪器	7
	常鹏利	女	35	综合业务部部长	环境工程	9
	郭思村	男	26	分析员	工程造价	2
陕西省咸阳市环境监测站	赵俊霞	女	42	副高级工程师	农业环境保护 与食品安全	20
	张翠荣	女	41	工程师	土壤学	16
	王 博	男	42	工程师	环境科学	20
	李亚青	女	43	工程师	环境科学与工程	19
	张 瑛	女	38	工程师	环境工程	16
陕西省铜川市环境监测站	杜 伟	男	39	副站长/工程师	环境工程	15
	侯美玲	女	48	科长/高级工程师	环境工程	27
	白 帆	男	36	副科长/工程师	环境工程	12
	王利东	男	37	副科长/工程师	有机化学	10
江苏省地质调查研究院	张培新	男	40	研究员	岩矿分析	26
北京新奥环标理化分析 测试中心	夏 敏	女	65	总经理/研究员	分析化学	40
中科院南京土壤研究所土壤与 环境分析测试中心	龚 华	男	38	高级工程师	岩矿分析	16
内蒙古自治区环境监测总站	贺忠翔	女	50	研究员	环境分析	24

单 位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限
	孙文静	女	41	正高级工程师	土壤学	16
	李 亮	男	40	高级工程师	有机化学	13
	李 娜	女	42	工程师	有机化学	13

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能 状况	备注
生态环境部华南环境科学研究所	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	DY6245	正常	帕纳科公司
北京京诚检测服务有限公司	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	DY6107	正常	帕纳科公司
国环绿洲（固安）环保科技有限公司	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	DY6019	正常	帕纳科公司
中国地质调查局西安地质调查中心实验测试室	ED-XRF	Epsilon 5 （高能偏振型）	DY 0835	正常	帕纳科公司
内蒙古自治区环境监测总站	ED-XRF	Epsilon 5 （高能偏振型）	DY 0853	正常	帕纳科公司
陕西省环科研究院分析测试中心	ED-XRF	E-max（国产单波长激发型）	JEM 201910230003	正常	苏州佳谱
陕西咸阳市环境监测站	ED-XRF	E-max（国产单波长激发型）	JEM 202011200016	正常	苏州佳谱
陕西铜川市环境监测站	ED-XRF	E-max（国产单波长激发型）	JEM 202001060023	正常	苏州佳谱
江苏省地质调查研究院	ED-XRF	PRO5#（国产单波长激发型）	SN1011134005	正常	北京安科慧生
北京新奥环标理化分析测试中心	ED-XRF	PRO22#（国产单波长激发型）	SN1011133022	正常	北京安科慧生
中科院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心	ED-XRF	HES3#（国产单波长激发型）	SN1011133003	正常	北京安科慧生
注：苏州佳谱仪器采用粉末进样，其他仪器采用压片进样测试。					

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	厂家	规格/型号
生态环境部华南环境科学研究所	硼酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500g
北京京诚检测服务有限公司	硼酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500g
国环绿洲（固安）环保科技有限公司	硼酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500g
中国地质调查局西安地质调查中心	硼酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500g
内蒙古自治区环境监测总站	硼酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯，500g

两轮验证实验目标元素及样品见表 1-4。

表 1-4 目标元素及验证用样品一览表

目标元素	As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn、Co、Cd、Mo、Sb
验证用样品	土壤标准样品：ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4、ESS-5（湖南污染土壤）、GSD-13、GSS-66、GSS-1a 沉积物标准样品：太湖沉积物、长江沉积物、松花江沉积物、淮河沉积物、海河沉积物、GSD-3a、GSD-17a、GSD-23、GSD-30 土壤实际样品：1#，2#，3#，4#，5#，6# 沉积物实际样品：1#（滇池沉积物），2#（贵州人工湖沉积物）
注 1：Co、Cd、Mo、Sb 为第二批验证实验增加的元素。土壤和沉积物标准样品均由生态环境部标准样品研究所提供。据文献介绍，ESS-1 为栗钙土壤，采自东北辽宁；ESS-2 为棕壤，采自华北地区；ESS-3 为红壤，采自长江以南地区；ESS-4 为褐土，采自湖南地区；GSS-5（GSB07-3272-2015）为污染土壤，采自湖南地区。6 个土壤实际样品由国家环境分析测试中心提供，采自天津和河北地区。2 个沉积物实际样品由标准样品研究所和中国计量院标准物质中心提供，分别采自云南滇池和贵州人工湖。正确度评估采用全部标准样品，精密度评估采用全部标准样品和实际土壤和沉积物样品。GSD-13 和 GSS-66 用于检出限实验。 注 2：5 家常规能谱仪用户实验室采用粉末压片法制备验证样品；6 家单波长激发能谱仪用户实验室中，3 家用户实验室采用粉末压片法制样，3 家用户实验室采用粉末压实法制样。	

对应于各验证用样品，参加测试的协作实验室个数见表 1-5。各验证单位测试样品情况一览表见表 1-6。

表 1-5 不同验证用样品参加测试实验室个数一览表

土壤标 样名称	测试实验 室个数	沉积物 标样名称	测试实验 室个数	土壤实际 样品编号	测试实验 室个数	沉积物实际 样品编号	测试实验 室个数
ESS-1	11	太湖	11	1#	11	1#	11
ESS-2	11	长江	11	2#	11	2#	11
ESS-3	11	松花江	11	3#	11		
ESS-4	11	淮河	11	4#	11		
ESS-5	11	海河	11	5#	11		
GSS-66	6	GSD-13	11	6#	11		
GSS-1a	6	GSD-3a	6				
		GSD-17a	6				
		GSD-23	6				
		GSD-30	6				
注：其中 6 家配备单波长激发能谱仪实验室参加全部目标元素（包括 Cd、Mo、Sb）测试；其他 5 家普通能谱仪用户实验室参加了 As、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn 元素测试。							

表 1-6 各验证单位测试样品情况一览表

样品名称	北京 京诚	华南 环科所	江苏 地调院	北京新 奥环标	南京 土壤所	国环 绿洲	西安地 调中心	陕西 环科院	咸阳环 境监测	铜川环 境监测	内蒙环 境监测
ESS-1	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
ESS-2	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
ESS-3	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
ESS-4	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
ESS-5	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
太湖沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
长江沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
松花江沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
淮河沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
海河沉积物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际沉积物 1#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际沉积物 2#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 1#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 2#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 3#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 4#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 5#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤 6#	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
GSD-13	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
GSS-66			√	√	√			√	√	√	
GSS-1a			√	√	√			√	√	√	
GSD-3a			√	√	√			√	√	√	
GSD-17a			√	√	√			√	√	√	
GSD-23			√	√	√			√	√	√	
GSD-30			√	√	√			√	√	√	
注：3 家单波长激发能谱仪用户实验室陕西环科、咸阳环境监测中心站、铜川市环境监测中心站采用粉末压实法制备验证样品。其他实验室采用粉末压片法制备验证样品。											

1.2 方法验证实验基本方案

1.2.1 方法检出限

采用重金属含量较低的沉积物国家一级标准样品 GSD-13 进行检出限测试实验。11 家方法验证实验室分别采取重复测定法和峰背景计数法（重复制备 7 个压片，每个压片测定 1 次，共 7 个测试数据）测定砷、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌和钴元素的检出限；6 家配备了单波长激发型能谱的实验室使用国家一级土壤标准样品 GSS-66 分别采取重复测定法（重复制备压片或重复制备粉末验证样品 7 次）和峰背景计数法测定镉、钼和铈元素检出限。以 4 倍检出限作为测定下限。各家实验室原始测试数据见下列各节。

1.2.2 精密度、正确度

有 11 家实验室参加了方法正确度和精密度数据测量工作。生态环境部标准样品研究所提供了土壤标准样品，包括 ESS-1，ESS-2，ESS-3，ESS-4，ESS-5（湖南污染土壤），

以及环保部标准样品研究所研制的系列沉积物标准样品，其取样点包括松花江、太湖、淮河、海河、长江。沉积物实际样品 1#采样地为滇池，沉积物实际样品 2#采样地为贵州某地人工湖，分别由环境标准样品研究所和中国计量院提供。6 个实际土壤样品采自天津市和河北省，由国家环境分析测试中心土壤详查项目组提供。按照开题报告方法验证方案制备样品并根据方法标准（征求意见稿）上描述的样品分析步骤进行测量。测量条件根据各 ED-XRF 仪器厂家提供的参数决定。各家实验室原始测量数据见下列各节。

方法验证实验过程中发现部分样品中 Cd、Mo、Sb 含量小于测定下限。为了满足 HJ 168 中关于方法验证样品数量的要求，编制组以 Cd、Mo、Sb 含量大于测定下限的国家一级土壤、沉积物标准样品为挑选目标，从市场上购得 5 个标准样品：GSS-1a、GSD-3a、GSD-17a、GSD-23、GSD-30 作为补充样品参与了方法验证实验。这些标准样品由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。6 家配备了单波长激发型能谱的实验室提供了测试数据。

1.3 验证单位 1：国环绿洲（固安）环境科技公司

测试日期：2021 年 6 月~7 月

表 1-7 重复测定法检出限测试数据（mg/kg）

元素	认定值	GSD-13 重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	19.0	26.5	27.6	25.8	26.0	26.5	26.3	26.1	26.4	0.6	2.2	39
Cr	10.7	12.6	13.8	13.6	12.7	11.9	12.6	12.3	12.8	0.7	5.3	19
Mn	218	210	223	212	213	210	215	210	213	4.8	2.3	-2.1
Co	3.5	5.6	5.4	5.5	5.4	5.7	5.4	5.7	5.5	0.14	2.5	57
Ni	3.7	4.9	5.2	4.9	5.0	4.9	5.4	5.0	5.0	0.18	3.6	35
Cu	11.0	12.1	12.4	12.2	10.5	10.5	12.8	11.3	11.7	0.91	7.8	5.9
Zn	18.0	14.8	15.2	14.8	15.0	15.1	15.0	14.9	14.9	0.15	1.0	-17
As	2.0	1.0	1.3	1.1	1.0	1.0	1.1	1.6	1.1	0.21	18	-44
Pb	13.5	11.4	10.4	11.1	11.3	11.0	11.2	11.7	11.1	0.39	3.5	-18

表 1-8 峰背景法检出限测试数据（mg/kg）

元素	认定值	GSD-13 峰背景法 DL 结果							min	max	$\bar{x}$	中位值
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	19.0	1.38	12.37	8.23	1.25	0.90	1.48	1.26	0.90	12.37	3.84	1.38
Cr	10.7	1.20	0.92	0.95	1.00	0.93	1.01	1.21	0.92	1.21	1.03	1.00
Mn	218	0.81	0.82	0.81	0.83	0.81	0.82	0.82	0.81	0.83	0.82	0.82
Co	3.5	0.06	0.06	0.03	0.06	0.03	0.06	0.06	0.03	0.06	0.05	0.06
Ni	3.7	0.62	0.63	0.6	0.61	0.62	0.61	0.64	0.60	0.64	0.62	0.62
Cu	11.0	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
Zn	18.0	0.32	0.32	0.31	0.31	0.32	0.31	0.30	0.30	0.32	0.31	0.31
As	2.0	0.07	0.05	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.05	0.08	0.07	0.07
Pb	13.5	0.39	0.39	0.35	0.26	0.37	0.38	0.42	0.26	0.42	0.37	0.38
Mo	0.44	0.003	0.003	0.43	0.29	0.02	0.001	0.44	0.00	0.44	0.17	0.02
Cd	0.045	0.06	0.05	0.06	0.06	0.27	0.28	0.10	0.05	0.28	0.13	0.06
Sb	0.19	0.04	0.02	0.01	0.03	0.002	0.09	0.05	0.00	0.09	0.03	0.03

表 1-9 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	81.1	80.2	80.1	80.8	77.4	82.0	80.9	80.4	1.4	1.8	3.7
Cr	57.2	57.2	56.9	49.7	56.3	57.2	57.8	56.8	56.0	2.8	5.0	-2.1
Mn	1097	1107	1108	1112	1110	1103	1107	1106	1107	3.0	0.3	1.0
Co	14.8	10.5	10.6	10.6	10.6	10.5	10.6	10.6	10.6	0.05	0.5	-29
Ni	29.6	28.7	28.7	28.1	28.6	29.2	28.9	28.3	28.6	0.4	1.3	-3.2
Cu	20.9	22.2	24.5	24.9	24.2	21.0	23.2	20.9	23.0	1.7	7.2	10
Zn	55.2	50.9	50.7	50.6	50.5	50.7	50.7	50.7	50.7	0.1	0.2	-8.2
As	10.7	12.2	11.5	12.3	13.1	13.1	11.5	12.1	12.3	0.7	5.4	15
Pb	23.6	19.5	19.4	19.7	18.5	18.7	18.1	19.1	19.0	0.6	3.1	-19
Mo	0.540	-0.4	-1.6	-1.6	-1.5	-1.6	-0.3	0.5				
Cd	0.083	-0.63	-0.71	-0.73	-1.04	-0.83	-1.11	-1.53				
Sb	1.0	-5.8	-5.7	-5.4	-4.8	-5.3	-5.6	-5.4				

表 1-10 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	120	117	117	122	121	119	119	119	1.7	1.4	13
Cr	75.9	72.2	75.8	78.5	71.1	72.1	74.1	73.8	73.9	2.5	3.4	-2.6
Mn	1063	1097	1096	1094	1096	1097	1109	1096	1098	5.2	0.5	3.3
Co	25.6	14.8	13.1	13.3	15.3	16.2	14.4	12.1	14.2	1.42	10.0	-45
Ni	33.6	31.8	32.2	32.3	32.0	31.8	32.5	31.6	32.0	0.3	1.0	-4.7
Cu	27.6	27.9	28.9	28.7	29.9	28.3	29.2	30.1	29.0	0.8	2.8	5
Zn	63.5	59.6	59.5	59.8	59.6	59.9	59.8	59.5	59.7	0.2	0.3	-6.0
As	10.0	9.8	10.0	8.6	9.8	10.0	9.5	9.3	9.6	0.5	5.2	-4
Pb	24.6	22.1	22.4	21.0	23.3	21.2	22.8	21.3	22.0	0.9	4.0	-11
Mo	0.58	-0.18	0.01	0.55	0.63	-1.16	-1.15	1.57				
Cd	0.041	-0.48	-0.54	-0.87	-0.86	-0.83	-0.97	-0.84				
Sb	1.30	-3.8	-3.5	-3.5	-3.2	-3.9	-4.3	-4.3				

表 1-11 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	144	141	146	143	145	146	144	144	1.8	1.2	24
Cr	98.0	96.6	98.0	96.7	93.3	94.6	94.8	97.4	95.9	1.7	1.8	-2.1
Mn	819	840	845	840	842	849	847	848	844	3.8	0.4	3.1
Co	22.0	11.9	11.6	12.0	11.9	11.6	11.8	11.9	11.8	0.16	1.3	-46
Ni	33.7	32.6	32.2	32.6	33.5	32.9	32.2	32.3	32.6	0.5	1.4	-3.2
Cu	29.4	31.1	29.7	28.8	31.2	30.9	29.6	30.5	30.3	0.9	3.0	2.9
Zn	89.3	83.5	83.3	83.1	83.6	83.6	83.7	83.3	83.4	0.2	0.3	-6.6
As	15.9	16.2	16.8	17.3	16.1	15.9	16.9	16.8	16.6	0.5	3.1	4.2
Pb	33.3	28.0	28.5	30.6	29.7	27.9	29.3	31.8	29.4	1.4	4.9	-12
Mo	1.40	1.24	0.63	0.75	1.32	1.3	0.55	1.11	1.0	0.3	34	-30
Cd	0.044	-0.80	-0.74	-0.57	-0.44	-0.48	-0.56	-0.26				
Sb	1.80	-4.7	-4.7	-3.9	-4.0	-3.8	-4.8	-3.3				

表 1-12 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	94.4	96.7	95.8	98.4	95.5	94.9	94.6	95.8	1.4	1.5	6.4
Cr	70.4	66.7	66.2	68.7	63.9	67.6	68.8	69.4	67.3	1.9	2.8	-4.4
Mn	694	696	701	703	699	700	703	702	700	2.5	0.4	0.9
Co	13.3	11.0	10.9	11.2	11.1	11.4	11.7	11.6	11.3	0.30	2.7	-15
Ni	32.8	33.4	33.3	32.8	31.9	32.5	32.5	32.5	32.7	0.52	1.6	-0.3
Cu	26.3	28.3	27.8	29.5	27.9	31.7	28.6	29.1	29.0	1.3	4.6	10
Zn	69.1	65.2	65.7	65.2	65.8	65.7	65.9	65.2	65.5	0.3	0.5	-5.2
As	11.4	13.8	14.5	13.2	13.6	14.1	12.6	13.1	13.6	0.6	4.8	19
Pb	22.6	19.9	22.1	21.2	21.7	22.7	19.8	21.4	21.3	1.1	5.1	-5.9
Mo	0.630	-0.3	0.6	0.5	0.6	0.8	0.0	0.8				
Cd	0.083	0.10	0.26	-0.30	0.09	0.22	-0.12	0.24				
Sb	1.30	2.8	3.5	3.0	3.1	2.1	1.8	2.7	2.7	0.6	22	

表 1-13 精密度、正确度原始数据（湖南土壤标样，ESS-5）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	85.5	87.8	88.4	88.4	89.2	87.1	87.3	87.7	1.2	1.4	-1.8
Cr	63.6	57.0	56.7	56.5	56.5	57.2	56.8	56.5	56.7	0.3	0.5	-11
Mn	2460	2432	2436	2433	2433	2432	2434	2433	2433	1.4	0.1	-1.1
Co	11.2	10.8	10.9	10.9	10.7	10.8	10	10.7	10.7	0.31	2.9	-4.6
Ni	29.7	29.2	28.9	28.9	28.8	28.9	29	28.8	28.9	0.14	0.5	-2.6
Cu	71.8	72.9	70.0	72.5	72.2	72.3	72.2	71.7	72.0	0.9	1.3	0.2
Zn	523	474	474	474	473	475	474	475	474.1	0.6	0.1	-9.3
As	297	307	302	300	306	306	307	306	305	2.5	0.8	2.6
Pb	970	1015	1012	1004	1014	1015	1015	1012	1012	4.1	0.4	4.4
Mo	3.24	3.38	3.37	-0.12	3.47	3.38	3.28	3.58	2.91	1.3	46	-10
Cd	3.09	2.99	3.35	3.05	3.31	3.20	2.69	3.70	3.18	0.32	10	3.0
Sb	18.1	17.2	17.3	17.5	15.9	17.2	18.2	16.8	17.2	0.7	4.1	-5.2

表 1-14 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	83.0	84.2	83.1	81.8	82.7	84.3	81.9	83.0	1.0	1.2	12
Cr	62.9	61.9	62.0	61.7	60.3	61.5	61.7	58.2	61.0	1.4	2.3	-3.0
Mn	544	536	535	537	536	534	536	539	536	1.4	0.3	-1.5
Co	11.9	10.5	10.3	10.6	10.4	10.6	10.6	10.6	10.5	0.12	1.2	-12
Ni	28.9	26.9	26.5	26.7	26.8	27.1	26.5	27.1	26.8	0.25	0.9	-7.3
Cu	19.0	21.2	21.2	21.3	21.4	19.5	20.9	21.8	21.0	0.7	3.5	11
Zn	65.8	59.9	59.6	59.5	59.9	59.6	60.0	60.4	59.8	0.3	0.5	-9.1
As	7.8	8.0	7.6	8.0	7.4	3.6	6.8	7.9	7.0	1.6	22	-9.8
Pb	18.5	17.7	14.8	15.2	14.9	13.1	15.5	20.0	15.9	2.3	14.3	-14
Mo	0.55	0.29	0.34	0.27	-0.22	-3.09	0.47	0.22				
Cd	0.116	-1.29	-1.08	-1.51	-1.08	-1.55	-1.35	-1.27				
Sb	0.63	-1.2	-0.6	-1.1	-2.6	-0.8	-1.6	-1.9				

表 1-15 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	57.6	81.7	83.1	84.6	84.0	82.9	86.5	84.5	83.9	1.53	1.8	45.7
Cr	60.5	57.5	57.3	57.3	51.5	56.6	51.2	56.3	55.4	2.79	5.0	-8.5
Mn	746	727	731	730	728	726	727	725	728	2.18	0.3	-2.5
Co	11.6	10.1	10.4	10.4	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	0.11	1.1	-12
Ni	24.5	23.5	22.7	23.4	23.3	23.3	23.0	24.4	23.4	0.53	2.3	-4.6
Cu	25.3	25.9	25.4	23.8	26.7	26.6	24.6	27.6	25.8	1.31	5.1	2.0
Zn	103	95.5	96.0	95.6	95.8	95.7	95.9	95.7	95.7	0.17	0.2	-7.0
As	6.8	8.5	7.1	8.3	8.6	7.7	8.2	8.1	8.1	0.52	6.4	18.7
Pb	39.1	36.8	38.5	39.7	38.5	36.7	36.2	37.2	38.0	1.26	3.4	-3.7
Mo	0.84	0.58	0.06	0.48	0.03	0.79	0.22	1.01				
Cd	0.210	-0.15	0.06	-0.32	0.16	0.10	0.25	-0.11				
Sb	0.66	0.60	0.00	1.20	-0.10	-0.40	-0.50	0.50				

表 1-16 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	75.7	73.0	73.3	75.6	75.9	76.1	78.1	75.4	1.7	2.3	7.1
Cr	60.1	57.1	56.8	57.3	51.2	56.6	50.6	51.7	54.5	3.1	5.7	-9.4
Mn	700	678	676	676	676	677	677	678	677	0.9	0.1	-3.3
Co	11.6	9.6	9.6	9.7	9.6	9.6	9.5	9.5	9.6	0.07	0.7	-17
Ni	21.6	21.0	21.1	20.5	20.5	20.5	20.3	20.9	20.7	0.31	1.5	-4.2
Cu	15.2	16.9	15.5	16.7	15.7	17.0	16.5	17.2	16.5	0.7	4.0	8.6
Zn	59.3	55.1	55.3	55.5	55.5	55.4	55.3	55.3	55.3	0.1	0.3	-6.7
As	7.21	7.9	8.0	7.4	8.1	8.1	7.3	8.2	7.9	0.4	4.6	9.0
Pb	142	137	138	137	137	137	137	137	137	0.3	0.2	-3.4
Mo	0.427	-0.2	0.1	0.5	-0.6	0.1	0.5	0.5				
Cd	0.138	0.19	0.29	0.39	0.20	0.20	0.26	0.16				
Sb	0.599	-2.3	-0.8	-1.4	-1.5	-1.4	-0.8	-0.5				

表 1-17 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	68.7	71.4	68.8	70.0	70.1	70.8	70.5	70.0	1.0	1.4	-8.6
Cr	68.3	70.0	63.0	69.4	63.8	70.1	63.0	69.7	67.0	3.5	5.2	-1.9
Mn	755	740	741	740	741	740	739	742	740	1.0	0.1	-2.0
Co	12.3	12.7	12.5	12.7	12.7	12.6	12.5	12.6	12.6	0.09	0.7	2.6
Ni	34.8	32.6	33.0	33.1	32.2	32.2	32.0	33.0	32.6	0.46	1.4	-6.4
Cu	58.2	63.3	64.7	59.6	63.6	64.3	63.6	63.4	63.2	1.7	2.6	8.6
Zn	200	185	185	185	186	185	185	185	185	0.4	0.2	-7.4
As	12.2	11.3	12.1	10.1	11.2	12.0	11.3	12.5	11.5	0.8	6.9	-5.7
Pb	54.0	48.3	47.2	46.5	47.8	47.7	48.8	49.3	47.9	1.0	2.0	-11
Mo	1.30	0.84	0.66	0.84	0.96	0.81	0.79	0.88				
Cd	0.352	0.96	1.32	0.95	0.80	1.32	0.80	1.35				
Sb	1.47	0.7	0.8	0.4	0.2	-0.4	0.6	0.0				

表 1-18 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	116	119	117	115	117	117	118	117	1.3	1.1	0.7
Cr	87.0	89.6	81.7	91.0	90.5	89.3	90.1	88.6	88.7	3.2	3.6	1.9
Mn	990	1027	1026	1028	1027	1031	1031	1030	1029	2.2	0.2	3.9
Co	17.0	17.1	17.0	17.0	16.9	17.0	17.1	17.0	17.0	0.07	0.4	0.1
Ni	41.1	39.7	39.40	40.1	39.2	39.1	39.80	38.7	39.4	0.48	1.2	-4.1
Cu	58.0	66.1	64.4	65.8	65.6	66.3	65.4	67.0	65.8	0.8	1.2	13
Zn	171	164	164	165	163	164	164	164	164	0.4	0.2	-4.1
As	27.1	27.0	29.0	27.9	28.6	28.1	29.2	29.3	28.4	0.8	2.9	5.0
Pb	54.0	51.9	52.9	52.9	52.1	52.1	54.7	52.2	52.7	1.0	1.8	-2.0
Mo	1.24	1.53	1.47	1.56	1.44	0.74	1.61	1.31				
Cd	1.16	0.58	0.91	0.90	0.82	1.33	1.21	1.03				
Sb	1.60	0.1	-0.5	0.2	-0.4	0.5	0.5	0.7				

表 1-19 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	196	196	198	194	197	196	196	196	1.2	0.6	17
Cr	106	108	108	100	109	109	99.5	107	106	4.0	3.8	0
Mn	500	498	498	501	498	500	498	501	499	1.4	0.3	-0.2
Co	19.4	16.8	17.1	16.9	16.9	17.00	16.9	17.1	17.0	0.11	0.7	-13
Ni	56.0	55.9	55.9	55.2	55.8	55.8	55.9	56.2	55.8	0.30	0.5	-0.3
Cu	139	169	168	167	168	168	168	168	168	0.6	0.4	21
Zn	219	223	224	223	224	224	223	223	223	0.5	0.2	2.0
As	64.1	68.6	69.6	69.6	67.7	70.0	68.7	69.7	69.1	0.8	1.2	7.8
Pb	68.6	75.6	76.4	76.2	76.1	77.0	76.1	77.6	76.4	0.7	0.9	11
Mo	2.14	1.45	0.91	2.0	1.63	1.76	1.99	2.03	1.68	0.40	24	-21
Cd	7.70	8.57	9.03	9.06	9.29	8.82	9.05	8.96	8.97	0.23	2.5	16
Sb	4.24	0.80	0.60	0.30	0.80	0.00	0.40	0.00				

表 1-20 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Cr	82.0	78.4	68.4	76.9	69.4	78.9	69.4	69.5	73.0	4.8	6.6	-11
Ni	59.7	55.0	54.7	50.0	54.4	48.6	49.0	54.7	52.3	3.0	5.7	-12
Cu	61.4	60.9	58.9	59.9	59.8	60	60.7	57.2	59.6	1.3	2.1	-2.9
Zn	166	157	157	156	157	156	157	157	157	0.3	0.2	-5.6
As	32.9	36.6	38.6	36.3	38	35.2	35.9	33.3	36.3	1.8	4.9	10
Pb	42.7	42.1	42.2	42.2	42.5	41.2	41.1	40.5	41.7	0.7	1.8	-2.4
V	138	105	105	104	106	104	107	106	105	1.1	1.1	-24
Mn	1734	1660	1655	1657	1650	1653	1651	1657	1655	3.7	0.2	-4.6
Cd	1.05	0.76	1.03	0.73	1.06	1.32	1.18	0.91	1.00	0.21	21	-5.0
Mo		16.0	15.7	16.1	15.7	15.8	15.7	15.5	15.8	0.2	1.3	
Sb		-6.1	-7.1	-7.8	-6.6	-7.4	-7.5	-6.1				
Co	29.4	16.2	16.1	16.3	16.2	16.3	16.2	16.3	16.2	0.08	0.5	-45

表 1-21 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	66.8	67.2	67.7	67.3	65.8	67.8	67.3	67.1	0.7	1.0
Cr	89.3	90.5	87.8	91	98.3	90.2	90.1	91.0	3.4	3.7
Mn	1025	1032	1029	1031	1031	1032	1032	1030	2.6	0.3
Co	12.3	12.4	12.4	12.3	12.4	12.4	12.3	12.4	0.05	0.4
Ni	35.4	35.4	35.1	35.4	35	35.6	35.1	35.3	0.22	0.6
Cu	23.6	23.6	29.5	28.2	29.1	29.4	28	27.3	2.6	9.6
Zn	60.3	60.4	60.2	60.1	60.2	60.5	60.2	60.3	0.1	0.2
As	5.4	6.4	6.4	5.5	6.6	8.0	6.9	6.5	0.9	14
Pb	15.9	16.0	16.5	16.1	15.4	16.1	15.4	15.9	0.4	2.5
Mo	0.9	1.1	-0.9	1.1	0.9	1.0	1.2	0.7	0.7	97
Cd	0.94	1.06	0.78	0.92	1.06	0.41	0.44	0.80	0.28	34
Sb	-7.4	-7.0	-6.7	-7.2	-6.6	-7.0	-6.3			

表 1-22 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	82.5	80.2	79.5	82.9	79.1	82.5	79.9	80.9	1.6	2.0
Cr	75.8	76.0	76.7	76.8	86.4	76.9	85.0	79.1	4.6	5.8
Mn	951	949	953	952	952	950	949	951	1.6	0.2
Co	18.2	18.3	18.2	18.4	18.2	18.4	18.2	18.3	0.10	0.5
Ni	44.6	45.0	44.2	44.4	44.4	44.8	44.9	44.6	0.30	0.7
Cu	45.9	47.3	45.6	43.5	44.7	45.0	46.1	45.4	1.2	2.6
Zn	91.4	91.6	91.4	91.9	92	91.6	92.1	91.7	0.3	0.3
As	23.5	24.0	24.9	22.1	21.4	23.7	23.9	23.4	1.2	5.1
Pb	28.8	29.7	30.6	28.1	29.5	30.7	29.5	29.6	0.9	3.1
Mo	1.24	1.09	1.25	0.91	0.75	1.00	1.02	1.04	0.18	17
Cd	1.26	1.21	1.10	0.71	1.03	0.61	0.76	0.95	0.26	27
Sb	-9.0	-10.0	-9.8	-9.6	-8.4	-8.6	-9.3			

表 1-23 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	71.0	70.1	69.1	68.6	69.9	72.7	68.8	70.0	1.4	2.1
Cr	38.1	37.4	39.5	37.5	30.9	32.3	38.5	36.3	3.3	9.1
Mn	635	632	638	633	643	640	637	637	3.7	0.6
Co	17.4	17.4	17.5	17.6	17.6	17.6	17.5	17.5	0.09	0.5
Ni	6.7	7.0	7.3	6.9	7.5	7.4	6.7	7.1	0.33	4.7
Cu	54.4	54.3	54.3	53.0	54.2	52.3	54.0	53.8	0.8	1.5
Zn	212	212	212	211	212	212	211	212	0.6	0.3
As	166	167	166	167	168	165	167	166	0.9	0.6
Pb	845	841	841	844	846	847	846	844	2.2	0.3
Mo	3.68	3.74	3.54	3.8	3.89	3.38	3.95	3.71	0.20	5.0
Cd	4.04	4.45	4.80	4.21	4.64	4.56	4.28	4.42	0.26	6.0
Sb	-5.3	-5.6	-5.5	-4.8	-4.00	-5.3	-5.6			

表 1-24 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	134	131	130	131	129	129	130	131	1.8	1.4
Cr	291	291	291	305	292	302	305	296	6.9	2.3
Mn	731	735	736	733	735	726	730	732	3.6	0.5
Co	13.3	13.6	13.6	13.2	13.5	13.1	13.3	13.4	0.20	1.5
Ni	33.4	33.0	33.2	33.2	33.1	32.2	33.0	33.0	0.38	1.2
Cu	50.2	53.3	53.7	54.6	53.2	53.1	51.6	52.8	1.5	2.8
Zn	106	106	106	106	107	106	106	106	0.3	0.3
As	16.0	16.0	15.9	15.2	15.1	14.4	14.4	15.3	0.7	4.6
Pb	145	144	145	141	144	140	142	143	1.9	1.3
Mo	2.33	2.28	2.28	2.11	2.36	0.47	1.42	1.89	0.71	37
Cd	2.36	2.62	2.69	2.36	1.87	2.40	2.35	2.38	0.26	11
Sb	-3.6	-3.2	-3.4	-3.5	-3.5	-4.2	-3.6			

表 1-25 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	56.5	55.6	55.6	56.4	57.5	55	56.6	56	0.8	1.5
Cr	845	848	846	841	846	844	844	845	2.2	0.3
Mn	787	790	788	786	787	791	788	788	1.6	0.2
Co	21.3	21.3	21.2	21.4	21.4	21.5	21.4	21.4	0.10	0.5
Ni	71.4	70.5	70.4	70.0	70.1	70.3	69.9	70.4	0.50	0.7
Cu	78.0	77.3	78.9	84.0	85.1	77.6	76.8	79.7	3.4	4.3
Zn	2654	2667	2656	2661	2661	2665	2660	2661	4.4	0.2
As	4.3	5.2	6.0	8.0	5.9	5.6	5.7	5.8	1.1	19
Pb	41.8	42.1	39.2	44.4	42.5	40.0	42.0	41.7	1.7	4.1
Mo	2.45	2.63	2.38	2.55	2.78	2.67	2.64	2.59	0.14	5.3
Cd	2.27	2.25	2.00	1.88	1.76	2.20	2.14	2.07	0.20	10
Sb	-9.2	-10.3	-9.4	-9.6	-9.3	-9.5	-9.8			

表 1-26 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	74.4	73.1	74.0	75.0	76.1	74.3	74.8	75	0.9	1.2
Cr	71.4	78.5	77.6	77.5	78.9	79.5	78.5	77.4	2.7	3.5
Mn	701	700	699	698	699	699	700	699	0.8	0.1
Co	15.9	16.1	16.0	16.0	16.1	16.0	16.0	16.0	0.07	0.4
Ni	35.1	35.4	35.3	34.8	35.3	34.8	34.7	35.1	0.29	0.8
Cu	25.7	28.6	29.1	25.9	28.4	28.4	28.3	27.8	1.4	4.9
Zn	990	990	989	991	989	992	992	990	1.4	0.1
As	12.5	13.7	13.4	12.4	12.8	14.1	14.7	13.4	0.9	6.4
Pb	36.7	37.5	37.3	37.3	37.2	39.7	39.1	37.8	1.1	2.9
Mo	1.09	1.17	1.18	1.15	1.08	1.01	0.99	1.10	0.08	6.9
Cd	1.27	0.94	1.53	1.36	1.17	1.30	1.20	1.25	0.18	15
Sb										

1.4 验证单位 2：西安地调中心

测试日期：2021 年 7 月~8 月

表 1-27 重复测定法检出限测试数据 (mg/kg)

元素	认定值	GSD-13 重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	DL
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	19.0	30.6	30.6	29.1	24.5	30.4	28.5	30.3	29.2	2.2	6.9
Cr	10.7	15.6	14.9	15.7	14.6	14.2	13.6	14.7	14.7	0.7	2.3
Mn	218	235	233	233	238	233	246	233	236	4.9	15.5
Co	3.5	5.8	5.5	5.7	5.7	5.6	5.8	5.3	5.6	0.2	0.6
Ni	3.7	6.1	5.2	5.5	5.4	5.2	5.1	4.9	5.3	0.4	1.2
Cu	11.0	10.6	10.2	9.6	10.0	10.1	11.0	11.3	10	0.6	1.9
Zn	18.0	20.1	19.6	19.2	18.4	19.6	23.7	18.8	19.9	1.7	5.5
As	2.0	2.4	3.1	3.1	3.0	3.0	2.6	2.7	2.8	0.3	0.9
Pb	13.5	14.0	13.2	13.3	12.7	13.0	13.8	13.0	13.3	0.4	1.4

表 1-28 峰背景法检出限测试数据 (mg/kg)

元素	认定值	GSD-13 峰背景法测试结果							min	max	$\bar{x}$	中位值
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	19.0											
Cr	10.7											
Mn	218	8.04	8.00	8.48	7.96	7.61	8.29	8.27	7.61	8.48	8.09	8.04
Co	3.5	0.77	0.68	0.61	0.48	0.69	0.68	0.6	0.48	0.77	0.64	0.68
Ni	3.7											
Cu	11.0	1.60	1.61	1.57	1.53	1.47	1.55	1.55	1.47	1.61	1.55	1.55
Zn	18.0	2.77	1.98	2.37	2.01	1.57	2.11	2.54	1.57	2.77	2.19	2.11
As	2.0											
Pb	13.5	1.25	1.18	1.15	1.2	1.27	1.36	1.19	1.15	1.36	1.23	1.20
Mo	0.44											
Cd	0.045											
Sb	0.19	0.11	0.13	0.03		0.17	0.11	0.09	0.03	0.17	0.11	0.11

注：因软件应用程序设计原因，V、Cr、Ni、As、Mo、Cd 没有峰背景法 DL 计算结果。

表 1-29 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	80.3	86.2	86.4	95.9	78.6	82.8	91.7	86.0	6.2	7.2	11
Cr	57.2	62.2	63.6	63.2	61.2	65.7	61.3	62.0	62.7	1.6	2.5	10
Mn	1097	1120	1122	1154	1115	1108	1101	1156	1125	22	1.9	2.6
Co	14.8	10.1	12.0	12.1	11.1	12.3	9.2	11.3	11.2	1.1	10	-25
Ni	29.6	29.6	32.1	34.1	31.3	33.6	28.3	32.2	31.6	2.1	6.6	6.7
Cu	20.9	25.0	21.9	28.2	25.5	23.8	25.8	27.1	25.3	2.1	8.1	21
Zn	55.2	51.7	47.1	53.2	54.4	53.9	54.3	54.4	52.7	2.7	5.0	-4.5
As	10.7	11.0	11.5	10.7	10.7	10.1	10.8	11.7	10.9	0.5	4.9	2.0
Pb	23.6	23.6	22.3	22.6	23.5	21.6	21.7	22.1	22.5	0.8	3.6	-4.6

表 1-30 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	130	138	136	137	128	127	133	133	4.4	3.3	26
Cr	75.9	82.7	84.0	85.7	82.0	83.0	83.4	85.9	83.8	1.5	1.8	10
Mn	1063	1108	1103	1086	1092	1074	1064	1143	1096	26	2.4	3.1
Co	25.6	14.4	14.2	13.1	12.3	13.7	14.0	12.8	13.5	0.8	5.7	-47
Ni	33.6	40.0	37.5	39.5	37.1	38.6	40.4	33.3	38.1	2.4	6.4	13
Cu	27.6	31.7	34.3	35.9	31.7	35.3	33.1	33.0	33.6	1.7	4.9	22
Zn	63.5	62.1	61.6	65.9	56.0	61.1	60.9	62.0	61.4	2.9	4.7	-3.4
As	10.0	10.9	12.0	10.4	11.3	10.1	9.6	9.6	10.6	0.9	8.3	5.6
Pb	24.6	24.3	22.4	22.2	24.3	21.7	25.0	23.1	23.3	1.3	5.4	-5.3

表 1-31 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	131	131	130	137	135	138	136	134	3.2	2.4	15
Cr	98.0	111	110	108	108	113	109	111	110	1.9	1.7	12
Mn	819	864	874	871	880	837	825	846	857	21	2.4	4.6
Co	22.0	13.1	15.1	11.1	11.9	12.3	12.7	11.1	12.5	1.4	11	-43
Ni	33.7	36.4	43.7	35.1	37.2	38.5	37.5	35.4	37.7	2.9	7.7	12
Cu	29.4	35.9	36.8	30.4	35.8	32.1	35.3	32.8	34.2	2.4	7.0	16
Zn	89.3	91.1	94.0	86.2	84.4	89.2	91.7	86.3	89.0	3.5	3.9	-0.3
As	15.9	17.3	18.8	18.6	17.9	18.8	18.3	17.7	18.2	0.6	3.3	15
Pb	33.3	29.9	31.2	30.3	32.1	30.6	28.6	27.6	30.0	1.5	5.1	-9.8

表 1-32 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	106	93.0	103	82.4	86.8	88.8	91.4	93.0	8.5	9.1	3.3
Cr	70.4	71.2	72.2	76.6	70.4	74.1	73.4	70.7	72.6	2.2	3.0	3.2
Mn	694	682	696	685	735	717	681	711	701	21	3.0	1.0
Co	13.3	14.6	13.0	13.7	14.2	14.4	14.6	13.0	13.9	0.7	5.1	4.6
Ni	32.8	35.0	32.5	34.2	36.7	36.8	34.7	31.1	34.4	2.1	6.1	5.0
Cu	26.3	32.1	31.1	31.0	28.7	30.7	32.2	29.5	30.7	1.3	4.1	17
Zn	69.1	71.3	69.7	69.8	65.1	69.9	67.7	70.4	69.2	2.1	3.0	0.1
As	11.4	13.0	12.9	12.8	13.8	12.3	11.9	12.3	12.7	0.6	5.0	12
Pb	22.6	19.6	20.3	20.9	23.6	21.6	21.3	20.7	21.1	1.3	6.1	-6.5

表 1-33 精密度、正确度原始数据（湖南土壤标样，ESS-5）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	110	105	109	98	112	103	100	105	5.2	5.0	18
Cr	63.6	72.2	71.4	71.4	69.5	72.9	77.5	65.2	71.4	3.7	5.2	12
Mn	2460	2407	2438	2466	2408	2414	2432	2380	2421	27	1.1	-1.6
Co	11.2	11.1	12.4	11.8	15.3	14.0	14.0	13.1	13.1	1.4	11	17
Ni	29.7	29.0	33.9	31.4	36.9	35.3	37.1	34.3	34.0	2.9	8.6	14
Cu	71.8	69.3	71.2	77.4	73.8	69.7	75.7	67.8	72.2	3.6	5.0	0.5
Zn	523	556	558	553	550	558	555	561	556	3.5	0.6	6.3
As	297	312	312	310	306	314	313	311	311	2.7	0.9	4.7
Pb	970	1013	1019	1018	1022	1017	1016	1018	1017	2.9	0.3	4.9
Mo	3.20	0.7	0.7	0.8	0.2	1.0	0.4	0.6	0.6	0.3	44	-81
Cd	3.09	1.03	1.08	1.02	0.99	1.02	1.05	1.10	1.04	0.04	3.5	-66
Sb	18.1	18.7	19.8	18.8	18.7	18.4	18.9	20.2	19.1	0.6	3.4	5.4

表 1-34 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	88.6	91.4	82.4	73.4	85.1	85.7	78.6	83.6	6.1	7.3	13
Cr	62.9	66.2	66.3	60.8	70.2	63.4	62.5	63.1	64.7	3.2	4.9	2.8
Mn	544	539	548	535	556	524	558	514	539	16	3.0	-0.9
Co	11.9	10.1	9.0	10.4	9.1	9.9	9.9	9.6	9.7	0.5	5.2	-18
Ni	28.9	30.1	28.5	30.2	27.2	30.1	29.2	29.6	29.3	1.1	3.8	1.3
Cu	19.0	24.9	25.5	26.6	23.9	28.8	26.3	23.9	25.7	1.7	6.8	35
Zn	65.8	58.2	64.9	61.4	63.5	63.3	61.2	59.8	61.8	2.3	3.7	-6.2
As	7.8	6.9	7.5	7.5	7.1	7.3	7.1	8.1	7.3	0.4	5.4	-6.0
Pb	18.5	18.3	20.0	21.8	20.7	21.8	21.5	19.0	20.4	1.4	6.8	11
Cd	0.116	0.64	0.56	0.70	0.63	0.64	0.60	0.65	0.63	0.04	6.9	
Sb	0.63	0.4	2.3	0.7	1.8	0.0	0.5	1.6	1.1	0.8	80	67

表 1-35 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	57.6	61.7	55.6	52.8	65.2	59.4	58.1	55.1	58.3	4.2	7.3	-17
Cr	60.5	60.9	62.5	64.9	60.8	66.7	63.9	59.6	62.8	2.5	4.1	5
Mn	746	736	757	759	789	734	720	733	747	23	3.1	2.0
Co	11.6	10.9	11.8	11.4	12.2	9.9	12.3	11.4	11.4	0.8	7.4	-1.5
Ni	24.5	26.8	28.7	27.6	28.9	26.3	29.2	26.6	27.7	1.2	4.3	9
Cu	25.3	27.7	29.1	30.7	31.7	30.3	28.6	30.3	29.8	1.4	4.6	7.1
Zn	103	98.7	101	101	93.8	104	102	101	100	3.1	3.1	-4.7
As	6.8	8.2	9.1	8.7	8.4	8.2	8.4	8.6	8.5	0.3	3.5	13
Pb	39.1	38.5	40.7	40.4	39.9	39.3	39.6	41.3	39.9	0.9	2.3	-0.9

表 1-36 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	37.6	47.6	51.5	49.0	44.8	43.8	44.0	45.5	4.5	9.9	-35
Cr	60.1	54.3	53.7	53.0	62.2	56.3	53.9	58.8	56.0	3.4	6.0	-6.8
Mn	700	684	688	683	683	677	687	707	687	9.5	1.4	-1.8
Co	11.6	9.6	9.6	9.9	11.5	8.6	10.3	10.6	10.0	0.9	9.3	-14
Ni	21.6	24.1	23.9	23.4	25.1	19.6	24.0	24.8	23.5	1.8	7.8	9.0
Cu	15.2	20.9	19.9	20.9	21.2	19.7	21.0	20.1	20.5	0.6	2.9	35
Zn	59.3	60.8	58.7	54.4	60.0	54.7	61.4	56.4	58.0	2.9	5.0	-2.1
As	7.21	9.5	9.1	9.5	9.8	8.7	8.5	8.1	9.0	0.6	7.1	25
Pb	142	131	130	132	131	129	131	131	131	1.2	0.9	-7.8

表 1-37 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	70.3	83.6	78.7	83.6	85.3	73.6	77.2	78.9	5.6	7.1	3.0
Cr	68.3	70.5	76.4	77.9	78.5	75.0	72.9	76.4	75.3	2.8	3.8	10
Mn	755	793	778	779	783	781	740	770	775	17	2.2	2.6
Co	12.3	19.0	17.0	15.9	17.5	18.1	16.6	17.7	17.4	1.0	5.9	42
Ni	34.8	34.0	29.2	32.8	35.3	34.0	29.6	33.9	32.7	2.3	7.2	-6.1
Cu	58.2	65.1	66.6	66.7	63.3	67.0	62.4	65.7	65.2	1.8	2.8	12
Zn	200	205	203	192	207	205	204	204	203	4.8	2.4	1.4
As	12.2	13.9	13.6	13.3	13.7	13.1	12.5	14.2	13.5	0.6	4.1	10
Pb	54.0	54.0	53.4	56.0	53.1	52.7	52.6	52.4	53.4	1.2	2.3	-1.0

表 1-38 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	112	102	114	100	99	105	120	107	8.1	7.6	-7.3
Cr	87.0	99.0	96.6	97.9	101	96.5	98.4	99.7	98.4	1.6	1.6	13
Mn	990	1032	1063	1028	1025	977	1054	1030	1030	27	2.7	4.0
Co	17.0	21.1	20.0	20.1	16.7	19.9	21.8	17.9	19.7	1.8	9.1	16
Ni	41.1	45.5	39.5	40.7	39.1	41.9	44.2	39.8	41.5	2.5	6.0	1.0
Cu	58.0	68.3	66.9	65.7	69.1	62.3	70.7	64.9	66.9	2.8	4.2	15
Zn	171	177	179	181	181	173	178	175	178	2.9	1.6	3.9
As	27.1	28.4	28.3	28.3	27.9	27.0	28.9	29.1	28.3	0.7	2.5	4.4
Pb	54.0	51.3	54.7	52.7	51.9	55.0	55.4	52.2	53.3	1.7	3.2	-1.3
Cd	1.16	0.50	0.48	0.50	0.46	0.45	0.40	0.48	0.47	0.04	7.6	-60

表 1-39 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	218	193	217	216	212	208	235	214	13	5.9	28
Cr	106	140	141	139	138	138	142	140	140	1.6	1.2	32
Mn	500	484	495	472	479	470	474	484	480	8.6	1.8	-4.1
Co	19.4	37.1	36.6	40.6	37.9	36.8	41.5	34.4	37.8	2.5	6.5	95
Ni	56.0	59.5	56.9	65.0	59.1	57.8	60.0	57.0	59.3	2.8	4.7	5.9
Cu	139	147	150	150	154	146	147	147	149	2.9	1.9	6.9
Zn	219	230	227	229	232	228	226	225	228	2.4	1.1	4.2
As	64.1	62.1	61.1	61.7	62.0	61.9	62.0	61.0	61.7	0.4	0.7	-3.8
Pb	68.6	69.2	67.8	69.5	69.7	67.8	69.3	66.7	68.6	1.1	1.6	0.0
Sb	4.24	1.4	3.3	1.8	2.2	1.8	1.5	0.9	1.8	0.7	41	-56

表 1-40 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	113	129	132	132	129	132	123	127	7.0	5.6	-8.0
Cr	82.0	89.5	88.1	85.9	87.3	89.2	88.2	89.9	88.3	1.4	1.6	7.7
Mn	1734	1853	1888	1760	1871	1807	1864	1864	1844	45	2.4	6.3
Co	29.4	34.7	33.7	29.1	30.3	32.4	33.4	32.6	32.3	2.0	6.1	9.9
Ni	59.7	55.3	53.9	46.7	50.0	54.3	57.6	52.4	52.9	3.6	6.8	-11
Cu	61.4	63.0	61.7	58.7	61.6	61.1	62.4	64.3	61.8	1.8	2.8	0.7
Zn	166	167	172	174	177	176	176	169	173	3.7	2.1	4.2
As	32.9	37.9	37.0	38.5	39.1	36.5	38.9	37.6	37.9	1.0	2.5	15
Pb	42.7	40.6	44.1	43.3	42.1	42.3	45.5	43.9	43.1	1.6	3.7	1.0
Mo		15.1	15.1	14.6	15.3	15.3	16.2	16.0	15.4	0.5	3.4	
Sb		2.6	3.5	2.4	3.4	0.9	2.1	3.4	2.6	1.0	36	

表 1-41 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	68.8	73.0	76.3	77.9	70.2	79.6	65.1	73.0	5.3	7.2
Cr	103	105	103	105	108	103	103	104	1.9	1.8
Mn	1020	1040	1030	1008	1018	1017	1000	1019	13	1.3
Co	14.3	15.5	13.3	14.6	17.4	17.2	16.2	15.5	1.5	9.8
Ni	36.6	34.9	32.9	34.6	39.0	39.6	33.9	35.9	2.6	7.2
Cu	28.3	28.6	26.0	27.3	28.1	26.1	27.4	27.4	1.0	3.8
Zn	63.8	64.3	67.7	67.9	58.9	67.2	65.9	65.1	3.2	4.9
As	6.7	5.5	6.0	6.4	7.3	6.2	5.9	6.3	0.6	9.3
Pb	17.3	20.1	21.7	18.7	19.7	20.3	19.1	19.6	1.4	7.0
Mo	0.5	1.3	1.2	1.2	1.2	1.8	1.0	1.2	0.4	33
Cd	0.12	0.16	0.13	0.12	0.15	0.13	0.15	0.14	0.0	13

表 1-42 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	115	121	110	111	115	116	123	116	4.9	4.2
Cr	86.1	85.4	84.5	84.1	84.2	82.0	85.5	84.5	1.3	1.6
Mn	1001	985	1005	1008	1022	1030	1023	1011	16	1.5
Co	31.0	23.8	29.1	23.1	26.0	24.8	25.3	26.2	2.9	11
Ni	52.3	45.1	48.3	43.5	50.8	49.5	47.7	48.2	3.1	6.4
Cu	43.8	44.5	46.0	43.8	48.7	44.8	46.8	45.5	1.8	4.0
Zn	104	101	102	99	106	101	106	103	2.6	2.5
As	21.7	23.7	21.8	23.4	21.8	21.7	22.2	22.3	0.8	3.8
Pb	28.2	31.7	28.0	29.4	30.6	28.6	31.5	29.7	1.6	5.2
Mo	2.4	2.3	2.2	1.5	2.0	2.2	2.5	2.2	0.3	15

表 1-43 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	48.6	35.4	46.3	46.2	47.2	36.4	48.1	44.0	5.6	13
Cr	34.9	34.0	37.7	39.3	36.6	32.4	33.8	35.5	2.5	6.9
Mn	641	619	679	638	649	616	623	638	22	3.4
Co	13.6	12.4	12.8	9.0	11.5	11.8	14.2	12.2	1.7	14
Ni	21.0	20.0	20.5	17.7	19.4	19.4	21.3	19.9	1.2	6.1
Cu	60.5	56.5	61.7	60.9	58.1	56.8	55.5	58.6	2.4	4.2
Zn	240	239	237	235	239	236	239	238	2.0	0.8
As	159	154	157	153	157	161	158	157	2.7	1.7
Pb	832	823	831	820	819	821	820	824	5.5	0.7
Mo	4.5	5.0	3.5	4.7	4.9	4.2	4.0	4.4	0.5	12
Cd	0.47	0.45	0.36	0.41	0.42	0.41	0.40	0.42	0.03	8.2

表 1-44 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	104	101	101	99	105	105	103	103	2.3	2.2
Cr	338	340	344	345	338	334	334	339	4.4	1.3
Mn	744	771	737	716	739	752	731	742	17	2.3
Co	10.9	14.9	10.7	14.0	11.7	12.8	11.5	12.4	1.6	13
Ni	33.6	41.3	32.0	39.6	34.5	39.4	37.1	36.8	3.5	9.5
Cu	53.1	50.9	49.5	49.5	47.8	51.5	49.9	50.3	1.7	3.4
Zn	116	122	122	116	119	109	114	117	4.5	3.8
As	18.6	18.0	19.0	18.3	17.2	19.7	17.0	18.3	1.0	5.3
Pb	143	141	143	146	144	140	144	143	2.0	1.4
Mo	3.6	3.1	3.6	2.6	3.3	3.0	2.7	3.1	0.4	13
Cd	0.26	0.30	0.30	0.25	0.30	0.27	0.27	0.28	0.02	7.5

表 1-45 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	119	114	128	119	116	116	116	118	4.8	4.1
Cr	862	850	854	880	858	865	846	859	11	1.3
Mn	693	743	720	738	713	679	728	716	23	3.3
Co	22.2	22.8	24.5	25.6	27.2	23.8	23.4	24.2	1.7	7.2
Ni	72.7	72.9	72.8	74.6	78.9	74.8	74.7	74.5	2.2	2.9
Cu	74.3	79.6	76.6	75.4	81.1	77.8	77.8	77.5	2.4	3.0
Zn	2948	2955	2942	2947	2938	2973	2952	2951	11	0.4
As	11.7	11.2	11.7	10.8	11.9	12.4	12.8	11.8	0.7	5.8
Pb	48.5	46.7	46.8	46.6	45.3	43.2	46.6	46.2	1.6	3.6
Mo	4.7	5.8	5.0	4.9	4.9	5.2	5.1	5.1	0.4	7.5

表 1-46 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	101	109	95.3	98.4	88.3	102	89.6	97.7	7.3	7.5
Cr	81.6	82.0	79.2	83.4	81.6	78.7	79.5	80.9	1.7	2.1
Mn	711	717	705	703	711	722	704	710	7.2	1.0
Co	21.5	17.7	20.3	18.7	17.6	20.8	17.8	19.2	1.6	8.5
Ni	42.9	38.8	43.2	37.8	40.2	41.9	37.6	40.3	2.4	5.9
Cu	31.6	32.1	33.4	34.1	31.6	31.6	29.6	32.0	1.4	4.5
Zn	1134	1127	1127	1124	1133	1135	1124	1129	4.9	0.4
As	16.3	17.7	18.0	17.3	18.2	18.2	18.0	17.7	0.7	3.9
Pb	39.8	40.3	41.8	40.4	42.0	41.6	40.7	40.9	0.8	2.0
Mo	3.6	3.3	2.8	2.7	3.8	3.2	3.2	3.2	0.4	12

1.5 验证单位 3：江苏省地质调查研究院

测试日期：2021 年 6 月~7 月

表 1-47 检出限测试数据（mg/kg）

样品 名称	元素	认定值	峰背景法 DL	重复测定法测试结果/(mg/kg)									
				1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	$\bar{x}$	sd	DL
GSD-13	V	19.0	6.5	26.3	23.5	25.4	24.3	26.7	29.0	24.0	25.6	1.9	6.1
	Cr	10.7	2.8	9.1	9.2	10.4	8.0	10.4	9.9	10.9	9.7	1.0	3.1
	Mn	218	3.7	243	248	245	247	246	250	245	246	2.3	7.1
	Co	3.5	0.77	2.4	2.3	2.1	1.9	2.5	1.8	2.4	2.2	0.3	0.9
	Ni	3.7	0.73	3.95	3.48	3.90	3.79	3.42	3.60	3.20	3.6	0.3	0.9
	Cu	11.0	0.97	11.8	12.3	12.2	12.1	10.5	11.0	12.8	11.8	0.8	2.5
	Zn	18.0	1.4	15.4	15.9	16.0	16.1	15.6	15.1	15.8	15.7	0.3	1.1
	As	2.0	0.35	3.52	3.55	3.33	3.32	3.53	3.66	3.66	3.5	0.1	0.4
	Pb	13.5	0.72	14.5	14.4	14.7	14.4	13.7	14.6	14.4	14.4	0.3	1.0
	Mo	0.44	0.18										
	Cd	0.045	0.031										
	Sb	0.19	0.093										
GSS-66	Mo	0.66	0.20	0.25	0.38	0.36	0.40	0.63	0.55	0.76	0.47	0.18	0.56
	Cd	0.28	0.043	0.277	0.243	0.267	0.240	0.261	0.232	0.274	0.256	0.018	0.056
	Sb	0.72	0.14	0.67	0.64	0.58	0.58	0.60	0.53	0.56	0.59	0.04	0.14

表 1-48 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	78.5	82.8	84.3	83.6	75.8	76.0	70.8	78.8	5.0	6.4	1.7
Cr	57.2	53.5	50.5	54.2	52.3	53.6	53.6	50.4	52.6	1.6	3.0	-8.1
Mn	1097	1095	1100	1098	1099	1090	1105	1094	1097	4.8	0.4	0.0
Co	14.8	14.8	11.6	14.7	11.6	12.5	12.1	15.2	13.2	1.6	12	-11
Ni	29.6	29.6	30.0	30.1	30.0	30.4	30.9	28.8	30.0	0.7	2.2	1.3
Cu	20.9	20.2	20.6	21.0	20.8	22.7	21.0	19.2	20.8	1.1	5.1	-0.6
Zn	55.2	54.2	54.5	54.8	54.7	53.6	55.2	53.9	54.4	0.6	1.0	-1.4
As	10.7	10.4	10.9	10.8	10.8	10.6	10.6	10.9	10.7	0.2	1.8	0.0
Pb	23.6	23.4	22.5	22.2	22.3	22.6	22.0	22.5	22.5	0.5	2.0	-4.7
Mo	0.54	0.55	0.31	0.31	0.31	0.41	0.72	0.16	0.39	0.18	47	-27
Cd	0.083	0.10	0.11	0.17	0.19	0.07	0.03	0.14	0.12	0.06	47.6	40
Sb	1.00	0.85	0.58	0.60	0.59	0.72	0.60	0.96	0.70	0.15	21.6	-30

表 1-49 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	97.1	107	102	110	106	112	112	107	5.4	5.0	1.5
Cr	75.9	72.8	76.8	74.8	70.1	75.6	74.6	72.0	73.8	2.3	3.1	-2.7
Mn	1063	1079	1072	1076	1075	1075	1071	1077	1075	2.7	0.3	1.1
Co	25.6	22.4	25.0	25.0	23.8	24.6	23.7	22.6	23.9	1.1	4.5	-6.7
Ni	33.6	34.0	33.6	33.8	34.2	32.5	32.8	33.4	33.5	0.6	1.9	-0.4
Cu	27.6	28.2	28.8	28.5	29.9	27.6	26.9	29.1	28.4	1.0	3.5	2.9
Zn	63.5	64.0	64.2	64.1	65.3	64.9	65.0	63.9	64.5	0.6	0.9	1.6
As	10.0	9.3	10.1	9.7	9.9	9.8	9.7	9.0	9.6	0.4	3.7	-3.5
Pb	24.6	24.4	23.8	24.1	23.7	21.8	25.1	24.9	24.0	1.1	4.5	-2.5
Mo	0.58	0.07	0.68	0.31	-0.10	0.39	0.28	0.36	0.28	0.25	87	-51
Cd	0.041	0.12	0.23	0.055	0.20	0.15	0.083	0.11	0.14	0.06	46	230
Sb	1.30	0.96	0.67	0.71	0.57	0.84	0.64	1.17	0.79	0.21	26.6	-39

表 1-50 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	136	137	134	134	133	133	131	134	2.0	1.5	15.4
Cr	98.0	99.5	102	101	101	99.3	102	100	101	1.0	1.0	2.6
Mn	819	845	840	843	843	849	840	843	843	2.9	0.3	3.0
Co	22.0	25.6	25.9	22.1	23.5	24.4	22.5	23.0	23.9	1.5	6.3	8.5
Ni	33.7	33.8	33.8	33.8	34.1	34.9	35.0	33.4	34.1	0.6	1.8	1.2
Cu	29.4	30.1	28.9	29.5	30.4	30.2	31.8	32.1	30.4	1.2	3.8	3.5
Zn	89.3	96.1	97.7	96.9	97.5	96.9	98.5	98.7	97.5	0.9	0.9	9.2
As	15.9	15.7	18.0	16.9	16.8	16.5	16.9	17.0	16.8	0.7	4.0	5.9
Pb	33.3	35.8	32.5	34.1	34.6	35.4	35.1	34.6	34.6	1.1	3.2	3.9
Mo	1.40	0.61	0.61	1.04	0.83	0.95	0.79	0.62	0.78	0.17	22	-44
Cd	0.044	0.052	0.069	0.15	0.22	0.21	0.15	0.094	0.13	0.07	49	205
Sb	1.80	0.92	0.95	0.93	0.98	1.00	0.99	1.10	0.98	0.06	6.2	-46

表 1-51 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	89.9	89.7	91.7	96.1	89.0	91.1	94.6	91.7	2.7	2.9	1.9
Cr	70.4	69.0	67.0	69.1	69.6	70.1	69.7	69.2	69.1	1.0	1.5	-1.9
Mn	694	685	697	690	688	685	694	695	690	4.9	0.7	-0.5
Co	13.3	14.0	13.3	13.3	12.4	15.1	13.1	12.3	13.3	1.0	7.1	0.3
Ni	32.8	34.9	34.0	34.5	33.7	35.2	34.8	34.6	34.5	0.5	1.5	5.3
Cu	26.3	27.0	27.9	26.8	26.8	26.3	25.4	27.4	26.8	0.8	2.9	1.9
Zn	69.1	68.4	69.7	69.2	68.5	70.5	68.9	69.2	69.2	0.7	1.1	0.1
As	11.4	11.8	11.7	11.7	11.9	11.5	12.2	11.0	11.7	0.4	3.1	2.4
Pb	22.6	23.1	22.6	22.3	21.8	22.7	21.3	22.4	22.3	0.6	2.7	-1.2
Mo	0.63	1.03	0.44	0.61	0.45	0.75	0.38	0.62	0.61	0.22	37	-3.3
Cd	0.083	0.14	0.17	0.08	0.26	0.17	0.19	0.13	0.16	0.05	34	95
Sb	1.30	1.48	1.05	1.19	1.19	1.14	1.24	1.01	1.19	0.15	13	-8.8

表 1-52 精密度、正确度原始数据（湖南土壤标样，ESS-5）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	99	102	106	96	103	103	102	101	3.0	3.0	13
Cr	63.6	64.3	63.3	63.0	63.3	66.5	64.8	64.2	64.2	1.2	1.9	1.0
Mn	2460	2292	2282	2320	2311	2309	2309	2295	2303	13	0.6	-6.4
Co	11.2	13.9	14.4	17.0	13.7	16.8	14.8	15.7	15.2	1.4	9.0	36
Ni	29.7	28.4	28.0	28.5	28.1	29.6	27.9	29.0	28.5	0.6	2.1	-4.1
Cu	71.8	65.8	67.7	62.6	69.6	70.2	69.6	68.1	67.7	2.7	4.0	-5.8
Zn	523	553	555	557	563	558	560	558	558	3.3	0.6	6.6
As	297	297	302	296	299	298	303	302	300	3.0	1.0	0.9
Pb	970	975	968	984	972	978	972	975	975	5.3	0.5	0.5
Mo	3.20	3.2	3.1	2.7	2.5	2.8	2.7	2.5	2.78	0.26	9.4	-13
Cd	3.09	3.0	2.9	3.0	2.8	3.2	3.2	3.0	3.01	0.13	4.2	-2.5
Sb	18.1	14.8	14.0	14.7	16.4	14.7	17.1	15.0	15.2	1.1	7.3	-16

表 1-53 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	79.4	83.2	77.2	75.0	77.0	79.7	78.4	78.6	2.6	3.3	5.9
Cr	62.9	70.4	71.9	69.1	72.4	73.5	71.1	73.7	71.7	1.7	2.3	14
Mn	544	553	551	555	555	552	551	548	552	2.4	0.4	1.5
Co	11.9	9.9	10.8	9.6	9.3	9.7	8.8	10.1	9.8	0.6	6.6	-18
Ni	28.9	30.2	28.2	27.1	29.8	27.5	27.8	28.9	28.5	1.2	4.2	-1.4
Cu	19.0	26.8	26.8	28.0	29.5	28.2	28.1	27.1	27.8	1.0	3.5	46
Zn	65.8	65.8	66.9	67.5	65.9	67.3	65.9	67.4	66.7	0.8	1.2	1.3
As	7.8	7.12	6.13	6.75	7.16	6.73	7.63	6.73	6.9	0.5	6.8	-12
Pb	18.5	20.1	22.0	20.3	20.3	21.0	20.3	20.5	20.7	0.7	3.2	12
Mo	0.55	0.73	0.22	0.21	0.79	0.68	0.45	0.73	0.54	0.25	46	-1.8
Cd	0.12	0.06	0.10	0.18	0.26	0.24	0.07	0.13	0.15	0.08	53	28
Sb	0.63	0.82	1.01	0.88	0.87	0.72	1.05	0.84	0.89	0.11	13	40

表 1-54 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	67.4	66.5	64.3	63.4	68.1	60.1	74.8	66.4	4.6	6.9	-5.2
Cr	59.5	54.0	58.0	56.7	56.3	57.6	56.7	54.6	56.2	1.5	2.6	-5
Mn	732	727	742	737	733	730	736	726	733	5.5	0.8	0.1
Co	11.6	14.8	13.1	12.4	11.3	12.7	12.5	13.7	12.9	1.1	8.5	12
Ni	25.3	25.2	25.4	24.1	24.7	25.3	25.0	24.8	24.9	0.5	1.8	-1.4
Cu	27.8	25.0	24.9	26.5	24.8	25.7	26.5	24.6	25.4	0.8	3.1	-9
Zn	105	106	106	109	108	105	107	107	107	1.3	1.2	1.8
As	7.5	8.95	9.02	8.89	8.58	8.80	9.41	9.01	8.9	0.3	2.8	19
Pb	40.3	39.5	39.2	39.5	40.2	38.6	38.6	37.7	39.0	0.8	2.0	-3
Mo	0.84	0.92	0.86	0.74	0.08	0.39	1.35	1.28	0.80	0.46	57	-4.4
Cd	0.21	0.26	0.19	0.23	0.22	0.39	0.26	0.21	0.25	0.06	26	20
Sb	0.66	0.98	0.98	1.19	0.92	0.87	0.79	0.87	0.94	0.13	14	43

表 1-55 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	61.4	62.6	68.5	61.2	61.5	73.6	58.8	63.9	5.2	8.2	-9.2
Cr	60.1	59.2	59.5	65.0	59.7	60.3	61.3	60.1	60.7	2.0	3.3	1.0
Mn	700	694	704	691	697	694	697	701	697	4.4	0.6	-0.5
Co	11.6	10.3	11.5	10.4	11.1	10.1	12.1	10.4	10.8	0.8	6.9	-6.7
Ni	21.6	22.5	22.5	24.6	21.5	22.7	21.6	22.1	22.5	1.0	4.6	4.1
Cu	15.2	15.4	15.2	15.3	16.3	14.5	14.1	15.8	15.2	0.7	4.7	0.2
Zn	59.3	54.0	53.7	55.3	53.4	54.9	55.9	53.1	54.3	1.0	1.9	-8.4
As	7.21	5.97	6.87	7.58	7.30	6.92	6.35	6.82	6.83	0.54	7.9	-5.3
Pb	142	127	126	120	127	126	126	127	125	2.4	1.9	-12
Mo	0.43	0.12	0.69	0.51	0.52	0.96	0.05	0.98	0.55	0.37	68	28
Cd	0.14	0.11	0.20	0.14	0.17	0.20	0.09	0.23	0.16	0.05	32	18
Sb	1.24	1.25	0.72	0.77	0.85	0.70	1.16	0.81	0.89	0.22	25	-28

表 1-56 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	77.6	73.5	72.8	83.1	73.1	81.7	77.5	77.0	4.2	5.4	0.6
Cr	68.3	70.4	70.9	72.4	73.8	71.0	68.4	72.6	71.4	1.8	2.5	4.5
Mn	755	776	771	779	780	769	780	771	775	4.9	0.6	2.7
Co	12.3	12.1	10.2	12.9	11.6	12.4	12.0	14.2	12.2	1.2	10	-0.8
Ni	34.8	33.5	33.8	32.8	33.7	33.9	34.0	33.0	33.5	0.5	1.4	-3.6
Cu	58.2	59.0	61.4	60.5	60.8	57.1	61.1	59.2	59.9	1.6	2.6	2.9
Zn	200	207	214	207	210	210	210	206	209	2.8	1.3	4.6
As	12.2	13.4	12.1	12.1	12.2	12.8	12.4	11.8	12.4	0.5	4.4	1.5
Pb	54.0	44.2	47.1	45.1	47.1	46.7	46.8	47.4	46.3	1.2	2.6	-14
Mo	1.30	0.67	1.32	0.88	1.22	1.28	1.05	1.25	1.10	0.24	22	-16
Cd	0.35	0.43	0.33	0.32	0.29	0.29	0.41	0.31	0.34	0.06	16	-3.8
Sb	1.47	1.50	1.43	1.59	1.47	1.51	1.47	1.49	1.49	0.05	3.3	1.6

表 1-57 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	112	114	120	116	122	111	119	116	4.2	3.6	0.3
Cr	87.0	96.2	90.9	91.9	92.8	91.3	92.5	93.3	92.7	1.7	1.9	6.6
Mn	990	1019	1013	1016	1011	1012	1005	1007	1012	4.8	0.5	2.2
Co	17.0	20.1	19.4	18.2	17.8	20.3	20.2	19.3	19.3	1.0	5.1	14
Ni	41.1	39.0	39.1	38.8	39.3	41.4	42.6	39.9	40.0	1.4	3.6	-2.7
Cu	58.0	63.6	58.8	54.2	59.5	58.0	56.5	54.5	57.9	3.2	5.6	-0.2
Zn	171	189	178	179	181	180	178	179	181	4.1	2.2	5.6
As	27.1	26.9	26.5	27.8	26.4	25.9	25.1	26.3	26.4	0.8	3.1	-2.5
Pb	54.0	55.8	52.5	48.8	51.8	49.3	51.3	49.8	51.3	2.4	4.7	-5.0
Mo	1.24	0.61	0.98	0.91	0.82	0.85	0.78	1.50	0.92	0.28	30	
Cd	1.16	1.05	1.07	1.08	0.93	0.95	1.01	0.93	1.00	0.06	6.5	-14
Sb	1.60	1.59	1.49	1.59	1.67	1.55	1.51	1.68	1.58	0.07	4.6	-1.2

表 1-58 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	160	161	159	160	163	161	155	160	2.3	1.5	-4.9
Cr	106	100	101	102	100	103	98	102	101	1.7	1.7	-4.9
Mn	500	535	531	525	530	533	535	537	532	4.0	0.7	6.5
Co	19.4	17.4	16.7	17.7	16.6	17.1	16.9	18.0	17.2	0.5	3.2	-11
Ni	56.0	56.5	57.2	55.0	55.1	55.3	55.2	54.6	55.5	0.9	1.7	-0.8
Cu	139	163	163	165	163	164	160	176	164.8	5.0	3.0	18.6
Zn	219	240	241	243	243	243	243	243	242	1.1	0.4	10.6
As	64.1	66.2	66.8	68.0	68.0	67.5	67.9	67.8	67.4	0.7	1.0	5.2
Pb	68.6	74.4	74.7	72.5	73.2	73.3	73.8	74.7	73.8	0.9	1.2	7.6
Mo	2.14	1.70	2.10	1.83	1.71	1.84	1.60	1.92	1.81	0.17	9.1	-15
Cd	7.70	7.50	7.55	7.59	7.46	7.47	7.34	7.56	7.50	0.08	1.1	-2.6
Sb	4.24	3.94	3.79	3.85	4.03	3.86	4.21	4.00	3.95	0.14	3.5	-6.8

表 1-59 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	150	145	149	148	139	156	150	148	5.2	3.5	7.2
Cr	82.0	70.0	69.6	71.4	70.5	69.6	69.1	71.3	70.2	0.9	1.3	-14
Mn	1734	1824	1819	1826	1823	1819	1833	1826	1824	4.8	0.3	5.2
Co	29.4	17.0	16.2	19.3	20.1	15.8	15.5	18.9	17.6	1.9	11	-40
Ni	59.7	61.3	57.9	59.8	59.9	59.9	54.6	60.6	59.1	2.2	3.8	-0.9
Cu	61.4	58.1	52.7	59.0	58.4	57.8	57.8	57.3	57.3	2.1	3.7	-6.7
Zn	166	169	172	175	175	175	174	175	174	2.1	1.2	4.5
As	32.9	32.6	33.3	32.7	32.6	32.6	32.7	32.6	32.7	0.3	0.8	-0.5
Pb	42.7	42.4	41.3	43.5	43.2	43.0	42.6	43.5	42.8	0.8	1.8	0.2
Mo		16.3	15.7	15.9	15.9	16.2	16.1	16.4	16.1	0.24	1.5	
Cd	1.05	1.09	0.99	0.77	0.78	0.78	1.22	0.77	0.92	0.19	20	-13
Sb		1.99	2.26	1.99	2.08	2.11	2.29	2.17	2.13	0.12	5.6	

表 1-60 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	65.2	70.8	71.0	73.7	70.1	70.5	69.7	70.1	2.5	3.6
Cr	101	101	104	101	104	108	102	103	2.5	2.4
Mn	1014	1018	1021	1012	1012	1025	1016	1017	4.8	0.5
Co	13.7	15.0	14.5	13.7	14.5	15.0	13.9	14.3	0.6	4.0
Ni	36.4	35.6	36.7	35.9	35.7	35.4	36.8	36.1	0.6	1.6
Cu	20.2	22.4	21.1	20.8	20.3	20.0	20.1	20.7	0.8	4.0
Zn	54.8	56.2	55.3	56.9	55.7	55.9	57.2	56.0	0.8	1.5
As	3.8	4.5	3.3	4.2	3.3	4.0	4.5	3.9	0.5	13
Pb	17.1	16.0	16.6	16.2	16.5	15.5	15.0	16.1	0.7	4.4
Mo	1.28	0.90	0.87	0.93	1.36	0.92	1.26	1.07	0.21	20
Cd	0.20	0.22	0.19	0.13	0.20	0.17	0.27	0.20	0.04	21
Sb	0.13	0.28	0.17	-0.05	0.07	0.20	0.16	0.14	0.11	77

表 1-61 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	115	120	113	115	118	113	120	116	3.3	2.9
Cr	83.3	84.9	83.5	85.8	81.9	84.5	84.0	84.0	1.2	1.5
Mn	953	960	959	960	949	958	957	957	4.3	0.4
Co	14.7	15.2	16.2	15.1	14.7	14.4	15.6	15.1	0.6	4.0
Ni	44.0	43.5	43.9	42.6	45.1	43.9	45.7	44.1	1.0	2.3
Cu	34.5	32.9	34.6	32.0	35.7	33.3	32.6	33.7	1.3	3.9
Zn	93.3	93.9	92.5	93.8	91.8	95.6	92.9	93.4	1.2	1.3
As	16.5	17.2	16.4	16.4	16.9	17.7	16.6	16.8	0.5	2.9
Pb	27.6	28.0	27.8	28.2	26.6	29.4	27.0	27.8	0.9	3.2
Mo	0.51	0.64	0.81	0.53	0.70	0.35	0.53	0.58	0.15	25
Cd	0.22	0.25	0.22	0.29	0.21	0.25	0.30	0.25	0.04	15
Sb	1.20	1.15	1.20	1.14	0.97	1.24	1.15	1.15	0.09	7.5

表 1-62 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	38.6	25.7	34.7	34.0	31.1	34.6	33.3	33.1	4.0	12
Cr	33.9	38.0	38.8	41.3	38.9	42.7	42.3	39.4	3.0	7.7
Mn	638	634	635	633	632	637	637	635	2.3	0.4
Co	12.5	13.1	12.9	13.0	13.2	12.7	13.3	13.0	0.3	2.2
Ni	7.9	8.4	7.6	7.7	8.2	8.5	7.5	8.0	0.4	5.0
Cu	47.5	46.3	43.8	45.2	46.9	45.6	46.4	46.0	1.2	2.7
Zn	228	229	228	226	227	227	228	228	0.9	0.4
As	147	146	146	150	151	150	145	148	2.7	1.8
Pb	748	754	753	745	747	751	745	749	3.9	0.5
Mo	3.35	3.80	3.60	3.55	3.85	3.44	2.99	3.51	0.29	8.3
Cd	3.84	3.76	3.86	3.68	3.77	3.83	3.65	3.77	0.08	2.2
Sb	0.67	0.86	0.96	0.89	0.83	0.79	0.81	0.83	0.09	11

表 1-63 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	93.7	97.8	88.2	91.3	97.8	99.4	99.6	95.4	4.4	4.6
Cr	311	319	314	312	316	316	317	315	2.6	0.8
Mn	718	723	726	722	722	730	723	723	3.7	0.5
Co	16.3	18.0	14.2	15.5	15.9	15.8	16.9	16.1	1.2	7.4
Ni	32.8	33.4	33.0	35.5	33.4	34.3	32.1	33.5	1.1	3.3
Cu	38.0	36.9	35.0	43.0	38.4	39.2	35.8	38.0	2.6	6.9
Zn	107	108	106	109	108	107	108	108	0.8	0.7
As	15.3	14.9	17.0	15.2	15.7	15.2	15.3	15.5	0.7	4.5
Pb	133	137	138	134	137	136	133	135	2.3	1.7
Mo	3.18	2.60	2.90	2.87	2.70	3.13	3.12	2.93	0.22	7.7
Cd	1.20	1.22	1.18	1.19	1.33	1.36	1.22	1.24	0.07	5.9
Sb	1.43	1.35	1.32	1.44	1.08	1.49	0.96	1.30	0.20	15

表 1-64 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	52.7	59.8	60.3	54.7	56.9	56.3	57.3	56.8	2.7	4.7
Cr	945	934	937	941	935	937	936	938	3.9	0.4
Mn	738.2	744.6	743.1	747.4	743.3	741.4	744.6	743.2	2.9	0.4
Co	21.2	19.1	20.6	21.1	19.8	20.9	21.3	20.6	0.8	4.1
Ni	68.4	70.8	69.5	68.5	69.3	69.6	69.1	69.3	0.8	1.2
Cu	71.3	72.8	71.9	73.9	72.5	72.0	72.7	72.4	0.8	1.2
Zn	2665	2687	2681	2672	2676	2676	2676	2676	6.9	0.3
As	6.9	8.4	7.3	8.0	7.7	7.7	7.7	7.7	0.5	6.2
Pb	38.2	39.7	37.5	36.4	36.7	36.4	36.9	37.4	1.2	3.2
Mo	2.67	2.35	3.28	2.85	2.36	2.45	2.95	2.70	0.35	13
Cd	0.71	0.79	0.74	0.84	0.77	0.75	0.78	0.77	0.04	5.2
Sb	0.95	0.99	1.07	0.88	0.97	0.93	0.97	0.97	0.06	6.1

表 1-65 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	86.4	90.6	88.3	89.4	84.7	90.1	92.7	88.9	2.7	3.0
Cr	67.9	70.2	64.9	67.5	65.3	68.4	66.0	67.2	1.9	2.8
Mn	697	696	697	696	692	701	705	698	4.1	0.6
Co	13.6	12.4	13.8	12.6	12.1	13.1	13.7	13.0	0.7	5.3
Ni	32.1	33.0	33.0	33.0	32.0	33.4	33.7	32.9	0.6	1.9
Cu	27.0	24.7	25.5	25.1	26.4	25.5	24.7	25.6	0.9	3.4
Zn	1080	1080	1084	1082	1083	1087	1099	1085	6.6	0.6
As	13.3	13.5	13.8	13.7	13.4	13.6	14.3	13.7	0.3	2.4
Pb	37.3	37.2	36.0	36.6	36.5	35.5	39.0	36.9	1.1	3.0
Mo	0.63	0.78	0.90	0.86	0.46	1.03	0.63	0.75	0.19	25.5
Cd	0.50	0.44	0.47	0.45	0.50	0.52	0.62	0.50	0.06	11.9
Sb	0.82	0.77	0.72	0.75	0.68	0.98	1.05	0.82	0.14	16.6

表 1-66 元素精密度、正确度原始数据（GSS-1a 等 5 个标准样品）

测试日期：2022 年 10 月

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$ (mg/kg)	sd (mg/kg)	rsd (%)	RE (%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
GSS-1a	Cd	2.5	2.51	2.64	2.44	2.58	2.62	2.67	2.53	2.57	0.08	3.2	2.8
	Mo	2.0	2.07	2.19	1.87	2.00	2.07	1.93	2.18	2.04	0.12	5.9	2.2
	Sb	2.4	2.55	2.36	2.12	2.39	2.55	2.36	2.35	2.38	0.15	6.2	-0.8
GSD-3a	Cd	0.50	0.50	0.66	0.54	0.62	0.62	0.53	0.60	0.58	0.06	10	16
	Mo	48.0	48.1	47.8	47.7	47.3	47.5	47.0	47.6	47.6	0.38	0.8	-0.9
	Sb	3.8	4.04	4.00	3.92	4.15	4.18	3.94	4.12	4.05	0.10	2.5	6.6
GSD-17a	Cd	4.9	4.83	4.89	4.85	4.98	4.92	5.02	4.89	4.91	0.07	1.3	0.2
	Mo	1.4	1.73	1.52	1.61	1.54	1.49	1.39	1.55	1.55	0.10	6.8	10
	Sb	2.0	2.25	1.79	1.75	1.98	2.02	1.91	1.90	1.94	0.17	8.6	-2.9
GSD-23	Cd	4.8	4.91	4.86	4.94	5.01	4.98	4.96	4.94	4.94	0.05	1.0	3.0
	Mo	1.56	1.79	1.62	1.68	1.58	1.59	1.79	1.78	1.69	0.10	5.6	8.3
	Sb	25.0	25.6	25.0	25.4	25.7	25.2	25.2	25.4	25.4	0.23	0.9	1.5
GSD-30	Cd	4.3	4.35	4.44	4.22	4.25	4.48	4.51	4.41	4.38	0.11	2.6	1.8
	Mo	10.0	9.41	9.39	9.79	9.46	9.52	10.16	9.62	9.62	0.27	2.9	-3.8
	Sb	1.9	1.74	1.82	1.71	1.77	1.84	1.88	1.71	1.78	0.07	3.7	-6.3

1.6 验证单位 4：北京新奥环标理化分析测试中心

测试日期：2021 年 6 月~7 月

表 1-67 检出限测试数据 (mg/kg)

样品名称	元素	认定值	峰背景法 DL	重复测定法测试结果/(mg/kg)									
				1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	$\bar{x}$	sd	DL
GSD-13	V	19.0	6.7	21.5	19.4	26.8	22.1	26.7	28.2	21.5	23.8	3.4	11
	Cr	10.7	2.8	11.4	14.9	13.9	14.1	12.7	14.7	12.7	13.5	1.3	4.0
	Mn	218	3.6	240	243	240	243	241	236	241	241	2.2	6.9
	Co	3.5	0.81	1.7	2.5	2.1	1.8	2.2	2.0	2.3	2.1	0.3	0.9
	Ni	3.7	0.72	5.9	5.6	5.6	6.5	5.8	5.8	6.1	5.9	0.3	1.0
	Cu	11.0	1.1	12.9	12.7	14.1	13.6	12.5	13.5	13.4	13.2	0.6	1.8
	Zn	18.0	1.4	20.2	19.5	19.4	19.8	19.3	19.5	20.0	19.7	0.3	1.0
	As	2.0	0.32	2.3	2.2	2.9	2.4	2.8	3.0	2.6	2.6	0.3	1.0
	Pb	13.5	0.75	13.1	13.3	13.2	13.2	13.1	12.6	12.4	13.0	0.3	1.1
	Mo	0.44	0.19										
	Cd	0.045	0.037										
	Sb	0.19	0.10										
GSS-66	Mo	0.66	0.22	0.94	0.82	0.77	0.54	0.57	0.92	0.58	0.74	0.17	0.54
	Cd	0.28	0.046	0.280	0.290	0.254	0.240	0.276	0.276	0.270	0.269	0.017	0.053
	Sb	0.72	0.13	0.95	0.86	0.89	0.98	0.86	0.96	1.02	0.93	0.06	0.20

表 1-68 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值/(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE/(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	69.8	69.0	88.7	60.8	96.1	81.6	92.2	79.7	13	17	2.9
Cr	57.2	56.1	64.4	61.6	64.3	61.3	65.1	58.8	61.7	3.3	5.3	7.8
Mn	1097	1183	1158	1156	1165	1166	1166	1185	1168	11	1.0	6.5
Co	14.8	18.0	16.4	20.5	14.6	17.2	15.4	17.2	17.0	1.9	11	15
Ni	29.6	31.4	32.5	31.4	32.1	33.9	31.3	31.5	32.0	0.9	2.9	8.1
Cu	20.9	23.1	21.0	22.6	21.7	21.7	22.0	22.7	22.1	0.7	3.2	6
Zn	55.2	57.4	58.6	58.5	58.0	56.1	58.3	59.8	58.1	1.2	2.0	5.3
As	10.7	11.5	11.9	11.8	11.5	13.0	11.4	11.4	11.8	0.6	4.8	10.0
Pb	23.6	21.9	21.0	21.3	21.9	19.7	21.5	22.0	21.3	0.8	3.7	-9.7
Mo	0.54	0.47	0.83	0.77	0.24	1.04	0.65	0.72	0.67	0.26	38	25
Cd	0.083	0.17	0.10	0.18	0.07	0.17	0.09	0.06	0.12	0.05	42	44
Sb	1.00	0.44	0.82	0.52	0.40	0.51	0.53	1.02	0.61	0.23	38	-39

表 1-69 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	97.8	99.5	48.6	105	104	102	100	93.9	20	21	-11
Cr	75.9	76.7	68.0	72.6	87.5	79.0	84.1	85.5	79.0	7.2	9.1	4.1
Mn	1063	1141	1173	1152	1155	1152	1144	1151	1153	10	0.9	8.4
Co	25.6	26.0	26.2	25.8	25.1	26.7	25.5	24.7	25.7	0.7	2.7	0.5
Ni	33.6	35.9	35.7	34.5	34.7	35.4	34.9	36.3	35.4	0.7	1.9	5.2
Cu	27.6	30.0	29.0	32.6	30.5	30.9	28.6	29.3	30.1	1.4	4.5	9
Zn	63.5	69.0	66.2	69.4	68.8	68.5	65.9	67.5	67.9	1.4	2.0	6.9
As	10.0	10.9	11.3	10.2	11.0	10.3	11.7	10.3	10.8	0.6	5.2	8.1
Pb	24.6	23.0	21.1	23.4	23.0	23.1	20.9	22.9	22.5	1.0	4.5	-8.6
Mo	0.58	0.28	0.49	0.19	0.13	0.20	0.25	0.22	0.25	0.12	46	-57
Cd	0.041	0.15	0.16	0.16	0.15	0.11	0.15	0.14	0.15	0.02	13	255
Sb	1.30	0.35	0.44	0.51	0.47	0.49	0.36	0.47	0.44	0.06	14	-66

表 1-70 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	116	116	90.4	129	127	121	110	93.0	112	15	14
Cr	98.0	98.0	108	89.9	105	106	109	102	95.2	102	7.2	7.1
Mn	819	819	870	893	885	897	885	867	905	886	14	1.6
Co	22.0	21.3	19.0	21.2	20.1	20.2	19.4	20.6	20.3	0.9	4.2	-7.9
Ni	33.7	33.7	35.2	35.4	35.6	35.2	34.9	38.9	37.6	36.1	1.5	4.2
Cu	29.4	29.4	31.4	31.9	30.5	32.5	31.4	33.1	31.2	31.7	0.9	2.7
Zn	89.3	89.3	95.7	96.7	97.4	97.2	98.1	97.2	97.1	97.0	0.7	0.7
As	15.9	15.9	17.9	18.1	18.5	18.2	18.1	17.4	18.0	18.0	0.3	1.9
Pb	33.3	33.3	32.9	32.8	31.8	34.7	34.2	33.4	32.6	33.2	1.0	3.0
Mo	1.40	1.40	0.83	0.66	1.59	1.21	1.01	0.99	0.69	1.00	0.33	33
Cd	0.044	0.04	0.14	0.06	0.10	0.17	0.08	0.09	0.05	0.10	0.04	43
Sb	1.80	1.80	0.74	0.69	0.89	0.71	0.76	0.78	0.67	0.75	0.08	10

表 1-71 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	98.8	86.9	96.6	106	99.3	85.6	102	96.4	7.5	7.8	7.1
Cr	70.4	78.3	79.6	75.1	75.5	74.6	77.6	71.2	76.0	2.8	3.7	7.9
Mn	694	721	723	716	725	725	718	723	721	3.3	0.5	3.9
Co	13.3	15.7	14.6	16.5	14.6	13.3	13.9	15.4	14.8	1.1	7.4	11
Ni	32.8	35.3	36.7	35.8	36.4	34.2	35.5	36.4	35.8	0.9	2.4	9.0
Cu	26.3	29.0	30.5	28.5	29.4	29.1	29.9	27.2	29.1	1.0	3.6	11
Zn	69.1	73.4	74.4	73.2	75.4	73.9	74.8	74.2	74.2	0.8	1.0	7.3
As	11.4	12.8	12.5	13.0	13.0	13.1	12.9	13.1	12.9	0.2	1.7	13
Pb	22.6	22.2	22.5	22.5	22.0	22.0	22.0	22.0	22.2	0.2	1.1	-1.9
Mo	0.63	0.91	1.16	0.58	0.72	0.89	0.77	1.04	0.87	0.20	23	38
Cd	0.083	0.08	0.14	0.11	0.14	0.10	0.12	0.28	0.14	0.07	47	67
Sb	1.30	0.98	0.98	0.93	0.90	1.01	1.00	1.15	0.99	0.08	8.0	-24

表 1-72 精密度、正确度原始数据 (湖南土壤标样, ESS-5)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	95.2	80.7	98.9	84.5	82.7	70.8	89.1	86.0	9.4	11	-3.7
Cr	63.6	68.7	66.5	70.7	64.0	72.8	64.1	72.3	68.4	3.7	5.4	7.6
Mn	2460	2505	2549	2508	2546	2510	2553	2499	2524	24	0.9	2.6
Co	11.2	16.0	20.2	17.0	18.7	17.6	17.2	20.8	18.2	1.8	9.6	63
Ni	29.7	28.2	31.4	29.0	31.4	29.8	29.8	29.4	29.9	1.2	4.0	0.6
Cu	71.8	70.7	70.1	69.6	68.8	68.4	68.4	66.9	69.0	1.3	1.8	-3.9
Zn	523	554	553	554	554	553	555	552	554	1.1	0.2	5.9
As	297	275	277	276	275	277	276	267	275	3.5	1.3	-7.6
Pb	970	1086	1096	1086	1091	1085	1087	1089	1089	3.9	0.4	12
Mo	3.20	2.84	3.30	2.98	3.12	3.12	3.38	3.24	3.14	0.19	5.9	-1.8
Cd	3.09	3.80	3.53	3.60	3.53	3.39	3.58	3.58	3.57	0.12	3.4	16
Sb	18.1	15.4	16.8	14.7	14.9	16.1	14.0	15.7	15.4	0.9	6.2	-15

表 1-73 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	75.9	73.9	81.6	75.5	82.3	62.3	83.9	76.5	7.3	9.6	3.1
Cr	62.9	68.0	75.2	72.6	77.5	66.8	72.1	72.5	72.1	3.7	5.2	15
Mn	544	578	581	588	575	583	579	576	580	4.5	0.8	6.6
Co	11.9	13.5	11.7	11.7	12.0	11.4	13.2	13.6	12.4	0.9	7.6	4.6
Ni	28.9	31.2	30.8	30.3	29.5	29.8	31.5	29.8	30.4	0.8	2.5	5.2
Cu	19.0	21.2	22.4	23.7	22.1	20.7	24.1	22.5	22.4	1.2	5.4	18
Zn	65.8	68.6	69.8	70.6	69.3	70.8	69.1	69.3	69.6	0.8	1.2	5.8
As	7.8	7.8	8.3	8.5	7.6	8.5	7.6	7.7	8.0	0.4	5.0	2.6
Pb	18.5	18.6	18.8	18.4	19.1	18.4	19.7	19.4	18.9	0.5	2.7	2.3
Mo	0.55	0.60	0.82	1.06	0.22	0.21	0.28	0.45	0.52	0.32	62	-5.8
Cd	0.12	0.13	0.06	0.16	0.10	0.33	0.14	0.25	0.17	0.09	55	43
Sb	0.63	0.74	0.93	0.67	0.71	0.78	0.77	1.04	0.81	0.13	16	28

表 1-74 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	88.8	58.6	68.3	63.5	65.8	64.7	68.8	68.4	9.6	14.1	-2.3
Cr	59.5	65.3	66.9	66.9	62.5	61.6	62.0	64.1	64.2	2.2	3.5	7.9
Mn	732	750	762	753	757	770	764	762	760	6.8	0.9	3.8
Co	11.6	11.2	10.9	11.6	9.0	9.0	10.0	10.0	10.2	1.0	9.9	-12
Ni	25.3	24.4	25.5	26.6	25.4	26.4	25.9	26.6	25.8	0.8	3.1	1.9
Cu	27.8	26.2	28.9	27.9	28.9	27.0	27.9	29.7	28.1	1.2	4.4	1.0
Zn	105	108	110	110	111	110	111	113	110.3	1.4	1.2	5.0
As	7.5	8.5	8.3	9.1	8.7	9.2	8.9	9.6	8.9	0.5	5.1	18.5
Pb	40.3	40.9	41.3	41.1	40.9	40.8	40.8	39.5	40.8	0.6	1.4	1.1
Mo	0.84	0.80	1.18	1.08	0.56	0.98	0.77	1.03	0.91	0.21	24	8.8
Cd	0.21	0.09	0.17	0.12	0.24	0.38	0.31	0.19	0.22	0.10	48	2.7
Sb	0.66	0.61	0.77	0.61	0.89	0.65	0.77	0.89	0.74	0.12	16	12

表 1-75 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	85.0	83.6	63.7	60.9	79.0	70.0	65.3	72.5	9.9	13.7	3.0
Cr	60.1	62.4	62.2	59.4	62.9	59.4	61.1	67.8	62.2	2.9	4.6	3.5
Mn	700	735	732	720	721	728	725	739	729	6.9	1.0	4.1
Co	11.6	10.1	9.5	9.6	10.8	9.0	9.5	10.6	9.8	0.7	6.6	-15
Ni	21.6	23.3	23.8	23.5	24.6	21.8	23.2	23.0	23.3	0.8	3.6	8.0
Cu	15.2	18.7	17.2	18.6	19.8	18.3	19.0	18.0	18.5	0.8	4.5	22
Zn	59.3	60.8	59.0	62.2	61.0	61.5	61.2	61.2	61.0	1.0	1.6	2.8
As	7.21	11.7	9.6	9.9	8.1	9.0	8.6	8.5	9.3	1.2	13.0	30
Pb	142	131	132	132	138	131	134	137	133.6	2.8	2.1	-5.9
Mo	0.43	0.13	0.65	0.88	0.48	0.44	0.46	0.71	0.53	0.24	45	25
Cd	0.14	0.24	0.12	0.13	0.08	0.18	0.13	0.13	0.14	0.05	37	4.0
Sb	1.24	0.54	0.68	0.62	0.36	0.62	0.49	0.38	0.53	0.12	23	-57

表 1-76 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	70.9	87.8	95.1	88.3	63.7	88.7	72.3	81.0	12	15	5.7
Cr	68.3	82.8	81.4	82.0	78.5	81.0	75.5	80.6	80.3	2.5	3.1	17.5
Mn	755	790	788	790	792	793	795	790	791	2.2	0.3	4.8
Co	12.3	12.2	12.6	13.8	14.7	14.8	13.8	12.8	13.5	1.1	7.8	10
Ni	34.8	34.2	37.1	35.5	35.5	36.4	33.8	34.6	35.3	1.2	3.3	1.4
Cu	58.2	65.4	63.1	65.5	64.1	62.8	65.2	63.7	64.2	1.1	1.7	10
Zn	200	217	213	214	215	218	217	214	215	2.0	0.9	7.7
As	12.2	12.5	12.3	12.5	12.3	12.8	12.3	12.9	12.5	0.3	2.1	2.5
Pb	54.0	52.5	52.1	52.3	52.4	52.0	52.7	52.5	52.3	0.2	0.5	-3.1
Mo	1.30	1.58	1.28	1.34	1.53	1.01	1.78	1.82	1.48	0.29	20	14
Cd	0.35	0.54	0.37	0.24	0.43	0.32	0.49	0.32	0.39	0.11	27	9.6
Sb	1.47	1.43	1.28	1.14	1.26	1.22	1.25	1.10	1.24	0.11	8.7	-16

表 1-77 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	135	118	109	109	117	124	120	119	9.0	7.6	2.5
Cr	87.0	87.3	80.5	102	87.2	95.4	88.9	97.1	91.2	7.4	8.1	4.8
Mn	990	1067	1052	1066	1075	1077	1057	1073	1067	9.4	0.9	7.7
Co	17.0	17.0	16.9	16.6	19.6	18.9	17.9	18.1	17.9	1.1	6.2	5.1
Ni	41.1	41.2	41.5	42.4	43.5	45.6	42.6	42.2	42.7	1.5	3.5	4.0
Cu	58.0	62.9	65.1	61.4	64.7	64.7	64.3	66.3	64.2	1.6	2.5	11
Zn	171	184	184	181	187	189	186	186	185	2.6	1.4	8.3
As	27.1	26.2	27.4	27.1	27.5	25.8	26.2	27.6	26.8	0.7	2.7	-0.9
Pb	54.0	55.5	54.0	54.3	53.3	55.7	55.4	54.5	54.7	0.9	1.7	1.2
Mo	1.24	1.17	1.30	1.19	1.05	0.98	1.07	0.84	1.09	0.15	14	
Cd	1.16	1.03	1.20	1.06	1.16	1.27	1.26	1.18	1.17	0.09	8.0	0.5
Sb	1.60	1.40	1.53	1.41	1.35	1.39	1.36	1.59	1.43	0.09	6.4	-10

表 1-78 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	192	196	196	194	182	192	196	192	5.2	2.7	15
Cr	106	101	114	111	112	109	110	110	109	4.1	3.8	3.2
Mn	500	531	536	529	528	537	536	530	532	4	0.7	6.5
Co	19.4	21.7	22.9	24.3	23.6	23.0	21.8	21.9	22.7	1.0	4.3	17
Ni	56.0	57.9	58.7	58.5	57.0	59.5	57.7	58.9	58.3	0.8	1.4	4.1
Cu	139	158	157	160	159	162	161	160	160	1.7	1.1	15
Zn	219	240	243	247	243	245	246	243	244	2.2	0.9	11
As	64.1	64.0	63.7	63.4	63.4	61.9	64.2	63.5	63.4	0.7	1.2	-1.0
Pb	68.6	72.8	73.0	75.1	73.5	75.5	74.0	74.2	74.0	1.0	1.4	7.9
Mo	2.14	1.99	2.45	1.80	2.14	2.16	1.75	2.02	2.04	0.24	12	-4.5
Cd	7.70	6.82	6.86	6.84	6.75	6.64	6.77	6.76	6.78	0.07	1.1	-12
Sb	4.24	3.33	3.26	3.28	3.29	3.18	3.01	3.14	3.21	0.11	3.5	-24

表 1-79 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	159	150	141	133	157	161	155	151	10.2	6.8	9.2
Cr	82.0	88.6	89.3	86.4	91.1	92.9	87.7	88.1	89.2	2.2	2.5	8.7
Mn	1734	1868	1868	1897	1898	1902	1887	1902	1889	15.1	0.8	8.9
Co	29.4	13.6	14.8	16.4	16.9	13.7	16.6	13.9	15.1	1.5	9.7	-48
Ni	59.7	61.6	62.1	61.5	61.4	61.9	60.7	63.7	61.9	0.9	1.5	3.6
Cu	61.4	60.4	60.9	59.6	61.5	61.2	60.2	61.4	60.7	0.7	1.2	-1.1
Zn	166	181	180	179	178	178	180	182	180	1.5	0.9	8.2
As	32.9	33.5	35.0	34.9	33.2	35.3	34.5	34.9	34.5	0.8	2.3	4.8
Pb	42.7	42.4	40.4	40.8	42.4	41.2	41.7	40.7	41.4	0.8	2.0	-3.1
Mo		17.2	17.2	17.5	17.1	16.9	17.1	17.3	17.2	0.18	1.1	
Cd	1.05	0.89	0.74	0.87	0.80	0.85	0.96	0.97	0.87	0.08	9.5	-17
Sb		1.70	1.81	1.67	1.53	1.78	1.63	1.83	1.71	0.11	6.3	

表 1-80 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	76.5	68.9	74.7	63.2	71.5	66.6	70.3	70.2	4.6	6.5
Cr	105	115	111	104	113	111	110	110	4.1	3.8
Mn	1039	1072	1066	1055	1067	1061	1054	1059	11	1.0
Co	11.2	10.5	10.3	12.6	10.9	11.5	10.1	11.0	0.9	7.8
Ni	38.5	39.1	36.5	39.1	36.5	37.9	38.8	38.1	1.1	3.0
Cu	23.8	23.8	25.3	23.4	23.7	23.9	24.0	24.0	0.6	2.6
Zn	64.6	63.7	63.8	64.7	62.8	63.5	63.2	63.8	0.7	1.1
As	5.0	5.3	5.3	4.7	5.1	4.9	5.5	5.1	0.3	5.5
Pb	15.6	15.2	14.8	15.5	15.4	15.3	14.1	15.1	0.5	3.4
Mo	1.00	1.26	1.08	1.08	1.19	1.22	1.17	1.14	0.09	8.2
Cd	0.13	0.12	0.19	0.19	0.14	0.19	0.18	0.16	0.03	18
Sb	0.52	0.38	0.42	0.73	0.46	0.48	0.31	0.47	0.13	28

表 1-81 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	108	109	121	110	100	112	117	111	7.0	6.3
Cr	86.7	86.5	85.9	83.2	80.2	92.5	87.7	86.1	3.8	4.4
Mn	1020	995	1001	996	1007	1010	1001	1004	8.9	0.9
Co	20.6	19.7	19.5	20.3	19.8	20.2	20.2	20.0	0.4	1.9
Ni	46.8	44.6	45.1	45.9	47.1	49.0	45.6	46.3	1.5	3.2
Cu	38.9	37.1	37.5	38.2	39.1	40.8	37.9	38.5	1.2	3.2
Zn	101	101	102	101	103	102	103	102	1.0	1.0
As	18.3	18.4	20.0	18.7	18.5	18.9	19.4	18.9	0.6	3.1
Pb	27.4	26.5	23.2	27.4	26.4	26.3	26.0	26.1	1.4	5.4
Mo	0.29	0.71	0.39	0.83	0.97	0.59	1.26	0.72	0.34	47
Cd	0.17	0.34	0.26	0.34	0.34	0.22	0.17	0.26	0.08	30
Sb	1.42	1.45	1.27	1.30	1.45	1.45	1.61	1.42	0.11	7.9

表 1-82 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	34.1	25.0	35.7	33.1	23.3	30.1	33.9	36.9	31.1	5.0
Cr	36.9	35.7	30.2	30.3	39.6	38.2	37.8	38.4	35.7	3.7
Mn	663	671	669	674	681	686	680	657	674	9.7
Co	13.6	13.8	15.0	13.9	14.9	13.7	15.0	14.3	0.6	4.5
Ni	8.1	8.2	7.7	6.8	7.5	8.0	7.5	8.6	7.8	0.6
Cu	44.0	46.8	48.1	48.2	46.5	47.5	46.9	43.0	46.7	1.9
Zn	233	236	236	236	237	237	237	235	236	1.4
As	143	144	145	144	145	146	148	145	145	1.5
Pb	845	849	850	853	855	859	847	854	853	4.8
Mo	4.31	4.07	4.02	3.90	4.65	3.54	3.94	3.81	3.99	0.33
Cd	4.01	4.08	4.13	4.15	4.03	4.11	4.17	4.10	4.11	0.06
Sb	1.53	1.57	1.61	1.49	1.51	1.60	1.59	1.70	1.58	0.07

表 1-83 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	85.8	99.0	84.7	80.1	83.2	92.1	91.7	88.1	6.5	7.4
Cr	324	333	335	346	337	315	325	330	10	3.1
Mn	705	706	723	717	723	711	705	713	7.9	1.1
Co	12.4	10.4	11.7	12.0	11.9	12.6	13.8	12.1	1.0	8.4
Ni	37.1	36.3	35.4	34.9	36.7	34.7	33.7	35.5	1.2	3.4
Cu	44.4	44.3	43.8	44.5	44.2	44.5	42.8	44.1	0.6	1.4
Zn	117	115	115	115	118	117	117	116	1.2	1.1
As	17.0	16.4	16.2	15.4	14.4	15.6	14.2	15.6	1.0	6.7
Pb	143	142	146	148	151	148	150	147	3.4	2.3
Mo	3.10	2.78	3.11	2.95	3.27	2.77	2.91	2.98	0.2	6.2
Cd	1.30	1.50	1.61	1.40	1.64	1.34	1.52	1.47	0.1	8.8
Sb	1.63	1.44	1.85	1.53	1.50	1.60	1.53	1.58	0.1	8.5

表 1-84 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	48.7	50.1	49.0	56.3	45.6	57.0	57.3	52.0	4.8	9.2
Cr	952	965	957	939	929	949	957	950	12	1.3
Mn	742	754	766	753	759	747	760	754	8.2	1.1
Co	20.9	22.0	21.9	23.8	22.8	20.8	21.8	22.0	1.1	4.8
Ni	70.8	72.0	71.4	73.0	73.0	73.1	69.6	71.8	1.3	1.8
Cu	65.3	66.3	65.8	67.3	67.3	67.3	64.2	66.2	1.2	1.8
Zn	2702	2731	2736	2714	2706	2721	2732	2720	13	0.5
As	7.2	7.9	7.8	8.3	7.9	8.6	7.9	7.9	0.4	5.4
Pb	41.9	42.4	42.4	40.7	41.1	40.4	42.2	41.6	0.9	2.1
Mo	3.24	2.68	2.65	2.80	3.13	2.48	2.74	2.82	0.27	9.6
Cd	0.79	0.79	0.89	0.86	0.96	0.77	0.88	0.85	0.07	8.1
Sb	1.18	1.39	1.26	1.23	1.13	1.34	1.20	1.25	0.09	7.4

表 1-85 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	79.4	101.0	94.2	86.3	82.7	94.7	87.1	89.3	7.6	8.5
Cr	75.6	74.7	79.1	74.7	80.3	86.8	81.5	78.9	4.4	5.6
Mn	733	711	713	717	719	724	733	721	9.0	1.2
Co	17.9	18.8	16.7	17.8	17.5	16.3	18.4	17.6	0.9	5.1
Ni	34.8	35.0	35.4	34.8	36.2	33.7	37.5	35.3	1.2	3.4
Cu	32.0	32.3	32.6	32.1	33.4	31.1	34.5	32.6	1.1	3.4
Zn	1139	1143	1140	1137	1142	1149	1140	1141	3.9	0.3
As	14.3	14.0	14.4	16.1	14.2	15.0	14.4	14.6	0.7	4.8
Pb	40.3	40.4	39.6	35.3	40.9	38.9	41.5	39.5	2.0	5.2
Mo	0.82	0.71	0.63	0.52	1.22	0.36	0.86	0.73	0.28	38
Cd	0.44	0.49	0.52	0.61	0.55	0.55	0.42	0.51	0.07	13
Sb	1.13	1.16	1.06	1.22	1.11	1.04	1.03	1.11	0.07	6.5

表 1-86 元素精密度、正确度原始数据（GSS-1a 等 5 个标准样品）

测试日期：2022 年 10 月

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$ /(mg/kg)	sd /(mg/kg)	rsd /(%)	RE /(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
GSS-1a	Cd	2.5	2.40	2.31	2.35	2.38	2.43	2.47	2.38	2.39	0.05	2.2	-4.5
	Mo	2.0	1.82	1.71	1.87	1.86	1.73	1.75	2.08	1.83	0.13	7.0	-8.4
	Sb	2.4	2.47	2.38	2.39	2.43	2.41	2.43	2.43	2.42	0.03	1.3	0.8
GSD-3a	Cd	0.50	0.46	0.46	0.45	0.55	0.48	0.50	0.46	0.48	0.03	7.2	-4.0
	Mo	48.0	47.9	48.4	48.6	48.8	48.4	47.1	46.2	47.9	0.94	2.0	-0.2
	Sb	3.8	4.20	4.27	4.42	4.50	4.04	4.30	4.00	4.25	0.19	4.4	12
GSD-17a	Cd	4.9	4.92	4.80	5.03	4.80	5.08	4.82	4.83	4.90	0.11	2.3	-0.1
	Mo	1.4	1.30	1.20	1.31	1.21	1.59	1.42	1.31	1.33	0.13	10	-4.8
	Sb	2.0	1.93	2.06	1.96	1.87	2.08	1.87	1.98	1.96	0.08	4.2	-1.8
GSD-23	Cd	4.8	4.72	4.67	4.70	4.77	4.83	4.80	4.64	4.73	0.07	1.5	-1.4
	Mo	1.56	1.79	1.64	1.45	1.35	1.80	1.50	1.58	1.59	0.17	11	1.7
	Sb	25.0	25.8	26.3	26.3	25.9	25.8	25.9	25.8	26.0	0.25	0.9	3.9
GSD-30	Cd	4.3	4.44	4.25	4.46	4.26	4.33	4.32	4.48	4.36	0.10	2.2	1.5
	Mo	10.0	10.2	10.0	10.2	9.74	10.0	9.72	10.8	10.1	0.37	3.7	1.0
	Sb	1.9	1.81	1.89	1.90	2.02	2.00	2.14	1.94	1.96	0.11	5.5	3.0

1.7 验证单位 5：中科院南京土壤研究所

测试日期：2021 年 6 月~7 月

表 1-87 检出限测试数据 (mg/kg)

样品名称	元素	认定值	峰背景法 DL	重复测定法结果/(mg/kg)									
				1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	$\bar{x}$	sd	DL
GSD-13	V	19.0	6.9	20.6	17.2	19.0	21.3	21.2	20.2	23.8	20.5	2.0	6.4
	Cr	10.7	2.8	10.0	10.4	8.6	9.9	9.8	11.7	11.5	10.3	1.1	3.3
	Mn	218	3.8	228	236	230	234	223	225	227	229	4.9	15
	Co	3.5	0.86	1.8	1.6	1.1	1.7	1.7	1.4	1.3	1.5	0.27	0.8
	Ni	3.7	0.80	2.8	3.3	2.9	3.3	3.0	3.0	3.4	3.1	0.2	0.7
	Cu	11.0	1.2	11.8	12.3	13.1	12.6	14.2	11.5	11.9	12.5	0.9	2.9
	Zn	18.0	1.6	15.0	16.8	16.3	16.2	15.3	15.7	15.6	15.8	0.6	2.0
	As	2.0	0.34	2.9	2.7	3.1	2.3	2.5	2.9	2.8	2.7	0.3	0.9
	Pb	13.5	0.78	12.9	14.2	13.5	13.6	13.3	13.5	13.1	13.4	0.4	1.3
	Mo	0.44	0.20										
	Cd	0.045	0.045										
	Sb	0.19	0.12										
GSS-66	Mo	0.66	0.22	1.43	1.35	1.31	1.27	1.12	1.36	1.40	1.32	0.10	0.32
	Cd	0.28	0.050	0.282	0.270	0.268	0.276	0.303	0.258	0.280	0.277	0.014	0.044
	Sb	0.72	0.16	0.94	0.93	0.87	0.90	0.81	0.89	0.84	0.88	0.05	0.15

表 1-88 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	95.4	53.6	87.3	98.7	84.4	79.7	87.3	83.8	15	18	8.1
Cr	57.2	59.4	65.3	52.0	64.1	61.9	61.9	65.1	61.4	4.7	7.6	7.3
Mn	1097	1230	1280	1270	1280	1260	1290	1290	1271	21	1.7	16
Co	14.8	16.7	14.5	18.2	13.4	15.3	14.1	16.4	15.5	1.7	11	4.8
Ni	29.6	31.6	31.0	30.9	30.8	31.8	31.2	31.0	31.2	0.4	1.2	5.3
Cu	20.9	21.4	24.7	24.7	25.1	20.6	24.9	22.0	23.3	1.9	8.3	12
Zn	55.2	57.6	56.1	58.6	54.0	57.9	54.0	56.6	56.4	1.8	3.3	2.2
As	10.7	13.3	13.1	12.9	12.7	12.5	11.8	12.8	12.7	0.5	3.8	19
Pb	23.6	23.9	24.3	24.4	24.3	23.6	24.0	23.7	24.0	0.3	1.2	1.8
Mo	0.54	0.65	0.49	0.13	0.37	0.28	0.47	0.21	0.37	0.18	49	-31
Cd	0.083	0.21	0.10	0.12	0.10	0.16	0.09	0.20	0.14	0.05	35	68
Sb	1.00	0.99	0.63	0.87	0.78	0.97	0.27	0.78	0.75	0.25	33	-25

表 1-89 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	122	129	123	132	141	134	103	126	12	10	20
Cr	75.9	89.6	79.1	84.2	76.0	87.4	80.8	84.3	83.0	4.7	5.7	9.4
Mn	1063	1220	1240	1280	1240	1250	1260	1250	1249	19	1.5	17
Co	25.6	27.9	29.1	27.8	28.2	28.3	29.6	29.6	28.6	0.8	2.7	12
Ni	33.6	34.1	34.2	35.2	33.7	34.7	33.0	32.7	33.9	0.9	2.6	1.0
Cu	27.6	32.6	38.5	30.9	38.2	26.8	31.5	38.8	33.9	4.7	13.7	23
Zn	63.5	72.0	71.8	71.0	74.1	66.9	68.3	66.6	70.1	2.9	4.1	10
As	10.0	8.3	7.7	8.0	8.7	8.7	8.8	7.7	8.3	0.5	5.7	-17
Pb	24.6	30.1	31.1	30.9	30.5	30.4	30.0	31.4	30.6	0.5	1.7	24
Mo	0.58	0.11	0.35	0.19	0.49	0.57	0.12	0.16	0.28	0.19	66	-51
Cd	0.041	0.09	0.10	0.10	0.06	0.12	0.14	0.21	0.12	0.05	41	
Sb	1.30	1.05	0.82	0.95	1.15	0.77	0.55	0.75	0.86	0.20	23	-34

表 1-90 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	125	148	130	117	147	118		131	14	10	13
Cr	98.0	110	118	111	115	108	101	85.6	107	11	10	9.2
Mn	819	825	855	855	850	852	853	899	856	22	2.6	4.5
Co	22.0	22.8	20.8	21.7	21.9	22.1	21.3	22.9	21.9	0.8	3.5	-0.4
Ni	33.7	32.1	31.1	32.9	34.4	33.9	33.4	33.9	33.1	1.2	3.6	-1.8
Cu	29.4	29.2	29.9	30.3	28.8	31.7	28.6	28.3	29.5	1.2	4.0	0.4
Zn	89.3	89.1	92.0	92.7	90.0	91.6	92.0	93.1	91.5	1.4	1.6	2.5
As	15.9	16.6	16.9	17.0	16.3	16.3	16.6	16.9	16.7	0.3	1.6	4.7
Pb	33.3	33.4	33.8	33.7	34.1	34.4	34.0	34.1	33.9	0.3	1.0	1.9
Mo	1.40	0.92	0.79	1.11	0.69	0.72	0.89	1.02	0.88	0.15	18	-37
Cd	0.044	0.10	0.14	0.12	0.10	0.12	0.11	0.08	0.11	0.02	18	149
Sb	1.80	0.69	1.14	0.82	0.94	1.18	0.68	0.84	0.90	0.20	22	-50

表 1-91 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	103	121	110	117	81.6	85.0	137	108	20	18	20
Cr	70.4	84.1	89.9	90.1	89.1	86.0	84.5	87.4	87.3	2.5	2.9	24
Mn	694	735	723	743	738	708	727	736	730	12	1.6	5.2
Co	13.3	13.7	12.9	14.9	13.8	15.6	14.3	15.7	14.4	1.0	7.1	8.4
Ni	32.8	37.0	36.3	35.0	34.6	37.0	37.2	34.9	36.0	1.2	3.2	9.8
Cu	26.3	29.5	32.7	29.5	29.6	26.3	32.3	33.1	30.4	2.4	8.0	16
Zn	69.1	72.6	74.0	73.8	73.1	67.9	75.6	73.4	72.9	2.4	3.3	5.5
As	11.4	13.8	13.9	11.2	12.9	13.6	13.8	12.3	13.1	1.0	7.8	15
Pb	22.6	24.7	24.9	24.7	25.9	24.8	25.0	25.9	25.1	0.5	2.1	11
Mo	0.63	0.38	0.45	0.96	0.77	0.20	0.56	1.27	0.66	0.37	56	4.1
Cd	0.083	0.13	0.09	0.14	0.08	0.11	0.10	0.16	0.12	0.03	25	40
Sb	1.30	1.13	1.19	1.33	1.38	1.38	0.82	0.99	1.18	0.21	18	-10

表 1-92 精密度、正确度原始数据 (湖南土壤标样, ESS-5)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	90.2	86.2	97.5	103	99.8	104	92.2	96.1	6.8	7.0	7.6
Cr	63.6	68.6	53.1	65.4	69.9	65.2	63.1	63.9	64.2	5.5	8.5	0.9
Mn	2460	2340	2410	2350	2340	2340	2330	2340	2350	27	1.2	-4.5
Co	11.2	13.8	15.6	14.3	14.9	13.0	15.9	13.5	14.4	1.1	7.6	29
Ni	29.7	27.9	29.3	29.4	30.2	28.4	28.3	28.9	28.9	0.8	2.7	-2.7
Cu	71.8	77.6	77.4	74.8	73.8	76.5	74.7	69.8	74.9	2.7	3.6	4.4
Zn	523	517	512	515	514	520	519	513	516	3.0	0.6	-1.4
As	297	262	262	260	266	267	271	263	265	3.8	1.4	-11
Pb	970	993	994	998	999	992	977	986	991	7.7	0.8	2.2
Mo	3.20	2.94	3.70	3.55	3.19	3.77	3.04	3.10	3.33	0.34	10	4.0
Cd	3.09	3.10	3.16	3.00	3.20	3.09	3.07	3.10	3.10	0.07	2.1	0.4
Sb	18.1	14.0	13.1	14.3	13.9	13.7	14.0	14.3	13.9	0.4	2.9	-23

表 1-93 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	72.5	69.9	79.2	69.8	70.7	79.0	68.8	72.8	4.4	6.0	-1.8
Cr	62.9	60.2	63.6	61.5	65.1	65.8	64.7	62.9	63.4	2.0	3.2	0.8
Mn	544	535	531	529	530	530	531	532	531	2.0	0.4	-2.4
Co	11.9	9.5	10.5	9.5	10.0	10.3	10.6	11.7	10.3	0.8	7.5	-14
Ni	28.9	29.6	29.1	27.5	27.5	28.4	27.8	29.1	28.4	0.8	2.9	-1.6
Cu	19.0	21.6	20.8	20.0	20.7	19.0	23.4	20.3	20.8	1.4	6.6	10
Zn	65.8	63.7	64.6	63.7	64.8	64.0	65.7	63.1	64.2	0.9	1.3	-2.4
As	7.8	8.3	6.4	7.6	8.0	7.8	6.8	7.1	7.4	0.7	9.3	-4.7
Pb	18.5	17.9	23.1	19.8	18.6	19.6	23.3	21.8	20.6	2.1	10	11
Mo	0.55	-0.11	0.51	0.40	-0.37	-0.60	0.59	-0.03	0.06	0.46		
Cd	0.12	0.11	0.10	0.08	0.08	0.18	0.08	0.12	0.11	0.04	35	-9.3
Sb	0.63	0.60	0.64	0.83	0.71	0.81	0.67	0.63	0.70	0.09	12.8	11

表 1-94 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	73.2	61.7	76.1	71.2	66.5	81.2	78.1	72.6	6.7	9.3	3.7
Cr	59.5	58.1	50.3	55.1	53.4	52.6	56.7	55.4	54.5	2.6	4.8	-8.4
Mn	732	704	711	711	717	718	708	715	712	5.1	0.7	-2.7
Co	11.6	10.5	11.5	12.2	9.3	10.2	10.1	11.7	10.8	1.0	9.5	-7.1
Ni	25.3	23.4	24.1	24.8	24.4	24.0	26.2	25.7	24.6	1.0	4.0	-2.7
Cu	27.8	25.9	27.0	27.7	25.4	24.1	22.8	26.5	25.6	1.7	6.6	-8
Zn	105	103	103	101	103	103	101	102	102	1.1	1.0	-2.6
As	7.5	9.3	8.5	7.4	10.7	6.3	6.1	8.3	8.1	1.6	20	7.8
Pb	40.3	39.2	39.8	41.3	36.6	41.4	42.2	39.1	40.0	1.9	4.7	-0.9
Mo	0.84	0.84	1.46	1.27	0.42	1.79	1.06	1.25	1.16	0.44	38	38
Cd	0.21	0.14	0.15	0.22	0.23	0.20	0.17	0.24	0.19	0.04	21	-7.9
Sb	0.66	0.91	0.73	0.77	0.69	0.59	0.81	0.95	0.78	0.12	16	18

表 1-95 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	65.0	71.1	80.5	76.9	54.7	67.5	69.7	69.3	8.4	12	-1.5
Cr	60.1	62.4	53.0	61.3	62.9	60.6	54.3	61.1	59.4	4.0	6.7	-1.2
Mn	700	675	689	682	676	677	681	678	680	4.9	0.7	-2.9
Co	11.6	9.9	9.7	8.7	9.7	8.9	9.8	10.0	9.5	0.5	5.5	-18
Ni	21.6	21.7	20.2	20.9	21.1	21.6	19.8	19.2	20.6	0.9	4.6	-4.4
Cu	15.2	16.7	16.6	16.0	12.4	17.3	14.4	13.1	15.2	1.9	13	0
Zn	59.3	59.0	57.3	56.9	57.7	57.0	58.1	57.0	57.6	0.8	1.3	-2.9
As	7.21	5.4	6.5	3.9	7.4	6.5	7.8	5.7	6.2	1.3	22	-14
Pb	142	123	128	131	128	132	120	127	127	4.2	3.3	-11
Mo	0.43	0.02	1.06	0.64	0.89	1.26	1.02	0.84	0.82	0.40	49	91
Cd	0.14	0.12	0.12	0.09	0.14	0.11	0.14	0.21	0.13	0.04	29	-4.0
Sb	1.24	0.58	0.53	0.78	0.69	0.94	0.58	0.79	0.70	0.15	21	-44

表 1-96 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	79.3	76.6	78.3	75.1	85.0	83.9	83.3	80.2	3.9	4.8	4.7
Cr	68.3	73.9	74.6	78.5	76.3	71.1	71.5	78.2	74.9	3.0	4.0	9.6
Mn	755	746	746	749	750	746	739	735	744	5.4	0.7	-1.4
Co	12.3	11.6	10.2	10.9	10.2	12.8	12.6	13.5	11.7	1.3	11	-5.1
Ni	34.8	31.9	34.2	34.3	34.0	33.9	33.9	33.0	33.6	0.9	2.6	-3.4
Cu	58.2	64.3	66.4	64.2	67.3	65.0	66.1	63.7	65.3	1.3	2.0	12
Zn	200	199	202	199	199	198	197	197	198.7	1.7	0.8	-0.6
As	12.2	13.6	11.7	12.8	13.0	13.2	13.3	13.7	13.0	0.7	5.2	6.9
Pb	54.0	46.0	48.4	49.6	48.5	46.0	47.7	46.1	47.5	1.4	3.0	-12
Mo	1.30	0.88	0.81	1.10	1.58	0.83	1.07	1.32	1.08	0.28	26	-17
Cd	0.35	0.32	0.44	0.41	0.33	0.29	0.26	0.40	0.35	0.07	20	-0.9
Sb	1.47	1.28	1.12	1.36	1.21	1.17	1.21	1.35	1.24	0.09	7.4	-15

表 1-97 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	122	127	119	108	111	128	113	118	7.9	6.7	1.9
Cr	87.0	85.9	85.8	84.2	83.4	78.3	89.0	91.4	85.4	4.2	4.9	-1.8
Mn	990	958	981	973	974	961	957	963	967	9.2	1.0	-2.4
Co	17.0	19.8	17.6	19.4	18.6	19.1	19.1	18.2	18.8	0.8	4.1	11
Ni	41.1	42.2	41.8	41.5	42.0	40.2	41.8	41.3	41.5	0.7	1.6	1.1
Cu	58.0	70.0	64.2	64.2	62.5	63.6	61.7	62.6	64.1	2.7	4.3	11
Zn	171	167	168	168	171	172	171	170	170	2.0	1.2	-0.8
As	27.1	24.3	24.5	25.4	23.1	25.3	23.3	24.4	24.3	0.9	3.6	-10
Pb	54.0	51.7	51.8	50.4	50.5	50.8	52.9	51.6	51.4	0.9	1.7	-4.8
Mo	1.24	0.36	0.80	0.70	0.96	0.12	0.97	0.14	0.58	0.37	64	
Cd	1.16	1.12	1.05	1.13	1.03	1.00	1.05	1.05	1.06	0.05	4.5	-8.5
Sb	1.60	1.26	1.46	1.54	1.40	1.39	1.50	1.36	1.42	0.09	6.6	-11

表 1-98 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	187	190	165	185	192	189	189	185	9.4	5.1	10
Cr	106	101	98.0	82.7	97.2	103	101	100	97.4	6.7	6.9	-8.1
Mn	500	496	496	489	492	498	491	496	494	3.5	0.7	-1.2
Co	19.4	20.6	22.3	21.4	23.6	20.6	20.7	21.5	21.5	1.1	5.1	11
Ni	56.0	57.4	58.9	60.1	58.2	57.4	57.9	57.0	58.1	1.1	1.8	3.8
Cu	139	154	156	158	152	165	156	156	157	4.2	2.7	13
Zn	219	220	219	221	214	218	215	221	219	2.8	1.3	-0.2
As	64.1	59.4	60.2	62.2	59.7	58.6	59.3	60.0	59.9	1.1	1.9	-6.5
Pb	68.6	69.2	69.9	68.7	73.1	70.6	73.2	70.5	70.7	1.8	2.5	3.1
Mo	2.14	2.38	1.73	2.10	1.99	2.42	1.47	2.18	2.04	0.34	17	-4.8
Cd	7.70	5.23	5.21	5.23	5.26	5.18	5.17	5.26	5.22	0.03	0.6	-32
Sb	4.24	3.09	3.23	3.32	3.24	3.06	3.20	3.15	3.19	0.09	2.9	-25

表 1-99 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	139	133	153	123	105	101	137	127	19	15	-7.8
Cr	82.0	88.4	90.1	90.8	82.8	89.7	87.0	87.4	88.0	2.7	3.1	7.3
Mn	1734	2080	2070	2150	2110	2110	2130	736	1912	519	27	10
Co	29.4	14.7	14.9	18.1	17.8	15.5	14.2	17.9	16.2	1.7	11	-45
Ni	59.7	60.0	63.1	61.5	59.0	62.4	63.7	34.9	57.8	10	18	-3.2
Cu	61.4	57.6	57.4	54.9	53.4	55.1	56.3	33.1	52.6	8.7	17	-14
Zn	166	172	171	167	173	172	172	73.4	157	37	24	-5.4
As	32.9	32.9	32.7	32.6	33.2	33.3	33.6	12.3	30.1	7.8	26	-8.5
Pb	42.7	38.5	38.8	39.1	38.6	38.7	38.4	25.9	36.9	4.8	13	-14
Mo		16.6	16.4	16.7	16.4	16.7	16.8	1.27	14.4	5.8	40	
Cd	1.05	1.00	0.81	0.93	0.93	0.82	0.79	0.16	0.78	0.28	36	-26
Sb		0.59	0.36	0.42	0.41	0.10	0.59	0.99	0.50	0.27	55	

表 1-100 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	62.9	79.4	57.7	47.2	68.2	80.3	63.5	65.6	11.7	18
Cr	100	101	102	114	109	119	114	108	7.6	7.0
Mn	1140	1140	1140	1120	1160	1150	1170	1146	16.2	1.4
Co	9.9	10.1	10.8	11.3	10.9	11.8	10.7	10.8	0.7	6.0
Ni	36.7	35.2	36.2	36.1	36.7	36.9	37.3	36.4	0.7	1.8
Cu	23.3	19.2	25.1	26.2	25.8	21.0	23.9	23.5	2.6	11
Zn	61.2	58.6	65.2	61.5	64.4	58.6	59.1	61.2	2.7	4.4
As	3.9	5.0	5.2	4.4	5.2	4.6	4.6	4.7	0.5	10
Pb	15.5	15.1	15.4	15.2	15.2	15.0	15.4	15.2	0.2	1.2
Mo	0.89	0.79	0.98	0.65	0.94	0.85	0.90	0.86	0.11	13
Cd	0.17	0.13	0.11	0.17	0.19	0.18	0.24	0.17	0.04	25
Sb	0.44	0.26	0.16	0.21	0.38	0.12	0.42	0.28	0.13	46

表 1-101 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	118	110	112	120	108	110	119	114	4.8	4.2
Cr	98.9	94.3	101.2	89.9	94.9	94.8	90.6	94.9	4.1	4.3
Mn	1110	1080	1090	1120	1100	1120	1110	1104	15	1.4
Co	18.0	16.7	17.8	19.6	18.3	18.6	19.4	18.3	1.0	5.5
Ni	47.2	49.7	46.1	43.7	46.0	46.2	48.1	46.7	1.9	4.0
Cu	37.5	34.7	38.5	36.3	40.0	36.6	31.4	36.4	2.8	7.6
Zn	93.3	96.3	100.5	97.9	93.3	91.7	95.5	95.5	3.0	3.2
As	18.5	18.8	19.2	17.8	18.1	18.3	18.6	18.5	0.4	2.4
Pb	28.1	28.0	28.2	28.5	28.0	28.1	28.4	28.2	0.2	0.7
Mo	0.45	0.57	0.51	0.83	0.29	0.98	0.73	0.62	0.24	38
Cd	0.25	0.28	0.21	0.24	0.19	0.24	0.24	0.23	0.03	13
Sb	1.12	0.93	0.91	1.02	1.16	0.96	1.00	1.01	0.10	9.4

表 1-102 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	23.4	20.2	32.2	29.3	25.8	34.9	33.6	28.5	5.5	19
Cr	33.6	28.1	30.0	35.4	41.0	29.9	18.2	30.9	7.1	23
Mn	672	674	672	689	690	660	679	677	10	1.5
Co	16.7	15.9	16.4	14.1	16.4	16.1	14.1	15.7	1.1	7.0
Ni	8.3	6.8	8.5	7.8	7.5	6.7	7.4	7.6	0.7	9.1
Cu	48.6	47.1	48.4	46.7	50.4	49.6	48.5	48.5	1.3	2.6
Zn	232	232	234	238	237	238	222	233	5.7	2.5
As	123	126	125	128	126	124	125	125	1.5	1.2
Pb	755	758	765	762	761	756	752	758	4.7	0.6
Mo	3.34	3.43	3.61	4.07	2.96	3.01	3.87	3.47	0.41	12
Cd	3.81	3.85	3.88	3.95	3.85	4.04	3.79	3.88	0.09	2.2
Sb	1.09	0.94	1.34	1.10	1.19	1.12	1.13	1.13	0.12	11

表 1-103 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	83.7	93.2	74.6	80.8	73.8	96.6	82.6	83.6	8.6	10
Cr	302	286	303	281	273	291	293	290	11	3.7
Mn	763	758	767	762	752	764	771	763	6.0	0.8
Co	12.8	14.2	13.5	12.3	15.0	11.4	14.7	13.4	1.3	9.8
Ni	37.2	36.4	36.3	35.6	35.8	36.5	36.0	36.3	0.5	1.4
Cu	40.8	36.8	41.7	38.0	38.4	38.8	39.5	39.1	1.7	4.2
Zn	116	117	116	115	118	116	117	117	0.9	0.8
As	14.7	11.3	13.1	14.8	13.4	14.0	14.4	13.7	1.2	9.0
Pb	137	136	138	132	136	127	135	135	3.7	2.8
Mo	2.67	2.76	2.59	3.06	2.32	2.15	2.54	2.58	0.29	11
Cd	1.59	1.63	1.63	1.51	1.60	1.71	1.69	1.62	0.07	4.1
Sb	1.15	1.10	1.02	1.14	1.14	0.93	0.86	1.05	0.12	11

表 1-104 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	58.5	63.8	64.8	60.1	58.5	50.8	39.2	56.5	8.9	16
Cr	796	809	806	812	803	798	764	798	16	2.0
Mn	736	736	741	743	744	742	715	737	10	1.4
Co	22.6	25.4	23.1	24.1	24.0	24.3	23.1	23.8	1.0	4.1
Ni	69.0	70.2	71.4	68.0	71.7	70.6	71.9	70.4	1.5	2.1
Cu	67.8	69.3	66.3	66.8	67.7	65.4	66.9	67.2	1.2	1.8
Zn	2563	2555	2568	2542	2556	2558	2549	2556	8.6	0.3
As	9.2	8.9	9.7	9.1	8.0	8.3	9.3	8.9	0.6	6.7
Pb	40.6	42.2	44.7	40.7	41.1	42.4	38.4	41.4	2.0	4.7
Mo	3.67	3.64	3.57	2.86	3.66	3.66	4.33	3.63	0.43	12
Cd	0.69	0.83	0.82	0.72	0.79	0.78	0.74	0.76	0.05	7.1
Sb	0.77	0.76	0.88	0.89	0.73	0.85	0.84	0.82	0.06	7.8

表 1-105 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	84.4	97.2	79.8	80.4	84.3	83.2	99.0	86.9	7.9	9.1
Cr	76.0	77.8	73.6	76.8	79.5	75.1	73.6	76.0	2.2	2.9
Mn	726	726	737	738	728	736	733	732	5.2	0.7
Co	15.2	17.4	17.0	16.0	15.7	14.9	17.4	16.2	1.0	6.3
Ni	34.3	35.1	34.4	32.3	32.9	32.6	33.8	33.6	1.1	3.1
Cu	30.8	35.8	30.7	32.9	31.6	30.3	30.9	31.8	2.0	6.2
Zn	1107	1108	1111	1104	1108	1114	1116	1110	4.2	0.4
As	15.2	15.3	15.9	16.3	14.7	15.6	15.0	15.4	0.5	3.4
Pb	41.4	40.6	41.4	39.2	38.0	40.0	42.0	40.4	1.4	3.5
Mo	0.45	0.45	1.22	1.05	0.45	0.48	0.63	0.68	0.32	48
Cd	0.41	0.53	0.46	0.52	0.60	0.52	0.56	0.52	0.06	12
Sb	0.68	0.82	0.86	0.64	0.67	0.64	0.78	0.73	0.09	13

表 1-106 元素精密度、正确度原始数据（GSS-1a 等 5 个标准样品）

测试日期：2022 年 10 月

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$ /(mg/kg)	sd /(mg/kg)	rsd /(%)	RE /(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
GSS-1a	Cd	2.5	2.32	2.35	2.15	2.36	2.20	2.24	2.15	2.25	0.09	4.0	-9.9
	Mo	2.0	1.80	1.75	2.00	1.82	1.84	1.74	1.94	1.84	0.10	5.3	-7.9
	Sb	2.4	2.47	2.31	2.25	2.31	2.46	2.40	2.54	2.39	0.11	4.4	-0.3
GSD-3a	Cd	0.50	0.62	0.43	0.63	0.54	0.47	0.55	0.52	0.54	0.07	14	7.5
	Mo	48.0	47.7	47.8	47.6	47.6	47.8	47.7	48.0	47.7	0.14	0.3	-0.5
	Sb	3.8	3.86	4.02	3.95	3.80	3.87	4.02	3.92	3.92	0.08	2.2	3.2
GSD-17a	Cd	4.9	4.52	4.66	4.68	4.74	4.59	4.71	4.77	4.67	0.09	1.9	-4.7
	Mo	1.4	1.30	1.31	1.32	1.22	1.50	1.48	1.33	1.35	0.10	7.7	-3.5
	Sb	2.0	1.88	2.02	2.06	1.76	1.89	1.79	1.91	1.90	0.11	5.6	-5.0
GSD-23	Cd	4.8	4.80	4.60	4.39	4.55	4.76	4.71	4.61	4.63	0.14	3.0	-3.5
	Mo	1.56	1.63	1.23	1.54	1.52	1.46	1.52	1.34	1.46	0.14	9.3	-6.3
	Sb	25.0	24.7	24.7	24.4	24.4	24.4	24.6	24.9	24.6	0.18	0.7	-1.6
GSD-30	Cd	4.3	4.54	4.20	4.30	4.29	4.36	4.38	4.29	4.34	0.11	2.5	0.9
	Mo	10.0	10.5	10.6	10.7	10.8	10.9	11.0	10.8	10.7	0.16	1.5	7.4
	Sb	1.9	1.89	1.83	1.81	1.95	1.83	1.62	1.79	1.82	0.10	5.7	-4.4

1.8 验证单位 6：陕西铜川市环境监测站

测试日期：2021 年 9 月~10 月

表 1-107 检出限测试数据（mg/kg）

样品名称	元素	认定值	峰背景 法 DL	重复测定法结果/(mg/kg)									
				1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	$\bar{x}$	sd	DL
GSD-13	V	19.0	2.4	11.1	14.4	11.3	11.1	6.0	16.2	18.6	12.7	4.1	13
	Cr	10.7	0.91	8.4	8.3	7.7	4.7	7.9	8.3	11.8	8.2	2.1	6.5
	Mn	218	4.3	239	238	238	237	237	237	237	238	0.9	2.8
	Co	3.5	0.21	4.1	5.1	5.0	4.3	4.7	5.5	4.9	4.8	0.5	1.6
	Ni	3.7	0.43	4.0	3.7	3.7	3.8	3.7	3.5	3.6	3.7	0.2	0.6
	Cu	11.0	0.49	9.9	9.5	9.3	9.2	9.9	9.2	9.3	9.5	0.3	1.0
	Zn	18.0	0.44	20.1	20.3	20.1	20.2	19.9	20.3	20.0	20.1	0.1	0.4
	As	2.0	0.10	1.7	1.5	1.5	1.6	1.3	1.4	1.5	1.5	0.1	0.4
	Pb	13.5	0.29	13.5	13.7	13.7	13.5	13.8	13.8	13.6	13.7	0.1	0.4
	Mo	0.44	0.032										
	Cd	0.045	0.010										
	Sb	0.19	0.009										
GSS-66	Mo	0.66	0.036	0.81	0.81	0.75	0.77	0.86	0.88	0.91	0.83	0.06	0.18
	Cd	0.28	0.019	0.307	0.287	0.302	0.288	0.303	0.275	0.286	0.293	0.012	0.036
	Sb	0.72	0.024	0.84	0.80	0.82	0.81	0.81	0.80	0.83	0.82	0.02	0.05

表 1-108 精密度、正确度原始数据（ESS-1）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	84.1	79.3	71.1	76.1	74.8	78.0	83.9	78.2	4.7	6.0	0.9
Cr	57.2	57.6	58.9	56.6	54.7	51.0	52.8	53.9	55.1	2.8	5.1	-3.7
Mn	1097	1133	1129	1129	1122	1129	1126	1126	1128	3.4	0.3	2.8
Co	14.8	14.7	16.2	13.1	14.8	16.4	15.3	14.4	15.0	1.1	7.6	1.3
Ni	29.6	31.0	30.1	30.3	30.7	30.5	30.7	30.6	30.6	0.3	1.0	3.2
Cu	20.9	21.0	20.3	20.2	21.3	20.6	21.5	20.7	20.8	0.5	2.4	-0.5
Zn	55.2	54.6	54.6	54.5	54.0	54.0	54.2	54.1	54.3	0.3	0.5	-1.7
As	10.7	11.9	11.4	11.8	12.3	11.5	11.4	11.7	11.7	0.3	2.7	9.5
Pb	23.6	23.2	23.3	22.9	22.9	23.0	23.2	22.7	23.0	0.2	0.8	-2.3
Mo	0.54	0.56	0.38	0.57	0.48	0.39	0.42	0.39	0.46	0.08	19	-16
Cd	0.083	0.10	0.09	0.12	0.12	0.14	0.09	0.08	0.11	0.02	19	28
Sb	1.00	1.00	0.97	0.92	1.02	1.00	0.94	1.12	1.00	0.07	6.6	-0.3

表 1-109 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	108	113	115	110	104	107	103	108	4.2	3.9	3.3
Cr	75.9	75.8	74.0	76.1	74.5	75.2	72.3	75.8	74.8	1.3	1.8	-1.4
Mn	1063	1102	1101	1103	1104	1107	1108	1107	1105	2.8	0.3	3.9
Co	25.6	21.8	21.7	23.0	22.8	19.4	25.7	20.4	22.1	2.0	9.2	-14
Ni	33.6	35.3	34.9	35.2	35.4	36.0	35.3	35.4	35.4	0.3	0.9	5.2
Cu	27.6	27.6	26.8	26.4	27.5	26.9	27.1	26.5	27.0	0.5	1.8	-2.3
Zn	63.5	64.6	64.8	64.6	64.6	64.5	64.7	64.8	64.7	0.1	0.2	1.8
As	10.0	12.3	11.7	11.9	11.4	11.9	11.7	11.3	11.8	0.3	2.8	18
Pb	24.6	24.8	24.9	24.8	25.2	24.9	25.0	24.8	24.9	0.1	0.5	1.3
Mo	0.58	0.63	0.75	0.60	0.68	0.72	0.70	0.80	0.70	0.07	10	20
Cd	0.041	0.08	0.04	0.06	0.06	0.09	0.07	0.04	0.06	0.02	34	50
Sb	1.30	1.09	1.20	1.17	1.15	1.22	1.09	1.15	1.15	0.05	4.3	-11

表 1-110 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	109	103	111	107	108	105	107	107	2.6	2.4	-7.6
Cr	98.0	101	97.9	99.7	101	96.3	98.6	99.0	99.2	1.8	1.9	1.2
Mn	819	810	812	806	805	805	810	811	809	3.0	0.4	-1.3
Co	22.0	23.9	23.4	23.4	25.5	23.8	23.0	23.0	23.7	0.9	3.7	7.9
Ni	33.7	34.0	32.5	33.2	32.8	32.4	32.9	33.3	33.0	0.5	1.6	-2.1
Cu	29.4	32.1	32.2	32.3	32.4	32.6	32.3	31.7	32.2	0.3	0.9	9.6
Zn	89.3	92.1	91.6	91.8	92.0	91.5	92.3	91.6	91.9	0.3	0.3	2.9
As	15.9	15.9	15.8	15.8	15.8	15.7	15.8	16.0	15.8	0.11	0.7	-0.5
Pb	33.3	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.9	35.5	35.6	0.11	0.3	7.0
Mo	1.40	1.69	1.54	1.29	1.41	1.67	1.56	1.43	1.51	0.14	9.5	8.0
Cd	0.044	0.080	0.046	0.040	0.056	0.076	0.093	0.101	0.070	0.02	34	60
Sb	1.80	1.65	1.62	1.59	1.66	1.54	1.63	1.63	1.60	0.04	2.5	-10

表 1-111 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	91.8	92.4	85.9	93.2	87.1	83.4	87.3	88.7	3.7	4.2	-1.4
Cr	70.4	63.0	67.6	66.7	69.2	65.5	65.1	64.9	66.0	2.0	3.1	-6.2
Mn	694	698	698	697	700	700	703	695	699	2.7	0.4	0.7
Co	13.3	17.7	19.1	15.3	17.7	17.9	19.3	17.9	17.8	1.3	7.3	34
Ni	32.8	29.9	30.3	30.1	29.8	29.9	29.8	29.7	29.9	0.2	0.7	-8.8
Cu	26.3	24.8	26.1	26.5	26.5	26.4	25.6	26.0	26.0	0.6	2.3	-1.2
Zn	69.1	66.7	66.3	67.2	66.7	67.3	67.0	67.1	66.9	0.4	0.5	-3.2
As	11.4	13.6	13.8	13.1	13.6	13.5	13.4	13.0	13.4	0.3	2.1	18
Pb	22.6	22.5	22.6	22.7	22.6	22.7	22.7	22.5	22.6	0.1	0.4	0.1
Mo	0.63	0.67	0.61	0.52	0.76	0.56	0.60	0.55	0.61	0.08	14	-3.0
Cd	0.083	0.10	0.08	0.11	0.12	0.07	0.07	0.09	0.09	0.02	20	8.8
Sb	1.30	1.14	1.23	1.16	1.10	1.11	1.09	1.18	1.14	0.05	4.2	-12

表 1-112 精密度、正确度原始数据 (湖南土壤标样, ESS-5)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	103	93.3	97.6	97.5	98.0	92.7	94.7	96.6	3.4	3.6	8.2
Cr	63.6	65.5	66.3	64.2	62.5	64.9	62.3	63.0	64.1	1.6	2.4	0.8
Mn	2460	2658	2658	2652	2651	2653	2650	2657	2654	3.4	0.1	7.9
Co	11.2	11.7	11.3	10.4	9.8	11.7	12.0	8.2	10.7	1.4	13	-4.2
Ni	29.7	31.0	30.1	31.0	31.4	31.5	30.0	30.8	30.8	0.6	1.9	3.7
Cu	71.8	78.6	79.6	79.0	78.9	78.0	77.7	80.6	78.9	1.0	1.2	9.9
Zn	523	589	590	591	589	589	590	589	590	0.8	0.1	13
As	297	329	331	331	330	331	329	330	330	0.8	0.2	11
Pb	970	1073	1076	1074	1075	1075	1074	1075	1074	1.0	0.1	11
Mo	3.20	3.41	3.48	3.57	3.58	3.56	3.60	3.63	3.55	0.08	2.1	10
Cd	3.09	3.25	3.15	3.21	3.19	3.18	3.17	3.24	3.20	0.04	1.2	3.6
Sb	18.1	17.7	17.6	17.7	17.5	17.8	17.5	17.7	17.6	0.1	0.6	-2.6

表 1-113 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	63.1	64.4	62.1	64.5	60.4	62.3	68.6	63.6	2.6	4.1	-14
Cr	62.9	74.2	68.1	69.9	70.2	73.3	73.9	70.0	71.4	2.4	3.3	13
Mn	544	537	537	536	534	537	539	535	536	1.5	0.3	-1.4
Co	11.9	8.9	11.4	9.8	12.0	11.6	9.3	10.6	10.5	1.2	11	-12
Ni	28.9	26.6	26.7	27.4	26.9	26.1	26.7	27.3	26.8	0.4	1.6	-7.2
Cu	19.0	18.2	19.3	18.7	18.3	18.8	19.0	19.0	18.7	0.4	2.2	-1.3
Zn	65.8	61.5	62.0	62.1	61.7	62.4	61.9	61.8	61.9	0.3	0.5	-5.9
As	7.8	7.7	7.8	7.9	7.8	8.2	8.1	8.4	8.0	0.2	2.9	2.3
Pb	18.5	19.3	19.5	19.5	19.5	19.4	19.7	19.9	19.5	0.2	1.0	5.5
Mo	0.55	0.50	0.50	0.48	0.37	0.49	0.60	0.50	0.49	0.07	13	-11
Cd	0.12	0.13	0.16	0.14	0.16	0.14	0.12	0.14	0.14	0.01	11	21
Sb	0.63	0.63	0.75	0.65	0.81	0.70	0.71	0.65	0.70	0.07	9.6	11

表 1-114 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	70.3	67.1	64.0	67.5	70.5	63.7	69.8	67.5	2.9	4.2	-3.5
Cr	59.5	56.8	60.2	57.0	57.9	58.8	60.9	54.4	58.0	2.2	3.8	-2.5
Mn	732	764	758	765	766	764	763	764	763	2.8	0.4	4.3
Co	11.6	10.3	11.7	12.1	10.9	10.0	12.5	11.1	11.2	0.9	8.1	-3.3
Ni	25.3	24.0	24.1	24.2	24.2	24.2	23.7	24.0	24.1	0.2	0.8	-4.9
Cu	27.8	23.2	23.8	23.4	23.5	24.2	23.3	24.3	23.7	0.4	1.9	-3.8
Zn	105	101	101	101	101	101	101	101	101	0.2	0.2	-3.8
As	7.5	8.3	7.9	8.4	7.5	8.3	7.8	8.4	8.1	0.3	4.1	8.0
Pb	40.3	40.5	40.8	40.7	40.2	40.5	40.6	40.2	40.5	0.2	0.5	0.5
Mo	0.84	0.8	0.8	1.0	0.8	1.0	0.9	1.0	0.9	0.1	11	7.1
Cd	0.21	0.21	0.20	0.23	0.22	0.23	0.25	0.24	0.23	0.02	7.2	8.4
Sb	0.66	0.7	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.1	9.0	26

表 1-115 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	72.5	59.1	64.6	64.0	60.7	61.3	73.1	65.0	5.6	8.6	-7.6
Cr	60.1	49.4	52.1	52.0	48.9	55.4	53.3	54.3	52.2	2.4	4.6	-13
Mn	700	719	717	719	720	717	722	724	720	2.7	0.4	2.8
Co	11.6	9.8	12.1	11.9	8.9	9.9	8.8	9.3	10.1	1.4	13.7	-13
Ni	21.6	19.0	18.5	18.5	19.2	19.1	18.9	18.7	18.9	0.3	1.5	-12
Cu	15.2	12.4	12.4	13.3	13.0	12.3	12.4	13.3	12.7	0.4	3.3	-16
Zn	59.3	64.3	64.5	64.5	64.7	64.6	64.4	64.2	64.4	0.2	0.3	8.7
As	7.21	7.6	7.4	7.2	7.0	7.3	7.7	7.4	7.4	0.3	3.5	2.3
Pb	142	139	139	139	139	139	139	139	139	0.2	0.1	-2.0
Mo	0.43	0.36	0.54	0.31	0.60	0.46	0.52	0.53	0.47	0.10	22	11
Cd	0.14	0.14	0.14	0.18	0.22	0.19	0.11	0.14	0.16	0.04	23	16
Sb	1.24	0.66	0.48	0.62	0.59	0.63	0.57	0.72	0.61	0.08	13	-51

表 1-116 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	79.6	81.7	80.7	85.7	87.7	83.5	80.0	82.7	3.1	3.7	8.0
Cr	68.3	67.2	66.3	66.1	65.2	67.5	65.5	67.0	66.4	0.9	1.3	-2.8
Mn	755	717	717	715	719	715	724	716	718	3.1	0.4	-4.9
Co	12.3	12.9	15.1	11.2	12.6	15.9	12.6	14.8	13.6	1.7	12	10
Ni	34.8	34.7	34.3	34.5	35.2	34.1	35.2	33.9	34.6	0.5	1.6	-0.7
Cu	58.2	61.3	60.5	60.8	61.1	60.9	60.7	61.4	61.0	0.3	0.5	4.7
Zn	200	203	203	203	202	203	203	203	203	0.5	0.2	1.5
As	12.2	11.2	11.5	12.3	11.2	11.6	11.8	12.1	11.7	0.4	3.7	-4.3
Pb	54.0	49.1	49.1	48.9	48.9	48.9	49.1	48.9	49.0	0.1	0.3	-9.3
Mo	1.30	1.29	1.22	1.12	1.29	1.22	1.23	1.23	1.23	0.06	4.5	-5.6
Cd	0.35	0.33	0.40	0.38	0.37	0.37	0.35	0.37	0.37	0.02	6.0	4.3
Sb	1.47	1.90	2.06	1.92	2.00	1.92	2.04	1.88	1.96	0.07	3.7	33

表 1-117 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	115	114	115	109	110	108	105	111	3.8	3.4	-4.5
Cr	87.0	83.1	85.7	77.8	85.9	85.6	81.7	86.6	83.8	3.2	3.8	-3.7
Mn	990	963	954	960	960	956	962	962	960	3.3	0.3	-3.1
Co	17.0	18.8	14.9	16.6	16.2	13.1	13.6	14.9	15.5	1.9	12.6	-9.1
Ni	41.1	38.6	39.5	38.6	39.4	39.5	38.6	38.4	38.9	0.5	1.3	-5.3
Cu	58.0	60.2	60.8	61.0	62.5	61.5	61.8	62.2	61.4	0.8	1.4	5.9
Zn	171	172	172	172	172	173	173	173	172	0.7	0.4	0.8
As	27.1	27.9	26.6	27.1	27.6	27.0	27.3	27.9	27.4	0.5	1.8	0.9
Pb	54.0	54.8	54.6	54.6	55.0	54.8	54.9	55.0	54.8	0.2	0.3	1.5
Mo	1.24	1.46	1.56	1.67	1.64	1.47	1.73	1.64	1.60	0.10	6.3	
Cd	1.16	1.26	1.22	1.24	1.23	1.17	1.25	1.21	1.23	0.03	2.6	5.6
Sb	1.60	1.65	1.66	1.79	1.75	1.87	1.84	1.84	1.77	0.09	5.0	10.7

表 1-118 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	206	212	208	210	214	207	204	209	3.4	1.6	24
Cr	106	125	122	123	123	129	118	123	123	3.3	2.7	16
Mn	500	527	530	525	528	528	526	524	527	2.0	0.4	5.3
Co	19.4	23.1	20.0	18.5	23.9	24.5	29.4	25.3	23.5	3.6	15	21
Ni	56.0	73.6	73.7	74.1	73.1	72.9	73.3	72.9	73.4	0.5	0.6	31
Cu	139	215	215	215	215	214	214	213	215	0.7	0.3	54
Zn	219	310	313	312	311	310	310	311	311	1.1	0.3	42
As	64.1	69.6	69.5	69.8	69.6	69.2	69.3	69.9	69.5	0.2	0.3	8.5
Pb	68.6	84.8	85.2	85.1	85.3	85.0	84.7	84.9	85.0	0.2	0.2	24
Mo	2.14	1.86	1.85	1.81	1.75	1.74	1.71	1.65	1.77	0.07	4.2	-17
Cd	7.70	7.47	7.51	7.44	7.55	7.41	7.52	7.54	7.49	0.05	0.7	-3.0
Sb	4.24	4.45	4.40	4.35	4.40	4.56	4.40	4.42	4.42	0.07	1.5	4.3

表 1-119 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	158	144	158	142	147	143	152	149	6.8	4.5	8.0
Cr	82.0	74.7	77.8	77.4	78.5	79.7	80.4	79.3	78.3	1.9	2.4	-4.6
Mn	1734	1601	1606	1604	1595	1603	1600	1606	1602	3.9	0.2	-7.6
Co	29.4	29.0	32.5	33.8	30.9	25.3	31.3	32.3	30.7	2.8	9.1	4.5
Ni	59.7	79.9	78.4	78.3	79.0	79.7	78.1	78.0	78.8	0.8	1.0	32.0
Cu	61.4	61.4	60.8	60.2	61.5	60.9	61.0	60.5	60.9	0.5	0.8	-0.8
Zn	166	192	191	191	192	192	192	192	192	0.4	0.2	16
As	32.9	27.1	27.6	27.0	27.8	28.0	27.2	27.0	27.4	0.4	1.5	-17
Pb	42.7	40.8	40.4	40.6	40.2	40.5	40.4	40.6	40.5	0.2	0.4	-5.1
Mo		19.2	19.1	19.2	19.0	19.2	19.0	19.2	19.1	0.1	0.4	
Cd	1.05	1.13	1.07	1.10	1.09	1.09	1.12	1.12	1.10	0.02	2.0	5.0
Sb		3.97	4.10	4.03	3.91	4.17	3.90	4.03	4.02	0.10	2.5	

表 1-120 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	86.2	84.1	79.9	82.1	89.4	84.5	86.1	84.6	3.1	3.6
Cr	86.8	90.2	89.1	91.2	88.6	87.6	88.1	88.8	1.5	1.7
Mn	974	968	974	975	970	971	969	972	2.7	0.3
Co	11.7	13.8	13.5	11.3	12.4	11.5	10.7	12.1	1.2	9.5
Ni	34.8	35.5	35.7	35.6	35.7	35.2	35.5	35.4	0.4	1.0
Cu	20.4	21.5	21.8	21.0	21.3	20.5	21.4	21.1	0.5	2.5
Zn	59.6	59.9	60.0	59.8	60.2	59.7	60.0	59.9	0.2	0.3
As	5.3	5.7	5.6	5.8	5.7	5.6	5.5	5.6	0.2	2.7
Pb	16.3	16.3	16.4	16.4	16.3	16.2	16.2	16.3	0.1	0.6
Mo	0.48	0.53	0.58	0.50	0.55	0.55	0.55	0.54	0.03	6.0
Cd	0.15	0.17	0.18	0.12	0.16	0.19	0.16	0.16	0.02	14
Sb	0.19	0.19	0.20	0.26	0.22	0.27	0.19	0.22	0.03	16

表 1-121 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	121	125	130	121	129	127	127	126	3.7	3.0
Cr	83.6	79.8	79.2	73.0	77.0	78.1	76.9	78.2	3.3	4.2
Mn	869	870	868	871	868	873	870	870	2.0	0.2
Co	17.8	17.7	18.5	19.2	17.5	21.3	17.8	18.5	1.3	7.2
Ni	48.7	49.1	50.1	49.6	50.4	50.3	48.8	49.6	0.7	1.4
Cu	34.4	35.3	36.0	36.0	36.0	35.5	35.2	35.5	0.6	1.6
Zn	95.1	95.0	95.2	95.0	95.9	95.2	95.8	95.3	0.4	0.4
As	18.6	17.3	18.2	18.0	18.1	17.9	18.4	18.1	0.4	2.4
Pb	27.0	27.1	27.4	27.4	27.3	27.4	27.2	27.3	0.2	0.7
Mo	0.25	0.21	0.21	0.16	0.27	0.23	0.20	0.22	0.04	17
Cd	0.28	0.28	0.27	0.22	0.24	0.25	0.27	0.26	0.02	8.6
Sb	1.73	1.64	1.73	1.70	1.71	1.73	1.77	1.72	0.04	2.3

表 1-122 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	53.6	54.2	56.0	58.5	53.2	59.8	52.5	55.4	2.8	5.1
Cr	32.9	36.1	36.5	32.5	35.7	36.5	34.8	35.0	1.7	4.8
Mn	611	612	608	609	613	612	610	611	1.6	0.3
Co	7.6	7.0	6.5	3.4	3.6	8.4	6.3	6.1	1.9	32
Ni	11.4	11.2	11.1	11.9	11.2	10.8	11.1	11.2	0.3	2.8
Cu	44.6	45.1	44.7	44.6	44.9	45.1	43.8	44.7	0.5	1.0
Zn	227	227	228	227	227	227	227	227	0.2	0.1
As	133	133	134	135	133	135	134	134	0.7	0.5
Pb	787	789	788	787	788	788	787	788	0.8	0.1
Mo	3.22	3.13	3.00	3.01	3.23	3.25	3.47	3.19	0.16	5.1
Cd	4.26	4.24	4.24	4.18	4.21	4.22	4.23	4.23	0.02	0.6
Sb	1.09	0.95	1.07	1.20	1.03	1.05	1.09	1.07	0.07	6.9

表 1-123 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	117	111	116	113	115	114	115	114	2.0	1.7
Cr	271	266	268	271	269	270	269	269	1.9	0.7
Mn	708	708	707	710	707	707	707	708	0.9	0.1
Co	12.9	12.2	13.7	11.7	11.8	12.1	10.8	12.2	0.9	7.6
Ni	30.9	31.3	32.1	31.2	31.9	30.9	31.7	31.4	0.5	1.5
Cu	42.8	44.8	44.0	44.3	44.4	44.7	44.6	44.2	0.7	1.5
Zn	107	107	107	107	107	107	107	107	0.2	0.1
As	16.4	16.6	17.1	16.4	16.6	17.0	16.3	16.6	0.3	1.8
Pb	151	151	150	150	151	151	151	151	0.2	0.2
Mo	1.46	1.61	1.68	1.63	1.66	1.57	1.62	1.60	0.07	4.6
Cd	1.50	1.50	1.58	1.49	1.51	1.54	1.53	1.52	0.03	2.1
Sb	1.14	1.39	1.25	1.18	1.31	1.30	1.39	1.28	0.10	7.4

表 1-124 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	106	106	104	109	103	107	102	105	2.5	2.4
Cr	810	803	809	809	803	805	805	806	2.7	0.3
Mn	704	701	699	700	700	703	703	702	2.0	0.3
Co	10.9	9.0	9.1	10.2	8.2	10.8	8.3	9.5	1.1	12.0
Ni	70.1	70.3	70.9	71.0	70.8	70.2	71.4	70.7	0.5	0.7
Cu	78.3	78.6	79.5	77.9	79.5	78.1	78.4	78.6	0.6	0.8
Zn	3221	3221	3227	3222	3228	3225	3227	3224	3.1	0.1
As	8.9	9.0	8.6	8.6	8.3	9.1	8.3	8.7	0.3	3.8
Pb	45.0	45.4	45.4	45.5	45.3	45.0	45.1	45.3	0.2	0.5
Mo	2.53	2.56	2.60	2.55	2.56	2.50	2.60	2.56	0.04	1.4
Cd	1.18	1.21	1.15	1.23	1.23	1.22	1.20	1.20	0.0	2.5
Sb	1.47	1.34	1.38	1.45	1.49	1.32	1.28	1.39	0.08	5.8

表 1-125 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	75.9	81.2	85.4	71.5	78.3	75.5	74.7	77.5	4.6	5.9
Cr	68.0	68.3	68.6	65.2	65.4	66.3	72.8	67.8	2.6	3.8
Mn	640	640	637	641	639	638	641	640	1.5	0.2
Co	8.9	5.6	7.7	6.7	8.1	6.9	7.5	7.3	1.1	14
Ni	33.8	34.1	33.7	33.8	34.1	34.5	34.1	34.0	0.3	0.9
Cu	21.5	21.9	22.1	21.3	21.0	22.4	21.1	21.6	0.5	2.4
Zn	1017	1019	1018	1021	1020	1021	1020	1019	1.3	0.1
As	12.5	13.4	13.9	13.4	13.6	13.4	13.0	13.3	0.4	3.3
Pb	38.7	38.3	38.4	38.4	38.9	38.8	38.5	38.6	0.2	0.6
Mo	0.54	0.55	0.55	0.51	0.45	0.46	0.54	0.52	0.04	8.2
Cd	0.53	0.60	0.56	0.53	0.54	0.57	0.54	0.55	0.02	4.4
Sb	1.18	1.08	1.16	1.22	1.03	1.27	1.28	1.17	0.1	7.9

表 1-126 元素精密度、正确度原始数据（GSS-1a 等 5 个标准样品）

测试日期：2022 年 10 月

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$ /(mg/kg)	sd /(mg/kg)	rsd /(%)	RE /(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
GSS-1a	Cd	2.5	2.49	2.49	2.51	2.53	2.49	2.50	2.53	2.51	0.02	0.7	0.2
	Mo	2.0	1.66	1.71	1.61	1.58	1.65	1.64	1.72	1.65	0.05	3.0	-17
	Sb	2.4	2.40	2.34	2.36	2.30	2.37	2.49	2.33	2.37	0.06	2.6	-1.3
GSD-3a	Cd	0.50	0.42	0.45	0.40	0.48	0.45	0.43	0.42	0.44	0.03	6.2	-13
	Mo	48.0	45.1	45.3	45.1	45.3	45.2	45.2	45.2	45.2	0.07	0.2	-5.8
	Sb	3.8	3.78	3.91	3.97	3.83	3.93	3.78	3.99	3.88	0.09	2.2	2.2
GSD-17a	Cd	4.9	4.99	5.00	4.99	4.98	5.00	4.98	5.04	5.00	0.02	0.4	2.0
	Mo	1.4	1.29	1.20	1.28	1.28	1.32	1.34	1.28	1.28	0.04	3.3	-8.3
	Sb	2.0	1.82	1.92	1.86	1.81	1.74	1.84	1.76	1.82	0.06	3.4	-8.9
GSD-23	Cd	4.8	4.62	4.63	4.58	4.56	4.63	4.65	4.55	4.60	0.04	0.8	-4.1
	Mo	1.56	1.43	1.49	1.48	1.48	1.48	1.59	1.48	1.49	0.05	3.2	-4.6
	Sb	25.0	24.7	24.9	24.6	24.7	24.7	24.8	24.7	24.7	0.09	0.4	-1.1
GSD-30	Cd	4.3	4.30	4.26	4.31	4.32	4.30	4.30	4.26	4.29	0.02	0.5	-0.2
	Mo	10.0	9.91	9.88	9.98	9.94	9.86	9.95	11.25	10.1	0.50	5.0	1.1
	Sb	1.9	2.03	1.97	2.01	1.90	1.97	1.90	1.97	1.96	0.05	2.5	3.4

1.9 验证单位 7：陕西环境科学研究院分析测试中心

测试日期：2021 年 9 月~10 月

表 1-127 检出限测试数据 (mg/kg)

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	峰背景法 DL/(mg/kg)	重复测定法结果/(mg/kg)									
				1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	$\bar{x}$	sd	DL
GSD-13	V	19.0	2.6	18.6	14.0	17.3	26.1	17.5	17.9		18.6	4.0	13
	Cr	10.7	1.1	7.8	9.0	5.8	10.2	4.1	4.3	3.2	6.3	2.7	8.4
	Mn	218	4.2	240	245	241	242	247	242	245	243	2.8	8.7
	Co	3.5	0.20	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	0.0	0.0
	Ni	3.7	0.46	3.1	2.3	2.5	3.1	2.9	2.7	2.9	2.8	0.3	0.9
	Cu	11.0	0.49	11.8	11.6	11.2	10.8	11.5	11.5	11.7	11.4	0.3	1.0
	Zn	18.0	0.43	18.0	18.1	18.2	17.8	17.8	18.0	18.1	18.0	0.1	0.4
	As	2.0	0.10	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	0.0	0.1
	Pb	13.5	0.27	13.5	13.5	13.7	13.4	13.5	13.8	13.6	13.6	0.1	0.4
	Mo	0.44	0.035										
	Cd	0.045	0.010										
	Sb	0.19	0.014										
GSS-66	Mo	0.66	0.039	0.84	0.77	0.86	0.86	0.83	0.95	0.88	0.85	0.05	0.17
	Cd	0.28	0.018	0.27	0.29	0.30	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.01	0.029
	Sb	0.72	0.025	0.83	0.86	0.88	0.88	0.86	0.86	0.89	0.86	0.02	0.07

表 1-128 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	85.3	80.7	73.2	69.0	77.2	84.8	82.1	78.9	6.1	7.7	1.8
Cr	57.2	60.7	61.2	60.6	59.5	64.0	61.8	61.1	61.3	1.4	2.3	7.1
Mn	1097	1122	1128	1128	1114	1129	1124	1118	1123	5.7	0.5	2.4
Co	14.8	12.7	12.8	12.8	13.0	12.9	12.8	13.0	12.9	0.1	1.0	-13
Ni	29.6	28.6	28.7	27.9	28.5	28.9	26.9	27.8	28.2	0.7	2.5	-4.8
Cu	20.9	21.7	22.1	21.2	21.2	20.7	22.3	19.6	21.2	0.9	4.3	1.6
Zn	55.2	57.6	57.7	58.1	57.3	58.1	57.1	57.1	57.6	0.4	0.8	4.3
As	10.7	11.2	11.1	11.1	11.2	11.2	11.5	11.1	11.2	0.2	1.4	4.6
Pb	23.6	23.4	23.4	23.4	23.6	23.5	23.3	23.6	23.5	0.1	0.5	-0.6
Mo	0.54	0.61	0.64	0.56	0.27	0.57	0.60	0.37	0.52	0.14	27	-4.1
Cd	0.083	0.08	0.09	0.07	0.06	0.09	0.07	0.11	0.08	0.02	20	-1.4
Sb	1.00	1.00	1.05	1.02	1.06	0.89	1.15	0.99	1.02	0.08	7.9	2.3

表 1-129 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	103	105	101	81.5	111	81.0	114	99.5	13	13	-5.3
Cr	75.9	83.2	82.4	72.8	65.1	80.0	77.5	76.7	76.8	6.3	8.2	1.2
Mn	1063	1122	1122	1115	1082	1107	1074	1124	1107	20	1.8	4.1
Co	25.6	12.2	12.2	12.2	27.7	12.2	12.2	12.3	14.4	5.9	41	-44
Ni	33.6	35.8	35.4	29.8	21.7	35.8	29.8	37.9	32.3	5.6	17	-3.9
Cu	27.6	25.6	26.2	25.6	24.6	25.4	25.3	26.9	25.6	0.7	2.8	-7.1
Zn	63.5	66.9	67.1	66.1	65.1	69.3	64.4	67.4	66.6	1.6	2.4	4.9
As	10.0	10.0	10.2	10.3	9.6	10.5	9.8	10.4	10.1	0.3	3.2	1.2
Pb	24.6	23.5	23.5	23.3	23.0	23.1	22.9	23.6	23.3	0.3	1.3	-5.4
Mo	0.58	0.48	0.41	0.36	0.42	0.18	0.36	0.42	0.38	0.10	25	-35
Cd	0.041	0.07	0.12	0.08	0.08	0.06	0.08	0.12	0.09	0.02	26	108
Sb	1.30	1.08	1.22	1.08	1.00	1.17	1.11	1.30	1.14	0.10	8.9	-13

表 1-130 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	111	110	112	132	97.0	113	145	117	16	14	0.8
Cr	98.0	89.7	97.3	97.3	93.4	97	95.7	100.3	95.8	3.4	3.6	-2.2
Mn	819	841	846	846	850	849	844	842	845	3.6	0.4	3.2
Co	22.0	19.3	19.2	20.1	19.3	19.5	19.6	18.7	19.4	0.4	2.1	-12
Ni	33.7	32.6	32.7	33.2	33.6	32.7	33.2	33.5	33.1	0.4	1.2	-1.8
Cu	29.4	29.1	29.4	29.4	29.2	29.3	29.2	29.4	29.3	0.1	0.4	-0.4
Zn	89.3	91.7	91.8	91.9	92.0	91.9	92.0	92.0	91.9	0.1	0.1	2.9
As	15.9	15.3	15.3	15.4	15.4	15.3	15.3	15.3	15.3	0.04	0.3	-3.6
Pb	33.3	35.0	34.8	34.8	34.9	34.8	35.2	34.6	34.9	0.2	0.6	4.7
Mo	1.40	1.53	1.55	1.57	1.54	1.54	1.50	1.55	1.50	0.02	1.4	10
Cd	0.044	0.049	0.054	0.039	0.059	0.034	0.049	0.036	0.046	0.009	21	3.8
Sb	1.80	1.88	1.60	1.74	1.60	1.78	1.84	1.72	1.74	0.11	6.3	-3.5

表 1-131 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	94.5	85.4	81.1	94.4	92.6	94.5	89.2	90.2	5.3	5.9	0.3
Cr	70.4	70.8	71.8	67.1	67.3	68.5	70.0	69.3	69.3	1.8	2.5	-1.6
Mn	694	716	706	719	714	716	721	708	714	5.4	0.8	2.9
Co	13.3	12.1	12.0	12.1	12.0	12.0	12.0	12.1	12.1	0.1	0.6	-9.3
Ni	32.8	30.9	27.0	27.7	27.4	28.1	27.9	26.6	27.9	1.4	5.1	-15
Cu	26.3	26.0	26.5	25.7	26.7	27.1	27.3	27.3	26.7	0.6	2.3	1.3
Zn	69.1	69.1	68.6	69.1	69.5	69.4	69.0	69.4	69.2	0.3	0.5	0.1
As	11.4	11.9	12.0	12.2	11.9	12.0	12.0	11.9	12.0	0.1	0.7	5.3
Pb	22.6	22.5	22.6	22.9	23.1	22.9	23.1	22.8	22.8	0.2	0.9	1.0
Mo	0.63	0.95	0.87	0.70	0.90	0.79	0.82	0.65	0.81	0.11	13	29
Cd	0.083	0.12	0.12	0.15	0.12	0.10	0.11	0.06	0.11	0.03	23	36
Sb	1.30	1.08	0.98	0.99	1.06	1.08	0.99	1.05	1.03	0.04	4.2	-21

表 1-132 精密度、正确度原始数据 (湖南土壤标样, ESS-5)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	84.7	84.5	84.6	84.3	86.2	84.8	85.6	85.0	0.7	0.8	-4.8
Cr	63.6	60.5	63.2	59.5	62.8	56.9	65.4	65.2	61.9	3.1	5.0	-2.6
Mn	2460	2799	2780	2780	2767	2762	2753	2746	2770	18.1	0.7	13
Co	11.2	12.8	15.4	15.7	16.9	15.5	15.2	15.9	15.3	1.2	8.0	37
Ni	29.7	34.4	35.2	34.5	33.9	33.5	35.3	34.6	34.5	0.6	1.8	16
Cu	71.8	80.2	79.3	79.6	78.8	80.0	78.5	78.8	79.3	0.6	0.8	10
Zn	523	538	536	535	533	535	530	531	534	2.9	0.5	2.1
As	297	319	316	317	317	317	318	317	317	1.0	0.3	6.8
Pb	970	1107	1106	1105	1103	1100	1100	1101	1103	2.9	0.3	14
Mo	3.20	2.81	2.81	2.80	2.90	3.04	2.85	2.61	2.83	0.13	4.5	-13
Cd	3.09	2.63	2.68	2.68	2.67	2.74	2.64	2.70	2.68	0.04	1.4	-13
Sb	18.1	17.6	17.6	17.5	17.5	17.7	17.4	17.4	17.5	0.1	0.6	-3.1

表 1-133 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	77.9	60.3	84.6	61.5	69.3	70.9	63.2	69.7	9.0	13	-6.1
Cr	62.9	62.8	63.1	61.4	65.1	60.9	59.9	63.4	62.4	1.7	2.8	-0.8
Mn	544	556	562	560	555	562	558	562	559	2.9	0.5	2.8
Co	11.9	11.5	11.5	11.5	11.5	11.6	11.6	11.5	11.5	0.1	0.6	-3.2
Ni	28.9	24.8	25.6	24.8	24.5	24.7	24.3	25.4	24.9	0.5	1.9	-14
Cu	19.0	19.8	20.6	20.3	19.4	20.2	20.0	20.2	20.1	0.4	1.8	5.7
Zn	65.8	62.7	63.8	62.9	63.0	63.2	61.6	62.8	62.8	0.7	1.1	-4.5
As	7.8	6.7	7.0	7.0	7.1	7.0	6.8	7.0	6.9	0.1	1.8	-11
Pb	18.5	19.4	19.1	19.3	19.3	19.5	19.2	19.2	19.3	0.1	0.6	4.2
Mo	0.55	0.37	0.40	0.32	0.44	0.42	0.43	0.46	0.41	0.05	11	-26
Cd	0.12	0.07	0.07	0.09	0.06	0.15	0.08	0.09	0.09	0.03	34	-23
Sb	0.63	0.51	0.59	0.41	0.37	0.51	0.50	0.63	0.50	0.09	18	-20

表 1-134 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	68.9	66.1	61.0	68.1	75.8	63.7	72.4	68.0	5.0	7.4	-2.9
Cr	59.5	51.8	53.7	52.7	60.0	54.9	56.0	55.9	55.0	2.7	4.9	-7.5
Mn	732	747	742	737	791	786	742	748	756	22	3.0	3.3
Co	11.6	11.9	11.8	11.8	12.0	12.0	12.0	11.9	11.9	0.1	0.9	2.6
Ni	25.3	16.6	19.0	12.6	21.6	20.9	23.3	21.4	19.3	3.7	19	-24
Cu	27.8	24.8	25.4	24.9	25.8	26.7	26.6	25.8	25.7	0.7	2.9	4.5
Zn	105	98.0	98.2	97.2	101.3	102.4	99.3	99.6	99.4	1.9	1.9	-5.3
As	7.5	6.8	6.9	6.4	7.3	6.9	7.1	6.7	6.9	0.3	4.2	-8.1
Pb	40.3	39.5	39.3	39.3	39.8	39.7	39.5	40.1	39.6	0.3	0.7	-1.7
Mo	0.84	0.60	0.48	0.71	0.57	0.59	0.58	0.54	0.58	0.07	12	-31
Cd	0.21	0.18	0.17	0.17	0.16	0.18	0.16	0.16	0.17	0.01	6.3	-19
Sb	0.66	0.74	0.84	0.70	0.58	0.64	0.78	0.81	0.73	0.09	12.9	11

表 1-135 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	65.1	71.0	74.8	69.4	63.9	62.6	68.6	67.9	4.3	6.4	-3.6
Cr	60.1	46.6	51.6	48.5	51.6	51.9	45.9	48.7	49.2	2.5	5.1	-18
Mn	700	742	743	745	747	743	750	743	745	2.8	0.4	6.4
Co	11.6	11.6	11.8	11.7	11.7	11.7	11.7	11.8	11.7	0.1	0.5	1.0
Ni	21.6	16.4	16.9	16.8	16.8	15.3	16.4	16.3	16.4	0.5	3.3	-24
Cu	15.2	16.7	16.4	17.0	16.5	16.8	17.5	16.6	16.8	0.4	2.1	10
Zn	59.3	55.9	56.2	56.3	55.9	55.9	56.7	56.6	56.2	0.3	0.6	-5.2
As	7.21	8.7	8.7	7.6	8.0	8.9	7.2	7.8	8.2	0.6	7.9	13
Pb	142	148	149	148	147	149	148	149	148	0.6	0.4	4.4
Mo	0.43	0.68	0.63	0.95	0.65	0.77	0.84	1.03	0.79	0.16	20	85
Cd	0.14	0.12	0.13	0.13	0.08	0.12	0.11	0.12	0.11	0.02	15	-18
Sb	1.24	0.47	0.54	0.66	0.47	0.38	0.60	0.50	0.52	0.09	18	-58

表 1-136 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	70.1	67.7	65.9	74.1	67.6	77.1	73.0	70.8	4.1	5.8	-7.6
Cr	68.3	68.9	67.4	66.8	66.7	65.0	64.8	63.9	66.2	1.7	2.6	-3.1
Mn	755	727	730	729	730	726	731	733	729	2.6	0.4	-3.4
Co	12.3	13.5	13.5	13.4	13.6	13.4	13.4	13.4	13.5	0.1	0.5	9.4
Ni	34.8	31.7	31.4	32.3	30.5	31.4	31.6	30.8	31.4	0.6	1.9	-9.8
Cu	58.2	55.7	56.5	56.7	56.2	55.5	55.9	55.8	56.0	0.4	0.8	-3.7
Zn	200	201	202	202	201	201	202	201	201	0.4	0.2	0.7
As	12.2	11.2	11.4	11.0	10.9	11.0	11.1	10.8	11.1	0.2	2.0	-9.4
Pb	54.0	46.6	46.4	46.8	46.9	46.5	46.3	46.9	46.6	0.2	0.5	-14
Mo	1.30	0.93	0.89	0.93	0.93	0.97	0.91	0.96	0.93	0.03	3.0	-28
Cd	0.35	0.36	0.33	0.38	0.37	0.36	0.36	0.36	0.36	0.02	4.4	2.1
Sb	1.47	1.71	1.94	1.74	1.72	1.82	1.60	1.55	1.72	0.13	7.6	17

表 1-137 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	122	101	115	116	117	116	101	112	8.1	7.2	-3.0
Cr	87.0	89.5	95.9	89.4	88.5	88.6	92.2	94.3	91.2	3.0	3.3	4.8
Mn	990	990	987	984	996	990	994	994	991	4.4	0.4	0.1
Co	17.0	12.9	13.0	12.9	13.1	12.9	13.0	13.1	13.0	0.1	0.6	-24
Ni	41.1	38.7	38.7	39.1	38.0	39.2	39.4	38.9	38.9	0.4	1.1	-5.5
Cu	58.0	55.7	56.8	57.0	56.4	55.2	55.9	55.5	56.1	0.7	1.2	-3.3
Zn	171	170	169	170	171	170	170	170	170	0.7	0.4	-0.6
As	27.1	27.9	28.4	27.9	28.1	28.4	28.4	27.9	28.1	0.3	0.9	3.9
Pb	54.0	49.9	49.1	50.0	50.0	49.3	49.1	49.7	49.6	0.4	0.9	-8.2
Mo	1.24	0.73	0.85	0.83	0.90	0.76	0.80	0.83	0.81	0.06	7.0	
Cd	1.16	1.16	1.16	1.11	1.16	1.19	1.17	1.12	1.15	0.03	2.4	-0.8
Sb	1.60	1.82	1.85	1.74	1.88	2.02	1.86	1.73	1.84	0.10	5.4	15

表 1-138 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	217	235	226	235	227	223	227	227	6.4	2.8	35
Cr	106	150	149	153	142	148	154	152	150	4.0	2.7	41
Mn	500	555	548	550	553	551	549	550	551	2.3	0.4	10
Co	19.4	15.2	15.2	15.4	15.1	15.2	15.2	15.1	15.2	0.1	0.5	-22
Ni	56.0	73.5	73.0	73.0	74.3	73.3	72.0	73.8	73.3	0.7	1.0	31
Cu	139	203	205	204	204	204	204	204	204	0.8	0.4	47
Zn	219	346	345	346	346	345	345	344	345	0.8	0.2	58
As	64.1	72.0	71.4	70.9	70.1	71.2	71.5	71.4	71.2	0.6	0.8	11
Pb	68.6	79.6	79.1	79.7	79.0	79.2	79.4	79.2	79.3	0.3	0.3	16
Mo	2.14	1.68	1.71	1.71	1.70	1.79	1.68	1.77	1.72	0.04	2.5	-20
Cd	7.70	7.07	7.09	6.99	7.04	6.96	7.06	7.07	7.04	0.05	0.7	-8.5
Sb	4.24	3.78	3.88	3.54	4.05	3.85	3.67	3.80	3.79	0.16	4.2	-10

表 1-139 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	137	139	142	137	142	133	121	136	7.2	5.3	-1.5
Cr	82.0	78.1	77.3	79.7	70.8	72.4	72.6	76.6	75.4	3.4	4.5	-8.1
Mn	1734	1775	1779	1771	1708	1770	1738	1738	1754	26	1.5	1.2
Co	29.4	22.4	22.3	22.5	21.7	22.4	22.4	22.6	22.3	0.3	1.4	-24
Ni	59.7	70.2	79.1	79.5	70.7	78.5	70.1	77.0	75.0	4.5	5.9	26
Cu	61.4	51.2	51.8	50.8	49.5	51.9	50.8	49.6	50.8	1.0	1.9	-17
Zn	166	186	188	187	184	186	189	187	187	1.5	0.8	12
As	32.9	29.8	29.1	29.4	25.7	28.1	27.5	26.4	28.0	1.6	5.5	-15
Pb	42.7	37.1	37.1	36.9	36.8	37.2	36.8	36.5	36.9	0.2	0.7	-14
Mo		19.2	19.2	19.3	18.8	18.9	18.9	18.7	19.0	0.2	1.2	
Cd	1.05	1.27	1.23	1.23	1.25	1.17	1.26	1.09	1.21	0.06	5.2	16
Sb		3.81	3.85	3.84	3.56	3.93	3.63	3.69	3.76	0.13	3.5	

表 1-140 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	63.4	59.9	67.7	55.3	60.7	54.7	63.9	60.8	4.7	7.8
Cr	77.7	84.9	83.3	78.6	81.2	86.9	79.9	81.8	3.4	4.1
Mn	946	952	938	945	948	950	970	950	9.8	1.0
Co	13.0	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	13.0	12.9	0.1	0.4
Ni	28.7	30.3	28.8	28.5	29.0	29.0	29.7	29.2	0.6	2.1
Cu	19.9	19.4	20.3	19.6	20.0	20.7	21.8	20.2	0.8	4.0
Zn	59.8	60.5	60.1	60.0	59.9	60.4	63.4	60.6	1.3	2.1
As	4.4	4.7	4.6	4.3	4.7	4.4	4.6	4.5	0.2	3.9
Pb	15.6	15.6	15.3	15.6	15.3	15.5	16.1	15.6	0.2	1.6
Mo	0.42	0.44	0.41	0.45	0.45	0.44	0.43	0.43	0.01	3.3
Cd	0.15	0.11	0.08	0.11	0.12	0.17	0.15	0.13	0.03	23
Sb	0.18	0.12	0.15	0.29	0.29	0.15	0.26	0.21	0.07	35

表 1-141 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	93.5	97.6	96.3	101.0	100.7	103.8	63.9	93.8	13.6	14.5
Cr	89.6	89.4	85.7	82.6	86.3	84.7	79.9	85.5	3.5	4.1
Mn	890	904	893	895	898	899	970	907	27.9	3.1
Co	89.6	89.4	85.7	82.6	86.3	84.7	79.9	85.5	3.5	4.1
Ni	48.6	48.4	48.9	49.4	48.7	51.1	29.7	46.4	7.4	16
Cu	30.4	32.1	32.2	32.3	32.2	32.4	21.8	30.5	3.9	13
Zn	104	104	104	104	104	103	63.4	98.1	15.3	16
As	21.7	21.1	20.9	21.0	20.8	20.7	21.3	21.1	0.3	1.5
Pb	25.2	25.7	25.9	25.3	25.8	25.8	16.1	24.3	3.6	15
Mo	0.11	0.14	0.11	0.11	0.06	0.16	0.09	0.11	0.11	54
Cd	0.25	0.29	0.28	0.28	0.29	0.26	0.24	0.27	0.02	7.5
Sb	1.29	1.46	1.55	1.45	1.53	1.58	1.48	1.48	0.10	6.5

表 1-142 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	41.8	42.0	47.2	60.7	48.9	40.1	55.3	48.0	7.7	16.0
Cr	32.3	32.4	30.4	28.7	29.5	32.2	34.7	31.5	2.1	6.6
Mn	605	602	599	602	599	603	597	601	2.8	0.5
Co	12.2	12.3	12.3	12.3	12.4	12.3	12.3	12.3	0.1	0.5
Ni	15.8	15.2	13.5	14.4	14.3	15.7	14.6	14.8	0.9	5.8
Cu	42.3	41.9	42.2	42.1	41.9	41.7	42.0	42.0	0.2	0.5
Zn	210	210	212	210	211	211	210	210.6	0.8	0.4
As	160	159	159	159	160	158	159	159	0.6	0.4
Pb	720	721	721	720	721	722	721	721	0.6	0.1
Mo	3.24	3.35	3.28	3.24	3.25	3.23	3.14	3.25	0.06	1.9
Cd	3.91	4.08	3.99	4.03	4.03	3.93	4.00	3.99	0.06	1.5
Sb	1.02	1.12	1.28	1.15	1.11	1.20	1.13	1.14	0.08	6.8

表 1-143 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	105	105	105	104	105	105	105	105	0.3	0.3
Cr	241	243	241	239	242	245	238	241	2.6	1.1
Mn	724	732	730	726	731	730	727	728	2.7	0.4
Co	12.7	12.8	12.7	12.7	12.3	12.8	12.7	12.7	0.2	1.5
Ni	19.7	19.5	20.1	20.1	19.6	18.8	19.7	19.6	0.4	2.2
Cu	45.3	45.3	46.6	46.5	47.6	45.4	46.8	46.2	0.9	2.0
Zn	113	113	113	113	113	113	113	113	0.3	0.2
As	18.7	18.8	19.1	19.7	19.8	18.7	19.6	19.2	0.5	2.5
Pb	149	150	150	150	150	150	150	150	0.4	0.3
Mo	1.31	1.15	1.47	1.30	0.94	1.43	1.31	1.27	0.18	14
Cd	1.28	1.27	1.24	1.34	1.28	1.22	1.30	1.28	0.04	3.1
Sb	1.23	1.24	1.25	1.31	1.26	1.26	1.26	1.26	0.02	2.0

表 1-144 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	87.0	81.0	74.7	76.4	72.4	84.2	83.2	80	5.4	6.8
Cr	830	832	839	835	838	832	836	834	3.1	0.4
Mn	739	744	742	742	739	746	741	742	2.4	0.3
Co	13.2	13.4	13.3	13.3	13.2	13.3	13.5	13.3	0.1	0.8
Ni	57.8	57.5	56.8	56.8	58.1	56.0	58.3	57.3	0.8	1.4
Cu	76.1	75.7	78.7	77.5	75.8	76.4	75.9	77	1.1	1.5
Zn	3105	3110	3110	3104	3108	3106	3112	3108	3.1	0.1
As	7.9	7.9	7.6	7.9	7.7	7.9	7.7	7.8	0.1	1.7
Pb	41.6	42.1	41.8	42.0	42.2	41.9	41.9	42	0.2	0.5
Mo	2.11	2.03	2.13	2.09	1.99	2.04	1.99	2.06	0.06	2.8
Cd	0.97	0.91	0.98	0.90	0.90	0.92	0.88	0.92	0.03	3.8
Sb	1.22	1.39	1.24	1.31	1.34	1.02	1.28	1.26	0.12	9.4

表 1-145 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	75.9	81.2	85.4	71.5	78.3	75.5	74.7	77.5	4.6	5.9
Cr	69.9	66.5	65.9	66.9	70.3	69.7	69.0	68.3	1.8	2.7
Mn	640	640	637	641	639	638	641	640	1.5	0.2
Co	12.9	13.0	13.1	13.1	13.1	13.0	13.0	13.0	0.1	0.7
Ni	32.0	31.1	31.1	31.7	31.1	32.4	30.4	31.4	0.7	2.1
Cu	23.0	22.1	21.8	22.2	23.7	23.8	23.3	22.8	0.8	3.5
Zn	967	969	970	969	969	969	969	969	1.0	0.1
As	13.0	13.2	12.6	13.0	13.1	13.1	13.3	13.1	0.2	1.6
Pb	35.6	35.8	35.9	35.9	35.9	35.7	35.7	35.8	0.1	0.3
Mo	0.54	0.55	0.55	0.51	0.45	0.46	0.54	0.52	0.04	8.2
Cd	0.53	0.60	0.56	0.53	0.54	0.57	0.54	0.55	0.02	4.4
Sb	1.18	1.08	1.16	1.22	1.03	1.27	1.28	1.17	0.09	7.9

表 1-146 元素精密度、正确度原始数据（GSS-1a 等 5 个标准样品）

测试日期：2022 年 10 月

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$ /(mg/kg)	sd /(mg/kg)	rsd /(%)	RE /(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
GSS-1a	Cd	2.5	2.49	2.51	2.52	2.51	2.48	2.52	2.47	2.50	0.02	0.8	0.1
	Mo	2.0	1.78	1.75	1.69	1.73	1.59	1.60	1.64	1.68	0.08	4.5	-16
	Sb	2.4	2.38	2.36	2.33	2.35	2.42	2.37	2.38	2.37	0.03	1.2	-1.3
GSD-3a	Cd	0.50	0.45	0.47	0.46	0.47	0.46	0.44	0.47	0.46	0.01	2.6	-7.9
	Mo	48.0	46.3	46.5	46.4	46.3	46.4	46.3	46.4	46.4	0.07	0.1	-3.4
	Sb	3.8	3.71	3.57	3.68	3.70	3.68	3.54	3.67	3.65	0.07	1.8	-3.9
GSD-17a	Cd	4.9	4.98	5.00	5.00	4.94	4.98	4.97	4.99	4.98	0.02	0.5	1.6
	Mo	1.4	1.49	1.48	1.48	1.46	1.45	1.43	1.51	1.47	0.03	1.8	5.2
	Sb	2.0	1.96	1.97	1.94	1.97	2.01	1.97	1.92	1.97	0.03	1.4	-1.7
GSD-23	Cd	4.8	4.79	4.77	4.80	4.79	4.81	4.77	4.78	4.79	0.01	0.3	-0.3
	Mo	1.56	1.66	1.69	1.65	1.65	1.63	1.72	1.60	1.66	0.04	2.4	6.2
	Sb	25.0	24.9	25.1	25.1	25.2	25.2	25.3	25.0	25.1	0.12	0.5	0.4
GSD-30	Cd	4.3	4.16	4.19	4.16	4.19	4.15	4.12	4.20	4.17	0.03	0.7	-3.1
	Mo	10.0	10.7	10.7	10.7	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	0.05	0.4	7.7
	Sb	1.9	1.92	1.89	2.02	1.90	1.98	2.08	1.91	1.96	0.07	3.6	2.9

1.10 验证单位 8：陕西咸阳市环境监测站

测试日期：2021 年 9 月~10 月

表 1-147 检出限测试数据（mg/kg）

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	峰背景法 DL/(mg/kg)	重复测定法结果/(mg/kg)									
				1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	$\bar{x}$	sd	DL
GSD-13	V	19.0	2.4	11.9	13.1	12.9	16.7	11.1	12.0	11.5	12.7	1.9	5.9
	Cr	10.7	0.80	9.43	12.94	9.54	11.10	8.91	7.12	8.31	9.6	1.9	6.0
	Mn	218	4.4	232	229	232	231	229	232	231	231	1.3	4.1
	Co	3.5	0.21	3.8	3.9	3.8	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	0.0	0.1
	Ni	3.7	0.40	3.69	3.02	3.05	3.65	3.70	3.35	3.15	3.4	0.3	1.0
	Cu	11.0	0.49	8.69	9.06	8.68	8.87	9.27	9.11	8.70	8.9	0.2	0.7
	Zn	18.0	0.45	19.7	19.5	19.5	19.4	19.5	19.6	19.7	19.6	0.1	0.4
	As	2.0	0.10	1.5	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	0.1	0.2
	Pb	13.5	0.26	13.6	13.5	13.5	13.6	13.3	13.5	13.5	13.5	0.1	0.2
	Mo	0.44	0.030										
	Cd	0.045	0.009										
	Sb	0.19	0.013										
GSS-66	Mo	0.66	0.033	0.82	0.86	0.81	0.86	0.83	0.81	0.73	0.82	0.04	0.14
	Cd	0.28	0.019	0.284	0.285	0.289	0.286	0.311	0.312	0.319	0.298	0.015	0.048
	Sb	0.72	0.024	0.86	0.92	0.91	0.81	0.78	0.88	0.84	0.86	0.05	0.16

表 1-148 精密度、正确度原始数据（ESS-1）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	76.0	66.0	58.1	72.5	68.9	81.6	70.1	70.5	7.5	11	-9.1
Cr	57.2	56.2	57.9	60.1	55.0	55.5	55.7	54.1	56.4	2.0	3.6	-1.5
Mn	1097	1122	1117	1114	1123	1119	1120	1122	1120	3.1	0.3	2.1
Co	14.8	15.2	15.2	15.4	15.4	15.3	15.3	15.3	15.3	0.1	0.5	3.3
Ni	29.6	30.9	30.5	30.2	30.6	30.3	30.5	30.7	30.5	0.3	0.8	3.2
Cu	20.9	22.9	24.3	23.6	23.4	23.4	22.7	23.7	23.4	0.5	2.1	12
Zn	55.2	58.5	58.7	59.0	58.6	58.3	59.3	59.3	58.8	0.4	0.7	6.6
As	10.7	10.3	10.4	10.5	10.5	10.4	10.5	10.4	10.4	0.1	0.7	-2.5
Pb	23.6	23.7	23.7	23.6	23.6	23.6	23.6	23.8	23.7	0.1	0.3	0.3
Mo	0.54	0.86	0.52	0.59	0.74	0.72	0.73	0.68	0.69	0.11	16	28
Cd	0.083	0.11	0.12	0.13	0.13	0.11	0.09	0.12	0.11	0.01	13	37
Sb	1.00	1.07	1.05	1.12	1.02	0.97	1.04	1.02	1.04	0.05	4.6	4.0

表 1-149 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	95.6	89.6	95.0	91.8	79.8	91.7	107.7	93.0	8.3	9.0	-11
Cr	75.9	73.5	71.6	70.9	70.4	72.4	68.1	69.1	70.8	1.9	2.6	-6.7
Mn	1063	1136	1141	1139	1132	1143	1134	1138	1138	3.8	0.3	7.0
Co	25.6	14.4	14.3	14.3	14.3	14.3	14.4	14.5	14.4	0.1	0.4	-44
Ni	33.6	34.7	35.7	35.8	35.5	35.5	34.5	35.3	35.3	0.5	1.5	5.0
Cu	27.6	30.5	29.6	30.1	29.5	29.4	30.5	30.1	29.9	0.5	1.5	8.5
Zn	63.5	68.8	69.2	69.0	69.6	68.8	68.9	69.2	69.1	0.3	0.4	8.8
As	10.0	9.6	9.9	9.5	9.5	9.6	9.9	9.6	9.7	0.2	1.7	-3.2
Pb	24.6	25.6	25.2	25.4	25.5	25.7	25.3	25.8	25.5	0.2	0.9	3.7
Mo	0.58	0.78	0.69	0.79	0.69	0.73	0.78	0.82	0.75	0.05	6.7	30
Cd	0.041	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	0.06	0.05	0.08	0.01	18	83
Sb	1.30	1.09	1.23	1.19	1.16	1.18	1.22	1.19	1.18	0.05	4.1	-9.3

表 1-150 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	90.6	89.6	91.7	112	97.0	92.6	125	99.7	13	13	-14
Cr	98.0	93.8	98.8	92.4	93.1	100	95.6	99.3	96.1	3.2	3.3	-1.9
Mn	819	811	816	816	820	819	814	812	815	3.6	0.4	-0.4
Co	22.0	21.5	20.5	20.2	20.5	21.3	21.0	20.6	20.8	0.5	2.2	-5.5
Ni	33.7	33.3	33.2	34.1	33.3	33.5	33.6	32.7	33.4	0.4	1.2	-0.9
Cu	29.4	27.6	27.7	28.2	28.6	27.7	28.2	28.5	28.1	0.4	1.4	-4.5
Zn	89.3	89.1	89.4	89.4	89.2	89.3	89.2	89.4	89.3	0.1	0.1	0.0
As	15.9	16.3	16.6	16.6	16.6	16.5	16.4	16.4	16.5	0.12	0.7	3.6
Pb	33.3	35.0	34.8	35.0	34.6	35.2	35.3	35.0	35.0	0.23	0.7	5.1
Mo	1.40	1.64	1.60	1.69	1.74	1.81	1.75	1.86	1.73	0.09	5.2	23
Cd	0.044	0.034	0.055	0.069	0.042	0.039	0.001	0.047	0.041	0.021	52	-6.9
Sb	1.80	1.62	1.51	1.66	1.62	1.55	1.56	1.54	1.58	0.05	3.4	-12

表 1-151 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	81.1	79.6	82.3	78.9	75.5	86.4	83.4	81.0	3.5	4.3	-10
Cr	70.4	66.7	68.1	70.5	64.9	65.4	67.5	67.4	67.2	1.9	2.8	-4.5
Mn	694	713	712	710	709	717	714	717	713	3.2	0.5	2.8
Co	13.3	14.2	14.3	14.2	14.4	14.3	14.2	14.4	14.3	0.1	0.5	7.3
Ni	32.8	32.2	32.1	32.8	33.7	32.8	31.9	32.3	32.5	0.6	1.8	-0.8
Cu	26.3	28.3	28.3	28.4	29.4	29.3	28.5	28.6	28.7	0.5	1.7	9.1
Zn	69.1	70.4	70.3	70.3	70.4	70.1	71.1	70.8	70.5	0.3	0.5	2.0
As	11.4	11.1	11.0	11.0	10.8	11.0	10.9	11.1	11.0	0.1	1.0	-3.6
Pb	22.6	23.7	23.8	23.7	23.9	23.9	23.8	23.8	23.8	0.1	0.4	5.4
Mo	0.63	0.66	0.82	0.74	0.84	0.82	0.85	0.89	0.80	0.08	9.5	28
Cd	0.083	0.08	0.12	0.13	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.02	14	29
Sb	1.30	1.12	1.25	1.14	1.19	1.21	1.12	1.16	1.17	0.05	4.0	-10

表 1-152 精密度、正确度原始数据 (湖南土壤标样, ESS-5)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	81.1	79.6	82.3	78.9	75.5	86.4	83.4	81.0	3.5	4.3	-10
Cr	63.6	66.7	68.1	70.5	64.9	65.4	67.5	67.4	67.2	1.9	2.8	-4.5
Mn	2460	713	712	710	709	717	714	717	713	3.2	0.5	2.8
Co	11.2	14.2	14.3	14.2	14.4	14.3	14.2	14.4	14.3	0.1	0.5	7.3
Ni	29.7	32.2	32.1	32.8	33.7	32.8	31.9	32.3	32.5	0.6	1.8	-0.8
Cu	71.8	28.3	28.3	28.4	29.4	29.3	28.5	28.6	28.7	0.5	1.7	9.1
Zn	523	70.4	70.3	70.3	70.4	70.1	71.1	70.8	70.5	0.3	0.5	2.0
As	297	11.1	11.0	11.0	10.8	11.0	10.9	11.1	11.0	0.1	1.0	-3.6
Pb	970	23.7	23.8	23.7	23.9	23.9	23.8	23.8	23.8	0.1	0.4	5.4
Mo	3.20	3.37	3.48	3.50	3.53	3.52	3.47	3.51	3.48	0.05	1.5	7.5
Cd	3.09	3.13	3.12	3.17	3.15	3.21	3.20	3.14	3.16	0.03	1.1	2.3
Sb	18.1	17.6	17.5	17.6	17.7	17.6	17.4	17.6	17.6	0.08	0.5	-2.9

表 1-153 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	66.9	76.2	73.0	74.0	72.4	66.5	66.5	70.8	4.1	5.8	-4.6
Cr	62.9	60.1	60.0	64.6	61.9	56.3	63.5	65.3	61.7	3.1	5.1	-2.0
Mn	544	552	553	554	552	549	553	555	553	1.8	0.3	1.6
Co	11.9	13.7	13.7	13.5	13.6	13.5	13.6	13.6	13.6	0.1	0.5	14
Ni	28.9	25.7	25.3	26.4	26.2	25.8	25.5	26.0	25.8	0.4	1.6	-11
Cu	19.0	21.1	20.8	21.1	21.0	20.8	20.9	21.3	21.0	0.2	0.9	11
Zn	65.8	63.5	62.6	63.4	62.8	63.2	63.3	63.1	63.1	0.3	0.5	-4.1
As	7.8	6.2	6.5	6.5	6.5	6.4	6.2	6.3	6.4	0.1	2.2	-18
Pb	18.5	20.5	20.5	20.3	20.6	20.5	20.6	20.7	20.5	0.1	0.7	11
Mo	0.55	0.79	0.65	0.73	0.51	0.87	0.65	0.66	0.69	0.12	17	25
Cd	0.12	0.14	0.12	0.15	0.14	0.14	0.13	0.15	0.14	0.01	8.1	19
Sb	0.63	0.80	0.80	0.79	0.67	0.71	0.80	0.71	0.75	0.06	7.5	19

表 1-154 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	63.7	61.8	68.7	73.5	69.7	64.9	72.3	67.8	4.4	6.5	-3.1
Cr	59.5	61.9	63.9	61.4	62.2	57.8	64.1	62.2	61.9	2.1	3.4	4.1
Mn	732	761	758	760	762	762	762	762	761	1.6	0.2	4.0
Co	11.6	14.1	14.2	14.1	14.1	14.2	14.2	14.2	14.1	0.1	0.5	22
Ni	25.3	24.5	23.8	24.8	24.8	23.7	24.6	24.0	24.3	0.5	1.9	-3.9
Cu	27.8	27.5	26.6	27.2	26.7	27.5	26.2	26.5	26.9	0.5	1.9	9.3
Zn	105	102	103	103	103	103	103	102	103	0.3	0.3	-2.2
As	7.5	6.7	6.8	6.7	6.5	6.5	6.7	6.6	6.6	0.1	1.6	-11
Pb	40.3	41.4	41.5	41.5	41.9	41.6	41.7	41.8	41.6	0.2	0.4	3.3
Mo	0.84	1.23	1.13	1.07	1.04	0.94	1.07	1.14	1.09	0.09	8.4	30
Cd	0.21	0.24	0.22	0.23	0.23	0.23	0.23	0.24	0.23	0.01	2.8	10
Sb	0.66	0.80	0.75	0.78	0.83	0.71	0.82	0.80	0.78	0.04	5.4	19

表 1-155 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	58.0	55.4	59.3	58.3	58.8	62.6	58.8	58.7	2.1	3.6	-17
Cr	60.1	64.4	56.6	62.0	56.8	59.3	55.5	59.2	59.1	3.2	5.4	-1.6
Mn	700	785	785	786	793	786	782	788	786	3.6	0.5	12
Co	11.6	13.9	14.1	14.0	14.0	14.0	14.1	14.2	14.1	0.1	0.5	21
Ni	21.6	21.0	21.2	20.6	20.7	20.9	20.5	21.4	20.9	0.3	1.6	-2.8
Cu	15.2	19.3	18.2	17.2	16.8	17.4	18.2	17.9	17.8	0.8	4.5	17
Zn	59.3	60.0	60.0	60.1	59.8	60.1	60.6	60.4	60.1	0.3	0.5	1.4
As	7.21	8.1	8.7	8.5	8.2	8.4	8.4	8.7	8.4	0.2	2.6	17
Pb	142	150	150	151	151	151	151	151	151	0.5	0.3	6.1
Mo	0.43	0.39	0.61	0.69	0.64	0.63	0.55	0.48	0.57	0.10	18	34
Cd	0.14	0.12	0.15	0.14	0.12	0.15	0.14	0.17	0.14	0.02	14	1.1
Sb	1.24	0.60	0.67	0.64	0.66	0.64	0.63	0.70	0.65	0.03	4.9	-48

表 1-156 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	75.5	77.4	77.5	84.4	78.3	68.3	94.8	79.4	8.3	10	3.7
Cr	68.3	69.4	70.3	66.6	68.4	65.2	74.9	71.2	69.4	3.2	4.6	1.7
Mn	755	710	714	711	709	709	704	709	709	3.0	0.4	-6.0
Co	12.3	16.3	16.4	16.3	16.3	16.5	16.4	16.5	16.4	0.1	0.5	33
Ni	34.8	34.0	33.1	34.8	33.5	33.2	34.1	33.9	33.8	0.6	1.8	-2.9
Cu	58.2	63.8	64.6	64.0	63.9	63.1	64.1	65.0	64.1	0.6	0.9	10
Zn	200	211	212	211	213	212	213	212	212	0.7	0.3	6.0
As	12.2	9.4	9.6	9.4	9.4	9.5	9.5	9.3	9.5	0.1	1.0	-22
Pb	54.0	46.1	46.1	46.3	46.2	46.1	46.2	46.4	46.2	0.1	0.3	-14
Mo	1.30	1.37	1.37	1.36	1.27	1.33	1.33	1.29	1.33	0.04	2.9	2.5
Cd	0.35	0.37	0.34	0.35	0.37	0.37	0.39	0.41	0.37	0.02	5.9	5.3
Sb	1.47	1.72	1.80	1.70	1.80	1.79	1.76	1.83	1.77	0.05	2.7	20

表 1-157 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	108	110	111	102	116	116	108	110	4.9	4.5	-5.2
Cr	87.0	85.6	84.5	80.4	91.0	91.3	87.0	87.2	86.7	3.8	4.4	-0.3
Mn	990	956	958	957	963	961	954	958	958	3.1	0.3	-3.2
Co	17.0	15.3	15.5	15.4	15.5	15.4	15.4	15.4	15.4	0.1	0.4	-9.4
Ni	41.1	39.6	39.4	40.6	40.7	39.6	40.3	40.7	40.1	0.6	1.4	-2.3
Cu	58.0	64.3	65.5	65.3	65.3	65.2	64.4	65.6	65.1	0.5	0.8	12
Zn	171	189	189	189	189	189	188	188	189	0.3	0.2	10
As	27.1	24.0	23.9	24.4	24.1	23.7	24.0	24.1	24.0	0.2	0.8	-11
Pb	54.0	51.4	51.3	51.3	51.2	51.5	51.2	51.2	51.3	0.1	0.2	-5.0
Mo	1.24	1.55	1.63	1.62	1.53	1.67	1.60	1.56	1.59	0.05	3.2	
Cd	1.16	1.25	1.28	1.24	1.22	1.22	1.22	1.23	1.24	0.02	1.8	6.7
Sb	1.60	1.79	1.72	1.80	1.81	1.83	1.85	1.84	1.80	0.04	2.5	13

表 1-158 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	208	205	202	206	204	202	203	204	2.1	1.1	22
Cr	106	119	114	114	119	117	120	113	117	2.7	2.3	10
Mn	500	548	551	550	553	552	556	552	552	2.6	0.5	10
Co	19.4	17.6	17.8	17.6	17.8	17.5	17.8	17.6	17.7	0.1	0.6	-8.9
Ni	56.0	70.7	70.5	72.2	71.5	71.7	71.9	72.2	71.5	0.7	1.0	28
Cu	139	235	235	233	236	235	237	234	235	1.3	0.6	69
Zn	219	333	333	334	334	334	334	334	333	0.5	0.2	52
As	64.1	67.4	67.6	68.0	68.1	68.3	68.6	68.5	68.1	0.5	0.7	6.2
Pb	68.6	71.7	71.7	72.1	71.8	71.6	71.7	72.0	71.8	0.2	0.2	4.6
Mo	2.14	1.82	1.80	1.84	1.86	1.84	1.83	1.81	1.83	0.02	1.2	-15
Cd	7.70	7.37	7.39	7.32	7.37	7.38	7.37	7.38	7.37	0.02	0.3	-4.3
Sb	4.24	4.37	4.39	4.33	4.39	4.40	4.35	4.27	4.36	0.04	1.0	2.8

表 1-159 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	164	144	156	152	164	165	165	158	8.3	5.2	15
Cr	82.0	91.8	98.4	98.4	93.2	86.6	87.7	93.1	92.7	4.6	5.0	13.1
Mn	1734	1211	1205	1209	1211	1209	1213	1209	1210	2.5	0.2	-30
Co	29.4	25.2	25.2	25.2	25.5	25.2	25.1	25.3	25.2	0.1	0.4	-14
Ni	59.7	77.5	76.7	78.7	76.5	77.1	77.0	78.7	77.5	0.9	1.2	30
Cu	61.4	68.3	68.2	68.0	66.5	68.0	67.7	68.3	67.9	0.6	0.9	11
Zn	166	187	186	187	187	187	186	187	187	0.3	0.2	13
As	32.9	34.7	34.7	34.8	34.6	34.6	34.5	34.4	34.6	0.1	0.4	5.1
Pb	42.7	37.4	37.5	37.4	37.4	37.8	37.5	37.8	37.5	0.2	0.5	-12
Mo		18.8	18.8	18.7	18.7	18.8	18.6	18.8	18.7	0.1	0.4	
Cd	1.05	1.18	1.17	1.21	1.17	1.21	1.18	1.19	1.2	0.02	1.4	13
Sb		3.74	3.76	3.69	3.81	3.75	3.80	3.66	3.75	0.05	1.4	

表 1-160 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	59.1	67.5	72.6	74.7	62.9	77.5	74.2	69.8	6.8	9.8
Cr	93.4	86.0	87.1	84.0	90.7	93.8	94.5	89.9	4.2	4.7
Mn	944	946	955	946	947	946	951	948	4.0	0.4
Co	14.6	14.9	14.8	14.9	14.7	14.9	14.9	14.8	0.1	0.7
Ni	33.2	33.6	33.7	34.0	34.2	33.1	32.6	33.5	0.6	1.7
Cu	23.6	24.7	23.8	24.2	23.6	23.6	23.7	23.9	0.4	1.8
Zn	62.3	63.0	63.3	64.0	63.0	63.2	62.6	63.1	0.5	0.8
As	4.6	4.6	4.7	4.7	4.7	4.9	4.6	4.7	0.1	2.0
Pb	16.0	15.9	15.9	16.0	15.8	15.8	16.0	15.9	0.1	0.6
Mo	0.84	0.80	0.82	0.95	0.97	0.81	0.58	0.82	0.13	16
Cd	0.16	0.16	0.15	0.12	0.18	0.14	0.14	0.15	0.02	14
Sb	0.29	0.24	0.24	0.13	0.23	0.23	0.31	0.24	0.06	24

表 1-161 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	115	122	117	92.2	105	108	112	110	9.6	8.7
Cr	78.1	77.7	81.2	86.8	84.7	84.6	82.0	82.2	3.4	4.2
Mn	795	793	791	797	795	799	797	795	2.6	0.3
Co	15.5	15.6	15.5	15.6	15.4	15.4	15.7	15.5	0.1	0.6
Ni	45.5	45.6	45.8	46.3	45.1	45.7	46.3	45.7	0.4	1.0
Cu	43.8	43.2	41.3	43.2	42.4	43.5	43.6	43.0	0.9	2.0
Zn	106	105	105	106	106	106	106	105	0.4	0.4
As	16.8	16.4	16.5	16.7	16.6	16.4	16.6	16.6	0.2	0.9
Pb	24.3	24.6	24.6	24.6	24.4	24.7	24.5	24.5	0.1	0.6
Mo	0.66	0.62	0.60	0.66	0.65	0.59	0.64	0.63	0.03	4.2
Cd	0.29	0.27	0.29	0.29	0.27	0.25	0.24	0.27	0.02	7.4
Sb	1.60	1.66	1.73	1.69	1.66	1.73	1.71	1.68	0.05	2.8

表 1-162 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	50.8	41.9	49.4	39.7	45.2	36.8	24.3	41.2	9.0	22
Cr	30.9	27.7	32.2	30.1	29.1	31.8	31.2	30.4	1.6	5.2
Mn	600	592	594	593	597	596	599	596	3.0	0.5
Co	14.4	14.5	14.4	14.4	14.5	14.5	14.5	14.5	0.1	0.5
Ni	12.3	10.6	11.0	11.0	11.9	11.9	10.6	11.3	0.7	6.2
Cu	44.3	45.7	45.1	46.5	44.8	44.4	44.0	45.0	0.9	1.9
Zn	211	211	210	211	211	211	211	211	0.3	0.1
As	142	141	142	143	143	142	142	142	0.5	0.4
Pb	795	794	794	796	796	795	796	795	0.9	0.1
Mo	3.39	3.41	3.54	3.37	3.67	3.55	3.25	3.45	0.14	4.1
Cd	4.07	4.04	4.06	4.11	4.09	4.10	4.10	4.08	0.02	0.6
Sb	1.04	1.08	1.05	1.10	1.06	1.15	1.05	1.08	0.04	3.8

表 1-163 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	102	103	106	109	103	109	101	105	3.2	3.1
Cr	299	295	295	302	297	295	301	298	3.0	1.0
Mn	722	719	711	714	720	710	715	716	4.7	0.7
Co	15.6	15.4	15.5	15.5	15.5	15.4	15.5	15.5	0.1	0.4
Ni	34.2	34.0	33.9	33.7	32.7	33.2	34.1	33.7	0.5	1.6
Cu	43.4	44.3	44.3	44.6	44.4	44.6	43.8	44.2	0.5	1.0
Zn	113	112	112	112	112	112	112	112	0.3	0.3
As	17.2	17.4	17.9	18.1	17.4	18.0	17.6	17.7	0.4	2.0
Pb	136	136	137	136	137	136	137	136	0.4	0.3
Mo	1.77	1.64	1.85	1.73	1.66	1.51	1.76	1.70	0.11	6.4
Cd	1.56	1.47	1.54	1.52	1.52	1.50	1.54	1.52	0.03	2.0
Sb	1.44	1.43	1.37	1.46	1.45	1.43	1.49	1.44	0.04	2.5

表 1-164 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	95.7	98.9	98.2	95.0	96.9	90.5	94.6	95.7	2.8	2.9
Cr	870	875	880	866	871	861	865	869	6.2	0.7
Mn	694	691	694	695	695	693	693	694	1.6	0.2
Co	15.4	15.3	15.3	15.3	15.3	15.5	15.3	15.4	0.1	0.4
Ni	60.6	61.4	61.2	61.6	61.8	61.5	61.1	61.3	0.4	0.6
Cu	86.6	86.3	87.5	86.9	86.5	86.8	86.8	86.8	0.4	0.4
Zn	3118	3119	3116	3119	3115	3119	3122	3118	2.3	0.1
As	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.6	6.6	6.7	0.1	0.8
Pb	41.0	41.1	40.9	41.0	41.2	41.2	41.2	41.1	0.1	0.3
Mo	2.75	2.70	2.72	2.84	2.81	2.76	2.73	2.76	0.05	1.8
Cd	0.86	0.85	0.87	0.87	0.84	0.83	0.86	0.85	0.01	1.7
Sb	1.40	1.37	1.43	1.38	1.38	1.30	1.39	1.38	0.04	3.0

表 1-165 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	93.6	78.0	78.2	80.6	80.6	72.3	83.9	81.0	6.6	8.1
Cr	72.9	66.6	64.0	71.6	62.9	67.9	71.6	68.2	4.0	5.8
Mn	611	611	616	613	611	613	613	613	1.7	0.3
Co	16.8	16.9	16.9	16.7	16.8	16.8	16.7	16.8	0.1	0.5
Ni	31.9	30.8	32.7	31.5	31.9	31.9	32.2	31.8	0.6	1.8
Cu	25.5	24.7	25.5	24.0	25.6	24.7	25.7	25.1	0.6	2.6
Zn	994	995	996	994	994	996	995	995	0.9	0.1
As	11.0	10.7	10.7	11.0	10.8	10.9	10.8	10.8	0.1	1.1
Pb	36.3	36.5	36.6	36.3	36.4	36.5	36.6	36.5	0.1	0.3
Mo	1.06	0.83	1.09	1.05	0.95	1.00	1.02	1.00	0.09	6.0
Cd	0.56	0.57	0.57	0.56	0.54	0.57	0.58	0.57	0.01	0.56
Sb	1.06	0.83	1.09	1.05	0.95	1.00	1.02	1.00	0.09	8.6

表 1-166 元素精密度、正确度原始数据（GSS-1a 等 5 个标准样品）

测试日期：2022 年 10 月

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$ /(mg/kg)	sd /(mg/kg)	rsd /(%)	RE /(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
GSS-1a	Cd	2.5	2.51	2.50	2.51	2.54	2.52	2.50	2.52	2.51	0.01	0.6	0.5
	Mo	2.0	1.95	2.00	2.01	2.23	1.91	1.98	1.90	2.00	0.11	5.5	-0.1
	Sb	2.4	2.56	2.57	2.54	2.57	2.61	2.57	2.52	2.57	0.03	1.1	6.9
GSD-3a	Cd	0.50	0.48	0.50	0.44	0.48	0.45	0.46	0.50	0.47	0.03	5.3	-5.2
	Mo	48.0	46.9	46.7	46.8	46.7	46.7	46.9	46.7	46.8	0.09	0.2	-2.6
	Sb	3.8	3.82	3.79	3.92	3.80	3.88	3.98	3.81	3.86	0.07	1.8	1.5
GSD-17a	Cd	4.9	5.03	4.99	4.95	4.99	4.97	5.03	4.99	4.99	0.03	0.6	1.9
	Mo	1.4	1.52	1.49	1.44	1.26	1.42	1.37	1.37	1.41	0.09	6.2	0.7
	Sb	2.0	1.98	1.96	1.93	1.95	2.02	1.97	1.98	1.97	0.03	1.4	-1.5
GSD-23	Cd	4.8	4.69	4.69	4.67	4.72	4.70	4.69	4.75	4.70	0.03	0.6	-2.1
	Mo	1.56	1.52	1.55	1.37	1.58	1.73	1.73	1.47	1.56	0.13	8.3	0.2
	Sb	25.0	26.0	25.8	26.0	25.8	25.9	26.0	25.7	25.9	0.13	0.5	3.5
GSD-30	Cd	4.3	4.25	4.29	4.29	4.26	4.32	4.29	4.28	4.28	0.02	0.5	-0.4
	Mo	10.0	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.4	10.4	10.3	0.05	0.4	3.3
	Sb	1.9	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.4	10.4	10.3	0.05	0.4	3.3

1.11 验证单位 9：内蒙古自治区环境监测总站

测试日期：2021 年 9 月~10 月

表 1-167 重复测定法检出限测试数据 (mg/kg)

元素	认定值	GSD-13 重复测定法结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	DL
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	19.0	30.6	30.6	29.1	24.5	30.4	28.5	30.3	29.2	2.2	6.9
Cr	10.7	15.6	14.9	15.7	14.6	14.2	13.6	14.7	14.7	0.7	2.3
Mn	218	235	233	233	238	233	246	233	236	4.9	15.5
Co	3.5	5.8	5.5	5.7	5.7	5.6	5.8	5.3	5.6	0.2	0.6
Ni	3.7	6.1	5.2	5.5	5.4	5.2	5.1	4.9	5.3	0.4	1.2
Cu	11.0	10.6	10.2	9.6	10.0	10.1	11.0	11.3	10	0.6	1.9
Zn	18.0	20.1	19.6	19.2	18.4	19.6	23.7	18.8	19.9	1.7	5.5
As	2.0	2.4	3.1	3.1	3.0	3.0	2.6	2.7	2.8	0.3	0.9
Pb	13.5	14.0	13.2	13.3	12.7	13.0	13.8	13.0	13.3	0.4	1.4
Mo	0.44	0.6	0.7	0.8	1.2	0.8	0.6	1.0	0.8	0.2	0.6
Cd	0.045	0.4	0.1	-0.2	0.2	0.1	0.0	0.76	0.20	0.3	1.0
Sb	0.19	5.3	4.8	4.8	3.9	3.1	1.3	2.7	3.7	1.4	4.5

表 1-168 峰背景法检出限测试数据 (mg/kg)

元素	认定值	GSD-13 峰背景法测试结果/(mg/kg)							min	max	$\bar{x}$	中位值
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	19.0	0.40	0.37	0.40	0.33	0.38	0.40	0.40	0.33	0.4	0.38	0.40
Cr	10.7	2.74	2.84	2.91	2.70	2.66	2.92	2.71	2.66	2.92	2.78	2.74
Mn	218	2.95	3.02	2.92	3.16	2.86	2.96	2.90	2.86	3.16	2.97	2.95
Co	3.5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Ni	3.7	1.47	1.19	1.41	1.52	1.36	1.51	1.42	1.19	1.52	1.41	1.42
Cu	11.0	0.41	0.36	0.39	0.36	0.38	0.39	0.40	0.36	0.41	0.38	0.39
Zn	18.0	0.65	0.60	0.64	0.60	0.65	0.61	0.66	0.60	0.66	0.63	0.64
As	2.0	0.39	0.35	0.39	0.38	0.39	0.39	0.37	0.35	0.39	0.38	0.39
Pb	13.5	0.80	0.72	0.80	0.77	0.80	0.79	0.79	0.72	0.8	0.78	0.79
Mo	0.44	0.25	0.20	0.24	0.25	0.23	0.22	0.22	0.20	0.25	0.23	0.23
Cd	0.045	0.51							0.51	0.51	0.51	0.51
Sb	0.19	0.13	0.07	0.14	0.18	0.22	0.22	0.24	0.07	0.24	0.17	0.18

表 1-169 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	66.5	68.8	69.2	68.4	74.6	68.8	72.8	69.9	2.8	4.0	-9.8
Cr	57.2	58.8	61.8	59.9	58.4	61.5	59.8	58.9	59.9	1.3	2.2	4.7
Mn	1097	1076	1076	1077	1075	1068	1079	1075	1075	3.4	0.3	-2.0
Co	14.8	11.6	11.8	11.8	11.4	11.6	11.9	12.4	11.8	0.3	2.8	-20
Ni	29.6	28.8	28.9	28.9	28.3	29.3	29.5	30.2	29.1	0.6	2.0	-1.6
Cu	20.9	18.9	19.7	20.0	19.7	19.5	19.6	19.1	19.5	0.4	2.0	-6.7
Zn	55.2	55.1	54.9	55.3	55.7	54.6	55.2	54.5	55.0	0.4	0.8	-0.3
As	10.7	11.0	11.4	11.1	11.0	11.0	11.6	10.9	11.2	0.3	2.4	4.2
Pb	23.6	25.3	22.4	22.5	23.9	22.8	23.7	22.7	23.3	1.0	4.4	-1.1
Mo	0.54	1.1	1.1	0.6	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	0.2	18	71
Cd	0.083	0.03	0.24	0.34	0.48	0.75	-0.02	0.20	0.29	0.27		
Sb	1.00	-1.3	-0.9	-1.8	-1.7	-1.3	-2.3	-2.0	-1.6	0.5		

表 1-170 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	103	101	101	104	103	106	98.3	102	2.6	2.5	-2.6
Cr	75.9	78.3	79.5	80.1	80.7	80.7	78.9	75.9	79.2	1.7	2.2	4.3
Mn	1063	1103	1108	1087	1088	1110	1100	1088	1098	10.1	0.9	3.3
Co	25.6	16.8	17.0	17.1	17.1	16.0	17.1	15.8	16.7	0.6	3.5	-35
Ni	33.6	33.7	34.2	33.9	34.2	32.1	34.9	31.4	33.5	1.3	3.8	-0.3
Cu	27.6	29.6	29.3	31.2	31.3	30.4	31.1	29.9	30.4	0.8	2.7	10
Zn	63.5	62.4	63.2	61.9	63.4	63.8	64.3	62.9	63.1	0.8	1.3	-0.6
As	10.0	11.5	11.0	10.8	10.7	10.9	11.5	11.1	11.1	0.3	2.7	11
Pb	24.6	23.9	24.4	24.7	24.6	23.9	23.9	24.7	24.3	0.4	1.6	-1.2
Mo	0.58	0.62	0.50	0.53	0.56	0.62	0.46	0.47	0.54	0.06	12	-7.3
Cd	0.041	0.47	0.55	-0.01	0.65	0.30	0.28	0.13	0.34	0.23	69	
Sb	1.30	-1.6	-2.4	-2.5	-0.9	-2.1	-2.2	-2.3	-2.0	0.6		

表 1-171 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	122	129	122	116	117	125	126	122	4.7	3.8	5.5
Cr	98.0	106	106	107	105	109	107	109	107	1.6	1.5	9.1
Mn	819	833	843	837	843	837	842	823	837	7.0	0.8	2.2
Co	22.0	17.1	16.7	17.1	16.8	16.9	16.3	17.6	16.9	0.4	2.4	-23
Ni	33.7	33.8	34.3	33.8	33.9	33.6	32.5	34.7	33.8	0.7	2.1	0.3
Cu	29.4	30.6	31.4	31.6	32.9	31.8	32.3	29.6	31.5	1.1	3.5	7.0
Zn	89.3	90.6	91.7	91.7	91.1	91.4	92.0	91.7	91.5	0.5	0.5	2.4
As	15.9	19.2	19.0	18.9	18.8	19.5	18.3	19.5	19.0	0.4	2.1	19.6
Pb	33.3	31.3	31.7	32.3	32.5	31.9	32.8	32.0	32.1	0.5	1.6	-3.7
Mo	1.40	1.7	1.6	1.4	1.7	1.8	1.9	1.3	1.6	0.2	13	18
Cd	0.044	0.22	0.15	0.05	0.08	0.38	0.10	0.30	0.18	0.12	67	
Sb	1.80	0.6	1.0	0.9	1.8	0.7	1.4	1.5	1.1	0.5	41	

表 1-172 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	93.6	99.2	101.5	98.1	105.1	95.5	98.9	98.8	3.8	3.8	9.8
Cr	70.4	69.9	71.4	71.4	70.4	68.8	68.9	71.3	70.3	1.1	1.6	-0.1
Mn	694	660	671	674	674	684	667	671	671	7.3	1.1	-3.3
Co	13.3	16.9	16.5	16.0	16.4	16.4	16.7	16.8	16.5	0.3	1.8	24
Ni	32.8	33.1	31.9	31.2	32.0	32.3	32.4	32.8	32.2	0.6	1.9	-1.8
Cu	26.3	26.1	26.5	26.8	26.0	26.4	26.2	25.2	26.2	0.5	2.0	-0.5
Zn	69.1	68.6	67.3	69.3	69.3	68.2	67.7	67.4	68.2	0.8	1.2	-1.2
As	11.4	12.9	12.4	13.2	12.3	12.5	12.3	12.8	12.6	0.3	2.5	11
Pb	22.6	23.2	21.8	22.3	22.5	23.0	23.0	22.2	22.6	0.5	2.2	-0.1
Mo	0.63	0.72	0.58	0.77	0.81	0.89	0.88	0.63	0.75	0.12	16	19
Cd	0.083	-0.06	0.32	0.00	0.29	0.23	0.22	0.06	0.15	0.15	97	
Sb	1.30	6.2	6.3	6.1	6.8	6.6	7.7	6.7	6.6	0.5	8.2	

表 1-173 精密度、正确度原始数据（湖南土壤标样，ESS-5）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	91.6	92.8	95.1	95.5	96.0	91.7	90.7	93.3	2.2	2.3	4.5
Cr	63.6	67.0	67.9	69.7	65.9	68.7	67.9	68.2	67.9	1.2	1.8	6.7
Mn	2460	2560	2563	2567	2571	2556	2536	2550	2558	12	0.5	4.0
Co	11.2	11.6	10.6	10.9	11.2	11.2	11.4	11.3	11.2	0.3	2.7	-0.4
Ni	29.7	30.4	29.3	29.0	29.4	29.5	30.0	29.7	29.6	0.5	1.6	-0.3
Cu	71.8	74.4	73.6	73.4	73.8	72.9	74.0	72.9	73.6	0.5	0.7	2.4
Zn	523	543	543	540	540	542	540	541	541	1.4	0.3	3.5
As	297	294	293	294	295	294	293	293	294	0.7	0.2	-1.1
Pb	970	996	1000	998	996	992	996	995	996	2.5	0.3	2.7
Mo	3.20	2.95	3.00	2.81	3.09	3.12	3.11	2.91	3.0	0.1	3.8	-6.3
Cd	3.09	4.06	3.82	3.07	3.59	2.81	3.84	3.13	3.47	0.47	14	12
Sb	18.1	15.5	15.4	15.4	16.0	15.7	15.2	16.0	15.6	0.3	2.0	-14

表 1-174 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	84.3	82.4	84.5	85.1	83.8	85.3	81.8	83.9	1.3	1.6	13.1
Cr	62.9	62.7	64.3	62.5	62.9	63.8	64.0	63.3	63.3	0.7	1.1	0.7
Mn	544	520	522	526	516	515	519	526	520	4.4	0.9	-4.3
Co	11.9	12.7	12.1	13.5	12.9	12.7	12.2	13.1	12.7	0.5	3.8	7.0
Ni	28.9	26.0	24.9	27.6	27.0	26.6	25.3	27.0	26.3	0.9	3.6	-8.8
Cu	19.0	20.3	20.0	19.9	20.6	20.4	20.4	20.0	20.2	0.3	1.3	6.5
Zn	65.8	64.9	64.2	64.6	65.1	65.6	64.6	65.3	64.9	0.5	0.7	-1.4
As	7.8	7.6	7.6	8.4	7.7	7.7	7.9	7.9	7.8	0.3	3.4	0.4
Pb	18.5	20.8	20.2	19.8	19.8	19.0	20.8	20.3	20.1	0.6	3.2	8.6
Mo	0.55	0.6	1.0	1.2	0.8	0.9	0.8	0.9	0.9	0.2	18.9	
Cd	0.12	0.21	0.20	0.33	-0.13	0.61	0.91	-0.01	0.30	0.36		
Sb	0.63	-0.1	-0.1	1.4	0.0	-0.5	0.0	0.0	0.1	0.6		

表 1-175 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	79.1	84.6	80.5	73.9	71.1	71.6	76.8	76.8	5.0	6.5	9.7
Cr	59.5	58.3	61.4	60.4	61.4	59.1	60.3	60.5	60.2	1.1	1.9	1.2
Mn	732	721	719	718	712	721	718	700	716	7.7	1.1	-2.2
Co	11.6	10.4	10.2	10.3	10.3	10.5	10.3	10.5	10.4	0.1	1.1	-11
Ni	25.3	23.9	23.4	23.8	23.9	24.3	23.7	24.0	23.9	0.3	1.2	-5.7
Cu	27.8	24.6	25.1	25.1	25.1	25.8	25.7	25.0	25.2	0.4	1.7	-9.4
Zn	105	103	105	103	103	103	104	103	104	0.7	0.7	-1.2
As	7.5	7.4	8.0	8.3	8.0	7.8	7.4	7.4	7.7	0.4	4.8	3.1
Pb	40.3	41.4	40.3	40.5	40.3	40.3	40.8	40.6	40.6	0.4	1.0	0.8
Mo	0.84	1.5	1.3	1.4	1.2	1.6	1.3	1.7	1.4	0.2	14	70
Cd	0.21	0.26	0.85	0.83	0.46	0.24	0.42	0.68	0.54	0.25	47	
Sb	0.66	-1.8	-1.8	-2.6	-2.7	-2.4	-2.1	-1.6	-2.1	0.4	-20	

表 1-176 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	75.3	74.6	72.2	71.6	78.2	68.5	73.9	73.5	3.1	4.2	4.4
Cr	60.1	63.3	61.4	62.6	58.2	62.0	61.8	59.2	61.2	1.8	3.0	1.9
Mn	700	686	678	681	675	668	673	674	677	5.8	0.9	-3.4
Co	11.6	5.8	6.0	6.4	6.5	6.0	6.1	6.4	6.2	0.2	4.0	-47
Ni	21.6	21.7	21.2	22.3	22.6	21.5	21.8	22.1	21.9	0.5	2.2	1.3
Cu	15.2	18.9	17.4	17.2	16.7	17.7	17.0	16.4	17.3	0.8	4.8	14
Zn	59.3	60.2	59.0	59.6	59.2	58.2	59.0	58.8	59.1	0.6	1.1	-0.3
As	7.21	6.4	6.0	5.9	6.3	5.9	5.6	6.3	6.0	0.3	4.9	-16
Pb	142	135	136	137	136	137	136	136	136	0.8	0.6	-4.1
Mo	0.43	1.5	1.2	1.5	1.6	1.3	1.4	1.6	1.4	0.2	11	
Cd	0.14	0.15	0.04	-0.23	0.09	0.45	0.18	0.04	0.10	0.20		
Sb	1.24	3.1	2.3	3.2	2.7	2.0	2.4	3.0	2.6	0.4	17	

表 1-177 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	77.3	76.1	75.9	77.9	80.1	78.0	72.2	76.8	2.4	3.2	0.2
Cr	68.3	72.5	70.9	69.3	68.9	69.8	68.9	70.0	70.0	1.3	1.9	2.5
Mn	755	745	744	742	751	735	744	733	742	6.2	0.8	-1.7
Co	12.3	13.1	12.8	13.5	13.5	12.7	13.6	13.8	13.3	0.4	3.2	8.0
Ni	34.8	31.9	31.5	32.7	32.7	30.7	32.6	33.1	32.2	0.8	2.6	-7.6
Cu	58.2	57.9	58.0	59.6	59.2	57.4	58.7	58.7	58.5	0.8	1.4	0.5
Zn	200	195	198	196	196	194	197	194	196	1.4	0.7	-2.2
As	12.2	11.3	11.2	10.8	12.0	11.6	11.8	10.8	11.4	0.4	4.0	-6.8
Pb	54.0	53.3	52.1	52.8	52.9	51.6	50.4	51.9	52.1	1.0	1.9	-3.4
Mo	1.30	1.1	1.3	1.3	1.4	1.3	1.2	1.1	1.2	0.1	11	-4.8
Cd	0.35	0.40	0.03	0.40	0.22	0.54	0.74	-0.17	0.31	0.31	100	
Sb	1.47	1.06	1.35	1.35	1.40	1.26	1.16	1.10	1.24	0.14	11	-16

表 1-178 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Cr	87.0	88.9	89.1	87.1	88.1	87.1	91.8	88.0	88.6	1.6	1.8	1.8
Ni	41.1	36.8	36.6	37.6	38.1	36.5	37.2	39.8	37.5	1.2	3.1	-8.7
Cu	58.0	60.1	59.3	61.5	60.9	59.0	60.7	59.5	60.2	0.9	1.5	3.7
Zn	171	169	170	171	171	169	170	169	170	1.0	0.6	-0.6
As	27.1	25.9	26.1	25.9	25.8	26.0	26.1	25.3	25.9	0.3	1.0	-4.6
Pb	54.0	52.2	53.4	52.8	53.1	52.9	52.0	54.3	53.0	0.8	1.4	-1.9
V	116	111	119	116	118	116	123	118	117	3.8	3.3	1.1
Mn	990	979	984	983	1004	998	987	983	988	9.2	0.9	-0.2
Cd	1.16	1.31	1.58	1.25	1.50	1.72	1.22	1.20	1.40	0.20	15	20
Mo	1.24	0.98	0.71	0.88	0.98	0.95	1.01	0.95	0.92	0.10	11	-26
Sb	1.60	-0.8	-0.5	-0.8	-0.8	-0.7	-0.4	-0.8	-0.7	0.2	-25	
Co	17.0	16.4	16.3	17.0	17.1	16.5	16.8	17.9	16.8	0.5	3.3	-0.9

表 1-179 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	212	199	216	206	207	211	209	208	5.5	2.7	24
Cr	106	139	142	141	142	141	138	138	140	1.5	1.1	32
Mn	500	497	510	503	499	500	500	490	500	6.0	1.2	0.0
Co	19.4	24.2	23.8	23.6	24.0	24.1	23.4	23.9	23.9	0.3	1.2	23
Ni	56.0	52.5	51.6	50.9	51.9	52.9	50.2	51.1	51.6	0.9	1.8	-7.9
Cu	139	142	143	142	141	144	141	142	142	1.1	0.8	2.3
Zn	219	213	213	213	213	212	211	210	212	1.2	0.6	-3.1
As	64.1	61.8	63.1	63.8	61.9	62.2	62.0	61.5	62.3	0.8	1.3	-2.8
Pb	68.6	67.0	67.7	68.1	68.8	67.7	66.6	64.7	67.2	1.3	2.0	-2.0
Mo	2.14	2.4	2.6	2.4	2.2	2.5	2.2	2.3	2.4	0.2	7.0	11
Cd	7.70	8.14	8.33	7.89	7.95	8.11	7.72	7.71	7.98	0.23	2.9	3.6
Sb	4.24	4.7	4.5	3.6	4.3	4.2	4.1	4.3	4.2	0.4	8.4	-0.2

表 1-180 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	127	125	120	120	117	122	123	122	3.4	2.8	-11
Cr	82.0	87.9	87.9	86.1	88.2	86.1	87.8	88.0	87.4	0.9	1.1	6.6
Mn	1734	1691	1679	1683	1672	1686	1671	1666	1678	9.1	0.5	-3.2
Co	29.4	15.0	15.7	15.3	15.4	15.3	15.2	15.2	15.3	0.2	1.4	-48
Ni	59.7	56.3	58.2	56.7	56.9	57.3	56.4	56.3	56.9	0.7	1.2	-4.7
Cu	61.4	55.2	54.8	54.7	53.8	53.9	54.5	53.6	54.4	0.6	1.1	-11
Zn	166	160	159	158	157	156	157	157	158	1.3	0.8	-5.1
As	32.9	35.4	35.2	34.1	35.2	34.4	35.3	34.7	34.9	0.5	1.5	6.1
Pb	42.7	42.6	42.3	40.9	41.1	41.7	41.7	43.0	41.9	0.8	1.9	-1.9
Mo		14.2	14.2	14.2	14.3	14.2	14.7	14.6	14.4	0.2	1.4	
Cd	1.05	0.12	0.26	0.31	0.19	0.16	0.33	0.13	0.22	0.09	40	
Sb		4.7	5.3	4.5	4.7	5.0	5.5	4.5	4.9	0.4	7.9	

表 1-181 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	70.3	64.5	70.1	68.5	67.2	60.2	68.1	67.0	3.6	5.4
Cr	88.1	87.2	88.4	89.0	88.9	89.0	88.2	88.4	0.7	0.7
Mn	1001	1004	1009	1001	1013	1001	1014	1006	5.7	0.6
Co	14.7	14.8	15.5	14.7	13.9	15.0	14.1	14.7	0.5	3.6
Ni	35.1	35.5	36.8	35.3	33.5	35.7	33.8	35.1	1.1	3.3
Cu	21.5	20.9	20.3	22.0	19.7	21.5	20.6	20.9	0.8	3.7
Zn	62.6	62.3	62.5	62.4	61.7	62.5	62.5	62.4	0.3	0.5
As	5.6	5.8	5.9	5.9	5.5	5.7	5.8	5.7	0.1	2.6
Pb	19.9	19.4	18.4	19.1	19.8	18.9	20.1	19.4	0.6	3.2
Mo	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.6	0.7	0.8	0.1	15
Cd	0.4	0.3	0.1	0.5	-0.1	0.0	0.4	0.2	0.3	
Sb	0.6	-0.3	-0.7	0.1	1.1	0.0	-0.4	0.1	0.6	

表 1-182 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	96.0	95.0	96.8	93.1	99.5	90.8	94.3	95.1	2.8	2.9
Cr	82.1	83.2	83.4	81.2	82.6	79.4	81.0	81.8	1.4	1.7
Mn	937	933	942	945	937	948	934	939	5.6	0.6
Co	14.8	14.9	15.0	14.5	14.6	14.4	14.1	14.6	0.3	2.1
Ni	45.6	45.7	45.8	43.8	44.9	43.8	42.8	44.6	1.2	2.6
Cu	39.7	37.4	37.8	38.0	37.5	37.7	37.4	37.9	0.8	2.1
Zn	95.9	94.5	96.0	95.2	94.6	95.9	95.2	95.3	0.6	0.7
As	20.3	19.4	19.0	19.9	19.4	20.4	19.4	19.7	0.5	2.6
Pb	30.9	28.5	29.6	30.8	31.5	29.2	29.9	30.0	1.1	3.6
Mo	0.3	0.5	0.4	0.4	0.3	0.5	0.1	0.4	0.1	38
Cd	0.2	0.1	0.6	0.0	0.4	-0.2	0.1	0.2	0.3	
Sb	1.2	0.8	0.6	1.5	1.2	0.8	1.3	1.0	0.3	31

表 1-183 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	55.2	55.7	51.4	52.4	56.9	55.9	53.3	54.4	2.0	3.7
Cr	33.5	33.6	35.2	33.4	34.4	33.3	34.0	33.9	0.7	2.0
Mn	664	659	665	668	657	668	661	663	4.2	0.6
Co	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.3	0.7	0.3	0.2	
Ni	9.1	8.3	8.7	8.6	7.8	8.3	9.0	8.6	0.5	5.4
Cu	59.4	58.6	60.2	58.5	58.5	58.7	58.4	58.9	0.6	1.1
Zn	227	227	229	229	228	226	224	227	1.7	0.8
As	130	130	130	132	130	129	129	130	0.9	0.7
Pb	780	779	782	780	777	780	783	780	1.9	0.2
Mo	3.0	3.2	2.8	2.8	3.0	3.3	3.0	3.0	0.2	6.2
Cd	4.1	3.5	3.7	3.9	4.1	4.0	3.5	3.8	0.3	6.9
Sb	0.0	0.1	0.7	0.8	0.2	-0.6	-0.6	0.1	0.6	

表 1-184 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	96.9	95.7	102	96.6	100	100	98.3	98.6	2.4	2.5
Cr	286	289	284	284	286	286	280	285	2.8	1.0
Mn	657	662	661	658	659	659	650	658	3.9	0.6
Co	13.4	13.4	13.2	13.7	13.3	13.6	13.9	13.5	0.2	1.8
Ni	32.0	32.1	31.4	32.7	32.5	32.7	33.7	32.4	0.7	2.2
Cu	44.5	44.4	45.3	45.7	44.1	44.4	42.8	44.5	0.9	2.1
Zn	112	112	113	111	111	110	111	111	1.1	1.0
As	15.5	14.8	15.2	14.4	14.7	14.6	14.8	15	0.4	2.4
Pb	140	139	138	141	139	139	141	140	1.0	0.7
Mo	1.8	1.6	1.8	1.7	2.1	1.9	2.0	1.8	0.2	8.3
Cd	1.77	1.22	1.38	1.28	1.17	0.98	1.09	1.27	0.3	20
Sb	0.6	0.7	1.5	1.4	2.1	0.7	1.3	1.2	0.5	46

表 1-185 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	72.9	73.9	73.6	75.7	78.1	77.5	72.8	74.9	2.2	2.9
Cr	763	769	764	770	769	765	763	766	3.0	0.4
Mn	597	616	611	609	596	592	594	602	9.5	1.6
Co	26.5	26.5	26.4	26.2	27.1	27.0	26.3	26.6	0.3	1.3
Ni	64.8	64.6	64.4	64.1	66.2	65.8	64.1	64.8	0.8	1.3
Cu	74.2	73.7	74.6	73.3	72.9	73.1	75.3	73.9	0.9	1.2
Zn	2773	2776	2780	2781	2774	2763	2772	2774	5.9	0.2
As	6.9	6.9	7.6	6.6	6.1	7.1	7.3	6.9	0.5	7.0
Pb	46.4	47.7	48.4	49.0	48.9	47.9	47.2	47.9	0.9	1.9
Mo	2.3	2.3	2.3	2.2	2.4	2.2	2.1	2.3	0.1	4
Cd	1.47	1.12	1.52	1.55	1.48	1.67	1.98	1.54	0.3	17
Sb	1.8	1.8	1.5	1.1	0.3	1.3	1.0	1.3	0.5	42

表 1-186 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Cr	67.9	69.4	69.9	70.1	69.2	69.1	68.1	69.1	0.8	1.2
Ni	31.5	31.5	32.7	31.7	30.2	30.8	30.8	31.3	0.8	2.6
Cu	23.6	24.3	24.7	23.8	23.4	23.9	24.3	24.0	0.5	1.9
Zn	1009	1010	1007	1009	1010	1008	1002	1008	2.6	0.3
As	14.1	13.6	13.7	14.2	14.2	14.5	14.4	14.1	0.3	2.4
Pb	40.3	40.3	42.6	41.2	40.1	38.9	40.9	40.6	1.1	2.8
V	87.6	86.8	86.0	86.3	90.4	87.0	88.3	87.5	1.5	1.7
Mn	736	716	737	735	732	735	735	732	7.2	1.0
Cd	0.51	0.49	0.93	0.42	0.54	0.81	0.57	0.61	0.2	31
Mo	0.7	0.7	0.9	0.8	1.0	0.7	0.9	0.8	0.1	14
Sb	-4.3	-3.4	-4.4	-4.1	-4.2	-3.7	-3.7	-4.0	0.4	
Co	12.4	12.4	12.7	12.3	11.7	12.0	12.0	12.2	0.3	2.7

1.12 验证单位 10: 北京京诚检测服务有限公司

测试日期: 2019 年 9 月, 2022 年 5 月

表 1-187 重复测定法检出限测试数据 (mg/kg)

元素	认定值 (mg/kg)	GSD-13 重复测定法结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	19.0	23.3	26.8	26.8	23.8	27.9	27	24.2	25.7	1.9	7.2	35
Cr	10.7	11.2	10.2	10.7	11.2	10.5	10.7	11.3	10.8	0.4	3.8	1.2
Mn	218	232	231	230	231	230	228	232	230	1.4	0.6	5.7
Co	3.5	6.1	6.5	6.4	6.1	6.4	6.4	6.1	6.3	0.2	2.8	80
Ni	3.7	7.2	7.3	7.3	7.5	7.4	7.8	7.6	7.4	0.2	2.8	101
Cu	11.0	9.6	10.1	10.2	9.6	10.1	9.6	10.1	9.9	0.3	2.9	-10
Zn	18.0	22.2	22.2	22.1	21.8	22.1	22	21.6	22.0	0.2	1.0	22
As	2.0	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	0.1	4.6	-42
Pb	13.5	15.9	15.6	15.6	15.3	15.4	15.7	15.3	15.5	0.2	1.4	15

表 1-188 峰背景法检出限测试数据 (mg/kg)

元素	认定值	GSD-13 峰背景法 DL 结果/(mg/kg)							min	max	$\bar{x}$	中位值
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	19.0	2.31	2.25	2.24	2.23	2.25	2.26	2.28	2.23	2.31	2.26	2.25
Cr	10.7	1.90	2.04	2.12	1.88	2.10	2.20	1.80	1.80	2.20	2.01	2.04
Mn	218	0.80	0.82	0.82	0.80	0.82	0.82	0.80	0.80	0.82	0.81	0.82
Co	3.5	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Ni	3.7	1.07	1.04	1.03	1.01	1.02	0.95	0.99	0.95	1.07	1.02	1.02
Cu	11.0	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
Zn	18.0	0.34	0.34	0.35	0.34	0.34	0.35	0.35	0.34	0.35	0.34	0.34
As	2.0	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Pb	13.5	0.30	0.31	0.31	0.31	0.31	0.30	0.31	0.30	0.31	0.31	0.31

表 1-189 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	75.5	76.3	74.8	76.7	74.5	73.5	77.0	75.5	1.3	1.7	-2.6
Cr	57.2	51.8	50.6	51.5	50.8	51.3	51.8	52.0	51.4	0.5	1.0	-10
Mn	1097	1072	1060	1071	1066	1067	1070	1072	1068	4.3	0.4	-2.6
Co	14.8	12.3	11.6	11.8	12.2	11.6	11.3	11.3	11.7	0.4	3.4	-21
Ni	29.6	29.3	29.4	29.3	28.5	28.7	29.5	29.4	29.2	0.4	1.3	-1.5
Cu	20.9	23.5	23.6	23.3	22.8	22.4	23.3	22.9	23.1	0.4	1.9	11
Zn	55.2	55.0	56.0	55.5	55.7	55.9	56.0	55.3	55.6	0.4	0.7	0.8
As	10.7	12.6	12.6	12.6	12.8	13.1	12.9	12.7	12.8	0.2	1.5	19
Pb	23.6	25.6	25.5	25.7	25.6	26.0	25.3	25.3	25.6	0.2	1.0	8.4
Mo	0.54	0.92	0.9	1.05	1.02	1.17	0.75	1.06	0.98	0.1	13.9	82

表 1-190 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	106	109	108	108	107	108	108	108	1.0	0.9	2.5
Cr	75.9	70.6	72.7	74.3	73.1	74	72.8	72.2	72.8	1.2	1.7	-4.1
Mn	1063	1086	1099	1086	1090	1102	1092	1091	1092	6.3	0.6	2.7
Co	25.6	23.1	23.3	24.3	23.5	23	23.1	22.8	23.3	0.5	2.1	-9.0
Ni	33.6	34.2	33.7	33.8	33.1	32.8	33.6	33.6	33.5	0.5	1.4	-0.2
Cu	27.6	28.0	28.3	27.6	27.6	27.3	27.5	27.5	27.7	0.3	1.2	0.3
Zn	63.5	62.2	61.2	61.4	61.3	61.2	61.1	61.2	61.4	0.4	0.6	-3.4
As	10.0	10.9	11.7	11	10.9	10.6	11.5	11.2	11.1	0.4	3.4	11
Pb	24.6	24.5	23.9	23.7	24.1	24.0	23.9	24.1	24.0	0.2	1.0	-2.3
Mo	0.58	1.09	0.92	0.83	0.97	0.88	0.79	0.93	0.92	0.1	11	58

表 1-191 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	124	125	124	126	126	126	125	125	0.9	0.7	7.6
Cr	98.0	91.0	92.5	90.8	91.1	93.1	90.2	92.3	91.6	1.1	1.2	-6.6
Mn	819	841	845	836	841	845	842	847	842	3.5	0.4	2.8
Co	22.0	18.7	18.2	19.1	17.8	19.1	18.4	19.0	18.6	0.5	2.7	-15
Ni	33.7	32.2	32.5	32.9	32.6	32.9	32	32.2	32.5	0.4	1.1	-3.6
Cu	29.4	28.0	28.8	28.5	28.5	29.2	27.9	27.9	28.4	0.5	1.7	-3.4
Zn	89.3	84.7	85.2	85.5	85	85.2	85.7	85.0	85.2	0.3	0.4	-4.6
As	15.9	18.8	18.7	19.5	19.4	19.4	19.6	19.5	19.3	0.4	1.9	21
Pb	33.3	34.0	33.9	33.3	33.5	33.5	33.6	33.9	33.7	0.3	0.8	1.1
Mo	1.40	2.07	1.81	1.87	1.84	1.74	1.88	1.85	1.87	0.1	5.4	33

表 1-192 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	92.2	93.2	93.1	91.1	94	92.5	91.4	92.5	1.0	1.1	2.8
Cr	70.4	66.6	65.4	66.6	68.8	68.3	66.7	67.3	67.1	1.1	1.7	-4.7
Mn	694	709	703.1	713.9	708.7	709.4	709.6	707.8	709	3.2	0.4	2.1
Co	13.3	15.1	14.9	14.9	15.1	15	15.2	14.8	15.0	0.1	0.9	13
Ni	32.8	37.3	37.1	36.8	36.9	36.9	38	37.3	37.2	0.4	1.1	13
Cu	26.8	26.8	26.2	25.7	26.5	26.6	26.6	26.3	26.4	0.4	1.4	-1.5
Zn	69.1	71.5	71.6	71.4	71.8	71.6	71.8	71.7	71.6	0.1	0.2	3.7
As	11.4	12.6	12.5	12.5	12.5	12.6	12.6	12.6	12.6	0.1	0.4	10
Pb	22.6	23.0	23.2	23.3	23.1	23.1	23.2	23.3	23.2	0.1	0.5	2.5
Mo	0.63	1.22	0.97	1.09	1.01	1.2	0.83	0.93	1.0	0.1	14	64

表 1-193 精密度、正确度原始数据（湖南土壤标样，ESS-5）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	98.1	97	98.6	98.3	97.2	101.1	98.4	98.4	1.3	1.4	10
Cr	63.6	70.6	67.4	68.9	68.5	69.5	69.2	69.6	69.1	1.0	1.4	8.6
Mn	2460	2441	2444	2443	2444	2442	2441	2437	2442	2.5	0.1	-0.7
Co	11.2	18.4	18.3	18.6	18.9	18.6	18.8	18.5	18.6	0.2	1.1	66
Ni	29.7	35.3	33.9	34.5	35.5	35.4	35.1	35.6	35.0	0.6	1.8	18
Cu	71.8	65.7	65.9	67.1	66.8	66.4	67.1	66.9	66.6	0.6	0.9	-7.3
Zn	523	556	552	557	555	556	556	558	556	2.0	0.4	6.2
As	297	330	331	331	332	331	331	331	331	0.5	0.2	11
Pb	970	1102	1101	1100	1100	1099	1102	1098	1100	1.4	0.1	13
Mo	3.24	2.36	2.06	2.49	2.67	2.52	2.11	2.02	2.3	0.3	11	-28
Cd	3.09	3.2	3.0	3.1	3.0	3.2	3.2	3.3	3.1	0.1	4.4	1.7
Sb	18.1	19.0	18.7	17.8	17.6	18.2	18.6	18.5	18.3	0.5	2.7	1.2

表 1-194 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	77.2	79.1	75.9	76.8	76.2	75.3	77.2	76.8	1.2	1.6	3.5
Cr	62.9	61.6	60.6	58.5	59.3	59	61.4	60.4	60.1	1.2	2.0	-4.4
Mn	544	527	530	527	532	527	530	530	529	1.9	0.4	-2.8
Co	11.9	12.1	12.3	12.2	12.1	12.1	12	12	12.1	0.1	0.9	1.8
Ni	28.9	30.6	31.6	30.8	31.5	30.5	30.4	30.8	30.9	0.5	1.5	6.9
Cu	19.0	19.3	19.8	19.8	19.7	19.4	18.3	19.1	19.3	0.5	2.7	2
Zn	65.8	67.5	67.9	68	66.7	67.4	66.8	67.2	67.4	0.5	0.7	2.4
As	7.81	7.5	7.5	7.7	7.7	7.4	7.5	7.6	7.6	0.1	1.5	-3.2
Pb	18.5	19.9	20.1	19.7	19.6	20.2	19.8	19.7	19.9	0.2	1.1	7.3
Mo	0.553	0.86	1.01	0.65	0.82	1.26	0.95	0.86	0.9	0.2	21	66

表 1-195 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	75.8	76.6	73.3	75.9	76.5	74.8	73.9	75.3	1.3	1.7	7.5
Cr	59.5	55.8	55.4	55.3	57.7	56.7	57.5	56.3	56.4	1.0	1.7	-5.2
Mn	732	739	740	737	737	736	739	738	738	1.3	0.2	0.8
Co	11.6	13.1	13.2	13.2	13.1	13.0	13.0	13.3	13.1	0.1	0.8	13
Ni	25.3	28.8	28.9	29.7	28.7	29.0	28.8	29.7	29.1	0.4	1.5	15
Cu	24.6	26.9	26.5	27.0	26.7	26.7	26.9	26.4	26.7	0.2	0.8	8.7
Zn	105	108	108	108	109	108	108	109	108	0.5	0.4	2.8
As	7.5	10.1	10.1	10.1	10.2	9.9	10.0	10.1	10.1	0.1	0.9	34
Pb	40.3	42.4	42.7	42.3	42.3	42.6	42.3	42.2	42.4	0.2	0.4	5.2
Mo	0.84	1.7	1.3	1.6	1.8	1.6	1.7	1.4	1.6	0.2	11	86

表 1-196 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	75.8	72.4	73.1	73.2	72	74.4	71.6	73.2	1.5	2.0	4.0
Cr	60.1	54.1	54.5	55.1	53.7	54	54.2	53.6	54.2	0.5	0.9	-9.9
Mn	700	693	689	694	692	690	694	692	692	1.9	0.3	-1.1
Co	11.6	12.2	12.2	12.4	12.2	12.1	12.3	12.1	12.2	0.1	0.9	5.3
Ni	21.5	25.6	25.7	25.7	25.8	25.2	25.8	25.5	25.6	0.2	0.8	19
Cu	15.2	17.2	17.4	16.9	17.2	17.1	17.2	16.4	17.1	0.3	1.9	12
Zn	59.3	65.4	65.6	64.6	64.9	64.6	64.7	65.1	65.0	0.4	0.6	9.6
As	7.21	14.1	13.7	14.0	14.0	14.3	14.1	13.6	14.0	0.2	1.7	94
Pb	142	150	151	151	151	150	151	151	151	0.4	0.3	6.2
Mo	0.427	1.3	1.3	1.5	1.5	1.6	1.6	1.7	1.5	0.1	8.5	250

表 1-197 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	74.5	74.4	74.2	74.6	74.7	74.7	73.3	74.3	0.5	0.7	-2.9
Cr	68.3	66.1	66.1	66.2	66.9	64.1	66.7	64.1	65.7	1.2	1.8	-3.7
Mn	755	756	753	751	754	752	754	754	753	1.7	0.2	-0.2
Co	12.3	12.0	11.8	11.8	11.9	12.0	11.9	12.0	11.9	0.1	0.8	-3.1
Ni	34.8	33.3	33.8	35.7	35.5	34.3	34.2	33.5	34.3	0.9	2.7	-1.4
Cu	58.2	65.6	63.3	61.9	62.6	62.9	61.9	62.3	62.9	1.3	2.0	8.1
Zn	200	185	184	184	184	184	185	184	184	0.3	0.2	-7.9
As	12.2	12.6	12.4	12.5	12.2	12.3	12.3	12.3	12.4	0.1	1.1	1.4
Pb	54.0	47.5	47.8	47.8	47.9	48.0	48.1	47.8	47.8	0.2	0.4	-11
Mo	1.30	1.1	1.0	1.1	1.1	1.2	1.0	1.2	1.1	0.1	5.7	-17

表 1-198 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	119	117	119	117	120	118	118	118	1.0	0.9	1.9
Cr	87	91.4	88.7	89	91.1	89.6	90.4	90.2	90.1	1.0	1.1	3.5
Mn	990	1028	1030	1028	1028	1027	1022	1026	1027	2.5	0.2	3.8
Co	17.0	18.6	18.1	18.6	18.5	18.4	18.4	18.5	18.4	0.2	0.9	8.5
Ni	41.1	44.3	43.7	44	45.2	44.3	42.6	44.3	44.1	0.8	1.8	7.2
Cu	58.0	67.9	67.8	67.2	67	65.5	67.2	66.3	67.0	0.8	1.3	15.5
Zn	171	177	177	176	177	175	177	176	176	0.6	0.3	3.1
As	27.1	27.5	27.3	27.5	27.9	27.2	27.3	27.7	27.5	0.2	0.9	1.4
Pb	54.0	54.8	55.2	54.7	54.5	55.1	54.5	54.9	54.8	0.3	0.5	1.5
Mo	1.24	1.22	1.29	1.09	1.02	1.18	1.32	1.08	1.2	0.1	10	-5.5

表 1-199 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	181	180	178	181	181	180	179	180	1.1	0.6	7.1
Cr	106	113	111	111	112	114	113	113	112	0.9	0.8	6.1
Mn	500	549	545	552	547	551	548	547	548	2.4	0.4	9.7
Co	19.4	13.2	13.5	13.4	13.2	13.2	13.1	13.2	13.3	0.1	1.1	-32
Ni	56.0	57.5	58.6	58.6	58.6	59.4	59.3	60.2	58.9	0.8	1.4	5.2
Cu	139	173	173	172	173	173	170	170	172	1.3	0.8	24
Zn	219	218	219	218	218	218	218	218	218	0.3	0.2	-0.5
As	64.1	63.0	62.8	62.9	62.8	62.9	63.3	63.1	63.0	0.2	0.3	-1.8
Pb	68.6	70.6	70.8	70.7	70.8	70.7	71	70.8	70.8	0.1	0.2	3.2
Cd	3.70	6.0	5.8	5.9	5.6	6.0	5.8	5.8	5.8	0.1	2.1	57
Mo	2.14	1.2	1.1	1.2	1.2	1.3	1.1	1.1	1.2	0.1	7.3	-46

表 1-200 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	146	142	145	144	144	146	146	145	1.4	1.0	4.8
Cr	82.0	79.3	78.2	80.7	78.2	79.2	79	76.5	78.7	1.3	1.6	-4.0
Mn	1734	1742	1744	1749	1745	1743	1744	1745	1744	2.1	0.1	0.6
Co	29.4	22.2	23.5	23.3	22.6	22.7	22.9	21.5	22.7	0.7	3.0	-23
Ni	59.7	47.3	47.3	47.8	47.1	47.5	47.6	47.8	47.5	0.3	0.6	-20
Cu	61.4	41.7	41	41.6	41.1	41.8	42	41.7	41.6	0.4	0.9	-32
Zn	166	153	153.5	153.8	153.6	153.6	153.4	154	154	0.3	0.2	-7.5
As	32.9	35.8	35.7	36.1	35.8	35.8	35.7	35.8	35.8	0.1	0.4	8.9
Pb	42.7	39.5	40	39.8	39.6	39.6	39.8	39.6	39.7	0.2	0.4	-7.0
Mo		10.3	10.4	10.3	10.4	10.4	10.3	10.3	10.3	0.1	0.6	

表 1-201 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	70.6	70.7	69.9	70.9	69.8	72.0	71.4	70.8	0.8	1.1
Cr	118	115	116	117	116	115	117	116	0.9	0.8
Mn	1043	1037	1032	1039	1042	1036	1039	1038	3.6	0.4
Co	12.3	12.1	12.1	12.3	12.4	12.4	13.0	12.4	0.3	2.5
Ni	35.2	35.0	34.4	35.3	36.1	35.4	35.7	35.3	0.5	1.5
Cu	25.4	25.2	25.5	25.0	25.9	25.8	26.1	25.6	0.4	1.5
Zn	64.2	64.5	64.5	64.8	64.4	64.6	64.6	64.5	0.2	0.3
As	6.6	6.9	6.6	7.2	6.6	7.2	6.3	6.8	0.3	5.0
Pb	19.2	19.2	19.3	19.1	19.3	18.8	19.5	19.2	0.2	1.1
Mo	0.98	1.1	1.12	0.94	1.19	0.99	1.12	1.06	0.1	8.7
Cd	0.18	0.83	0.63	0.54	0.11	-0.02	0.63	0.41	0.3	

表 1-202 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	103	104	103	106	104	104	104	104	0.8	0.8
Cr	98.3	95.7	99.3	97.4	98.6	98.6	97.7	97.9	1.2	1.2
Mn	967	964	968	969	966	969	972	968	2.5	0.3
Co	17.4	18.0	17.4	19.6	18.2	18.1	17.1	18.0	0.8	4.6
Ni	43.2	42.9	44.5	44.3	43.9	43.3	43.8	43.7	0.6	1.4
Cu	37.4	37.8	37.6	37.6	38	37.6	38	37.7	0.2	0.6
Zn	97.6	97.3	97.7	97.5	97.4	97.7	97.9	97.6	0.2	0.2
As	22	21.6	22.2	21.9	22	21.7	21.9	21.9	0.2	0.9
Pb	29.4	29.0	29.4	29.6	29.0	29.1	29.3	29.3	0.2	0.8
Mo	0.01	0.09	0.1	0.28	0.2	0.23	0.04	0.14	0.1	75
Cd	0.62	0.74	0.42	0.90	0.15	0.53	-0.05	0.47	0.3	

表 1-203 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	43.4	43.2	44.3	42.9	43.8	40.5	41.0	42.7	1.4	3.3
Cr	26.5	28.6	27.9	28.3	28.0	27.6	28.5	27.9	0.7	2.6
Mn	636	637	637	636	637	633	634	635	1.7	0.3
Co	16.1	15.5	15.6	15.8	16.3	16.0	17.5	16.1	0.7	4.2
Ni	10.6	10.4	11.0	10.6	10.9	10.9	11.2	10.8	0.3	2.6
Cu	42.3	42.3	43.1	42.6	41.5	41.3	42.3	42.2	0.6	1.5
Zn	235	235	235	235	235	235	236	235	0.3	0.1
As	149	149	149	149	150	150	149	149	0.4	0.2
Pb	858	858	857	858	857	856	858	857	0.8	0.1
Mo	3.09	2.70	2.95	2.87	2.88	2.68	3.06	2.89	0.16	5.5
Cd	3.21	2.89	3.35	3.09	3.21	3.46	3.66	3.27	0.25	7.7

表 1-204 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	91.3	92.4	92.3	91.9	91.2	90.7	92.0	92	0.6	0.7
Cr	396	397	398	397	397	400	395	397	1.7	0.4
Mn	744	744	745	743	746	744	742	744	1.3	0.2
Co	12.0	12.1	13.0	11.8	11.9	11.5	11.9	12.0	0.5	3.9
Ni	33.3	33.5	33.2	33.9	33.3	33.3	32.3	33.3	0.5	1.5
Cu	50.2	49.6	50.4	50.2	50.4	50.6	49.3	50.1	0.5	0.9
Zn	111	111	110	110	111	110	110	110	0.3	0.2
As	12.8	12.9	13.1	13.1	12.7	12.5	13.8	13.0	0.4	3.2
Pb	154	154	154	154	154	154	154	154	0.2	0.1
Mo	2.04	1.87	1.91	2.2	2.05	2.21	1.84	2.02	0.2	7.5
Cd	1.62	1.65	1.59	1.55	1.64	1.55	1.96	1.65	0.14	8.6

表 1-205 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	77.8	77.4	76.4	75.9	75.7	78.0	78.2	77.1	1.0	1.3
Cr	1197	1189	1188	1189	1194	1192	1191	1192	3.2	0.3
Mn	902	898	897	897	901	902	903	900	2.5	0.3
Co	22.3	21.8	21.9	21.4	22.8	22.4	23.4	22.3	0.7	3.0
Ni	61.5	61.1	61.4	62.8	61.9	62.5	62.3	61.9	0.6	1.0
Cu	65.4	64.6	66.6	66.8	66.2	66.6	67.1	66.2	0.9	1.3
Zn	2770	2774	2773	2771	2773	2775	2773	2773	1.5	0.1
As	13.6	14.0	13.3	13.4	13.2	12.6	12.8	13.3	0.5	3.6
Pb	45.4	45.6	45.8	45.9	46.2	46.0	45.6	45.8	0.3	0.6
Mo	2.21	2.39	2.46	2.1	2.52	2.41	2.26	2.34	0.1	6.4
Cd	0.82	0.89	1.13	1.16	0.99	0.71	1.06	0.97	0.2	17

表 1-206 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	88.1	88.0	86.6	87.5	87.7	89.4	88.1	87.9	0.8	1.0
Cr	103	100	102	105	103	102	102	102	1.8	1.7
Mn	728	725	731	732	726	726	726	727	2.8	0.4
Co	14.9	14.0	14.7	14.1	14.5	14.0	15.0	14.5	0.4	3.0
Ni	33.6	33.4	33.8	33.8	33.1	33.1	33.6	33.5	0.3	0.9
Cu	20.3	19.1	20.3	19.6	20.1	20.1	20.1	19.9	0.4	2.2
Zn	1022	1020	1020	1021	1021	1020	1020	1021	0.7	0.1
As	17.5	17.6	17.2	17	17.2	17.1	17.3	17.3	0.2	1.2
Pb	42.8	42.5	42.5	42.8	42.7	42.8	42.9	42.7	0.2	0.4
Mo	0.69	0.84	0.83	0.67	0.66	0.74	0.92	0.76	0.1	13
Cd	-0.19	0.36	1.06	0.21	0.34	0.08	-0.62	0.18	0.52	

1.13 验证单位 11：生态环境部华南环境科学研究所

测试日期：2019 年 9 月，2022 年 5 月

表 1-207 重复测定法检出限测试数据 (mg/kg)

元素	认定值 (mg/kg)	GSD-13 重复测定法结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	19.0	26.2	26.6	26.3	26.5	26.2	26.3	26.4	26.3	0.13	0.51	39
Cr	10.7	17.1	18.8	16.3	16.2	15.9	16.3	16.1	16.7	1.03	6.2	56
Mn	218	243	248	242	247	244	246	243	245	2.34	0.96	12
Co	3.5	5.2	5.4	5.1	5.5	4.9	5.3	4.7	5.2	0.28	5.5	47
Ni	3.7	7.0	7.2	7.0	7.0	7.1	7.0	7.8	7.2	0.29	4.1	94
Cu	11.0	8.6	8.8	8.5	8.9	8.7	9.0	8.7	8.7	0.16	1.8	-21
Zn	18.0	21.1	21.5	21.0	21.5	21.3	21.3	21.1	21.3	0.21	1.0	18
As	2.0	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	0.04	2.7	-22
Pb	13.5	13.7	14.1	13.7	14.0	13.6	13.7	13.6	13.8	0.20	1.5	2.0

表 1-208 峰背景法检出限测试数据 (mg/kg)

元素	认定值	GSD-13 峰背景法测试结果/(mg/kg)							min	max	$\bar{x}$	中位值
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	19.0	2.63	2.61	2.61	2.61	2.53	2.66	2.70	2.53	2.70	2.62	2.61
Cr	10.7	4.74	3.22	6.33	5.66	5.30	5.74	5.54	3.22	6.33	5.22	5.54
Mn	218	0.90	0.91	0.90	0.90	0.90	0.91	0.90	0.90	0.91	0.90	0.90
Co	3.5	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.11
Ni	3.7	0.79	0.75	0.80	0.78	0.79	0.80	0.72	0.72	0.80	0.78	0.79
Cu	11.0	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.33	0.32	0.33	0.32	0.32
Zn	18.0	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.36	0.35	0.36	0.35	0.35
As	2.0	2.12	1.13	2.05		0.62	1.33	1.15	0.62	2.12	1.40	1.24
Pb	13.5	0.19	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20
Mo	0.44	0.09	0.10	0.09	0.12	0.10	0.11	0.13	0.09	0.13	0.11	0.10

表 1-209 精密度、正确度原始数据 (ESS-1)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	77.5	78.1	77.9	75.3	77.9	74.6	77.1	76.0	76.7	1.4	1.8	-1.0
Cr	57.2	53.5	52.6	53	52.7	52.2	53.1	52.7	52.8	0.4	0.8	-7.6
Mn	1097	1109	1098	1099	1092	1095	1096	1097	1098	5.1	0.5	0.1
Co	14.8	11.8	11.1	11	10.5	11.4	11.4	10.5	11.1	0.5	4.4	-25
Ni	29.6	29	28.9	29.6	28.2	29.2	28.6	28.5	28.9	0.5	1.6	-2.5
Cu	20.9	22.2	22.3	22.1	21.3	22.3	21.4	21.7	21.9	0.4	2.0	4.8
Zn	55.2	57.2	57.1	57.2	56.7	56.6	57	57.2	57.0	0.3	0.4	3.3
As	10.7	11.3	11.2	11.4	11.6	11.4	11.3	11.1	11.3	0.2	1.4	5.9
Pb	23.6	23.5	23.3	23.1	23.1	22.9	23.3	23.4	23.2	0.2	0.9	-1.6
Mo	0.54	0.53	0.79	0.9	0.72	1.09	0.64	0.81	0.78	0.2	23	45

表 1-210 精密度、正确度原始数据 (ESS-2)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	105	98.9	100.9	98.1	96.5	99.3	97.5	96.3	98.2	1.6	1.7	-6.5
Cr	75.9	73.7	72.7	72.4	73.4	70.3	71.8	71.1	72.2	1.2	1.7	-4.9
Mn	1063	1095	1093	1101	1099	1100	1102	1098	1098	3.5	0.3	3.3
Co	25.6	21.9	21.2	21.4	21.4	21.3	21.4	21.2	21.4	0.2	1.1	-16
Ni	33.6	32.9	32.5	32.3	31.5	32.7	32.3	32.6	32.4	0.5	1.4	-3.6
Cu	27.6	27.7	27.7	28	27.8	27.9	27.9	27.5	27.8	0.2	0.6	0.7
Zn	63.5	62.8	63	62.7	63	63	63	63.1	62.9	0.1	0.2	-0.9
As	10.0	10.7	10.7	10.9	10.6	10.9	10.8	10.5	10.7	0.1	1.4	7.3
Pb	24.6	21.2	21.3	21.2	21.1	21.2	21.2	21.6	21.3	0.2	0.8	-14
Mo	0.58	0.72	0.62	0.77	0.72	0.83	0.75	0.77	0.74	0.1	8.8	28

表 1-211 精密度、正确度原始数据 (ESS-3)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	115	115	116	112	113	114	114	114	1.3	1.2	-1.7
Cr	98.0	90.0	91.8	92.3	92.3	91.3	91.3	92.1	91.6	0.8	0.9	-6.5
Mn	819	846	847	849	854	850	851	845	849	3.0	0.4	3.6
Co	22.0	18.3	17.4	16.9	18.1	19.1	17.6	18.3	18.0	0.7	4.0	-18
Ni	33.7	31.9	32.4	31.9	32.2	32.1	32.1	31.7	32.0	0.2	0.7	-4.9
Cu	29.4	29.5	28.6	29.5	29.8	29.2	29.0	29.1	29.2	0.4	1.4	-0.5
Zn	89.3	90.4	89.7	89.6	90.2	89.6	89.7	89.8	89.9	0.3	0.4	0.6
As	15.9	18.5	18.3	18.2	18.1	18.5	18.2	18.4	18.3	0.2	0.9	15
Pb	33.3	30.6	31	31.3	31.1	31.4	30.8	31.0	31.0	0.3	0.9	-6.8
Mo	1.40	1.23	1.54	1.74	1.68	1.62	1.52	1.58	1.56	0.2	11	11

表 1-212 精密度、正确度原始数据 (ESS-4)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	90.0	83.2	84.6	83.9	85.7	84.2	84.7	84.4	84.4	0.8	0.9	-6.2
Cr	70.4	70.8	69.7	69.5	70.6	69.1	70.2	68.5	69.8	0.8	1.2	-0.9
Mn	694	733	731	734	730	729	732	735	732	2.0	0.3	5.5
Co	13.3	13.6	12.4	12.5	13.2	13.6	13.3	12.0	12.9	0.6	4.9	-2.7
Ni	32.8	33.3	33.1	33.2	32.7	33.5	33.0	33.6	33.2	0.3	0.9	1.2
Cu	26.3	26.2	26.7	26.7	26.7	26.1	26.7	26.0	26.4	0.3	1.2	0.5
Zn	69.1	72.1	71.9	72.3	72.0	72.5	72.6	72.4	72.3	0.3	0.4	4.6
As	11.4	12.5	12.8	12.4	12.8	12.9	12.6	12.9	12.7	0.2	1.6	11
Pb	22.6	23.1	23.0	23.3	22.9	22.6	23.2	22.7	23.0	0.3	1.1	1.6
Mo	0.63	1.07	0.84	0.84	0.90	0.91	0.94	0.97	0.92	0.08	8.7	47

表 1-213 精密度、正确度原始数据（湖南土壤标样，ESS-5）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	89.3	97.5	98.6	99.4	98.5	97.3	99.2	97.8	98.3	0.82	0.8	10
Cr	63.6	70.7	71.4	68.3	68.5	68.6	69.3	71.4	69.7	1.4	2.0	10
Mn	2460	2667	2669	2681	2673	2659	2664	2659	2667	8.0	0.3	8.4
Co	11.2	10.6	11.8	9.8	10.1	9.6	10.3	11.4	10.5	0.8	7.8	-6.1
Ni	29.7	28.4	28.1	28.6	28.7	29.2	28.7	28.5	28.6	0.3	1.2	-3.7
Cu	71.8	76.1	76.9	77.2	76.5	76.3	77.0	77.2	76.7	0.4	0.6	6.9
Zn	523	554	556	557	555	555	556	555	555	1.0	0.2	6.2
As	297	309	309	308	308	309	308	309	309	0.5	0.2	3.9
Pb	971	1081	1083	1084	1083	1081	1084	1083	1083	1.1	0.1	12
Mo	3.24	2.0	2.4	2.1	2.5	2.0	2.3	1.9	2.2	0.2	9.7	-33

表 1-214 精密度、正确度原始数据（太湖沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	74.2	74.7	74.5	75.5	74.8	76.4	73.4	75.1	74.9	0.9	1.2	1.0
Cr	62.9	61.4	61.7	61.3	61.9	62.6	62.8	62.6	62.0	0.6	1.0	-1.4
Mn	544	566	562	562	563	566	564	567	564	2.0	0.4	3.7
Co	11.9	12.3	12.6	12.8	13.4	12.1	12.1	12.7	12.6	0.5	3.7	5.6
Ni	28.9	27.4	27.5	27.4	27.7	28.0	27.3	27.7	27.6	0.2	0.9	-4.6
Cu	19.0	19.3	19.5	19.1	19.6	19.4	19.3	19.6	19.4	0.2	0.9	2.1
Zn	65.8	67.0	67.1	66.4	66.8	66.0	66.7	66.8	66.7	0.4	0.6	1.3
As	7.81	7.5	7.4	7.7	7.7	7.5	7.4	7.5	7.5	0.1	1.7	-3.6
Pb	18.5	19.8	19.7	19.4	19.7	20.0	20.1	19.7	19.8	0.2	1.2	6.9
Mo	0.553	0.82	0.91	0.67	1.13	0.87	0.85	0.67	0.85	0.16	19	53

表 1-215 精密度、正确度原始数据（松花江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.0	72.2	71.7	70.8	72.6	70.6	70.8	71.2	71.4	0.8	1.1	2.0
Cr	59.5	57.7	56.7	56.7	55.8	56.3	56.3	57.8	56.8	0.7	1.3	-4.6
Mn	732	773	776	778	773	778	774	775	775	2.0	0.3	5.9
Co	11.6	11.1	10.1	10.5	9.7	11.4	10.5	10.4	10.5	0.6	5.4	-9.2
Ni	25.3	25.4	25.1	25.1	25.7	25.2	25.7	25.3	25.4	0.3	1.0	0.2
Cu	24.6	25.4	25.7	25.6	25.2	24.8	25.6	25.5	25.4	0.3	1.2	3.3
Zn	105	109	109	109	108	109	109	109	109	0.3	0.3	3.4
As	7.5	8.1	8.2	8.0	8.0	7.9	7.9	8.6	8.1	0.2	3.0	8.0
Pb	40.3	43.2	43.5	43.5	43.5	43.6	43.5	43.2	43.4	0.2	0.4	7.8
Mo	0.84	1.60	1.31	1.40	1.17	1.47	1.32	1.30	1.37	0.14	10	63

表 1-216 精密度、正确度原始数据（淮河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	70.4	71.9	70.8	73.7	72.0	72.3	73.0	73.9	72.5	1.1	1.5	3.0
Cr	60.1	53.9	56.5	56.3	55.5	54.6	55.4	54.0	55.2	1.0	1.9	-8.2
Mn	700	750	747	750	752	751	752	748	750	1.9	0.3	7.1
Co	11.6	9.3	10.6	10.5	10.6	10.4	10.2	10.2	10.3	0.5	4.4	-12
Ni	21.5	22.9	22.6	23.0	23.3	23.3	22.7	23.1	23.0	0.3	1.2	6.9
Cu	15.2	15.5	15.7	16.0	15.7	15.8	15.7	15.8	15.7	0.2	1.0	3.6
Zn	59.3	64.1	64.2	63.9	64.0	64.1	63.9	64.0	64.0	0.1	0.2	8.0
As	7.21	4.7	4.9	4.8	4.4	5.0	4.7	4.8	4.8	0.2	4.0	-34
Pb	142	152	152	153	153	152	153	152	152	0.5	0.3	7.4
Mo	0.427	1.19	1.05	1.12	1.41	0.99	1.39	1.50	1.24	0.20	16	

表 1-217 精密度、正确度原始数据（海河沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	76.6	73.9	67.7	70.2	69.9	69.2	70.5	69.9	69.9	1.9	2.7	-8.7
Cr	68.3	65.2	64.4	64.8	66.0	65.0	65.6	64.4	65.1	0.6	0.9	-4.7
Mn	755	705	703	706	700	704	703	704	704	2	0.3	-6.8
Co	12.3	14.5	15.0	14.3	13.2	13.4	13.9	14.8	14.2	0.7	4.8	15
Ni	34.8	30.4	30.7	30.2	30.7	30.5	30.5	29.8	30.4	0.3	1.0	-13
Cu	58.2	59.7	59.8	60.4	59.2	59.4	59.5	59.0	59.6	0.5	0.8	2.4
Zn	200	183	184	184	183	184	183	183	183	0.6	0.3	-8.3
As	12.2	10.3	10.1	10.2	10.6	10.4	10.2	10.0	10.3	0.2	1.9	-16
Pb	54.0	48.8	48.8	48.6	48.5	48.9	48.9	49.1	48.8	0.2	0.4	-9.6
Mo	1.30	1.08	0.89	1.07	0.81	0.72	1.24	0.84	0.95	0.18	19	-27

表 1-218 精密度、正确度原始数据（长江沉积物标样）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	116	111	111	111	111	110	112	112	111	0.5	0.5	-4.4
Cr	87	87.1	86.4	86.6	86.5	86.3	86.3	86.2	86.5	0.3	0.3	-0.6
Mn	990	1034	1035	1028	1023	1026	1027	1037	1030	5.3	0.5	4.0
Co	17.0	16.2	16.0	15.8	17.3	16.8	16.0	15.6	16.2	0.6	3.7	-4.5
Ni	41.1	39.5	39.9	40	39.6	39.7	39.8	39.9	39.8	0.2	0.5	-3.2
Cu	58.0	65.3	64.6	65.5	65.2	65.1	65.3	65.3	65.2	0.3	0.4	12
Zn	171	175	174	174	174	174	174	175	174	0.3	0.2	2.0
As	27.1	26.3	25.9	26.0	26.3	26.1	26.1	26.1	26.1	0.1	0.6	-3.6
Pb	54.0	55.9	55.6	55.1	55	55.3	55.1	55.4	55.3	0.3	0.6	2.5
Mo	1.24	1.20	1.36	1.22	1.33	1.18	1.00	1.18	1.21	0.12	9.7	-2.4

表 1-219 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 1，滇池沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	168	147	147	147	147	146	147	149	147	0.8	0.5	-12
Cr	106	89.2	91.1	90.5	89.6	89.9	90.3	90.1	90.1	0.6	0.7	-15
Mn	500	546	546	544	548	545	546	547	546	1.2	0.2	9.2
Co	19.4	34.0	34.5	33.1	33.0	33.5	34.8	33.2	33.7	0.7	2.1	74
Ni	56.0	51.3	51.2	51.3	51.2	51.9	51.4	51.5	51.4	0.2	0.5	-8.2
Cu	139	169	169	169	169	169	168	169	169	0.6	0.4	22
Zn	219	237	237	236	237	237	237	237	237	0.4	0.2	8.2
As	64.1	66.5	66.3	66.3	66.2	66.4	66.5	66.1	66.3	0.1	0.2	3.5
Pb	68.6	71.0	71.3	71.2	71.2	71.7	71.6	71.6	71.4	0.3	0.4	4.0
Mo	2.14	1.50	1.50	1.50	1.42	1.66	1.25	1.32	1.5	0.1	9.3	-32

表 1-220 精密度、正确度原始数据（沉积物实际样品 2，贵州沉积物）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
V	138	124	125	123	122	123	124	123	123	0.8	0.7	-11
Cr	82.0	66.2	66.1	67.5	67.3	66.4	65.5	66.6	66.5	0.7	1.0	-19
Mn	1734	1403	1406	1407	1400	1395	1409	1406	1404	4.7	0.3	-19
Co	29.4	26.3	26.0	25.0	25.7	25.2	25.7	26.3	25.7	0.5	2.0	-12
Ni	59.7	45.5	46.2	46.4	45.9	45.6	46.1	45.3	45.9	0.4	0.9	-23
Cu	61.4	58.5	57.5	58.2	58.4	57.5	57.7	57.8	57.9	0.4	0.7	-5.6
Zn	166	138	138	138	138	138	138	138	138	0.1	0.1	-17
As	32.9	29.9	29.3	29.4	29.4	29.9	29.5	29.6	29.6	0.2	0.8	-10
Pb	42.7	37.5	37.8	37.9	37.7	37.5	38.0	37.6	37.7	0.2	0.5	-12
Mo		9.19	9.04	9.17	8.98	9.03	9.33	9.05	9.1	0.1	1.3	

表 1-221 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 1#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	71.1	69.8	71.3	69.7	70.5	70.8	71.00	70.6	0.6	0.9
Cr	99.3	99.5	100.1	100	100	101	98.6	99.7	0.7	0.7
Mn	1014	1014	1015	1015	1017	1016	1010	1014	2.1	0.2
Co	11.1	12.2	12.8	11.8	12.7	11.4	12.2	12.0	0.6	5.3
Ni	34.4	34.1	33.9	34.3	34.1	34.7	34.1	34.2	0.3	0.8
Cu	27.5	26.8	26.8	27.2	27.1	27.4	27.5	27.2	0.3	1.1
Zn	64.6	64.6	65.1	64.9	65.1	64.8	65	64.9	0.2	0.3
As	4.7	4.6	4.7	4.8	5.0	4.7	4.8	4.8	0.1	2.7
Pb	17.4	17.3	17.4	16.9	17.0	17.2	17.4	17.2	0.2	1.2
Mo	1.25	1.26	1.32	1.03	1.03	1.00	1.21	1.2	0.1	11

表 1-222 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 2#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	99.7	99.7	98.00	99.3	96.2	99.1	97.2	98.5	1.4	1.4
Cr	81.5	83.2	83.4	84.0	83.6	83	84.4	83.3	0.9	1.1
Mn	910	912	920	912	914	912	915	913	3.2	0.4
Co	18.9	19.6	18.2	19.1	20.1	19.5	18.6	19.1	0.6	3.4
Ni	42.2	42.5	42.9	43.1	42.3	42.9	42.1	42.6	0.4	0.9
Cu	41.6	42.2	42.2	42.5	42.0	42.4	42.1	42.1	0.3	0.7
Zn	92.3	92.8	92.9	92.9	92.5	92.1	92.3	92.5	0.3	0.4
As	18.5	18.6	18.5	18.8	18.3	18.7	18.5	18.6	0.2	0.9
Pb	27.6	27.4	27.4	26.9	27.5	27.3	27.3	27.3	0.2	0.8
Mo	0.32	0.27	0.25	0.13	0.39	0.29	0.35	0.3	0.1	29

表 1-223 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 3#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	53.5	54.9	54	53.9	54.2	52.7	53.7	53.8	0.7	1.2
Cr	27.2	28.4	28.5	28.3	27.8	28.8	27.4	28.1	0.6	2.1
Mn	699	699	698	697	699	697	702	699	1.6	0.2
Co	15.4	15.2	14.8	15.6	16.2	15	16.4	15.5	0.6	3.9
Ni	10.2	10.6	10.3	10.9	9.9	10.7	10.3	10.4	0.3	3.3
Cu	60.7	60.3	60.1	60.8	60.7	60.7	60.5	60.5	0.3	0.4
Zn	239	239	239	239	239	239	240	239	0.4	0.2
As	144	145	144	144	144	144	143	144	0.6	0.4
Pb	859	859	858	858	860	857	858	858	0.8	0.1
Mo	3.3	3.32	3.65	3.41	3.25	3.17	3.36	3.4	0.2	4.5

表 1-224 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 4#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	86.9	87.3	87	85.8	86.8	87.3	85	86.6	0.9	1.0
Cr	370	372	374	374	373	371	371	372.0	1.8	0.5
Mn	673	675	680	678	682	680	677	678	3.2	0.5
Co	10.1	10.3	11.5	12.9	10.3	11.7	9.8	10.9	1.1	10
Ni	32.2	31.7	32.2	31.2	32.1	31.8	31.7	31.8	0.4	1.1
Cu	47.1	47.9	48.3	48.1	49.1	48.5	47.9	48.1	0.6	1.3
Zn	111	112	112	112	112	111	111	111	0.4	0.3
As	11.9	11.8	11.5	11.6	11.8	11.3	11.3	11.6	0.2	2.1
Pb	151	151	152	151	152	151	151	151.3	0.2	0.1
Mo	2.31	2.14	2.27	2.3	2.25	2.41	2.37	2.3	0.1	3.8

表 1-225 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 5#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	77.3	76.1	74.7	75.5	77.2	75.7	76.7	76.2	1.0	1.3
Cr	938	937	935	940	940	941	937	938	2.1	0.2
Mn	625	622	625	623	622	627	628	625	2.3	0.4
Co	23.2	23.4	24.6	24.1	24.3	23	23.8	23.8	0.6	2.5
Ni	62.2	63.4	64	63.8	62.6	62.9	63.1	63.1	0.6	1.0
Cu	81.1	81.1	81.7	82.6	81.7	81.8	81.2	81.6	0.5	0.7
Zn	2802	2796	2801	2805	2797	2808	2805	2802	4.5	0.2
As	6.2	6.2	6.3	5.9	6.3	6.3	6.0	6.2	0.2	2.6
Pb	43.7	44	43.8	44	43.7	43.3	43.9	43.8	0.2	0.6
Mo	2.64	2.4	2.64	2.53	2.28	2.7	2.56	2.5	0.1	5.9

表 1-226 精密度、正确度原始数据（土壤实际样品 6#）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
V	93.0	95.4	94.8	93.8	96.0	92.3	93.2	94.1	1.4	1.4
Cr	72.8	71.6	72.3	73.1	72.6	72.1	73.2	72.5	0.6	0.8
Mn	758	761	756	760	761	760	761	760	1.8	0.2
Co	14.2	13.9	13.4	13.3	14.3	14.8	13.6	13.9	0.5	3.9
Ni	35.0	34.6	34.4	34.4	34.5	35.7	35.2	34.8	0.5	1.4
Cu	30.6	30.0	30.5	30.1	29.5	29.4	30.1	30.0	0.5	1.5
Zn	1115	1116	1118	1116	1116	1116	1117	1116	1.0	0.1
As	12.7	12.3	12.4	12.4	12.5	12.5	12.2	12.4	0.2	1.3
Pb	41.0	41.4	41.3	41.2	41.2	41.0	41.7	41.3	0.2	0.6
Mo	1.27	1.58	1.11	1.28	1.58	1.44	1.55	1.40	0.18	13

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限

2.1.1 重复测定法

《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）规定，取剔除离群值后，各家实验室上报检出限的最大值为标准文本采纳值。根据项目组前期研究成果^[1]，可采用稳健统计法处理检出限实验中各家上报数据。考虑到 HJ 168-2020 确定标准文本方法检出限的思路，基于方差检验临界值用于判断离群值原理，在稳健统计值（合并均方根）基础上乘以系数 1.6，来确定各元素检出限（限值）。大于这个限值，就判断为离群值。取稳

健统计值乘以 1.6 得到的检出限更具科学性。这种计算方法为 HJ 168-2020 的规定提供了统计学依据。数据处理结果表明, 各元素检出限取 1 位有效数字, 数值只舍不入, 两种方法结果基本一致。

11 家实验室对 GSD-13 沉积物标准样品中 As、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb、Co、V、Mn 进行测量, 其中 6 家配备有单波长激发能谱仪实验室对 GSS-66 土壤标准样品中目标元素 Cd、Mo、Sb 进行测量。取重复测定法计算检出限。对各实验室提交的各元素检出限汇总后, 经曼德尔 k 检验法复核, 删去了统计离群值后, 同时考虑回收率和比值是否满足要求, 在合格数据中取最大值作为检出限。检出限结果同时用方差稳健统计法进行了验证。测定下限为方法检出限的 4 倍。方法检出限数据汇总后的结果见下列各表。统计离群值以脚注的形式标注。如果回收率不满足要求 (50%~140%), 依次考虑选择其他标准偏差最大值作为检出限候选值。表中比值为各元素测试结果平均值与计算检出限的比。

用曼德尔 k 检验法检验标准偏差中的离群值。当平行测定次数 $n=7$, 参与检验的实验室个数 L 等于 11 时, 对应 $\alpha=0.01$ 的临界值为 1.62; 对应于 $\alpha=0.05$ 临界值为 1.42。参与检验的实验室个数 L 等于 6 时, 对应 $\alpha=0.01$ 的临界值为 1.57; 对应于 $\alpha=0.05$ 临界值为 1.40。离群值以脚注的形式标注。

表 1-227 As 元素重复测定法检出限数据汇总表 (GSD-13)

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	国环绿洲 (固安)	1.0	1.3	1.1	1.0	1.0	1.1	1.6	1.1	0.21	18	56	0.65	1.7	1.05
2	铜川环境监测	1.7	1.5	1.5	1.6	1.3	1.4	1.5	1.5	0.13	8.8	75	0.41	3.6	0.67
3	咸阳市站	1.5	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	0.07	4.7	73	0.21	6.8	0.35
4	陕西环科院	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	0.04	2.3	92	0.13	14	0.22
5	西安地调中心	1.1	0.9	1.3	0.8	0.6	1.4	1.3	1.1	0.29	27	53	0.89	1.2	1.46
6	北京京诚	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	0.05	4.6	58	0.17	6.9	0.27
7	华南环科所	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	0.04	2.7	78	0.13	12	0.21
8	江苏地质	3.5	3.6	3.3	3.3	3.5	3.7	3.7	3.5	0.14	4.0	175 ^a	0.44	8.0	0.72
9	北京新奥环标	2.3	2.2	2.9	2.4	2.8	3.0	2.6	2.6	0.31	12.2	129	0.99	2.6	1.60
10	南京土壤所	2.9	2.7	3.1	2.3	2.5	2.9	2.8	2.7	0.28	10.2	136	0.87	3.1	1.41
11	内蒙环境监测	2.4	3.1	3.1	3.0	3.0	2.6	2.7	2.8	0.27	9.6	142	0.86	3.3	1.39
注: GSD-13 中 As 标准值为 2.0 mg/kg。剔除离群值后, 检出限取最大值 0.99, 保留 1 位有效数字后为 1 mg/kg。															
^a 回收率不满足要求 (50%~140%)。															

表 1-228 Cr 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSD-13）

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	国环绿洲（固安）	12.6	13.8	13.6	12.7	11.9	12.6	12.3	12.8	0.7	5.3	119	2.1	6.0	0.47
2	铜川环境监测	8.4	8.3	7.7	4.7	7.9	8.3	11.8	8.2	2.1	25	76	6.5	1.3	1.42
3	咸阳市站	9.4	12.9	9.5	11.1	8.9	7.1	8.3	9.6	1.9	20	90	6.0	1.6	1.31
4	陕西环科院	7.8	9.0	5.8	10.2	4.1	4.3	3.2	6.3	2.7	42	59	8.4	0.8	1.85 ^b
5	西安地调中心	3.9	1.4	5.8	3.4	2.2	1.9	2.9	3.1	1.5	48	29	4.7	0.7	1.02
6	北京京诚公司	11.2	10.2	10.7	11.2	10.5	10.7	11.3	10.8	0.4	3.8	101	1.3	8.3	0.29
7	华南所	17.1	18.8	16.3	16.2	15.9	16.3	16.1	16.7	1.0	6.2	156 ^a	3.2	8.3	0.71
8	江苏地调院	9.1	9.2	10.4	8.0	10.4	9.9	10.9	9.7	1.0	10.1	91	3.1	3.1	0.68
9	北京新奥环标	11.4	14.9	13.9	14.1	12.7	14.7	12.7	13.5	1.3	9.4	126	4.0	3.4	0.87
10	南京土壤所	10.0	10.4	8.6	9.9	9.8	11.7	11.5	10.3	1.1	10.3	96	3.3	3.1	0.73
11	内蒙环境监测	15.6	14.9	15.7	14.6	14.2	13.6	14.7	14.7	0.7	4.9	138	2.3	6.5	0.50
注：GSD-13 中 Cr 标准值为 10.7 mg/kg。剔除离群值后，检出限取最大值 6.5，保留 1 位有效数字后为 7 mg/kg。															
^a 回收率不满足要求（50%~140%）。															
^b 异常值。															

表 1-229 Cu 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSD-13）

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	国环绿洲（固安）	12.1	12.4	12.2	10.5	10.5	12.8	11.3	11.7	0.91	7.8	106	2.9	4.1	1.36
2	铜川环境监测	9.9	9.5	9.3	9.2	9.9	9.2	9.3	9.5	0.31	3.3	86	1.0	10	0.47
3	咸阳市站	8.7	9.1	8.7	8.9	9.3	9.1	8.7	8.9	0.24	2.7	81	0.7	12	0.36
4	陕西环科院	11.8	11.6	11.2	10.8	11.5	11.5	11.7	11.4	0.33	2.9	104	1.0	11	0.50
5	西安地调中心	16.7	16.0	16.2	16.6	18.5	17.7	14.7	16.6	1.23	7.4	151 ^a	3.9 ^b	4.3	1.84 ^b
6	北京京诚	9.6	10.1	10.2	9.6	10.1	9.6	10.1	9.9	0.28	2.9	90	0.9	11	0.42
7	华南所	8.6	8.8	8.5	8.9	8.7	9.0	8.7	8.7	0.16	1.8	79	0.5	17	0.24
8	江苏地调院	11.8	12.3	12.2	12.1	10.5	11.0	12.8	11.8	0.81	6.9	107	2.5	4.6	1.21
9	北京新奥环标	12.9	12.7	14.1	13.6	12.5	13.5	13.4	13.2	0.57	4.3	120	1.8	7.4	0.85
10	南京土壤所	11.8	12.3	13.1	12.6	14.2	11.5	11.9	12.5	0.93	7.5	113	2.9	4.3	1.39
11	内蒙环境监测	10.6	10.2	9.6	10.0	10.1	11.0	11.3	10.4	0.60	5.8	94	1.9	5.5	0.90
注：GSD-13 中 Cu 标准值为 11 mg/kg。剔除离群值后，检出限取最大值 2.9，保留 1 位有效数字后为 3 mg/kg。															
^a 回收率不满足要求（50%~140%）。															
^b 统计离群值。															

表 1-230 Zn 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSD-13）

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判 据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	国环绿洲（固安）	14.8	15.2	14.8	15.0	15.1	15.0	14.9	14.9	0.15	1.0	83	0.5	31	0.16
2	铜川环境监测	20.1	20.3	20.1	20.2	19.9	20.3	20.0	20.1	0.12	0.6	112	0.4	52	0.13
3	咸阳市站	19.7	19.5	19.5	19.4	19.5	19.6	19.7	19.6	0.13	0.7	109	0.4	47	0.14
4	陕西环科院	18.0	18.1	18.2	17.8	17.8	18.0	18.1	18.0	0.14	0.8	100	0.4	41	0.15
5	西安地调中心	15.0	19.7	15.7	14.8	13.6	19.0	18.4	16.6	2.40	14.5	92	7.5 ^a	2.2	2.57 ^a
6	北京京诚	22.2	22.2	22.1	21.8	22.1	22.0	21.6	22.0	0.22	1.0	122	0.7	31	0.24
7	华南所	21.1	21.5	21.0	21.5	21.3	21.3	21.1	21.3	0.21	1.0	118	0.7	32	0.23
8	江苏地调院	15.4	15.9	16.0	16.1	15.6	15.1	15.8	15.7	0.35	2.2	87	1.1	14	0.37
9	北京新奥环标	20.2	19.5	19.4	19.8	19.3	19.5	20.0	19.7	0.32	1.6	109	1.0	19	0.35
10	南京土壤所	15.0	16.8	16.3	16.2	15.3	15.7	15.6	15.8	0.64	4.0	88	2.0	7.9	0.68
11	内蒙环境监测	20.1	19.6	19.2	18.4	19.6	23.7	18.8	19.9	1.74	8.7	111	5.5 ^a	3.7	1.86 ^a
注：GSD-13 中 Zn 标准值为 18 mg/kg。剔除离群值后，检出限取最大值 2.0，保留 1 位有效数字后为 2 mg/kg。															
^a 统计离群值。															

表 1-231 Mn 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSD-13）

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	回收率 /%	检出 限	比值	k 判 据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	绿洲（固安）	210	223	212	213	210	215	210	213	4.8	2.3	98	15	14	1.17
2	铜川环境监测	239	238	238	237	237	237	237	238	0.9	0.4	109	2.8	85	0.22
3	咸阳市站	232	229	232	231	229	232	231	231	1.3	0.6	106	4.1	57	0.32
4	陕西环科院	240	245	241	242	247	242	245	243	2.8	1.1	112	8.7	28	0.67
5	西安地调中心	221	205	217	211	220	234	224	219	9.4	4.3	100	29 ^a	7.5	2.27 ^a
6	北京京诚	232	231	230	231	230	228	232	230	1.4	0.6	106	4.4	53	0.34
7	华南所	243	248	242	247	244	246	243	245	2.3	1.0	112	7.3	33	0.57
8	江苏地调院	243	248	245	247	246	250	245	246	2.3	0.9	113	7.1	35	0.55
9	北京新奥环标	240	243	240	243	241	236	241	241	2.2	0.9	110	6.9	35	0.54
10	南京土壤所	228	236	230	234	223	225	227	229	4.9	2.1	105	15	15	1.19
11	内蒙环境监测	235	233	233	238	233	246	233	236	4.9	2.1	108	15	15	1.20
注：GSD-13 中 Mn 标准值为 218 mg/kg。剔除离群值后，检出限取最大值 15 mg/kg。															
^a 统计离群值。															

表 1-232 V 元素重复测定法检出限数据汇总表 (GSD-13)

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	国环绿洲 (固安)	26.5	27.6	25.8	26.0	26.5	26.3	26.1	26.4	0.6	2.2	139	1.8	14	0.22
2	铜川环境监测	11.1	14.4	11.3	11.1	6.0	16.2	18.6	12.7	4.1	32.5	67	12.9	1.0	1.58
3	咸阳市站	11.9	13.1	12.9	16.7	11.1	12.0	11.5	12.7	1.9	14.8	67	5.9	2.2	0.72
4	陕西环科院	18.6	14.0	17.3	26.1	17.5	17.9		18.6	4.0	21.6	98	12.6	1.5	1.54
5	西安地调中心	18.6	15.1	14.6	23.0	17.5	13.6	16.4	17.0	3.2	18.6	89	9.9	1.7	1.21
6	北京京诚	23.3	26.8	26.8	23.8	27.9	27.0	24.2	25.7	1.9	7.2	135	5.8	4.4	0.71
7	华南所	26.2	26.6	26.3	26.5	26.2	26.3	26.4	26.3	0.1	0.5	139	0.4	62	0.05
8	江苏地调院	26.3	23.5	25.4	24.3	26.7	29.0	24.0	25.6	1.9	7.6	135	6.1	4.2	0.74
9	北京新奥环标	21.5	19.4	26.8	22.1	26.7	28.2	21.5	23.8	3.4	14.4	125	11	2.2	1.31
10	南京土壤所	20.6	17.2	19.0	21.3	21.2	20.2	23.8	20.5	2.0	10.0	108	6.4	3.2	0.78
11	内蒙环境监测	30.6	30.6	29.1	24.5	30.4	28.5	30.3	29.2	2.2	7.6	153 ^a	6.9	4.2	0.84
注: GSD-13 中 V 标准值为 19 mg/kg。剔除离群值后, 检出限取最大值 13 mg/kg。															
^a 回收率不满足要求 (50%~140%)。															

表 1-233 Pb 元素重复测定法检出限数据汇总表 (GSD-13)

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	国环绿洲 (固安)	11.4	10.4	11.1	11.3	11.0	11.2	11.7	11.1	0.39	3.5	82	1.2	9.2	1.30
2	铜川环境监测	13.5	13.7	13.7	13.5	13.8	13.8	13.6	13.7	0.13	1.0	101	0.4	33	0.45
3	咸阳市站	13.6	13.5	13.5	13.6	13.3	13.5	13.5	13.5	0.07	0.5	100	0.2	58	0.25
4	陕西环科院	13.5	13.5	13.7	13.4	13.5	13.8	13.6	13.6	0.12	0.9	101	0.4	36	0.40
5	西安地调中心	13.7	12.9	13.4	12.8	13.0	13.3	13.4	13.2	0.31	2.4	98	1.0	13	1.05
6	北京京诚	15.9	15.6	15.6	15.3	15.4	15.7	15.3	15.5	0.22	1.4	115	0.7	22	0.75
7	华南所	13.7	14.1	13.7	14.0	13.6	13.7	13.6	13.8	0.20	1.5	102	0.6	22	0.68
8	江苏地调院	14.5	14.4	14.7	14.4	13.7	14.6	14.4	14.4	0.33	2.3	107	1.0	14	1.12
9	北京新奥环标	13.1	13.3	13.2	13.2	13.1	12.6	12.4	13.0	0.35	2.7	96	1.1	12	1.16
10	南京土壤所	12.9	14.2	13.5	13.6	13.3	13.5	13.1	13.4	0.41	3.1	100	1.3	10	1.40
11	内蒙环境监测	14.0	13.2	13.3	12.7	13.0	13.8	13.0	13.3	0.44	3.3	98	1.4	9.6	1.49
注: GSD-13 中 Pb 标准值为 13.5 mg/kg。剔除离群值后, Pb 检出限取最大值 1.4, 保留 1 位有效数字后为 2 mg/kg。															

表 1-234 Ni 元素重复测定法检出限数据汇总表 (GSD-13)

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	国环绿洲	4.9	5.2	4.9	5.0	4.9	5.4	5.0	5.0	0.18	3.6	135	0.6	8.9	0.62
2	铜川环境监测	4.0	3.7	3.7	3.8	3.7	3.5	3.6	3.7	0.18	4.9	100	0.6	6.5	0.62
3	咸阳市站	3.7	3.0	3.0	3.7	3.7	3.4	3.1	3.4	0.31	9.1	91	1.0	3.5	1.06
4	陕西环科院	3.1	2.3	2.5	3.1	2.9	2.7	2.9	2.8	0.30	10.9	75	0.9	2.9	1.04
5	西安地调中心	5.7	5.5	5.0	4.6	5.7	4.9	5.5	5.3	0.42	7.9	142 ^a	1.3	4.0	1.43
6	北京京诚	7.2	7.3	7.3	7.5	7.4	7.8	7.6	7.4	0.21	2.8	201 ^a	0.7	11	0.71
7	华南所	7.0	7.2	7.0	7.0	7.1	7.0	7.8	7.2	0.29	4.1	194 ^a	0.9	7.8	1.00
8	江苏地调院	4.0	3.5	3.9	3.8	3.4	3.6	3.2	3.6	0.28	7.6	98	0.9	4.2	0.95
9	北京新奥环标	5.9	5.6	5.6	6.5	5.8	5.8	6.1	5.9	0.33	5.5	159 ^a	1.0	5.7	1.12
10	南京土壤所	2.8	3.3	2.9	3.3	3.0	3.0	3.4	3.1	0.24	7.6	84	0.7	4.2	0.81
11	内蒙环境监测	6.1	5.2	5.5	5.4	5.2	5.1	4.9	5.3	0.37	7.0	144 ^a	1.2	4.5	1.29
注: GSD-13 中 Ni 标准值为 3.7 mg/kg。剔除离群值后, Ni 检出限取最大值 1.3, 保留 1 位有效数字后为 2 mg/kg。															
^a 回收率不满足要求 (50%~140%)。															

表 1-235 Co 元素重复测定法检出限数据汇总表 (GSD-13)

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	国环绿洲 (固安)	5.6	5.4	5.5	5.4	5.7	5.4	5.7	5.5	0.14	2.5	157 ^a	0.4	13	0.56
2	西安地调中心	5.4	5.2	5.2	5.1	5.2	4.9	4.9	5.1	0.18	3.4	147 ^a	0.6	9.3	0.71
3	北京京诚	6.1	6.5	6.4	6.1	6.4	6.4	6.1	6.3	0.18	2.8	180	0.6	11	0.71
4	华南所	5.2	5.4	5.1	5.5	4.9	5.3	4.7	5.2	0.28	5.5	147 ^a	0.9	5.8	1.14
5	内蒙环境监测	3.6	3.2	3.5	3.1	3.3	3.4	3.1	3.3	0.17	5.2	95	0.5	6.1	0.70
6	铜川环境监测	4.1	5.1	5.0	4.3	4.7	5.5	4.9	4.8	0.50	10.5	137 ^a	1.6 ^b	3.0	2.03 ^b
7	咸阳市站	3.8	3.9	3.8	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	0.02	0.6	110	0.1	54	0.09
8	陕西环科院	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	0.00	0.1	114	0.0	436	0.01
9	江苏地质	2.4	2.3	2.1	1.9	2.5	1.8	2.4	2.2	0.28	12.8	62	0.89	2.5	1.13
10	北京新奥环标	1.7	2.5	2.1	1.8	2.2	2.0	2.3	2.1	0.28	13.6	60	0.9	2.3	1.14
11	南京土壤所	1.8	1.6	1.1	1.7	1.7	1.4	1.3	1.5	0.27	18.0	43 ^a	0.8	1.8	1.09
注: GSD-13 中 Co 标准值为 3.5 mg/kg。剔除离群值后, Ni 检出限取最大值 0.89, 保留 1 位有效数字后为 1 mg/kg。															
^a 回收率不满足要求 (50%~140%)。															
^b 统计离群值。															

表 1-236 Cd 元素重复测定法检出限数据汇总表 (GSD-66)

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	南京土壤所	0.28	0.27	0.27	0.28	0.30	0.26	0.28	0.28	0.014	5.1	99	0.044	6.2	0.98
2	北京新奥环标	0.28	0.29	0.25	0.24	0.28	0.28	0.27	0.27	0.017	6.3	96	0.053	5.1	1.17
3	江苏地调	0.28	0.24	0.27	0.24	0.26	0.23	0.27	0.26	0.018	7.0	92	0.056	4.6	1.23
4	陕西环科院	0.27	0.29	0.30	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.009	3.3	100	0.029	9.6	0.64
5	咸阳环境监测	0.28	0.29	0.29	0.29	0.31	0.31	0.32	0.30	0.015	5.1	107	0.048	6.3	1.05
6	铜川环境监测	0.31	0.29	0.30	0.29	0.30	0.28	0.29	0.29	0.012	4.0	104	0.036	8.0	0.80
注: GSD-66 中 Cd 标准值为 0.28 mg/kg。经曼德 k 检验法检验, 无离群值, Cd 检出限取最大值 0.06 mg/kg。															

表 1-237 Mo 元素重复测定法检出限数据汇总表 (GSD-66)

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	南京土壤所	1.43	1.35	1.31	1.27	1.12	1.36	1.40	1.32	0.10	7.7	200 ^a	0.32	4.1	0.89
2	北京新奥环标	0.94	0.82	0.77	0.54	0.57	0.92	0.58	0.74	0.17	23	111	0.54	1.4	1.48
3	江苏地调	0.25	0.38	0.36	0.40	0.63	0.55	0.76	0.47	0.18	38	72	0.56	0.8	1.55
4	陕西环科院	0.84	0.77	0.86	0.86	0.83	0.95	0.88	0.85	0.05	6.4	129	0.17	5.0	0.48
5	咸阳环境监测	0.82	0.86	0.81	0.86	0.83	0.81	0.73	0.82	0.04	5.5	124	0.14	5.8	0.39
6	铜川环境监测	0.81	0.81	0.75	0.77	0.86	0.88	0.91	0.83	0.06	6.9	125	0.18	4.6	0.50
注: GSD-66 中 Mo 标准值为 0.66 mg/kg。经曼德 k 检验法检验, 无离群值, Mo 检出限取最大值 0.6 mg/kg。															
^a 回收率不满足要求 (50%~140%)。															

表 1-238 Sb 元素重复测定法检出限数据汇总表 (GSD-66)

序号	实验室名称	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值	k 判据
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#							
1	南京土壤所	0.94	0.93	0.87	0.90	0.81	0.89	0.84	0.88	0.05	0.15	123	0.15	5.9	1.09
2	北京新奥环标	0.95	0.86	0.89	0.98	0.86	0.96	1.02	0.93	0.06	0.20	130	0.20	4.8	1.42
3	江苏地调	0.67	0.64	0.58	0.58	0.60	0.53	0.56	0.59	0.04	0.14	82	0.14	4.2	1.02
4	陕西环科院	0.83	0.86	0.88	0.88	0.86	0.86	0.89	0.86	0.02	0.07	120	0.07	12	0.51
5	咸阳环境监测	0.86	0.92	0.91	0.81	0.78	0.88	0.84	0.86	0.05	0.16	119	0.16	5.4	1.15
6	铜川环境监测	0.84	0.80	0.82	0.81	0.81	0.80	0.83	0.82	0.02	0.05	113	0.05	15	0.39
注: GSD-66 中 Sb 标准值为 0.72 mg/kg。经曼德 k 检验法检验, 无离群值, Sb 检出限取最大值 0.2 mg/kg。															

表 1-239 稳健统计法计算各元素重复测定法检出限结果 (mg/kg)

元素	稳健统计标准偏差	标准偏差临界值	检出限	最终结果
Co	0.185	0.297	0.931	1
As	0.147	0.236	0.741	0.8
Cr	1.148	1.837	5.768	6
Cu	0.562	0.899	2.823	3
Mn	2.510	4.016	12.610	13
Ni	0.298	0.476	1.495	2
Pb	0.301	0.482	1.512	2
V	2.105	3.368	10.576	11
Zn	0.242	0.388	1.217	2
Cd	0.0148	0.024	0.0744	0.08
Mo	0.0849	0.136	0.427	0.5
Sb	0.0447	0.0715	0.225	0.3

为便于比较,使用波谱仪(Axios)对 GSD-13 进行重复测定,获取波谱法重复测定法检出限,结果见表 1-240。

表 1-240 波谱法(Axios 型波谱仪)重复测定法检出限实测结果

元素	认定值 (mg/kg)	GSD-13 测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	回收率 /(%)	检出 限	比值
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#						
V	19.0	24.1	23.8	24.9	21.7	22.1	24.0	23.5	23.4	1.15	4.9	123	4	6.5
Cr	10.7	12.6	11.4	13.2	11.6	12.3	12.2	13.0	12.3	0.67	5.4	115	2	5.9
Mn	218	210	210	208	211	210	214	210	210	1.81	0.9	96	6	37
Ni	3.7	4.31	4.01	3.6	4.04	4.72	3.99	4.05	4.1	0.34	8.4	111	1	3.8
Cu	11.0	9.16	8.3	9.0	9.6	8.9	9.6	9.3	9.1	0.44	4.9	83	2	6.5
Zn	18.0	19.1	19.2	19.7	19.7	19.5	20.4	19.2	19.5	0.44	2.2	109	2	14
As	2.0	1.35	0.7	0.95	1.55	1.28	1.17	0.81	1.1	0.31	28	56	1	1.2
Pb	13.5	13.4	13.8	13.5	12.8	13.6	14.2	14.3	13.6	0.61	4.5	101	2	7.1
Co	3.5	3.6	3.2	4.3	3.5	4.0	2.9	3.5	3.6	0.47	13	102	2	2.4

2.1.2 峰背景法结果

西安地调中心实验室由于应用程序设计原因,部分元素无法自动获得峰背景法检出限数据,没有参加数据汇总。其他 10 家实验室峰背景法结果汇总见表 1-241 和表 1-242。6 家单波长激发能谱仪用户峰背景法检出限结果为 1 次测量值手工计算值,其他 4 家用户数据为仪器软件自动提供的 7 次测量值,表 1-241 和表 1-242 列出的是 7 次测量值中最大值。10 家实验室峰背景法数据均采用相同计算公式^[2]。

表 1-241 As 等 9 种元素峰背景法检出限（GSD-13）汇总及与重复测定法的比较

元素	GSD-13 样品峰背景法结果/(mg/kg)											重复法结果/(mg/kg)
	北京京诚	华南环科所	廊坊固安	内蒙环监	南京土壤所	北京新奥环标	江苏地调	陕西环科院	咸阳环监	铜川环监	峰背景法最大值	
V	2.3	2.7	12.4	0.40	6.9	6.7	6.5	2.6	2.4	2.4	12.4	13
Cr	2.2	6.3	1.2	2.9	2.8	2.8	2.8	1.1	0.8	0.9	6.3	6.5
Mn	0.82	0.91	0.83	3.2	3.8	3.6	3.7	4.2	4.4	4.3	4.4	15
Co	0.12	0.12	0.06	0.02	0.86	0.81	0.77	0.20	0.21	0.21	0.86	0.89
Ni	1.1	0.80	0.64	1.5	0.80	0.72	0.73	0.46	0.40	0.43	1.5	1.3
Cu	0.39	0.33	0.39	0.41	1.2	1.1	0.97	0.49	0.49	0.49	1.2	2.9
Zn	0.35	0.36	0.32	0.66	1.6	1.4	1.4	0.43	0.45	0.44	1.6	2.0
As	0.06	2.0	0.08	0.39	0.34	0.32	0.35	0.20	0.10	0.10	2.0	1.0
Pb	0.31	0.20	0.42	0.80	0.78	0.75	0.72	0.27	0.26	0.29	0.80	1.4

表 1-242 Cd、Mo、Sb 元素峰背景法检出限（GSS-16）汇总及与重复测定法的比较

元素	GSS-66 样品峰背景法结果/(mg/kg)							重复法结果/(mg/kg)
	南京土壤所	北京新奥环标	江苏地调中心	陕西环科院	咸阳环境监测	铜川环境监测	峰背景法最大值	
Mo	0.22	0.22	0.20	0.039	0.033	0.036	0.22	0.56
Cd	0.050	0.046	0.043	0.018	0.019	0.019	0.050	0.056
Sb	0.16	0.13	0.14	0.025	0.024	0.024	0.16	0.20

2.1.3 两种方法检出限结果比较与评估

表 1-241 和表 1-242 同时列出了峰背景法和重复测定法检出限最终结果。从表中数据可以看出，重复测定法检出限结果除 As 元素外，其他元素均大于峰背景法结果，两者有明显相关关系。从实验方案原理来分析，重复测定法涉及测量环节所有因素，而峰背景强度法主要考察了探测器计数偏差对检出限的影响，所以重复测定法更具参考价值。考虑到峰背景法结果偏低，重复测定法得到的检出限“更接近实际能报出的结果^[3]”，标准编制组建议本标准方法检出限取两方法结果中最大值。

本标准方法检出限结果汇总，以及与波谱法方法检出限结果比较见表 1-243。表中数据表明，大多数元素，能谱法检出限与波谱法标准的检出限文献值与实测值相同，Cr、V、Mn 能谱法检出限明显大于波谱法。与文献值相比，Cd 单波长激发能谱法检出限明显优于波谱法。采用能谱法分析技术，全部目标元素均可以满足土壤环境质量农用地和建设用地土壤污染风险管控标准中限值要求。本标准能谱法检出限与已颁布的地方标准检出限基本一致。

表 1-243 本方法及波谱法检出限和测定下限汇总与比较 (mg/kg)

	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cd	Mo	Sb	Co
ED-XRF 检出限(本标准)	13	7	15	2	3	2	2	2	0.06 ⁽⁶⁾	0.6 ⁽⁶⁾	0.2 ⁽⁶⁾	1
ED-XRF 测定下限(本标准)	52	28	60	8	12	8	8	8	0.24	2.4	0.8	4
WD-XRF 文献值 ⁽¹⁾	4	3	10	2	2	2	2	2				2
WD-XRF 实测值 ⁽⁷⁾	4	2	6	1	2	2	1	2				2
河北地方分析方法标准 ^(1,6)				2	2	2	1	2	0.1			
陕西地方分析方法标准 ^(1,9)	6	5	16	2	4	3	2	3				
农业部分分析方法标准 ^(1,11)		3			4	3	3	2				
ASTM D8064-2016		2.3		1.1			0.2	0.6	0.4 ⁽¹⁰⁾			
土壤质量标准限值	165 ⁽³⁾	150 ⁽²⁾	1500 ⁽⁴⁾	60 ⁽²⁾	50 ⁽²⁾	200 ⁽²⁾	20 ⁽²⁾	70 ⁽²⁾	0.3 ⁽²⁾	82 ⁽⁵⁾	20 ⁽³⁾	20 ⁽³⁾
全国土壤背景值 ⁽⁸⁾	23	61	583	27	53	74	11	26	0.1	2.0	1.2	13
注：（1）原结果按 HJ168-2020 要求重新处理，保留 1 位有效数字，数值只舍不入； （2）《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB/T 15618—2018），取最低值； （3）《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB/T 36600—2018），取最低值； （4）俄罗斯土壤质量标准参考值； （5）上海宅地地方标准（ https://www.docin.com/p-2089251606.html ）； （6）DB 13/T 5396-2021;单波长激发能谱仪检出限； （7）参见表 2.1-2B。编制组在帕纳科 Axios 仪器上测试； （8）中国环境监测，1991 年第 1 期； （9）DB61/T 1580-2022； （10）早期标准颁布时（2016）仪器水平，最新水平是 0.05 mg/kg； （11）NY/T 4435-2023。												

2.2 方法精密度

11 家实验室对统一的 16 个土壤及沉积物标准样品，2 个沉积物实际样品和 6 个土壤实际样品重复测定 7 次。

在计算实验室内标准偏差，实验室间标准偏差，重复性限 r ，复现性限 R 精密度参数前，对各数据进行了离群值识别。综合采用了曼德尔 h 检验法，并参考了质控标准以及实验室室间再现性标准偏差经验模型计算值^[5]。根据筛选后合格数据计算的方法精密度结果见表 1-283。为了保证实际样品中目标元素 Co、Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、V、Mn 各实验室能谱法结果数据筛选的可靠性，除了数理统计指标外，编制组还利用波谱仪器监控了 2 个沉积物实际样品和 6 个土壤实际样品目标元素含量结果，波谱法测试数据分别由北京生态环境监测中心（布鲁克公司 S8 型能谱仪）和中科院长沙亚热带生态农业研究所（帕纳科公司 Axios 型能谱仪）提供。波谱仪同时还测定了方法验证实验中的土壤标准样品和沉积物标准样品目标元素，以对波谱方法正确度进行验证。相关测试数据参见本标准编制说明中第 6 章方法比对。

表 1-244 Co 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$
Co	1	江苏地质	9.8	0.6	6.6	19.3	1.0	5.1	12.9	1.1	8.5	10.8	0.8	6.9	12.2	1.2	10	15.2	1.4	9.0
	2	北京新奥环标	12.4	0.9	7.6	17.9	1.1	6.2	10.2	1.0	9.9	9.8	0.7	6.6	13.5	1.1	7.8	18.2	1.8	9.6
	3	南京土壤研究所	10.3	0.8	7.5	18.8	0.8	4.1	10.8	1.0	9.5	9.5	0.5	5.5	11.7	1.3	11	14.4	1.1	7.6
	4	陕西环科院	11.5	0.1	0.6	13.0	0.1	0.6	11.9	0.1	0.9	11.7	0.1	0.5	13.5	0.1	0.5	15.3	1.2	8.0
	5	咸阳市站	13.6	0.1	0.5	15.4	0.1	0.4	14.1	0.1	0.5	14.1	0.1	0.5	16.4	0.1	0.5	13.9	0.1	0.6
	6	铜川环境监测	10.5	1.2	11	15.5	1.9	13	11.2	0.9	8.1	10.1	1.4	14	13.6	1.7	12	10.7	1.4	13
	7	国环绿洲（固安）	10.5	0.1	1.2	17.0	0.1	0.4	10.2	0.1	1.1	9.6	0.1	0.7	12.6	0.1	0.7	10.7	0.3	2.9
	8	内蒙环境监测	12.7	0.5	3.8	16.9	0.6	3.3	10.4	0.1	1.1	6.2*	0.3	4.3	13.3	0.4	3.2	11.2	0.3	3.0
	9	西安地调中心	9.7	0.5	5.3	19.6	1.8	9.0	11.4	0.8	7.2	10.0	0.9	9.1	17.4	1.0	5.8	13.1	1.5	11.1
	10	北京京诚	12.1	0.1	0.9	18.4	0.2	0.9	12.2	0.1	0.7	12.2	0.1	0.9	11.9	0.1	0.8	18.6	0.2	1.1
	11	华南研究所	12.6	0.5	3.7	16.2	0.6	3.7	13.1	0.1	0.8	10.3	0.5	4.4	14.2	0.7	4.8	10.5	0.8	7.8
平均值/(mg/kg)			11.4			17.1			11.5			10.8			13.7			13.8		
S° /(mg/kg)			1.3			2.0			1.3			1.4			1.8			2.6		
RSD /(%)			12			12			12			13			13			19		
r /(mg/kg)			1.7			2.8			1.9			1.8			2.6			3.0		
R /(mg/kg)			4.1			6.2			4.2			4.4			5.6			8.0		
注：标示有“*”的数据为离群值，没有参与统计计算。																				

表 1-245 Co 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Co	1	江苏地质	17.2	0.5	3.2	17.6*	1.9	11	13.2	1.6	12	23.9	1.1	4.5	23.9	1.5	6.3	13.3	1.0	7.1
	2	北京新奥环标	22.7	1.0	4.3	15.1*	1.5	9.7	17.0	1.9	11	25.7	0.7	2.7	20.3	0.9	4.2	14.8	1.1	7.4
	3	南京土壤研究所	21.5	1.1	5.1	16.2*	1.7	11	15.5	1.7	11	28.6	0.8	2.7	21.9	0.8	3.5	14.4	1.0	7.1
	4	陕西环科院	15.2	0.1	0.5	22.3	0.3	1.4	12.9	0.1	1.0	12.2*	0.1	0.6	19.4	0.4	2.1	12.1	0.1	0.6
	5	咸阳市站	17.7	0.1	0.6	25.2	0.1	0.4	15.3	0.1	0.5	14.4*	0.1	0.4	20.8	0.5	2.2	14.3	0.1	0.5
	6	铜川环境监测	23.5	3.6	15	30.7	2.8	9.1	15.0	1.1	7.6	22.1	2.0	9.2	23.7	0.9	3.7	17.8	1.3	7.3
	7	国环绿洲（固安）	17.0	0.1	0.7	16.2*	0.1	0.5	10.6	0.0	0.5	14.2*	1.4	10	11.8*	0.2	1.3	11.3	0.3	2.7
	8	内蒙环境监测	23.9	0.3	1.0	23.1	0.2	0.9	16.2	0.3	1.9	16.7	0.8	5.8	15.6	0.6	3.6	14.4	0.3	2.2
	9	西安地调中心	37.8*	2.5	6.5	16.9*	1.0	5.9	12.1	0.7	5.7	13.5*	0.7	3.9	12.5*	1.4	11	13.3	0.6	4.6
	10	北京京诚	13.3	0.1	1.1	22.7	0.7	3.0	11.7	0.4	3.4	23.3	0.5	2.1	18.6	0.5	2.7	15.0	0.1	0.9
	11	华南研究所	33.7*	0.7	4.2	25.7	0.5	2.0	11.1	0.5	4.4	21.4	0.2	1.1	18.0	0.7	4.0	12.9	0.6	4.9
平均值/(mg/kg)			19.1			26.5			13.2			23.1			20.4			14.5		
$S^*/(\text{mg/kg})$			3.9			4.1			2.2			3.7			2.4			1.9		
$RSD/(\%)$			20			16			17			16			12			13		
$r/(\text{mg/kg})$			3.7			4.1			3.0			2.8			2.0			2.0		
$R/(\text{mg/kg})$			12			12			6.7			11			7.2			5.8		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-246 Co 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Co	1	江苏地质	14.3	0.6	4.0	15.1	0.6	4.0	13.0	0.3	2.2	16.1	1.2	7.4	20.6	0.8	4.1	13.0	0.7	5.3
	2	北京新奥环标	11.0	0.9	7.8	20.0	0.4	1.9	14.3	0.6	4.5	12.1	1.0	8.4	22.0	1.1	4.8	17.6	0.9	5.1
	3	南京土壤研究所	10.8	0.7	6.0	18.3	1.0	5.5	15.7	1.1	7.0	13.4	1.3	9.8	23.8	1.0	4.1	16.2	1.0	6.3
	4	陕西环科院	12.9	0.1	0.4	15.2	0.1	0.4	12.3	0.1	0.5	12.7	0.2	1.5	13.3	0.1	0.8	13.0	0.1	0.7
	5	咸阳市站	18.1	0.1	0.5	15.5	0.1	0.6	14.5	0.1	0.5	15.5	0.1	0.4	15.4	0.1	0.4	16.8	0.1	0.5
	6	铜川环境监测	12.1	1.2	9.5	18.5	1.3	7.2	6.1*	1.9	32	12.2	0.9	7.6	9.5*	1.1	12	7.3*	1.1	14
	7	国环绿洲（固安）	12.4	0.1	0.4	18.3	0.1	0.5	17.5	0.1	0.5	13.4	0.2	1.5	21.4	0.1	0.5	16.0	0.1	0.4
	8	西安地调中心	15.5	1.5	9.9	26.2*	2.9	11	12.2	1.7	14	12.4	1.6	13	24.2	1.7	7.1	19.2	1.6	8.5
	9	内蒙环境监测	14.7	0.5	3.7	14.6	0.3	2.1	0.3*	0.2	60.1	13.5	0.2	1.8	26.6	0.3	1.3	12.2	0.3	2.7
	10	北京京诚	12.4	0.3	2.5	18.0	0.8	4.6	16.1	0.7	4.2	12.0	0.5	3.9	22.3	0.7	3.0	14.5	0.4	3.0
	11	华南环科所	12.0	0.6	5.3	19.1	0.6	3.4	15.5	0.6	3.9	10.9	1.1	10.3	22.3	0.7	3.0	13.9	0.5	3.9
平均值/(mg/kg)			13.3			17.3			14.6			13.1			20.9			15.2		
S° /(mg/kg)			2.2			2.0			1.8			1.5			4.5			2.3		
RSD (%)			16			11			13			12			21			15		
r /(mg/kg)			2.1			1.7			2.2			2.6			2.3			2.1		
R /(mg/kg)			6.4			5.8			5.6			4.9			13			6.7		
WD-XRF 监控值 /(mg/kg)		S8	13.0			18.7			14.8			15.2			20.8			15.9		
		Axios	10.9			17.8			16.7			17.0			21.1			12.7		
注：标有*的数据为离群值，没有参加统计。																				

表 1-247 Cr 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cr	1	江苏省地调院	71.7	1.7	2.3	92.7	1.7	1.9	56.2	1.5	2.6	60.7	2.0	3.3	71.4	1.8	2.5	64.2	1.2	1.9
	2	北京新奥环标	72.1	3.7	5.2	91.2	7.4	8.1	64.2	2.2	3.5	62.2	2.9	4.6	80.3	2.5	3.1	68.4	3.7	5.4
	3	南京土壤研究所	63.4	2.0	3.2	85.4	4.2	4.9	54.5	2.6	4.8	59.4	4.0	6.7	74.9	3.0	4.0	64.2	5.5	8.5
	5	咸阳环境监测	61.7	3.1	5.1	86.7	3.8	4.4	61.9	2.1	3.4	59.1	3.2	5.4	69.4	3.2	4.6	64.7	2.1	3.3
	6	铜川环境监测	71.4	2.4	3.3	83.8	3.2	3.8	58.0	2.2	3.8	52.2	2.4	4.6	66.4	0.9	1.3	64.1	1.6	2.4
	7	国环绿洲(固安)	61.0	1.4	2.3	88.7	3.2	3.6	55.4	2.8	5.0	54.5	3.1	5.7	67.0	3.5	5.2	56.7	0.3	0.5
	8	内蒙环境监测	63.3	0.7	1.1	88.6	1.6	1.8	60.2	1.1	1.9	61.2	1.8	3.0	70.0	1.3	1.9	67.9	1.2	1.8
	9	西安地调中心	64.6	3.1	4.9	98.4	1.6	1.7	62.8	2.5	4.0	56.0	3.4	6.0	75.4	2.8	3.8	71.4	3.7	5.2
	10	北京京诚	60.1	1.2	2.0	90.1	1.0	1.1	56.4	1.0	1.7	54.2	0.5	0.9	65.7	1.2	1.8	69.1	1.0	1.4
	11	华南环科所	62.0	0.6	1.0	86.5	0.3	0.3	56.8	0.7	1.3	55.2	1.0	1.9	65.1	0.6	0.9	69.7	1.4	2.0
平均值/(mg/kg)			64.9			89.4			58.3			56.7			70.2			65.7		
$S^*/(\text{mg/kg})$			4.6			4.0			3.4			4.1			4.5			4.2		
$RSD/(\%)$			7.0			4.5			5.8			7.3			7.9			6.4		
$r^*/(\text{mg/kg})$			6.2			9.5			5.9			7.4			6.4			7.6		
$R/(\text{mg/kg})$			14			14			11			14			15			14		

表 1-248 Cr 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cr	1	江苏省地调院	101	1.7	1.7	70.2	0.9	1.3	52.6	1.6	3.0	73.8	2.3	3.1	101	1.0	1.0	69.1	1.0	1.5
	2	北京新奥环标	109	4.1	3.8	89.2	2.2	2.5	61.7	3.3	5.3	79.0	7.2	9.1	102	7.2	7.1	76.0	2.8	3.7
	3	南京土壤研究所	97.4	6.7	6.9	88.2	2.7	3.1	61.4	4.7	7.6	83.0	4.7	5.7	107	11	10	87.3	2.5	2.9
	4	陕西环科院	150*	4.0	2.7	75.4	3.4	4.5	61.3	1.4	2.3	76.8	6.3	8.2	95.8	3.4	3.6	69.3	1.8	2.5
	5	咸阳环境监测	117	2.7	2.3	92.7	4.6	5.0	56.4	2.0	3.6	70.8	1.9	2.6	96.1	3.2	3.3	67.2	1.9	2.8
	6	铜川环境监测	123	3.3	2.7	78.3	1.9	2.4	55.1	2.8	5.1	74.8	1.3	1.8	99.2	1.8	1.9	66.0	2.0	3.1
	7	国环绿洲（固安）	106	4.0	3.8	73.0	4.8	6.6	56.0	2.8	5.0	73.9	2.5	3.4	95.9	1.7	1.8	67.3	1.9	2.8
	8	内蒙环境监测	140*	1.5	1.1	87.4	0.9	1.1	59.9	1.3	2.2	79.2	1.7	2.2	107	1.6	1.5	70.3	1.1	1.6
	9	西安地调中心	135*	2.0	1.5	88.3	1.4	1.6	60.2	1.9	3.2	81.3	1.8	2.2	110	1.8	1.7	71.4	2.0	2.8
	10	北京京诚	112	0.9	0.8	78.7	1.3	1.6	51.4	0.5	1.0	72.8	1.2	1.7	91.6	1.1	1.2	67.1	1.1	1.7
	11	华南环科所	90.1	0.6	0.7	66.5	0.7	1.0	52.8	0.4	0.8	72.2	1.2	1.7	91.6	0.8	0.9	69.8	0.8	1.2
平均值/(mg/kg)			107			80.7			57.1			76.4			100			71.1		
$S'/(mg/kg)$			11			8.9			3.9			4.4			6.3			6.1		
$RSD/(\%)$			10			11			6.8			5.7			6.3			8.6		
$r/(mg/kg)$			10			7.5			6.7			10			12			5.2		
$R/(mg/kg)$			32			26			13			15			21			18		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-249 Cr 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cr	1	江苏地调院	103	2.5	2.4	84.0	1.2	1.5	39.4	3.0	7.7	317	315	2.6	938	3.9	0.4	67.2	1.9	2.8
	2	北京新奥环	110	4.1	3.8	86.1	3.8	4.4	35.5	3.8	10.7	293	290	11	950	12	1.3	78.9	4.4	5.6
	3	南京土壤研究所	108	7.6	7.0	94.9	4.1	4.3	30.9	7.1	23	325	330	10	798	16	2.0	76.0	2.2	2.9
	4	陕西环科院	81.8	3.4	4.1	86.3	2.5	2.9	31.5	2.1	6.6	238	241	2.6	834	3.1	0.4	68.3	1.8	2.7
	5	咸阳环境监测	89.9	4.2	4.7	82.2	3.4	4.2	30.4	1.6	5.2	301	298	3.0	869	6.2	0.7	68.2	4.0	5.8
	6	铜川环境监测	88.8	1.5	1.7	78.2	3.3	4.2	35.0	1.7	4.8	269	269	1.9	806	2.7	0.3	67.8	2.6	3.8
	7	国环绿洲（固安）	91.0	3.4	3.7	79.1	4.6	5.8	36.3	3.3	9.1	296	6.9	2.3	845	2.2	0.3	77.4	2.7	3.5
	8	西安地调中心	104	1.6	1.6	84.5	1.3	1.6	35.5	2.4	6.9	339	4.4	1.3	859	11	1.3	80.9	1.7	2.1
	9	内蒙环境监测	88.4	0.7	0.7	81.8	1.4	1.7	33.9	0.7	2.0	285	2.8	1.0	766	3.0	0.4	69.1	0.8	1.2
	10	北京京诚	116	0.9	0.8	97.9	1.2	1.2	27.9	0.7	2.6	397	1.7	0.4	900	2.5	0.3	102*	1.8	1.7
	11	华南环科所	99.7	0.7	0.7	83.3	0.9	1.1	28.1	0.6	2.1	372	1.8	0.5	938	2.1	0.2	72.5	0.6	0.8
平均值/(mg/kg)			98.3			85.3			33.1			312			864			72.6		
S' /(mg/kg)			11			6.1			3.7			30			62			5.2		
$RSD(\%)$			11			7.1			11			9.7			7.1			7.2		
r /(mg/kg)			10			8.0			8.6			15			21			7.2		
R /(mg/kg)			32			19			13			86			176			16		
WD-XRF 监控值 /(mg/kg)		S8	101			87.4			27.6			300			920			71.6		
		Axios	95.8			84.5			28.0			311			825			76.1		

表 1-250 Ni 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Ni	1	江苏省地调院	28.5	1.2	4.2	40.0	1.4	3.6	24.9	0.5	1.8	22.5	1.0	4.6	33.5	0.5	1.4	28.5	0.6	2.1
	2	北京新奥环标	30.4	0.8	2.5	42.7	1.5	3.5	25.8	0.8	3.1	23.3	0.8	3.6	35.3	1.2	3.3	29.9	1.2	4.0
	3	南京土壤研究所	28.4	0.8	2.9	41.5	0.7	1.6	24.6	1.0	4.0	20.6	0.9	4.6	33.6	0.9	2.6	28.9	0.8	2.7
	4	陕西环科院	24.9	0.5	1.9	38.9	0.4	1.1	20.5	2.3	11	16.4	0.5	3.3	31.4	0.6	1.9	34.5	0.6	1.8
	5	铜川环境监测	26.8	0.4	1.6	38.9	0.5	1.3	24.1	0.2	0.8	18.9	0.3	1.5	34.6	0.5	1.6	30.8	0.6	1.9
	6	咸阳环境监测	25.8	0.4	1.6	40.1	0.6	1.4	24.3	0.5	1.9	20.9	0.3	1.6	33.8	0.6	1.8	27.7	0.2	0.8
	7	国环绿洲(固安)	26.8	0.3	0.9	39.4	0.5	1.2	23.4	0.5	2.3	20.7	0.3	1.5	32.6	0.5	1.4	28.9	0.1	0.5
	8	内蒙环境监测	26.3	0.9	3.6	37.5	1.2	3.1	23.9	0.3	1.2	21.9	0.5	2.2	32.2	0.8	2.6	29.6	0.5	1.6
	9	西安地调中心	29.3	1.1	3.8	41.5	2.5	6.0	27.7	1.2	27.7	23.6	1.8	7.8	32.7	2.4	7.2	34.0	2.9	8.6
	10	北京京诚	30.9	0.5	1.5	44.1	0.8	1.8	29.1	0.4	1.5	25.6	0.2	0.8	34.3	0.9	2.7	35.0	0.6	1.8
	11	华南环科所	27.6	0.2	0.9	39.8	0.8	0.5	25.4	0.3	1.0	23.0	0.3	1.2	30.4	0.3	1.0	28.6	0.3	1.2
平均值/(mg/kg)			27.8			40.4			24.9			21.6			33.1			30.6		
S' /(mg/kg)			1.9			1.9			2.3			2.5			1.4			2.7		
$RSD/(\%)$			6.8			4.7			9.0			12			4.4			8.7		
r /(mg/kg)			2.0			3.2			2.6			2.3			2.8			3.0		
R /(mg/kg)			5.7			6.1			6.8			7.4			4.8			8.0		

表 1-251 Ni 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Ni	1	江苏省地调院	55.5	0.9	1.7	59.1	2.2	3.8	30.0	0.7	2.2	33.5	0.6	1.9	34.1	0.6	1.8	34.5	0.5	1.5
	2	北京新奥环标	58.3	0.8	1.4	61.9	0.9	1.5	32.0	0.9	2.9	35.4	0.7	1.9	36.1	1.5	4.2	35.8	0.9	2.4
	3	南京土壤研究所	58.1	1.1	1.8	61.4	1.8	2.9	31.2	0.4	1.2	33.9	0.9	2.6	33.1	1.2	3.6	36.0	1.2	3.2
	4	陕西环科院	73.3*	0.7	1.0	75.0	4.5	5.9	28.2	0.7	2.5	32.3	5.6	17	27.9	1.4	5.1	27.9	1.4	5.1
	5	咸阳环境监测	71.5*	0.7	1.0	77.5	0.9	1.2	30.5	0.3	0.8	35.3	0.5	1.5	32.5	0.6	1.8	32.5	0.6	1.8
	6	铜川环境监测	73.4*	0.5	0.6	78.8	0.8	1.0	30.6	0.3	1.0	35.4	0.3	0.9	29.9	0.2	0.7	29.9	0.2	0.7
	7	国环绿洲（固安）	55.8	0.3	0.5	52.3	3.0	5.7	28.6	0.4	1.3	32.0	0.3	1.0	32.6	0.5	1.4	32.7	0.5	1.6
	8	内蒙环境监测	51.6	0.9	1.8	56.9	0.7	1.2	29.1	0.6	2.0	33.5	1.3	3.8	33.8	0.7	2.1	32.2	0.6	1.9
	9	西安地调中心	59.3	2.8	4.7	52.9	3.6	6.8	31.6	2.1	6.6	38.1	2.4	6.4	37.7	2.9	7.7	34.4	2.1	6.1
	10	北京京诚	58.9	0.8	1.4	47.5	0.3	0.6	29.2	0.4	29.2	33.5	0.5	1.4	32.5	0.4	1.1	37.2	0.4	1.1
	11	华南环科所	51.4	0.2	0.5	45.9	0.4	0.9	28.9	0.5	28.9	32.4	0.5	1.4	32.0	0.2	0.7	33.2	0.3	0.9
平均值/(mg/kg)			56.1			60.8			30.0			34.1			33.8			33.3		
$S'/(mg/kg)$			3.2			12			1.3			1.8			1.7			2.7		
$RSD/(\%)$			5.6			19			4.3			5.2			5.0			8.1		
$r/(mg/kg)$			3.5			6.2			2.3			5.5			3.2			2.7		
$R/(mg/kg)$			9.5			33			4.2			7.2			5.6			8.1		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-252 Ni 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Ni	1	江苏地调院	36.1	0.6	1.6	44.1	1.0	2.3	8.0	0.4	5.0	33.5	1.1	3.3	69.3	0.8	1.2	32.9	0.6	1.9
	2	北京新奥环	38.1	1.1	3.0	46.3	1.5	3.2	7.7	0.5	6.3	35.5	1.2	3.4	71.8	1.3	1.8	35.3	1.2	3.4
	3	南京土壤研究所	36.4	0.7	1.8	46.7	1.9	4.0	7.6	0.7	9.1	36.3	0.5	1.4	70.4	1.5	2.1	33.6	1.1	3.1
	4	陕西环科院	29.2	0.6	2.1	49.1	0.9	1.9	14.8*	0.9	5.8	19.6*	0.4	2.2	57.3	0.8	1.4	31.4	0.7	2.1
	5	咸阳环境监测	33.5	0.6	1.7	45.7	0.4	1.0	11.3	0.7	6.2	33.7	0.5	1.6	61.3	0.4	0.6	31.8	0.6	1.8
	6	铜川环境监测	35.4	0.4	1.0	49.6	0.7	1.4	11.2	0.3	2.8	31.4	0.5	1.5	70.7	0.5	0.7	34.0	0.3	0.9
	7	国环绿洲 (固安)	35.3	0.2	0.6	44.6	0.3	0.7	8.6	0.5	5.4	33.0	0.4	1.2	70.4	0.5	0.7	35.1	0.3	0.8
	8	西安地调中心	35.9	2.6	7.1	48.2	3.1	6.4	19.9*	1.2	6.1	36.8	3.5	9.5	74.5	2.2	2.9	40.3	2.4	5.9
	9	内蒙环境监测	35.1	1.1	3.3	44.6	1.2	2.6	8.6	0.5	5.4	32.4	0.7	2.2	64.8	0.8	1.3	31.3	0.8	2.6
	10	北京京诚	35.3	0.5	1.5	43.7	0.6	1.4	10.8	0.3	2.6	33.3	0.5	1.5	61.9	0.6	1.0	33.5	0.3	0.9
	11	华南环科所	34.2	0.3	0.8	42.6	0.4	0.9	10.4	0.3	3.3	31.8	0.4	1.1	63.1	0.6	1.0	34.8	0.5	1.4
平均值/(mg/kg)			35.0			45.9			9.2			33.8			66.9			34.0		
$S^*/(\text{mg/kg})$			2.3			2.3			1.7			1.8			5.4			2.5		
$RSD/(\%)$			6.4			5.0			19			5.4			8.1			7.5		
$r/(\text{mg/kg})$			2.8			3.8			1.3			3.7			3.0			2.8		
$R/(\text{mg/kg})$			6.9			7.4			5.1			6.2			16			7.6		
WD-XRF 监控值/(mg/kg)		S8	36.1			46.2			7.1			33.2			70.0			32.7		
		Axios	35.2			45.1			8.7			34.6			68.9			35.4		

表 1-253 Cu 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cu	1	江苏省地调院	27.8*	0.97	7.0	57.9	3.2	5.6	25.4	0.8	3.1	15.2	0.7	4.7	59.9	1.6	2.6	67.7	2.7	4.0
	2	北京新奥环标	22.4	1.2	5.4	64.2	1.6	2.5	28.1	1.2	4.4	18.5	0.8	4.5	64.2	1.1	1.7	69.0	1.3	1.8
	3	南京土壤研究所	20.8	1.4	6.6	64.1	2.7	4.3	25.6	1.7	6.6	15.2	1.9	13	65.3	1.3	2.0	74.9	2.7	3.6
	4	陕西环科院	20.1	0.4	1.8	56.1	0.7	1.2	25.7	0.7	2.9	16.8	0.4	2.1	56.0	0.4	0.8	79.3	0.6	0.8
	5	咸阳环境监测	21.0	0.2	0.9	65.1	0.5	0.8	26.9	0.5	1.9	17.8	0.8	4.5	64.1	0.6	0.9	78.3	0.6	0.8
	6	铜川环境监测	18.7	0.4	2.2	61.4	0.8	1.4	23.7	0.4	1.9	12.7	0.4	3.3	61.0	0.3	0.5	78.9	1.0	1.2
	7	国环绿洲（固安）	21.0	0.7	3.5	65.8	0.8	1.2	25.8	1.3	5.1	16.5	0.7	4.0	63.2	1.7	2.6	72.0	0.9	1.3
	8	内蒙环境监测	20.2	0.3	1.3	60.1	0.9	1.5	25.2	0.4	1.7	17.3	0.8	4.8	58.5	0.8	1.4	73.6	0.5	0.7
	9	西安地调中心	25.7	1.7	6.7	66.9	2.8	4.2	29.8	1.4	4.6	20.5	0.6	2.9	65.2	1.8	2.8	72.2	3.6	5.0
	10	北京京诚	19.3	0.5	2.7	67.0	0.8	1.3	26.7	0.2	0.8	17.1	0.3	1.9	62.9	1.3	2.0	66.6	0.6	0.9
	11	华南环科所	19.4	0.2	0.9	65.2	0.3	0.4	25.4	0.3	1.2	15.7	0.2	1.0	59.6	0.5	0.8	76.7	0.4	0.6
平均值/(mg/kg)			20.9			63.1			26.2			16.7			61.8			73.6		
$S^*/(\text{mg/kg})$			2.0			3.7			1.6			2.0			3.0			4.5		
$RSD/(\%)$			9.5			5.8			6.2			12			4.9			6.2		
$r /(\text{mg/kg})$			2.5			4.8			2.7			2.3			3.3			4.9		
$R/(\text{mg/kg})$			6.1			11			5.2			6.1			9.1			14		
注：标示有“*”的数据为离群值，没有参与统计计算。																				

表 1-254 Cu 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cu	1	江苏省地调院	165	5.0	3.0	57.3	2.1	3.7	20.8	1.1	5.1	28.4	1.0	3.5	30.4	1.2	3.8	26.8	0.8	2.9
	2	北京新奥环标	160	1.7	1.1	60.7	0.7	1.2	22.1	0.7	3.2	30.1	1.4	4.5	31.7	0.9	2.7	29.1	1.0	3.6
	3	南京土壤研究所	157	4.2	2.7	55.9	1.5	2.7	23.3	1.9	8.3	33.9	4.7	14	29.5	1.2	4.0	30.4	2.4	8.0
	4	陕西环科院	204*	0.8	0.4	50.8	1.0	1.9	21.2	0.9	4.3	25.6	0.7	2.8	29.3	0.1	0.4	26.7	0.6	2.3
	5	咸阳环境监测	235*	1.3	0.6	67.9	0.6	0.9	23.4	0.5	2.1	29.9	0.5	1.5	28.1	0.4	1.4	28.7	0.5	1.7
	6	铜川环境监测	215*	0.7	0.3	60.9	0.5	0.8	20.8	0.5	2.4	27.0	0.5	1.8	32.2	0.3	0.9	26.0	0.6	2.3
	7	国环绿洲（固安）	166	0.7	0.4	59.6	1.3	2.1	23.0	1.7	7.2	29.0	0.8	2.8	30.3	0.9	3.0	29.0	1.3	4.6
	8	内蒙环境监测	142	1.1	0.7	54.4	0.6	1.1	19.5	0.4	2.0	30.4	0.8	2.7	31.5	1.1	3.5	26.2	0.5	2.0
	9	西安地调中心	149	2.9	1.9	61.8	1.8	2.8	25.3	2.1	8.1	33.6	1.7	4.9	34.2	2.4	7.0	30.7	1.3	4.1
	10	北京京诚	172	1.3	0.8	41.6	0.4	0.9	23.1	0.4	1.9	27.7	0.3	1.2	28.4	0.5	1.7	26.4	0.4	1.4
	11	华南环科所	169	0.6	0.4	57.9	0.4	0.7	21.9	0.4	2.0	27.8	0.2	0.6	29.2	0.4	1.4	26.4	0.3	1.2
平均值/(mg/kg)			160			58.7			22.2			29.4			30.4			27.9		
S' /(mg/kg)			11			6.8			1.6			2.6			1.8			1.8		
$RSD/\%$			6.5			12			7.3			8.7			6.0			6.4		
r /(mg/kg)			7.5			3.2			3.2			4.6			2.9			3.0		
R /(mg/kg)			30			19			5.5			8.4			5.8			5.7		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-255 Cu 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cu	1	江苏地调院	20.7	0.8	4.0	33.7	1.3	3.9	46.0	1.2	2.7	38.0	2.6	6.9	72.4	0.8	1.2	25.6	0.9	3.4
	2	北京新奥环	24.0	0.6	2.6	38.5	1.2	3.2	46.9	1.4	3.0	44.1	0.6	1.4	66.2	1.2	1.8	32.6	1.1	3.4
	3	南京土壤研究所	23.5	2.6	10.9	36.4	2.8	7.6	48.5	1.3	2.6	39.1	1.7	4.2	67.2	1.2	1.8	31.8	2.0	6.2
	4	陕西环科院	20.2	0.8	4.0	31.8	0.7	2.3	42.0	0.2	0.5	46.2	0.9	2.0	76.6	1.1	1.5	22.8	0.8	3.5
	5	咸阳环境监测	23.9	0.4	1.8	43.0	0.9	2.0	45.0	0.9	1.9	44.2	0.5	1.0	86.8	0.4	0.4	25.1	0.6	2.6
	6	铜川环境监测	21.1	0.5	2.5	35.5	0.6	1.6	44.7	0.5	1.0	44.2	0.7	1.5	78.6	0.6	0.8	21.6	0.5	2.4
	7	国环绿洲（固安）	27.3	2.6	9.6	45.4	1.2	2.6	53.8	0.8	1.5	52.8	1.5	2.8	79.7	3.4	4.3	27.8	1.4	4.9
	8	西安地调中心	27.4	1.0	3.8	45.5	1.8	4.0	58.6	2.4	4.2	50.3	1.7	3.4	77.5	2.4	3.0	32.0	1.4	4.5
	9	内蒙环境监测	20.9	0.8	3.7	37.9	0.8	2.1	58.9	0.6	1.1	44.5	0.9	2.1	73.9	0.9	1.2	24.0	0.4	1.9
	10	北京京诚	25.6	0.4	1.5	37.7	0.2	0.6	42.2	0.6	1.5	50.1	0.5	0.9	66.2	0.9	1.3	19.9	0.4	2.2
	11	华南环科所	27.2	0.3	1.1	42.1	0.3	0.7	60.5	0.3	0.4	48.1	0.6	1.3	81.6	0.5	0.7	30.0	0.5	1.5
平均值/(mg/kg)			23.8			38.9			49.7			45.6			75.1			26.7		
$S^*/$ /(mg/kg)			2.8			4.6			7.0			4.6			6.7			4.5		
$RSD/(\%)$			12			12			14			10			8.9			17		
$r/$ (mg/kg)			3.6			3.6			3.1			3.6			4.2			2.9		
$R/$ (mg/kg)			8.6			13			20			13			19			13		
WD-XRF 监控值 /(mg/kg)		S8	24.3			41.3			47.6			45.7			82.0			26.8		
		Axios	24.0			39.5			51.6			45.7			79.1			29.5		

表 1-256 Zn 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Zn	1	江苏省地调院	66.7	0.8	1.2	181	4.1	2.2	107	1.3	1.2	54.3	1.0	1.9	209	2.8	1.3	558	3.3	0.6
	2	北京新奥环标	69.6	0.8	1.2	185	2.6	1.4	110	1.4	1.2	61.0	1.0	1.6	215	2.0	0.9	554	1.1	0.2
	3	南京土壤研究所	64.2	0.9	1.3	170	2.0	1.2	102	1.1	1.0	57.6	0.8	1.3	199	1.7	0.8	516	3.0	0.6
	4	陕西环科院	62.8	0.7	1.1	170	0.7	0.4	99.4	1.9	1.9	56.2	0.3	0.6	201	0.4	0.2	534	2.9	0.5
	5	咸阳环境监测	63.1	0.3	0.5	189	0.3	0.2	103	0.3	0.3	60.1	0.3	0.5	212	0.7	0.3	542	0.4	0.1
	6	铜川环境监测	61.9	0.3	0.5	172	0.7	0.4	101	0.2	0.2	64.4	0.2	0.3	203	0.5	0.2	590	0.8	0.1
	7	国环绿洲（固安）	59.8	0.3	0.5	164	0.4	0.2	95.7	0.2	0.2	55.3	0.1	0.3	185	0.4	0.2	474	0.6	0.1
	8	内蒙环境监测	64.9	0.5	0.7	170	1.0	0.6	104	0.7	0.7	59.1	0.6	1.1	196	1.4	0.7	541	1.5	0.3
	9	西安地调中心	61.8	2.3	3.8	178	2.9	1.6	100	3.2	3.1	58.0	2.9	5.0	203	4.8	2.4	556	3.5	0.6
	10	北京京诚	67.4	0.5	0.7	176	0.6	0.3	108	0.5	0.4	65.0	0.4	0.6	184	0.3	0.2	556	2.0	0.4
	11	华南环科所	66.7	0.4	0.6	174	0.3	0.2	109	0.4	0.3	64.0	0.1	0.2	183	0.6	0.3	555	1.0	0.2
平均值 /(mg/kg)			64.4			175			104			59.6			199			543		
S^* /(mg/kg)			2.9			7.3			4.5			3.7			11			29		
$RSD(\%)$			4.5			4.2			4.3			6.2			5.6			5.4		
r /(mg/kg)			2.5			5.3			3.7			2.9			5.5			6.0		
R /(mg/kg)			8.6			21			13			11			32			83		

表 1-257 Zn 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Zn	1	江苏省地调院	242	1.1	0.4	174	2.1	1.2	54.4	0.6	1.0	64.5	0.6	0.9	97.5	0.9	0.9	69.2	0.7	1.1
	2	北京新奥环标	244	2.2	0.9	180	1.5	0.9	58.1	1.2	2.0	67.9	1.4	2.0	97.0	0.7	0.7	74.2	0.8	1.0
	3	南京土壤研究所	219	2.8	1.3	171	2.3	1.4	56.4	1.8	3.3	70.1	2.9	4.1	91.5	1.4	1.6	72.9	2.4	3.3
	4	陕西环科院	345*	0.8	0.5	187	1.5	0.8	57.6	0.4	0.8	66.6	1.6	2.4	91.9	0.1	0.1	69.2	0.3	0.5
	5	咸阳环境监测	333*	0.5	0.3	187	0.3	0.2	58.8	0.4	0.7	69.1	0.3	0.4	89.3	0.1	0.1	70.5	0.3	0.5
	6	铜川环境监测	311*	1.1	0.7	192	0.4	0.2	54.3	0.3	0.5	64.7	0.1	0.2	91.9	0.3	0.3	66.9	0.4	0.5
	7	国环绿洲（固安）	223	0.5	0.2	157	0.3	0.2	50.7	0.1	0.2	59.7	0.2	0.3	83.4	0.2	0.3	65.5	0.3	0.5
	8	内蒙环境监测	212	1.2	0.6	158	1.3	0.8	55.0	0.4	0.8	63.1	0.8	1.3	9165	0.5	0.5	68.2	0.8	1.2
	9	西安地调中心	228	2.4	1.1	173	3.7	2.1	52.7	2.7	5.0	61.4	2.9	4.7	89.0	3.5	3.9	69.2	2.1	3.0
	10	北京京诚	218	0.3	0.2	154	0.3	0.2	55.6	0.4	0.7	61.4	0.4	0.6	85.2	0.3	0.4	71.6	0.1	0.2
	11	华南环科所	237	0.4	0.2	138	0.1	0.1	57.0	0.3	0.4	62.9	0.1	0.2	89.9	0.3	0.4	72.3	0.3	0.4
平均值/(mg/kg)			228			170			55.5			64.7			90.7			70.0		
$S'/(mg/kg)$			12			17			2.4			3.4			4.2			2.6		
$RSD/(\%)$			5.2			9.8			4.4			5.3			4.7			3.7		
$r/(mg/kg)$			4.7			4.7			3.1			4.0			3.4			3.0		
$R/(mg/kg)$			34			47			7.4			10			12			7.9		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-258 Zn 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Zn	1	江苏地调院	56.0	0.8	1.5	93.4	1.2	1.3	228	0.9	0.4	108	0.8	0.7	2676	6.9	0.3	1085	6.6	0.6
	2	北京新奥环	63.8	0.7	1.1	102	1.0	1.0	236	1.5	0.6	116	1.2	1.1	2720	13	0.5	1141	3.9	0.3
	3	南京土壤研究所	61.2	2.7	4.4	95.5	3.0	3.2	233	5.7	2.5	117	0.9	0.8	2556	8.6	0.3	1110	4.2	0.4
	4	陕西环科院	60.6	1.3	2.1	104	0.4	0.4	211	0.8	0.4	113	0.3	0.2	3108	3.1	0.1	969	1.0	0.1
	5	咸阳环境监测	63.1	0.5	0.8	105	0.4	0.4	211	0.3	0.1	112	0.3	0.3	3118	2.3	0.1	995	0.9	0.1
	6	铜川环境监测	59.9	0.2	0.3	95.3	0.4	0.4	227	0.2	0.1	107	0.2	0.1	3224	3.1	0.1	1019	1.3	0.1
	7	国环绿洲（固安）	60.3	0.1	0.2	91.7	0.3	0.3	212	0.6	0.3	106	0.3	0.3	2661	4.4	0.2	990	1.4	0.1
	8	西安地调中心	65.1	3.2	4.9	103	2.6	2.5	238	2.0	0.8	117	4.6	4.0	2950	11	0.4	1129	4.9	0.4
	9	内蒙环境监测	62.4	0.3	0.5	95.3	0.6	0.7	227	1.7	0.8	111	1.1	1.0	2774	5.9	0.2	1008	2.6	0.3
	10	北京京诚	64.5	0.2	0.3	97.6	0.2	0.2	235	0.3	0.1	110	0.3	0.2	2773	1.5	0.1	1021	0.7	0.1
	11	华南环科所	64.9	0.2	0.3	92.5	0.3	0.4	239	0.4	0.2	111	0.4	0.3	2802	4.5	0.2	1116	1.0	0.1
平均值/(mg/kg)			62.0			97.8			227			112			2851			1050		
$S^*/(\text{mg/kg})$			2.7			4.9			11			3.8			217			64		
$RSD/(\%)$			4.4			5.0			4.8			3.4			7.6			6.1		
$r/(\text{mg/kg})$			3.9			3.8			5.6			4.4			20			9.1		
$R/(\text{mg/kg})$			8.5			14			32			11			615			180		
WD-XRF 监控值 /(mg/kg)		S8	65.3			100			214			109			2819			1001		
		Axios	65.3			98.7			223			110			2667			1007		

表 1-259 As 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
As	1	江苏省地调院	6.9	0.5	6.8	26.4	0.8	3.1	8.9	0.3	2.8	6.8	0.5	7.9	12.4	0.5	4.4	300	3.0	1.0
	2	北京新奥环标	8.0	0.4	5.0	26.8	0.7	2.7	8.9	0.5	5.1	9.3	1.2	13	12.5	0.3	2.1	275	3.5	1.3
	3	南京土壤研究所	7.4	0.7	9.3	24.3	0.9	3.6	8.1	1.6	20	6.2	1.3	22	13.0	0.7	5.2	265	3.8	1.4
	4	陕西环科院	6.9	0.1	1.8	28.1	0.3	0.9	6.9	0.3	4.2	8.2	0.6	7.9	11.1	0.2	2.0	317	1.0	0.3
	5	咸阳环境监测	6.4	0.1	2.2	24.0	0.2	0.8	6.6	0.1	1.6	8.4	0.2	2.6	9.5	0.1	1.0	306	0.7	0.2
	6	铜川环境监测	8.0	0.2	2.9	27.4	0.5	1.8	8.1	0.3	4.1	7.4	0.3	3.5	11.7	0.4	3.7	330	0.8	0.2
	7	国环绿洲（固安）	7.6	0.5	6.1	28.4	0.8	2.9	8.1	0.5	6.4	7.9	0.4	4.6	11.5	0.8	6.9	305	2.5	0.8
	8	内蒙环境监测	7.8	0.3	3.4	25.9	0.3	1.0	7.7	0.4	4.8	6.0	0.3	4.9	11.4	0.4	4.0	294	0.7	0.2
	9	西安地调中心	7.3	0.4	5.4	28.3	0.7	2.5	8.5	0.3	3.5	9.0	0.6	7.1	13.5	0.6	4.1	311	2.7	0.9
	10	北京京诚	7.6	0.1	1.5	27.5	0.2	0.9	10.1	0.1	0.9	14.0*	0.2	1.7	12.4	0.1	1.1	331	0.5	0.2
	11	华南环科所	7.5	0.1	1.7	26.1	0.1	0.6	8.1	0.2	3.0	4.8	0.2	4.0	10.3	0.2	1.9	309	0.5	0.2
平均值/(mg/kg)			7.4			26.7			8.2			7.4			11.7			304		
$S^*/(\text{mg/kg})$			0.5			1.5			0.9			1.4			1.2			21		
$RSD/(\%)$			6.7			5.6			12			20			10			6.8		
$r/(\text{mg/kg})$			1.0			1.6			1.7			1.9			1.3			6.2		
$R/(\text{mg/kg})$			1.7			4.5			3.1			4.5			3.6			58		

表 1-260 As 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
As	1	江苏省地调院	67.4	0.7	1.0	32.7	0.3	0.8	10.7	0.2	1.8	9.6	0.4	3.7	16.8	0.7	4.0	11.7	0.4	3.1
	2	北京新奥环标	63.4	0.7	1.2	34.5	0.8	2.3	11.8	0.6	4.8	10.8	0.6	5.2	18.0	0.3	1.9	12.9	0.2	1.7
	3	南京土壤研究所	59.9	1.1	1.9	33.0	0.4	1.1	12.7	0.5	3.8	8.3	0.5	5.7	16.7	0.3	1.6	13.1	1.0	7.8
	4	陕西环科院	71.2	0.6	0.8	28.0	1.6	5.5	11.2	0.2	1.4	10.1	0.3	3.2	15.3	0.1	0.3	12.0	0.1	0.7
	5	咸阳环境监测	68.1	0.5	0.7	34.6	0.1	0.4	10.4	0.1	0.7	9.7	0.2	1.7	16.5	0.1	0.7	11.0	0.1	1.0
	6	铜川环境监测	69.5	0.2	0.3	27.4	0.4	1.5	11.7	0.3	2.7	11.8	0.3	2.8	15.8	0.1	0.7	13.4	0.3	2.1
	7	国环绿洲（固安）	69.1	0.8	1.2	36.3	1.8	4.9	12.3	0.7	5.4	9.6	0.5	5.2	16.6	0.5	3.1	13.6	0.6	4.8
	8	内蒙环境监测	62.3	0.8	1.3	34.9	0.5	1.5	11.2	0.3	2.4	11.1	0.3	2.7	19.0	0.4	2.1	12.6	0.3	2.5
	9	西安地调中心	61.6	0.4	0.7	37.9	1.0	2.5	10.9	0.5	4.9	10.6	0.9	8.3	18.2	0.6	3.3	12.7	0.6	5.0
	10	北京京诚	63.0	0.2	0.3	35.8	0.1	0.4	12.8	0.2	1.5	11.1	0.4	3.4	19.3	0.4	1.9	12.6	0.1	0.4
	11	华南环科所	66.3	0.1	0.2	29.6	0.2	0.8	11.3	0.2	1.4	10.7	0.1	1.4	18.3	0.2	0.9	12.7	0.2	1.6
平均值/(mg/kg)			65.6			33.3			11.5			10.3			17.3			12.6		
S° /(mg/kg)			3.7			3.5			0.8			1.0			1.3			0.8		
$RSD(\%)$			5.7			11			6.8			9.4			7.6			6.0		
r /(mg/kg)			1.8			2.4			1.1			1.3			1.1			1.3		
R /(mg/kg)			11			10			2.4			3.0			3.8			2.5		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-261 As 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
As	1	江苏地调院	3.9	0.5	13	16.8	0.5	2.9	148	2.7	1.8	15.5	0.7	4.5	7.7	0.5	6.2	13.7	0.3	2.4
	2	北京新奥环	5.1	0.3	5.5	18.9	0.6	3.1	145	1.6	1.1	15.6	1.0	6.7	7.9	0.4	5.4	14.6	0.7	4.8
	3	南京土壤研究所	4.7	0.5	10	18.5	0.4	2.4	125	1.5	1.2	13.7	1.2	9.0	8.9	0.6	6.7	15.4	0.5	3.4
	4	陕西环科院	4.5	0.2	3.9	21.1	0.3	1.5	159	0.6	0.4	19.2	0.5	2.5	7.8	0.1	1.7	13.1	0.2	1.6
	5	咸阳环境监测	4.7	0.1	2.0	16.6	0.2	0.9	142	0.5	0.4	17.7	0.4	2.0	6.7	0.1	0.8	10.8	0.1	1.1
	6	铜川环境监测	5.6	0.2	2.7	18.1	0.4	2.4	134	0.7	0.5	16.6	0.3	1.8	8.7	0.3	3.8	13.3	0.4	3.3
	7	国环绿洲（固安）	6.5	0.9	13.6	23.4	1.2	5.1	167	1.0	0.6	15.3	0.7	4.6	5.8	1.1	19.3	13.4	0.9	6.4
	8	西安地调中心	6.3	0.6	9.3	22.3	0.9	3.8	157	2.8	1.8	18.3	1.0	5.3	11.8	0.7	5.8	17.7	0.7	3.9
	9	内蒙环境监测	5.7	0.1	2.5	19.7	0.5	2.6	130	0.9	0.7	14.8	0.4	2.4	6.9	0.5	7.0	14.1	0.3	2.5
	10	北京京诚	6.8	0.3	5.0	21.9	0.2	0.9	149	0.4	0.2	13.0	0.4	3.2	13.3	0.5	3.6	17.3	0.2	1.2
	11	华南环科所	4.8	0.1	2.7	18.6	0.2	0.9	144	0.6	0.4	11.6	0.2	2.1	6.2	0.2	2.6	12.4	0.2	1.3
平均值/(mg/kg)			5.3			19.6			146			15.6			8.3			14.2		
S' /(mg/kg)			0.9			2.3			13			2.3			2.3			2.0		
$RSD(\%)$			17			12			8.7			15			28			14		
r /(mg/kg)			1.2			1.6			4.1			2.0			1.5			1.4		
R /(mg/kg)			2.8			6.6			36			6.7			6.7			5.8		
WD-XRF 监控值 /(mg/kg)		S8	4.8			19.1			134			14.7			7.8			13.2		
		Axios	4.9			18.1			143			16.0			8.8			14.5		

表 1-262 Pb 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Pb	1	江苏省地调院	20.7	0.7	3.2	51.3	2.4	4.7	39.0	0.8	2.0	125	2.4	1.9	46.3	1.2	2.6	975	5.3	0.5
	2	北京新奥环标	18.9	0.5	2.7	54.7	0.9	1.7	40.8	0.6	1.4	134	2.8	2.1	52.3	0.2	0.5	1089	3.9	0.4
	3	南京土壤研究所	20.6	2.2	10	51.4	0.9	1.7	40.0	1.9	4.7	127	4.2	3.3	47.5	1.4	3.0	991	7.7	0.8
	4	陕西环科院	19.3	0.2	0.6	49.6	0.4	0.9	39.6	0.3	0.7	148	0.6	0.4	46.6	0.2	0.5	1103	2.9	0.3
	5	咸阳环境监测	20.5	0.2	0.7	51.3	0.1	0.2	41.6	0.2	0.4	151	0.5	0.3	46.2	0.1	0.3	991	0.5	0.1
	6	铜川环境监测	19.5	0.2	1.0	54.8	0.2	0.3	40.5	0.2	0.5	139	0.2	0.1	49.0	0.1	0.3	1074	1.0	0.1
	7	国环绿洲（固安）	15.9	2.3	14	52.7	1.0	1.8	37.7	1.3	3.4	137	0.3	0.2	47.9	1.0	2.0	1012	4.1	0.4
	8	内蒙环境监测	20.1	0.6	3.1	53.0	0.7	1.4	40.6	0.4	1.0	136	0.8	0.6	52.1	1.0	1.9	996	2.5	0.3
	9	西安地调中心	20.4	1.4	6.8	53.3	1.7	3.2	39.9	0.9	2.3	131	1.2	0.9	53.4	1.2	2.3	1017	2.9	0.1
	10	北京京诚	19.9	0.2	1.1	54.8	0.3	0.5	42.4	0.2	0.4	151	0.4	0.3	47.8	0.2	0.4	1100	1.4	0.1
	11	华南环科所	19.8	0.23	1.2	55.3	0.3	0.6	43.4	0.2	0.4	152	0.5	0.3	48.8	0.2	0.4	1083	1.1	0.1
平均值/(mg/kg)			19.5			52.9			40.5			139			48.9			1039		
$S^*/(\text{mg/kg})$			1.4			1.9			1.6			10			2.6			50		
$RSD/(\%)$			6.9			3.5			3.9			7.1			5.3			4.8		
$r/(\text{mg/kg})$			3.1			3.0			2.3			5.0			2.3			10		
$R/(\text{mg/kg})$			4.8			6.0			5.0			28			7.6			142		

表 1-263 Pb 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Pb	1	江苏省地调院	73.8	0.9	1.2	42.8	0.8	1.8	22.5	0.5	2.0	24.0	1.1	4.5	34.6	1.1	3.2	22.3	0.6	2.7
	2	北京新奥环标	74.0	1.0	1.4	41.4	0.8	2.0	21.3	0.8	3.7	22.5	1.0	4.5	33.2	1.0	3.0	22.2	0.2	1.1
	3	南京土壤研究所	70.7	1.8	2.5	38.8	0.3	0.9	24.0	0.3	1.2	30.6	0.5	1.7	33.9	0.3	1.0	25.1	0.5	2.1
	4	陕西环科院	79.3	0.3	0.3	36.9	0.2	0.7	23.5	0.1	0.5	23.3	0.3	1.3	34.9	0.2	0.6	22.8	0.2	0.9
	5	咸阳环境监测	71.8	0.2	0.2	37.5	0.2	0.5	23.7	0.1	0.3	25.5	0.2	0.9	35.0	0.2	0.7	23.8	0.1	0.4
	6	铜川环境监测	85.0	0.2	0.2	40.5	0.2	0.4	23.0	0.2	0.8	24.9	0.1	0.5	35.6	0.1	0.3	22.6	0.1	0.4
	7	国环绿洲（固安）	76.4	0.7	0.9	41.7	0.7	1.8	19.0	0.6	3.1	22.0	0.9	4.0	29.4	1.4	4.9	21.3	1.1	5.1
	8	内蒙环境监测	67.2	1.3	2.0	41.9	0.8	1.9	23.3	1.0	4.4	24.3	0.4	1.6	32.1	0.5	1.6	22.6	0.5	2.3
	9	西安地调中心	68.6	1.1	1.6	43.1	1.6	3.7	22.5	0.8	3.6	23.3	1.3	5.4	30.0	1.5	5.1	21.1	1.3	6.1
	10	北京京诚	70.8	0.1	0.2	39.7	0.2	0.4	25.6	0.2	1.0	24.0	0.2	1.0	33.7	0.3	0.8	23.2	0.1	0.5
	11	华南环科所	71.4	0.3	0.4	37.7	0.2	0.5	23.2	0.2	0.9	21.3	0.2	0.8	31.0	0.3	0.9	23.0	0.3	1.1
平均值/(mg/kg)			73.5			40.5			22.9			24.2			33.0			22.7		
S' /(mg/kg)			5.1			2.3			1.7			2.5			2.1			1.1		
$RSD/(\%)$			6.9			5.6			7.3			10			6.4			4.9		
r /(mg/kg)			2.5			2.0			1.5			1.9			2.3			1.7		
R /(mg/kg)			15			6.6			4.9			7.2			6.3			3.5		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-264 Pb 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Pb	1	江苏地调院	16.1	0.7	4.4	27.8	0.9	3.2	749	3.9	0.5	135	2.3	1.7	37.4	1.2	3.2	36.9	1.1	3.0
	2	北京新奥环	15.1	0.5	3.4	26.1	1.4	5.4	851	5.1	0.6	147	3.4	2.3	41.6	0.9	2.1	39.5	2.0	5.2
	3	南京土壤研究所	15.2	0.2	1.2	28.2	0.2	0.7	758	4.7	0.6	135	3.7	2.8	41.4	2.0	4.7	40.4	1.4	3.5
	4	陕西环科院	15.6	0.2	1.6	25.6	0.3	1.1	721	0.6	0.1	150	0.4	0.3	41.9	0.2	0.5	35.8	0.1	0.3
	5	咸阳环境监测	15.9	0.1	0.6	24.5	0.1	0.6	795	0.9	0.1	136	0.4	0.3	41.1	0.1	0.3	36.5	0.1	0.3
	6	铜川环境监测	16.3	0.1	0.6	27.3	0.2	0.7	788	0.8	0.1	151	0.2	0.2	45.3	0.2	0.5	38.6	0.2	0.6
	7	国环绿洲（固安）	15.9	0.4	2.5	29.6	0.9	3.1	844	2.2	0.3	143	1.9	1.3	41.7	1.7	4.1	37.8	1.1	2.9
	8	西安地调中心	19.6	1.4	7.0	29.7	1.6	5.2	824	5.5	0.7	143	2.0	1.4	46.2	1.6	3.6	40.9	0.8	2.0
	9	内蒙环境监测	19.4	0.6	3.2	30.1	1.1	3.5	780	1.9	0.2	140	0.9	0.6	47.9	0.9	2.0	40.6	1.1	2.8
	10	北京京诚	19.2	0.2	1.1	29.3	0.2	0.8	857	0.8	0.1	154	0.2	0.1	45.8	0.3	0.6	42.7	0.2	0.4
	11	华南环科所	17.2	0.2	1.2	27.3	0.2	0.8	858	0.8	0.1	151	0.2	0.1	43.8	0.2	0.6	41.3	0.2	0.6
平均值/(mg/kg)			16.9			27.8			802			144			43.1			39.2		
S' /(mg/kg)			1.7			1.8			48			7.0			3.0			1.9		
$RSD(\%)$			10			6.5			6.0			4.8			7.0			4.9		
r /(mg/kg)			1.6			2.3			8.7			5.3			3.0			2.8		
R /(mg/kg)			5.0			5.6			136			20			9.0			6.0		
WD-XRF 监控值 /(mg/kg)		S8	21.1			30.5			735			136			46.7			43.0		
		Axios	20.9			29.9			765			140			44.4			42.5		

表 1-265 V 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
V	1	江苏省地调院	78.6	2.7	3.3	116	4.2	3.6	66.4	4.6	6.9	63.9	5.2	8.2	77.0	4.2	5.4	101	3.0	3.0
	2	北京新奥环标	76.5	7.3	9.6	119	9.0	7.6	68.4	9.6	14	72.5	9.9	14	81.0	12	15	86.0	9.4	11
	3	南京土壤研究所	72.8	4.4	6.0	118	7.9	6.7	72.6	6.7	9.3	69.3	8.4	12	80.2	3.9	4.8	96.1	6.8	7.0
	4	陕西环科院	69.7	9.0	13	112	8.1	7.2	68.0	5.0	7.4	67.9	4.3	6.4	70.8	4.1	5.8	85.0	0.7	0.8
	5	咸阳环境监测	70.8	4.1	5.8	110	4.9	4.5	67.8	4.4	6.5	58.7	2.1	3.6	79.4	8.3	10	85.8	3.9	4.6
	6	铜川环境监测	63.6	2.6	4.1	111	3.8	3.4	67.5	2.9	4.2	65.0	5.6	8.6	82.7	3.1	3.7	96.6	3.4	3.6
	7	国环绿洲（固安）	83.0	1.0	1.2	117	1.3	1.1	83.9	1.5	1.8	75.4	1.7	2.3	70.0	1.0	1.4	87.7	1.2	1.4
	8	内蒙环境监测	83.9	1.3	1.6	117	3.8	3.3	76.8	5.0	6.5	73.5	3.1	4.2	76.8	2.4	3.2	93.3	2.2	2.3
	9	西安地调中心	83.6	6.1	7.3	107	8.0	7.4	58.3	4.2	7.3	40.4*	4.4	22	78.9	5.6	7.1	105	5.3	5.0
	10	北京京诚	76.8	1.2	1.6	118	1.0	0.9	75.3	1.3	1.7	73.2	1.5	2.0	74.3	0.5	0.7	98.4	1.3	1.4
	11	华南环科所	74.9	0.9	1.2	111	0.5	0.5	71.4	0.8	1.1	72.5	1.1	1.5	70.2	1.9	2.7	98.3	0.8	0.8
平均值/(mg/kg)			75.8			114			70.6			69.2			76.5			94.0		
S^2 /(mg/kg)			6.4			4.0			6.6			5.3			4.5			7.0		
RSD (%)			8.4			3.5			9.4			7.6			5.9			7.4		
r /(mg/kg)			13			16			14			15			15			12		
R /(mg/kg)			22			19			23			20			19			23		
注：标示有“*”的数据为离群值，没有参与统计计算。																				

表 1-266 V 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
V	1	江苏省地调院	160	2.3	1.5	148	5.2	3.5	78.8	5.0	6.4	107	5.4	5.0	134	2.0	1.5	91.7	2.7	2.9
	2	北京新奥环标	192	5.2	2.7	151	10	6.8	79.7	13.4	17	101	2.9	2.9	143	2.0	1.4	96.4	7.5	7.8
	3	南京土壤研究所	185	9.4	5.1	129	21	16	83.8	7.0	8.4	126	12	9.8	144	1.8	1.2	108	20	18
	4	陕西环科院	227*	6.4	2.8	136	7.2	5.3	78.9	6.1	7.7	99.5	13	13	117	16	14	90.2	5.3	5.9
	5	咸阳环境监测	204	2.1	1.1	158	8.3	5.2	70.5	7.5	11	93.0	8.3	9.0	100	13	13	81.0	3.5	4.3
	6	铜川环境监测	209	3.4	1.6	149	6.8	4.5	78.2	4.7	6.0	108	4.2	3.9	107	2.6	2.4	88.7	3.7	4.2
	7	国环绿洲（固安）	196	1.2	0.6	105*	1.14	1.1	80.4	1.4	1.8	119	1.7	1.4	144	1.8	1.2	95.8	1.4	1.5
	8	内蒙环境监测	208	5.5	2.7	122	3.4	2.8	69.9	2.8	4.0	102	2.6	2.5	122	4.7	3.8	98.8	3.8	3.8
	9	西安地调中心	227*	13	5.8	156	7.6	4.9	86.0	6.2	7.2	126	4.8	3.8	134	3.3	2.4	93.1	8.6	9.2
	10	北京京诚	180	1.1	0.6	145	1.4	1.0	75.5	1.3	1.7	108	1.0	0.9	125	0.9	0.7	92.5	1.0	1.1
	11	华南环科所	147	0.8	0.5	123	0.8	0.7	76.7	1.4	1.8	98.2	1.6	1.7	114	1.3	1.2	84.4	0.8	0.9
平均值/(mg/kg)			187			143			78.0			109			126			92.8		
S° /(mg/kg)			22			14			4.9			12			15			7.2		
RSD /(%)			12			9.9			6.3			11			12			7.8		
r /(mg/kg)			19			25			18			19			19			21		
R /(mg/kg)			64			46			21			39			47			28		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-267 V 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
V	1	江苏地调院	70.1	2.5	3.6	116	3.3	2.9	33.1	4.0	12	95.4	4.4	4.6	56.8	2.7	4.7	88.9	2.7	3.0
	2	北京新奥环	70.2	4.6	6.5	111	7.0	6.3	30.7	4.9	16	88.1	6.5	7.4	52.0	4.8	9.2	89.3	7.6	8.5
	3	南京土壤研究所	65.6	12	18	114	4.8	4.2	28.5	5.5	19	83.6	8.6	10	56.5	8.9	16	86.9	7.9	9.1
	4	陕西环科院	60.8	4.7	7.8	97.4	5.0	5.1	48.0	7.7	16	105	0.3	0.3	79.8	5.4	6.8	77.5	4.6	5.9
	5	咸阳环境监测	69.8	6.8	9.8	110	9.6	8.7	41.2	9.0	22	105	3.2	3.1	95.7*	2.8	2.9	81.0	6.6	8.1
	6	铜川环境监测	84.6	3.1	3.6	126	3.7	3.0	55.4	2.8	5.1	114	2.0	1.7	105*	2.5	2.4	77.5	4.6	5.9
	7	国环绿洲（固安）	67.1	0.7	1.0	80.9	1.6	2.0	70.0*	1.4	2.1	131	1.8	1.4	56.2	0.8	1.5	74.5	0.9	1.2
	8	西安地调中心	73.0	5.3	7.2	116	4.8	4.1	44.0	5.6	13	103	2.3	2.2	118*	4.6	3.9	97.7	7.3	7.4
	9	内蒙环境监测	67.0	3.6	5.3	95.1	2.8	2.9	54.4	2.0	3.7	98.5	2.3	2.3	74.9	2.2	2.9	87.5	1.5	1.7
	10	北京京诚	70.8	0.8	1.1	104	0.8	0.8	42.7	1.4	3.3	91.7	0.6	0.7	77.1	1.0	1.3	87.9	0.8	1.0
	11	华南环科所	70.6	0.6	0.9	98.5	1.4	1.4	53.8	0.7	1.2	86.6	0.9	1.0	76.2	1.0	1.3	94.1	1.4	1.4
平均值/(mg/kg)			70.0			106			43.2			100			66.2			85.7		
$S^*/(\text{mg/kg})$			5.9			13			10			14			12			7.3		
$RSD/(\%)$			8.4			12			23			14			18			8.5		
$r/(\text{mg/kg})$			14			13			14			11			12			14		
$R/(\text{mg/kg})$			21			38			31			40			35			24		
WD-XRF 监控值/(mg/kg)		S8	73.2			112			42.0			86.9			78.6			85.0		
		Axios	78.5			112			52.7			89.7			84.2			88.1		

表 1-268 Mn 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Mn	1	江苏省地调院	552	2.4	0.4	1012	4.8	0.5	733	5.5	0.8	697	4.4	0.6	775	4.9	0.6	2303	13	0.6
	2	北京新奥环标	580	4.5	0.8	1067	9.4	0.9	760	6.8	0.9	729	6.9	1.0	791	2.2	0.3	2524	24	0.9
	3	南京土壤研究所	531	2.0	0.4	967	9.2	1.0	712	5.1	0.7	680	4.9	0.7	744	5.4	0.7	2350	27	1.2
	4	陕西环科院	559	2.9	0.5	991	4.4	0.4	756	22.4	3.0	745	2.8	0.4	729	2.6	0.4	2770	18	0.7
	5	咸阳环境监测	553	1.8	0.3	958	3.1	0.3	761	1.6	0.2	786	3.6	0.5	709	3.0	0.4	2647	5.3	0.2
	6	铜川环境监测	536	1.5	0.3	960	3.3	0.3	763	2.8	0.4	720	2.7	0.4	718	3.1	0.4	2654	3.4	0.1
	7	国环绿洲（固安）	536	1.3	0.2	1029	2.1	0.2	728	2.3	0.3	677	0.8	0.1	740	1.0	0.1	2437	1.9	0.1
	8	内蒙环境监测	520	4.4	0.9	988	9.2	0.9	714	8.5	1.2	677	5.8	0.9	742	6.3	0.8	2558	12	0.5
	9	西安地调中心	539	16	3.0	1030	27	5.3	747	23	3.1	689	9.5	1.4	775	17	2.2	2421	27	1.1
	10	北京京诚	529	1.9	0.4	1027	2.5	0.2	738	1.3	0.2	692	1.9	0.3	753	1.7	0.2	2442	2.5	0.1
	11	华南环科所	564	2.0	0.4	1030	5.3	0.5	775	2.0	0.3	750	1.9	0.3	704	1.8	0.3	2667	7.7	0.3
平均值/(mg/kg)			546			1005			744			713			744			2524		
$S^*/(\text{mg/kg})$			18			35			21			36			28			148		
$RSD/(\%)$			3.3			3.5			2.8			5.1			3.8			5.9		
$r/(\text{mg/kg})$			16			28			30			14			28			45		
$R/(\text{mg/kg})$			52			103			65			103			84			421		

表 1-269 Mn 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	沉积物实际样品 1#			沉积物实际样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Mn	1	江苏省地调院	532	4.0	0.7	1824	4.8	0.3	1097	4.8	0.4	1075	2.7	0.3	843	2.9	0.3	690	4.9	0.7
	2	北京新奥环标	532	3.9	0.7	1889	15	0.8	1168	11.4	1.0	1153	10	0.9	886	14	1.6	721	3.3	0.5
	3	南京土壤研究所	494	3.5	0.7	2113*	30	1.4	1271	21.2	1.7	1249	19	1.5	856	22	2.6	730	12	1.6
	4	陕西环科院	551	2.3	0.4	1754	26	1.5	1123	5.7	0.5	1107	20	1.8	845	3.6	0.4	714	5.4	0.8
	5	咸阳环境监测	552	2.6	0.5	1210*	2.5	0.2	1120	3.1	0.3	1138	3.8	0.3	815	3.6	0.4	713	3.2	0.5
	6	铜川环境监测	527	2.0	0.4	1602	3.9	0.2	1128	3.4	0.3	1105	2.8	0.3	809	3.0	0.4	699	2.7	0.4
	7	国环绿洲（固安）	498	1.4	0.3	1655	3.6	0.2	1108	2.9	0.3	1098	5.0	0.5	844	3.8	0.4	701	2.5	0.4
	8	内蒙环境监测	500	6.1	1.2	1678	9.1	0.5	1075	3.4	0.3	1098	10	0.9	836	6.9	0.8	671	7.3	1.1
	9	西安地调中心	484	8.7	1.8	1844	45	2.4	1125	21.6	1.9	1096	26	2.4	857	21	2.4	701	21	2.9
	10	北京京诚	548	2.4	0.4	1744	2.1	0.1	1068	4.3	0.4	1092	6.3	0.6	842	3.5	0.4	709	3.2	0.4
	11	华南环科所	546	1.2	0.2	1404	4.7	0.3	1098	5.1	0.5	1098	3.5	0.3	849	3.0	0.4	732	2.0	0.3
平均值/(mg/kg)			519			1749			1126			1119			844			707		
S' /(mg/kg)			26			100			56			48			21			18		
RSD /(%)			5.0			5.7			4.9			4.3			2.4			2.5		
r /(mg/kg)			11			55			29			36			35			23		
R /(mg/kg)			74			287			159			140			66			54		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-270 Mn 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Mn	1	江苏地调院	1017	4.8	0.5	957	4.3	0.4	635	2.3	0.4	723	3.7	0.5	743	2.9	0.4	698	4.1	0.6
	2	北京新奥环	1059	11	1.0	1004	8.9	0.9	675	8.0	1.2	713	7.9	1.1	754	8.2	1.1	721	9.0	1.2
	3	南京土壤研究所	1146	16	1.4	1104	15	1.4	677	10.4	1.5	763	6.0	0.8	737	10	1.4	732	5.2	0.7
	4	陕西环科院	950	9.8	1.0	897	4.5	0.5	601	2.8	0.5	728	2.7	0.4	742	2.4	0.3	640	1.5	0.2
	5	咸阳环境监测	948	4.0	0.4	795*	2.6	0.7	596	3.0	0.5	716	4.7	0.7	694	1.6	0.2	613	1.7	0.3
	6	铜川环境监测	972	2.7	0.3	870	2.0	0.2	611	1.6	0.3	708	0.9	0.1	702	2.0	0.3	640	1.5	0.2
	7	国环绿洲(固安)	1030	2.6	0.2	951	1.6	0.2	637	3.9	0.6	732	3.5	0.5	789	1.5	0.2	699	0.9	0.1
	8	西安地调中心	1019	13	1.3	1011	16	1.5	638	21.9	3.4	741	17.2	2.3	716	23	3.3	710	7.1	1.0
	9	内蒙环境监测	1006	5.8	0.6	939	5.6	0.6	663	4.3	0.7	658	4.0	0.6	602	9.6	1.6	732	7.2	1.0
	10	北京京诚	1038	3.6	0.4	968	2.5	0.3	635	1.7	0.3	744	1.3	0.2	900*	2.5	0.3	727	2.8	0.4
	11	华南环科所	1014	2.1	0.2	913	3.2	0.4	699	1.6	0.2	678	3.2	0.5	625	2.3	0.4	760	1.8	0.2
平均值/(mg/kg)			1018			961			642			719			710			697		
S' /(mg/kg)			55			67			33			30			58			47		
$RSD(\%)$			5.4			6.9			5.1			4.1			8.2			6.7		
r /(mg/kg)			23			23			23			19			26			13		
R /(mg/kg)			158			190			96			86			166			133		
WD-XRF 监控值/(mg/kg)		S8	1033			1008			608			695			693			672		
		Axios	996			958			652			748			779			708		

表 1-271 Cd 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd\%$
Cd	1	江苏省地调院	0.15	0.08	53	1.00	0.06	6.5	0.25	0.06	26	0.16	0.05	32	0.34	0.06	16	3.01	0.13	4.2
	2	北京新奥环标	0.17	0.09	55	1.17	0.09	8.0	0.22	0.10	48	0.14	0.05	37	0.39	0.11	27	3.57	0.12	3.4
	3	南京土壤研究所	0.11	0.04	35	1.06	0.05	4.5	0.19	0.04	21	0.13	0.04	29	0.35	0.07	20	3.10	0.07	2.1
	4	陕西环科院	0.09	0.03	34	1.15	0.03	2.4	0.17	0.01	6.3	0.11	0.02	15	0.36	0.02	4.4	2.68	0.04	1.4
	5	咸阳环境监测	0.14	0.01	8.1	1.24	0.02	1.8	0.23	0.01	2.8	0.14	0.02	14	0.37	0.02	5.9	3.16	0.03	1.1
	6	铜川环境监测	0.30*	0.36	119	1.23	0.03	2.6	0.23	0.02	7.2	0.16	0.04	23	0.37	0.02	6.0	3.20	0.04	1.2
	7	国环绿洲（固安）																3.18	0.3	10
	8	内蒙环境监测				1.40	0.20	15										3.47	0.47	14
	9	西安地调中心																1.04*	0.04	3.5
	10	北京京诚																3.14	0.1	4.4
平均值/(mg/kg)			0.13			1.18			0.21			0.14			0.36			3.17		
S° /(mg/kg)			0.03			0.13			0.03			0.02			0.02			0.26		
RSD /(%)			24			11			14			13			4.6			8.1		
r /(mg/kg)			0.16			0.26			0.14			0.11			0.16			0.58		
R /(mg/kg)			0.18			0.44			0.15			0.12			0.16			0.95		
注：标示有“*”的数据为离群值，没有参与统计计算；部分实验室没有提供数据的原因是含量低于仪器测定下限。																				

表 1-272 Cd 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际沉积物样品 1#			实际沉积物样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cd	1	江苏省地调院	7.50	0.08	1.1	0.92	0.2	20	0.12	0.06	48	0.14	0.06	46	0.13	0.07	49	0.16	0.05	34
	2	北京新奥环标	6.78	0.07	1.1	0.87	0.1	9.5	0.12	0.05	42	0.15	0.02	13	0.10	0.04	43	0.14	0.07	47
	3	南京土壤研究所	5.23*	0.03	1.3	0.88	0.1	8.7	0.14	0.05	35	0.12	0.05	41	0.11	0.02	18	0.12	0.03	25
	4	陕西环科院	7.04	0.05	0.7	1.21	0.1	5.2	0.08	0.02	20	0.09	0.02	26	0.046	0.01	21	0.11	0.03	23
	5	咸阳环境监测	7.37	0.02	0.3	1.19	0.0	1.4	0.11	0.01	13	0.08	0.01	18	0.041	0.02	52	0.11	0.02	14
	6	铜川环境监测	7.49	0.05	0.7	1.10	0.0	2.0	0.11	0.02	19	0.06	0.02	34	0.070	0.02	34	0.09	0.02	20
	7	国环绿洲（固安）	8.97	0.23	2.5	1.00	0.2	21												
	8	内蒙环境监测	7.98	0.23	2.9										0.18	0.12	67			
	9	西安地调中心																		
	10	北京京诚																		
	11	华南环科所																		
平均值/(mg/kg)			7.59			1.02			0.11**			0.10**			0.10**			0.12**		
S' /(mg/kg)			0.72			0.15			0.02			0.03			0.05			0.03		
RSD /(%)			9.4			14			17			33			52			21		
r /(mg/kg)			0.37			0.33			0.11			0.10			0.16			0.11		
R /(mg/kg)			2.1			0.52			0.11			0.13			0.20			0.13		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算；部分样品结果低于方法测定下限。																				

表 1-273 Cd 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cd	1	江苏地调院	0.20	0.04	21	0.25	0.04	15	3.77	0.08	2.2	1.24	0.07	5.9	0.77	0.0	5.2	0.50	0.06	12
	2	北京新奥环	0.16	0.03	18	0.26	0.08	30	4.10	0.06	1.5	1.47	0.13	8.8	0.85	0.1	8.1	0.51	0.07	13
	3	南京土壤研究所	0.17	0.04	25	0.23	0.03	13	3.88	0.09	2.2	1.62	0.07	4.1	0.76	0.1	7.1	0.52	0.06	12
	4	陕西环科院	0.13	0.03	23	0.27	0.02	7.5	3.99	0.06	1.5	1.28	0.04	3.1	0.92	0.0	3.8	0.55	0.02	4.4
	5	咸阳环境监测	0.15	0.02	14	0.27	0.02	7.4	4.08	0.02	0.6	1.52	0.03	2.0	0.85	0.0	1.7	0.57	0.01	2.2
	6	铜川环境监测	0.16	0.02	14	0.26	0.02	8.6	4.23	0.02	0.6	1.52	0.03	2.1	1.20	0.0	2.5	0.55	0.02	4.4
	7	国环绿洲（固安）							4.42	0.26	6.0									
	8	西安地调中心	0.14	0.02	12															
	9	内蒙环境监测							3.83	0.27	6.9	1.27	0.26	20				0.61	0.19	31
	10	北京京诚							3.27	0.25	7.7	1.65	0.14	8.6	0.97	0.2	17			
	11	华南环科所																		
平均值/(mg/kg)			0.16			0.26			3.95			1.45			0.90			0.54		
$S^*/(\text{mg/kg})$			0.02			0.01			0.33			0.16			0.15			0.04		
$RSD/(\%)$			15			5.6			8.3			11			17			7.0		
$r/(\text{mg/kg})$			0.08			0.11			0.45			0.34			0.21			0.23		
$R/(\text{mg/kg})$			0.10			0.11			1.0			0.56			0.47			0.24		

表 1-274 Cd 元素精密度方法验证数据汇总-4 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-66			GSS-1a			GSD-3a			GSD-17a			GSD-23			GSD-30		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Cd	1	江苏地调院	0.256	0.018	7.0	2.57	0.08	3.2	0.58	0.06	10.0	4.91	0.07	1.3	4.94	0.05	1.0	4.38	0.11	2.6
	2	北京新奥环	0.269	0.017	6.3	2.39	0.05	2.2	0.48	0.03	7.2	4.90	0.11	2.3	4.73	0.07	1.5	4.36	0.10	2.2
	3	南京土壤研究所	0.277	0.014	5.1	2.25	0.09	4.0	0.54	0.07	13.6	4.67	0.09	1.9	4.63	0.14	3.0	4.34	0.11	2.5
	4	陕西环科院	0.279	0.009	3.3	2.50	0.02	0.8	0.46	0.01	2.6	4.98	0.02	0.5	4.79	0.01	0.3	4.17	0.03	0.7
	5	咸阳环境监测	0.298	0.015	5.1	2.51	0.01	0.6	0.47	0.03	5.3	4.99	0.03	0.6	4.70	0.03	0.6	4.28	0.02	0.5
	6	铜川环境监测	0.293	0.012	4.0	2.51	0.02	0.7	0.44	0.03	6.2	5.00	0.02	0.4	4.60	0.04	0.8	4.29	0.02	0.5
平均值/(mg/kg)			0.28			2.46			0.49			4.91			4.73			4.32		
$S^*/(\text{mg/kg})$			0.02			0.12			0.05			0.12			0.12			0.10		
$RSD/(\%)$			5.5			4.7			11			2.5			2.6			2.4		
$r/(\text{mg/kg})$			0.041			0.16			0.12			0.19			0.20			0.80		
$R/(\text{mg/kg})$			0.057			0.36			0.39			0.39			0.39			0.80		

表 1-275 Mo 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Mo	1	江苏省地调院	0.54	0.25	46	0.92	0.28	30	0.92	0.36	38	0.55	0.37	68	1.10	0.24	22	2.78	0.26	9.4
	2	北京新奥环标	0.52	0.32	62	1.09	0.15	14	0.91	0.21	24	0.53	0.24	45	1.48	0.29	20	3.14	0.19	5.9
	3	南京土壤研究所	0.06*	0.46		0.58*	0.37	64	1.16	0.44	38	0.82	0.40	49	1.08	0.28	26	3.33	0.34	10
	4	陕西环科院	0.41	0.05	11	0.81	0.06	7.0	0.58	0.07	12	0.79	0.16	20	0.93	0.03	3.0	2.83	0.13	4.5
	5	咸阳环境监测	0.69	0.12	17	1.59	0.05	3.2	1.09	0.09	8.4	0.57	0.10	18	1.33	0.04	2.9	3.48	0.05	1.5
	6	铜川环境监测	0.49	0.07	13	1.60	0.10	6.3	0.90	0.10	11	0.47	0.10	22	1.23	0.06	4.5	3.55	0.08	2.1
	7	国环绿洲（固安）													0.83	0.09	11	3.41	0.10	3.0
	8	内蒙环境监测				0.92	0.10	11							1.24	0.14	11	3.00	0.11	3.8
	9	北京京诚	0.92	0.19	21	1.17	0.11	9.6	1.56	0.17	11				1.08	0.06	5.7	2.32	0.26	11
	10	华南所	0.85	0.16	19	1.21	0.12	10							0.95	0.18	19	2.18	0.21	9.7
平均值/(mg/kg)			0.63			1.16			1.02			0.62			1.12			3.00		
S° /(mg/kg)			0.19			0.30			0.20			0.14			0.20			0.48		
$RSD/(\%)$			30			26			20			23			18			16		
r /(mg/kg)			0.53			0.39			0.26			0.73			0.49			0.55		
R /(mg/kg)			0.73			0.92			0.62			0.79			0.72			1.4		
注：标示有“*”的数据为离群值，没有参与统计计算；部分实验室测试结果低于测定下限未报出。																				

表 1-276 Mo 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际沉积物样品 1#			实际沉积物样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Mo	1	江苏省地调院	1.81	0.17	9.1	16.1	0.24	1.5	0.39	0.18	47	0.28	0.25	87	0.78	0.17	22	0.61	0.22	37
	2	北京新奥环标	2.04	0.24	12	17.2	0.18	1.1	0.67	0.26	38	0.25	0.12	46	1.00	0.33	33	0.87	0.20	23
	3	南京土壤研究所	2.04	0.34	17	16.6	0.16	1.0	0.37	0.18	49	0.28	0.19	66	0.88	0.15	18	0.95	0.14	15
	4	陕西环科院	1.72	0.04	2.5	19.0	0.22	1.2	0.52	0.14	27	0.38	0.10	25	1.54	0.02	1.4	0.81	0.11	13
	5	咸阳环境监测	1.83	0.02	1.2	18.7	0.08	0.4	0.69	0.11	16	0.75	0.05	6.7	1.73	0.09	5.2	0.80	0.08	9.5
	6	铜川环境监测	1.77	0.07	4.2	19.1	0.08	0.4	0.46	0.08	19	0.70	0.07	10	1.51	0.14	9.5	0.61	0.08	14
	7	国环绿洲（固安）	1.68	0.40	24	15.8	0.20	1.3							0.99	0.33	34			
	8	内蒙环境监测	2.36	0.17	7.1	14.4	0.19	1.4				0.54	0.06	12	1.65	0.22	13	0.75	0.12	16
	9	北京京诚	1.2*	0.1	7.3							0.92*	0.10	11	1.87	0.10	5.4	1.04	0.14	14
	10	华南所	1.45	0.14	9.3							0.74	0.06	8.8	1.56	0.16	11	0.92	0.08	8.7
平均值/(mg/kg)			1.86			17.1			0.52			0.49			1.35			0.82		
$S'/(mg/kg)$			0.26			1.7			0.14			0.22			0.40			0.15		
$RSD(\%)$			14			10			27			45			29			18		
$r/(mg/kg)$			0.61			0.51			0.48			0.36			0.55			0.39		
$R/(mg/kg)$			0.93			4.9			0.59			0.70			1.2			0.55		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算；部分实验室结果低于测定下限未报出。																				

表 1-277 Mo 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Mo	1	江苏地调院	1.07	0.21	20	0.58	0.15	25	3.51	0.29	8.3	2.93	0.22	7.7	2.70	0.35	13	0.75	0.19	26
	2	北京新奥环	1.14	0.09	8.2	0.72	0.34	47	4.06	0.35	8.5	2.98	0.19	6.2	2.82	0.27	9.6	0.73	0.28	38
	3	南京土壤研究所	0.86	0.11	13	0.62	0.24	38	3.47	0.41	12	2.58	0.29	11	3.63	0.4	12	0.68	0.32	48
	4	陕西环科院	0.43*	0.01	3.3	0.11*	0.03	54	3.25	0.06	1.9	1.27	0.18	14	2.06	0.06	2.8	0.52	0.04	8.2
	5	咸阳环境监测	0.82	0.13	16	0.63	0.03	4.2	3.45	0.14	4.1	1.70	0.11	6.4	2.76	0.05	1.8	1.00	0.09	8.6
	6	铜川环境监测	0.54*	0.0	6.0	0.22*	0.04	34	3.19	0.16	5.1	1.60	0.07	4.6	2.56	0.04	1.4	0.52	0.04	8.2
	7	国环绿洲（固安）	1.03	0.12	12	1.04	0.18	17	3.71	0.20	5.4	2.13	0.36	17	2.59	0.14	5.3	1.00	0.14	14
	8	内蒙环境监测	0.77	0.11	15				3.01	0.19	6.2	1.84	0.15	8.3	2.27	0.10	4.4	0.81	0.11	14
	9	西安地调中心	1.17	0.39	33				4.40	0.54	12	3.13	0.40	13						
	10	京诚	1.06	0.09	8.7				2.89	0.16	5.5	2.02	0.15	7.5	2.34	0.15	6.4	0.76	0.10	13
	11	华南环科所	1.16	0.13	11				3.35	0.15	4.5	2.29	0.09	3.8	2.54	0.15	5.9	1.40	0.18	13
平均值/(mg/kg)			1.01			0.72			3.48			2.23			2.51			0.82		
$S^*/(\text{mg/kg})$			0.15			0.18			0.44			0.62			0.25			0.26		
$RSD/(\%)$			15			26			13			28			10			32		
$r/(\text{mg/kg})$			0.50			0.61			0.78			0.64			0.49			0.49		
$R/(\text{mg/kg})$			0.64			0.77			1.4			1.8			0.84			0.88		

表 1-278 Mo 元素精密度方法验证数据汇总-4 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-66			GSS-1a			GSD-3a			GSD-17a			GSD-23			GSD-30		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Mo	1	江苏地调院	0.47	0.18	38	4.32	4.32	4.32	47.6	0.38	0.8	1.55	0.10	6.8	1.69	0.10	5.6	9.62	0.27	2.9
	2	北京新奥环	0.74	0.17	23	0.10	0.10	0.10	47.9	0.94	2.0	1.33	0.13	10.1	1.59	0.17	10.7	10.1	0.37	3.7
	3	南京土壤研究所	1.32	0.10	7.7	2.4	2.4	2.4	47.7	0.14	0.3	1.35	0.10	7.7	1.46	0.14	9.3	10.7	0.16	1.5
	4	陕西环科院	0.85	0.05	6.4	4.32	4.32	4.32	46.4	0.07	0.1	1.47	0.03	1.8	1.66	0.04	2.4	10.8	0.05	0.4
	5	咸阳环境监测	0.82	0.04	5.5	0.10	0.10	0.10	46.8	0.09	0.2	1.41	0.09	6.2	1.56	0.13	8.3	10.3	0.05	0.4
	6	铜川环境监测	0.83	0.06	6.9	2.4	2.4	2.4	45.2	0.07	0.2	1.28	0.04	3.3	1.49	0.05	3.2	10.1	0.50	5.0
平均值/(mg/kg)			0.84			1.84			46.9			1.40			1.57			10.3		
$S^*/(\text{mg/kg})$			0.27			0.16			1.0			0.10			0.09			0.4		
$RSD/(\%)$			33			8.6			2.2			6.9			5.7			4.2		
$r/(\text{mg/kg})$			0.032			0.28			1.2			0.26			0.32			0.85		
$R/(\text{mg/kg})$			0.082			0.52			3.1			0.36			0.39			1.5		

表 1-279 Sb 元素精密度方法验证数据汇总-1 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	太湖沉积物			长江沉积物			松花江沉积物			淮河沉积物			海河沉积物			ESS-5		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Sb	1	江苏省地调院	0.89	0.11	13	1.58	0.07	4.6	0.94	0.13	14	0.89	0.22	25	1.49	0.05	3.3	15.2	1.1	7.3
	2	北京新奥环标	0.81	0.13	16	1.43	0.09	6.4	0.74	0.12	16	0.53	0.12	23	1.24	0.11	8.7	15.4	0.95	6.2
	3	南京土壤研究所	0.70	0.09	13	1.42	0.09	6.6	0.78	0.12	16	0.70	0.15	21	1.24	0.09	7.4	13.9	0.40	2.9
	4	陕西环科院	0.50	0.09	18	1.84	0.10	5.4	0.73	0.09	13	0.52	0.09	18	1.72	0.13	7.6	17.5	0.10	0.6
	5	咸阳环境监测	0.75	0.06	7.5	1.80	0.04	2.5	0.78	0.04	5.4	0.65	0.03	4.9	1.77	0.05	2.7	17.6	0.08	0.5
	6	铜川环境监测	0.70	0.07	10	1.77	0.09	5.0	0.83	0.07	9.0	0.61	0.08	13	1.96	0.07	3.7	17.6	0.11	0.6
	7	内蒙环境监测													1.24	0.14	23	15.2	0.27	1.8
	8	西安地调中心																15.6	0.31	2.0
	9	国环绿洲（固安）																17.2	0.70	4.1
	10	北京京诚																18.3	0.50	2.7
平均值/(mg/kg)			0.72			1.64			0.80			0.65			1.52			16.7		
S° /(mg/kg)			0.13			0.19			0.08			0.14			0.30			1.6		
$RSD/(\%)$			18			12			9.7			21			20			10		
r /(mg/kg)			0.27			0.24			0.29			0.37			0.27			1.7		
R /(mg/kg)			0.44			0.58			0.35			0.52			0.88			4.9		
注：部分实验室测定结果低于仪器测定下限未报出。																				

表 1-280 Sb 元素精密度方法验证数据汇总-2 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际沉积物样品 1#			实际沉积物样品 2#			ESS-1			ESS-2			ESS-3			ESS-4		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Sb	1	江苏省地调院	3.95	0.14	3.5	2.13	0.12	5.6	0.70	0.15	22	0.79	0.21	27	0.98	0.06	6.2	1.19	0.15	13
	2	北京新奥环标	3.21	0.11	3.5	1.71*	0.11	6.3	0.61	0.23	38	0.86	0.20	23	0.75	0.08	10	0.99	0.08	8.0
	3	南京土壤研究所	3.19	0.09	2.9	0.47*	0.22	47	0.75	0.25	33	0.91	0.17	19	0.90	0.20	22	1.18	0.21	18
	4	陕西环科院	3.79	0.16	4.2	3.76	0.13	3.5	1.02	0.08	7.9	1.14	0.10	8.9	1.74	0.11	6.3	1.03	0.04	4.2
	5	咸阳环境监测	4.36	0.04	1.0	3.57	0.05	1.4	1.04	0.05	4.6	1.18	0.05	4.1	1.58	0.05	3.4	1.17	0.05	4.0
	6	铜川环境监测	4.42	0.07	1.5	4.02	0.10	2.5	1.00	0.07	6.6	1.15	0.05	4.3	1.62	0.04	2.5	1.14	0.05	4.2
	7	内蒙环境监测	4.24	0.35	8.1	4.89	0.39	8.1				1.13	0.45		1.13	0.45	40			
平均值/(mg/kg)			3.88			3.71			0.85			1.02			1.24			1.12		
$S'/(mg/kg)$			0.52			1.0			0.19			0.16			0.40			0.08		
$RSD/(%)$			13			27			22			16			32			7.4		
$r/(mg/kg)$			0.47			0.56			0.45			0.61			0.55			0.33		
$R/(mg/kg)$			1.5			2.9			0.67			0.73			1.2			0.39		
注：标有“*”数据为离群值，没有参加统计计算。																				

表 1-281 Sb 元素精密度方法验证数据汇总-3 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际土壤样品 1#			实际土壤样品 2#			实际土壤样品 3#			实际土壤样品 4#			实际土壤样品 5#			实际土壤样品 6#		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Sb	1	江苏地调院	0.14*	0.1	77	1.15	0.09	7.5	0.83	0.09	11	1.30	0.20	15	0.97	0.06	6.1	0.82	0.1	17
	2	北京新奥环	0.47	0.13	28	1.42	0.11	7.9	1.55	0.05	3.0	1.58	0.13	8.5	1.25	0.09	7.4	1.11	0.1	6.5
	3	南京土壤研究所	0.28	0.13	46	1.01	0.10	9.4	1.13	0.12	11	1.05	0.12	11	0.82	0.06	7.8	0.73	0.1	13
	4	陕西环科院	0.21	0.07	35	1.48	0.10	6.5	1.14	0.08	6.8	1.26	0.02	2.0	1.26	0.12	9.4	1.17	0.1	7.9
	5	咸阳环境监测	0.24	0.06	24	1.68	0.05	2.8	1.08	0.04	3.8	1.44	0.04	2.5	1.38	0.04	3.0	1.24	0.1	4.1
	6	铜川环境监测	0.22	0.03	16	1.72	0.04	2.3	1.07	0.07	6.9	1.28	0.10	7.4	1.39	0.08	5.8	1.17	0.1	7.9
	7	国环绿洲（固安）																		
	8	内蒙环境监测				0.93	0.29	31							1.25	0.47	38			
	9	北京京诚				1.70	0.63	37												
平均值/(mg/kg)			0.28			1.34			1.13			1.32			1.19			1.04		
$S'/(mg/kg)$			0.11			0.31			0.24			0.18			0.21			0.21		
$RSD/(\%)$			39			23			21			14			18			20		
$r/(mg/kg)$			0.23			0.73			0.20			0.29			0.55			0.26		
$R/(mg/kg)$			0.38			1.1			0.69			0.58			0.79			0.65		

表 1-282 Sb 元素精密度方法验证数据汇总-4 (mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-66			GSS-1a			GSD-3a			GSD-17a			GSD-23			GSD-30		
			$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$	$\bar{x}$	sd	$rsd/\%$
Sb	1	江苏地调院	0.59	0.04	7.5	2.38	0.15	6.2	4.05	0.10	2.5	1.94	0.17	8.6	25.4	0.23	0.9	1.78	0.07	3.7
	2	北京新奥环	0.93	0.06	6.7	2.42	0.03	1.3	4.25	0.19	4.4	1.96	0.08	4.2	26.0	0.25	0.9	1.96	0.11	5.5
	3	南京土壤研究所	0.88	0.05	5.4	2.39	0.11	4.4	3.92	0.08	2.2	1.90	0.11	5.6	24.6	0.18	0.7	1.82	0.10	5.7
	4	陕西环科院	0.86	0.02	2.6	2.37	0.03	1.2	3.65	0.07	1.8	1.97	0.03	1.4	25.1	0.12	0.5	1.96	0.07	3.6
	5	咸阳环境监测	0.86	0.05	5.9	2.57	0.03	1.1	3.86	0.07	1.8	1.97	0.03	1.4	25.9	0.13	0.5	1.93	0.07	3.5
	6	铜川环境监测	0.82	0.02	2.1	2.37	0.06	2.6	3.88	0.09	2.2	1.82	0.06	3.4	24.7	0.09	0.4	1.96	0.05	2.5
平均值/(mg/kg)			0.82			2.42			3.93			1.93			25.3			1.90		
$S^*/(\text{mg/kg})$			0.12			0.08			0.20			0.06			0.6			0.08		
$RSD/(\%)$			14			3.1			5.1			3.0			2.3			4.2		
$r/(\text{mg/kg})$			0.12			0.23			0.30			0.26			0.50			0.23		
$R/(\text{mg/kg})$			0.35			0.30			0.63			0.29			1.7			0.31		

表 1-283 本标准方法精密度汇总表 (mg/kg)

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
As	土壤标样 ESS-1	11.5	0.7~5.4	6.8	1.1	2.4
	土壤标样 ESS-2	10.3	1.4~8.3	9.4	1.3	3.0
	土壤标样 ESS-3	17.3	0.3~4.0	7.6	1.1	3.8
	土壤标样 ESS-4	12.6	0.4~7.8	6.0	1.3	2.5
	土壤标样 ESS-5	304	0.2~1.4	6.8	6.2	58
	海河沉积物标样	11.7	1.0~6.9	10	1.3	3.6
	淮河沉积物标样	7.4	2.6~22	20	1.9	4.5
	松花江沉积物标样	8.2	0.9~20	12	1.7	3.1
	长江沉积物标样	26.7	0.6~3.6	5.6	1.6	4.5
	太湖沉积物标样	7.4	1.5~9.3	6.7	1.0	1.7
	实际沉积物样品 1#	65.6	0.2~1.9	5.7	1.8	11
	实际沉积物样品 2#	33.3	0.4~5.5	11	2.4	10
	实际土壤样品 1#	5.3	2.0~14	17	1.2	2.8
	实际土壤样品 2#	19.6	0.9~5.1	12	1.6	6.6
	实际土壤样品 3#	146	0.2~1.8	8.7	4.1	36
	实际土壤样品 4#	15.6	1.8~9.0	15	2.0	6.7
	实际土壤样品 5#	8.3	0.8~19	28	1.5	6.7
	实际土壤样品 6#	14.2	1.1~6.4	14	1.4	5.8
Co	土壤标样 ESS-1	13.2	0.5~12	17	3.0	6.7
	土壤标样 ESS-2	23.1	1.1~9.2	16	2.8	11
	土壤标样 ESS-3	20.4	2.1~6.3	12	2.0	7.2
	土壤标样 ESS-4	14.5	0.5~7.4	13	2.0	5.8
	土壤标样 ESS-5	13.8	0.6~13	19	3.0	8.0
	海河沉积物标样	13.7	0.5~12	13	2.6	5.6
	淮河沉积物标样	10.8	0.5~14	13	1.8	4.4
	松花江沉积物标样	11.5	0.5~10	12	1.9	4.2
	长江沉积物标样	17.1	0.4~13	12	2.8	6.2
	太湖沉积物标样	11.4	0.5~11	12	1.7	4.1
	实际沉积物样品 1#	19.1	0.5~15	20	3.7	12
	实际沉积物样品 2#	26.5	0.4~11	16	4.1	12
	实际土壤样品 1#	13.3	0.4~9.9	16	2.1	6.4
	实际土壤样品 2#	17.3	0.4~7.2	11	1.7	5.8
	实际土壤样品 3#	14.6	0.5~14	13	2.2	5.6
	实际土壤样品 4#	13.1	0.4~13	12	2.6	4.9
	实际土壤样品 5#	20.9	0.4~7.1	21	2.3	13
	实际土壤样品 6#	15.2	0.4~8.5	15	2.1	6.7
Cr	土壤标样 ESS-1	57.1	0.8~7.6	6.8	6.7	13
	土壤标样 ESS-2	76.4	1.7~9.1	5.7	10	15
	土壤标样 ESS-3	100	0.9~10	6.3	12	21
	土壤标样 ESS-4	71.1	1.2~3.7	8.6	5.2	18
	土壤标样 ESS-5	65.7	0.5~8.5	6.4	7.6	14
	海河沉积物标样	70.2	0.9~5.2	7.0	6.4	15
	淮河沉积物标样	56.7	0.9~6.7	7.3	7.4	14

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	松花江沉积物标样	58.3	1.3~5.0	5.8	5.9	11
	长江沉积物标样	89.4	0.3~8.1	4.5	9.5	14
	太湖沉积物标样	64.9	1.0~5.2	7.0	6.2	14
	实际沉积物样品 1#	107	0.7~6.9	10	10	32
	实际沉积物样品 2#	80.7	1.0~6.6	11	7.5	26
	实际土壤样品 1#	98.3	0.7~7.0	11	10	32
	实际土壤样品 2#	85.3	1.1~5.8	7.1	8.0	19
	实际土壤样品 3#	33.1	2.0~23	11	8.6	13
	实际土壤样品 4#	312	0.4~3.7	9.7	15	86
	实际土壤样品 5#	864	0.2~2.0	7.1	21	176
	实际土壤样品 6#	72.6	0.8~5.8	7.2	7.2	16
Cu	土壤标样 ESS-1	22.2	1.9~8.3	7.3	3.2	5.5
	土壤标样 ESS-2	29.4	0.6~14	8.7	4.6	8.4
	土壤标样 ESS-3	30.4	0.4~7.0	6.0	2.9	5.8
	土壤标样 ESS-4	27.9	1.2~8.0	6.4	3.0	5.7
	土壤标样 ESS-5	73.6	0.6~5.0	6.2	4.9	14
	海河沉积物标样	61.8	0.5~2.8	4.9	3.3	9.1
	淮河沉积物标样	16.7	1.0~13	12	2.3	6.1
	松花江沉积物标样	26.2	0.8~6.6	6.2	2.7	5.2
	长江沉积物标样	63.1	0.4~5.6	5.8	4.8	11
	太湖沉积物标样	20.9	0.9~6.7	9.5	2.5	6.1
	实际沉积物样品 1#	160	0.4~3.0	6.5	7.5	30
	实际沉积物样品 2#	58.7	0.7~3.7	12	3.2	19
	实际土壤样品 1#	23.8	1.1~11	10	3.6	8.6
	实际土壤样品 2#	38.9	0.6~7.6	12	3.6	13
	实际土壤样品 3#	49.7	0.4~4.2	14	3.1	20
	实际土壤样品 4#	45.6	0.9~6.9	10	3.6	13
	实际土壤样品 5#	75.1	0.4~4.3	8.9	4.2	19
	实际土壤样品 6#	26.7	1.5~6.2	17	2.9	13
Mn	土壤标样 ESS-1	1126	0.3~1.9	4.9	29	159
	土壤标样 ESS-2	1119	0.3~2.4	4.3	36	140
	土壤标样 ESS-3	844	0.3~2.6	2.4	35	66
	土壤标样 ESS-4	707	0.3~2.9	2.5	23	54
	土壤标样 ESS-5	2524	0.1~1.2	5.9	45	421
	海河沉积物标样	744	0.1~2.2	3.8	28	84
	淮河沉积物标样	713	0.1~1.4	5.1	14	103
	松花江沉积物标样	744	0.2~3.1	2.8	30	65
	长江沉积物标样	1005	0.2~5.3	3.5	28	103
	太湖沉积物标样	546	0.2~3.0	3.3	16	52
	实际沉积物样品 1#	519	0.3~1.8	5.0	11	74
	实际沉积物样品 2#	1749	0.1~2.4	5.7	55	287
	实际土壤样品 1#	1018	0.2~1.4	5.4	23	158
	实际土壤样品 2#	961	0.2~1.5	6.9	23	190
	实际土壤样品 3#	642	0.2~3.4	5.1	23	96
	实际土壤样品 4#	719	0.1~2.3	4.1	19	86
	实际土壤样品 5#	710	0.2~3.3	8.2	26	166

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	实际土壤样品 6#	697	0.1~1.2	6.7	13	133
Ni	土壤标样 ESS-1	30.0	0.8~6.6	4.3	2.3	4.2
	土壤标样 ESS-2	34.1	0.9~18	5.2	5.5	7.2
	土壤标样 ESS-3	33.8	0.7~7.7	5.0	3.2	5.6
	土壤标样 ESS-4	33.3	0.7~6.1	8.1	2.7	8.1
	土壤标样 ESS-5	30.6	0.5~8.6	8.7	3.0	8.0
	海河沉积物标样	33.1	1.0~7.2	4.4	2.8	4.8
	淮河沉积物标样	21.6	0.8~7.8	12	2.3	7.4
	松花江沉积物标样	24.9	0.8~11	9.0	2.6	6.8
	长江沉积物标样	40.4	0.5~6.0	4.7	3.2	6.1
	太湖沉积物标样	27.8	0.9~4.2	6.8	2.0	5.7
	实际沉积物样品 1#	56.1	0.5~4.7	5.6	3.5	9.5
	实际沉积物样品 2#	60.8	0.6~6.8	19	6.2	33
	实际土壤样品 1#	35.0	0.6~7.1	6.4	2.8	6.9
	实际土壤样品 2#	45.9	0.7~6.4	5.0	3.8	7.4
	实际土壤样品 3#	9.2	2.6~9.1	19	1.3	5.1
	实际土壤样品 4#	33.8	1.1~9.5	5.4	3.7	6.2
	实际土壤样品 5#	66.9	0.6~2.9	8.1	3.0	16
	实际土壤样品 6#	34.0	0.8~5.9	7.5	2.8	7.6
Pb	土壤标样 ESS-1	22.9	0.3~4.4	7.3	1.5	4.9
	土壤标样 ESS-2	24.2	0.5~5.4	10	1.9	7.2
	土壤标样 ESS-3	33.0	0.3~5.1	6.4	2.3	6.3
	土壤标样 ESS-4	22.7	0.4~6.1	4.9	1.7	3.5
	土壤标样 ESS-5	1039	0.1~0.8	4.8	10	142
	海河沉积物标样	48.9	0.3~3.0	5.3	2.3	7.6
	淮河沉积物标样	139	0.1~3.3	7.1	5.0	28
	松花江沉积物标样	40.5	0.4~4.7	3.9	2.3	5.0
	长江沉积物标样	52.9	0.2~4.7	3.5	3.0	6.0
	太湖沉积物标样	19.6	0.6~14	6.9	3.1	4.8
	实际沉积物样品 1#	73.5	0.2~2.5	6.9	2.5	15
	实际沉积物样品 2#	40.5	0.4~3.7	5.6	2.0	6.6
	实际土壤样品 1#	16.9	0.6~7.0	10	1.6	5.0
	实际土壤样品 2#	27.8	0.6~5.4	6.5	2.3	5.6
	实际土壤样品 3#	802	0.1~0.7	6.0	8.7	136
	实际土壤样品 4#	144	0.1~2.8	4.8	5.3	20
	实际土壤样品 5#	43.1	0.3~4.7	7.0	3.0	9.0
	实际土壤样品 6#	39.2	0.3~5.2	4.9	2.8	6.0
V	土壤标样 ESS-1	78.0	1.7~17	6.3	18	21
	土壤标样 ESS-2	109	0.9~13	11	19	39
	土壤标样 ESS-3	126	0.7~14	12	19	47
	土壤标样 ESS-4	92.8	0.9~18	7.8	21	28
	土壤标样 ESS-5	94.0	0.8~11	7.4	12	23
	海河沉积物标样	76.5	0.7~15	5.9	15	19
	淮河沉积物标样	69.2	1.5~14	7.6	15	20
	松花江沉积物标样	70.6	1.1~14	9.4	14	23
	长江沉积物标样	114	0.5~7.6	3.5	16	19

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	太湖沉积物标样	75.8	1.2~13	8.4	13	22
	实际沉积物样品 1#	187	0.5~5.1	12	19	64
	实际沉积物样品 2#	143	2.8~16	9.9	25	46
	实际土壤样品 1#	70.0	0.9~18	8.4	14	21
	实际土壤样品 2#	106	0.8~8.7	12	13	38
	实际土壤样品 3#	43.2	1.2~22	23	14	31
	实际土壤样品 4#	100	0.3~10	14	11	40
	实际土壤样品 5#	66.2	1.3~16	18	12	35
	实际土壤样品 6#	85.7	1.0~9.1	8.5	14	24
Zn	土壤标样 ESS-1	55.5	0.2~5.0	4.4	3.1	7.4
	土壤标样 ESS-2	64.7	0.2~4.7	5.3	4.0	10
	土壤标样 ESS-3	90.7	0.1~3.9	4.7	3.4	12
	土壤标样 ESS-4	70.0	0.2~3.3	3.7	3.0	7.9
	土壤标样 ESS-5	543	0.1~0.6	5.4	6.0	83
	海河沉积物标样	199	0.2~2.4	5.6	5.5	32
	淮河沉积物标样	59.6	0.2~5.0	6.2	2.9	11
	松花江沉积物标样	104	0.2~3.1	4.3	3.7	13
	长江沉积物标样	175	0.2~2.2	4.2	5.3	21
	太湖沉积物标样	64.4	0.5~3.8	4.5	2.5	8.6
	实际沉积物样品 1#	228	0.2~1.3	5.2	4.7	34
	实际沉积物样品 2#	170	0.2~2.1	9.8	4.7	47
	实际土壤样品 1#	62.0	0.2~4.9	4.4	3.9	8.5
	实际土壤样品 2#	97.8	0.2~3.2	5.0	3.8	14
	实际土壤样品 3#	227	0.1~2.5	4.8	5.6	32
	实际土壤样品 4#	112	0.1~4.0	3.4	4.4	11
	实际土壤样品 5#	2851	0.1~0.5	7.6	20	615
	实际土壤样品 6#	1050	0.1~0.6	6.1	9.1	180
Cd	土壤标样 ESS-5	3.17	1.1~14	8.1	0.58	0.90
	海河沉积物标样	0.36	4.4~27	4.6	0.16	0.16
	松花江沉积物标样	0.21	2.8~48	14	0.15	0.16
	长江沉积物标样	1.18	1.8~15	11	0.26	0.44
	土壤标样 GSS-1a	2.46	0.6~4.0	4.7	0.16	0.36
	土壤标样 GSS-66	0.28	3.3~7.0	5.5	0.04	0.06
	沉积物标样 GSD-3a	0.49	2.6~14	11	0.12	0.19
	沉积物标样 GSD-17a	4.91	0.4~2.3	2.5	0.19	0.39
	沉积物标样 GSD-23	4.73	0.3~3.0	2.6	0.20	0.39
	沉积物标样 GSD-30	4.32	0.02~0.11	2.4	0.80	0.80
	实际沉积物样品 1#	7.59	0.3~2.9	9.4	0.37	2.1
	实际沉积物样品 2#	1.02	1.4~21	14	0.33	0.52
	实际土壤样品 2#	0.26	7.4~30	5.6	0.12	0.12
	实际土壤样品 3#	3.95	0.6~7.7	8.3	0.45	1.0
	实际土壤样品 4#	1.45	2.0~20	11	0.34	0.56
	实际土壤样品 5#	0.90	1.7~17	17	0.21	0.47
	实际土壤样品 6#	0.54	2.2~31	7.0	0.23	0.24
Mo	土壤标样 ESS-5	3.00	1.5~10	16	0.55	1.4
	土壤标样 GSS-1a	1.84	3.0~7.0	8.6	0.28	0.52

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	沉积物标样 GSD-3a	46.9	0.1~2.0	2.2	1.2	3.1
	沉积物标样 GSD-17a	1.40	1.8~10	6.9	0.26	0.36
	沉积物标样 GSD-23	1.57	2.4~11	5.7	0.32	0.39
	沉积物标样 GSD-30	10.3	0.4~5.0	4.2	0.82	1.5
	实际沉积物样品 1#	1.86	1.2~24	14	0.61	0.93
	实际沉积物样品 2#	17.1	0.4~1.5	10	0.51	4.9
	实际土壤样品 3#	3.48	1.9~12	13	0.78	1.4
	实际土壤样品 4#	2.23	3.8~17	28	0.64	1.8
	实际土壤样品 5#	2.51	1.4~13	10	0.49	0.84
Sb	土壤标样 ESS-1	0.85	4.6~38	22	0.45	0.67
	土壤标样 ESS-2	1.02	4.1~40	16	0.61	0.73
	土壤标样 ESS-4	1.12	4.0~18	7.4	0.33	0.39
	土壤标样 ESS-5	16.7	0.5~7.3	10	1.7	4.9
	海河沉积物标样	1.52	2.7~11	20	0.27	0.88
	淮河沉积物标样	0.65	4.9~25	21	0.37	0.52
	松花江沉积物标样	0.80	5.4~16	9.7	0.29	0.35
	长江沉积物标样	1.64	2.5~6.6	12	0.24	0.58
	土壤标样 GSS-1a	2.42	1.1~6.2	3.1	0.23	0.30
	土壤标样 GSS-66	0.82	2.1~7.5	14	0.12	0.35
	沉积物标样 GSD-3a	3.93	1.8~4.4	5.1	0.30	0.63
	沉积物标样 GSD-17a	1.93	1.4~8.6	3.0	0.26	0.29
	沉积物标样 GSD-23	25.3	0.4~0.9	2.3	0.50	1.7
	沉积物标样 GSD-30	1.90	2.5~5.7	4.2	0.23	0.31
	实际沉积物样品 1#	3.88	1.0~8.1	13	0.47	1.5
	实际沉积物样品 2#	3.71	1.4~8.1	27	0.56	2.9
	实际土壤样品 2#	1.34	2.3~37	23	0.73	1.1
	实际土壤样品 3#	1.13	3.0~11	21	0.20	0.69
	实际土壤样品 4#	1.32	2.0~15	14	0.29	0.58
	实际土壤样品 5#	1.19	3.0~38	18	0.55	0.79
	实际土壤样品 6#	1.04	4.1~17	20	0.26	0.65

2.3 方法正确度

11 家实验室分别对统一提供的 7 个土壤和 11 个沉积物标准样品进行测定。正确度数据汇总结果见表 1-284～表 1-314。

表 1-284 ESS-1 正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	ESS-1	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		10.7±0.8		77.5±3.1		57.2±4.2		20.9±0.8		55.2±3.4		23.6±1.2		29.6±1.8		1097±27	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	12.8	19	75.5	-2.6	51.4	-10	23.1	11	55.6	0.8	25.6	8.4	29.2	-1.5	1068	-2.6
2	华南环科所	11.3	5.9	76.7	-1.0	52.8	-7.6	21.9	4.8	57.0	3.3	23.2	-1.6	28.9	-2.5	1098	0.1
3	江苏省地调院	10.7	0.0	78.8	1.7	52.6	-8.1	20.8	-0.6	54.4	-1.4	22.5	-4.7	30.0	1.3	1097	0.0
4	北京新奥环	11.8	10	79.7	2.9	61.7	7.8	22.1	5.9	58.1	5.3	21.3	-9.7	32.0	8.1	1168	6.5
5	南京土壤研究所	12.7	19	88.8	8.1	61.4	7.3	23.3	12	56.4	2.2	24.0	1.8	31.2	5.3	1271	15.9
6	国环绿洲（固安）	12.3	15	80.4	3.7	56.0	-2.1	20.1	-3.7	50.7	-8.2	19.0	-20	27.9	-5.8	1108	1.0
7	西安地调中心	10.9	2.0	86.0	11	60.2	5.2	25.3	21	52.7	-4.5	22.5	-4.6	31.6	6.8	1125	2.6
8	陕西环科院	11.2	4.6	78.9	1.8	61.3	7.1	21.2	1.6	57.6	4.3	23.5	-0.6	28.2	-4.8	1123	2.4
9	咸阳环境监测	10.4	-2.5	70.5	-9.1	56.4	-1.5	23.4	12	58.8	6.6	23.7	0.3	30.5	3.2	1120	2.1
10	铜川环境监测	11.7	9.5	78.2	0.9	55.1	-3.7	20.8	-0.5	54.3	-1.7	23.0	-2.3	30.6	3.2	1128	2.8
11	内蒙环境监测	11.2	4.2	69.9	-9.8	59.9	4.7	19.5	-6.7	55.0	-0.3	23.3	-1.1	29.1	-1.6	1075	-2.0
测试结果平均值/(mg/kg)		11.5		78.0		57.1		22.2		55.5		22.9		30.0		1126	
相对误差平均值/%		7.9		0.7		-0.1		6.4		0.6		-3.1		1.3		2.6	
2×sd/%		15		13		14		16		8.8		14		8.7		10	
相对误差范围/%		-2.5~19		-10~11		-10~7.8		-6.7~21		-8.2~6.6		-19~8.4		-4.8~8.1		-2.6~16	
相对误差最终值/%		-6.8~22		-12~13		-14~13		-9.2~22		-8.2~9.4		-17~11		-7.4~10		-7.5~13	
注：相对误差最终值（%）= $\bar{x} \pm 2 \times sd$																	

表 1-285 ESS-1 正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	ESS-1	Co		Cd		Mo		Sb	
		14.8±0.7		0.083±0.011		0.54±0.08		1.0	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	11.7	-21						
2	华南环科所	11.1	-25						
3	内蒙环境监测	11.8	-20						
4	国环绿洲（固安）	10.6	-29						
5	西安地调中心	11.2	-25						
6	铜川环境监测	15.0	1.3	0.11	28	0.46	-16	1.00	-0.3
7	咸阳环境监测	15.3	3.3	0.11	37	0.69	28	1.04	4.0
8	陕西环科院	12.9	-13	0.08	-1.4	0.52	-4.1	1.02	2.3
9	江苏地质	13.2	-11	0.12	40	0.39	-27	0.70	-30
10	北京新奥环标	17.0	15	0.12	44	0.67	25	0.61	-39
11	南京土壤研究所	15.5	4.8	0.14	68	0.37	-31	0.75	-25
测试结果平均值/(mg/kg)		13.2		0.11**		0.52**		0.85	
相对误差平均值/%		-11		36		-4.2		-15	
2×sd/%		29		46		51		38	
相对误差范围/%		-29~15						-39~4.0	
相对误差最终值/%		-40~19						-52~23	
注：标注**的测试结果低于测定下限（Cd: 0.24; Mo: 2.4; Sb: 0.80 mg/kg）。									

表 1-286 ESS-2 正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	ESS-2	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		10.0±1.0		105±4		75.9±4.6		27.6±0.5		63.5±3.5		24.6±1.0		33.6±1.6		1063±36	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	11.1	11	108	2.5	72.8	-4.1	27.7	0.3	61.4	-3.4	24.0	-2.3	33.5	-0.2	1092	2.7
2	华南环科所	10.7	7.3	98.2	-6.5	72.2	-4.9	27.8	0.7	62.9	-0.9	21.3	-14	32.4	-3.6	1098	3.3
3	江苏省地调院	9.6	-3.5	107	1.5	73.8	-2.7	28.4	2.9	64.5	1.6	24.0	-2.5	33.5	-0.4	1075	1.1
4	北京新奥环	10.8	8.1	101	-3.4	79.0	4.1	30.1	9.2	67.9	6.9	22.5	-8.6	35.4	5.2	1153	8.4
5	南京土壤研究所	8.3	-17	126	20	83.0	9.4	33.9	23	70.1	10	30.6	24	33.9	1.0	1249	17
6	国环绿洲(固安)	9.6	-4.3	119	13	73.9	-2.6	29.0	5.1	59.7	-6.0	22.0	-11	32.0	-9.4	1098	3.3
7	西安地调中心	10.6	5.6	133	26	83.8	10	33.6	22	61.4	-3.4	23.3	-5.3	38.1	13	1096	3.1
8	陕西环科院	10.1	1.2	99.5	-5.3	76.8	1.2	25.6	-7.1	66.6	4.9	23.3	-5.4	32.3	-3.9	1107	4.1
9	咸阳环境监测	9.7	-3.2	93.0	-11	70.8	-6.7	29.9	8.5	69.1	8.8	25.5	3.7	35.3	5.0	1138	7.0
10	铜川环境监测	11.8	18	108	3.3	74.8	-1.4	27.0	-2.3	64.7	1.8	24.9	1.3	35.4	5.2	1105	3.9
11	内蒙环境监测	11.1	11	102	-2.6	79.2	4.3	30.4	10	63.1	-0.6	24.3	-1.2	33.5	-0.3	1098	3.3
测试结果平均值/(mg/kg)		10.3		109		76.4		29.4		64.7		24.2		34.1		1119	
相对误差平均值/%		3.0		3.5		0.6		6.5		1.8		-1.8		1.5		5.2	
2×sd/%		19		24		12		19		11		20		11		9.1	
相对误差范围/%		-17~18		-11~26		-6.7~10		-7.1~23		-6.0~22		-14~24		-4.7~13		1.1~17	
相对误差最终值/%		-16~22		-20~27		-11~12		-12~25		-8.9~12		-22~18		-9.1~12		-3.8~14	

表 1-287 ESS-2 正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	ESS-2	Co		Cd		Mo		Sb	
		25.6±1.2		0.041±0.011		0.58±0.15		1.3	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	23.3	-9.0						
2	华南研究所	21.4	-16			0.74			
3	内蒙环境监测	16.7	-35			0.54		1.13	
4	西安地调中心	13.5*	-47						
5	铜川环境监测	22.1	-14	0.06		0.70		1.15	-11
6	咸阳环境监测	14.4*	-44	0.08		0.75		1.18	-9.3
7	陕西环科院	12.2*	-52	0.09		0.38		1.14	-13
8	江苏地质	23.9	-6.7	0.14		0.28		0.79	-39
9	北京新奥环标	25.7	0.5	0.15		0.25		0.86	-34
10	南京土壤研究所	28.6	12	0.12		0.28		0.91	-30
11	国环绿洲	14.2*	-42						
测试结果平均值/(mg/kg)		23.1		0.10**		0.49**		1.02	
相对误差平均值/%		-10						-21	
2×sd/%		29						25	
相对误差范围/%		-16~12						-39~-9.3	
相对误差最终值/%		-39~19						-46~3.5	
注：标注**的测试结果低于测定下限（Cd：0.24；Mo：2.4；Sb：0.80 mg/kg）。									

表 1-288 ESS-3 正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	ESS-3	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		15.9±1.3		116±5		98.0±7.1		29.4±1.6		89.3±4.0		33.3±1.3		33.7±2.1		819±28	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	19.3	21	125	7.6	91.6	-6.6	28.4	-3.4	85.2	-4.6	33.7	1.1	32.5	-3.6	842	2.8
2	华南环科所	18.3	15	114	-1.7	91.6	-6.5	29.2	-0.5	89.9	0.6	31.0	-6.8	32.0	-4.9	849	3.6
3	江苏省地调院	16.8	5.9	134	15	101	2.6	30.4	3.5	97.5	9.2	34.6	3.9	34.1	1.2	843	3.0
4	北京新奥环	18.0	13	143	23	102	4.4	31.7	7.8	97.0	8.7	33.2	-0.3	36.1	7.1	886	8.2
5	南京土壤研究所	16.7	4.7	144	24	107	9.2	29.5	0.4	91.5	2.5	33.9	1.9	33.1	-1.8	856	4.5
6	国环绿洲（固安）	16.6	4.2	144	24	95.9	-2.1	30.3	2.9	83.4	-6.6	29.4	-12	32.6	-3.2	844	3.1
7	西安地调中心	18.2	15	134	16	110	12	34.2	16	89.0	-0.3	30.0	-9.8	37.7	12	857	4.6
8	陕西环科院	15.3	-3.6	117	0.8	95.8	-2.2	29.3	-0.4	91.9	2.9	34.9	4.7	33.1	-1.8	845	3.2
9	咸阳环境监测	16.5	3.6	100	-14	96.1	-1.9	28.1	-4.5	89.3	-0.03	35.0	5.1	33.4	-0.9	815	-0.4
10	铜川环境监测	15.8	-0.5	107	-7.6	99.2	1.2	32.2	9.6	91.9	2.9	35.6	7.0	33.0	-2.1	809	-1.3
11	内蒙环境监测	19.0	20	122	5.5	107	9.1	31.5	7.0	91.5	2.4	32.1	-3.7	33.8	0.3	836	2.1
测试结果平均值/(mg/kg)		17.3		126		100		30.4		90.7		33.0		33.8		844	
相对误差平均值/%		8.9		8.5		1.8		3.5		1.6		-0.8		0.2		3.0	
2×sd/%		16		26		13		12		9.5		13		10		5.0	
相对误差范围/%		-3.6~21		-14~24		-6.6~12		-4.5~16		-6.6~9.2		-12~3.9		-4.9~12		-1.3~8.2	
相对误差最终值/%		-7.5~25		-18~35		-11~15		-8.9~16		-7.9~11		-13~12		-9.8~10		-2.0~8.1	

表 1-289 ESS-3 正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	ESS-3	Co		Cd		Mo		Sb	
		22.0±1.7		0.044±0.011		1.4±0.2		1.8	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	18.6	-15			1.87	33		
2	华南环科所	18.0	-18			1.56	11		
3	内蒙环境监测	16.9	-23	0.18		1.65	18	1.13	-37
4	国环绿洲（固安）	11.8*	-46			0.99	-30		
5	西安地调中心	12.5*	-43						
6	江苏地质	23.9	8.5	0.13		0.78	-44	0.98	-46
7	北京新奥环标	20.3	-7.9	0.10		1.00	-29	0.75	-58
8	南京土壤研究所	21.9	-0.4	0.11		0.88	-37	0.90	-50
9	铜川环境监测	23.7	7.9	0.070	60	1.51	8.0	1.62	-10
10	咸阳环境监测	20.8	-5.5	0.041	-6.9	1.73	23	1.58	-12
11	陕西环科院	19.4	-12	0.046	3.8	1.54	10	1.74	-3.5
测试结果平均值/(mg/kg)		20.4		0.10**		1.35**		1.24	
相对误差平均值/%		-9.4				-3.7		-31	
2×sd/%		22				57		44	
相对误差范围/%		-23~8.5						-58~-3.5	
相对误差最终值/%		-32~13						-72~13	
注：标注**的测试结果低于测定下限（Cd：0.24；Mo：2.4；Sb：0.80 mg/kg）。									

表 1-290 ESS-4 正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	ESS-4	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		11.4±0.7		90.0±2.0		70.4±4.9		26.3±1.7		69.1±3.5		22.6±1.7		32.8±1.7		694±36	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	12.6	10	92.5	2.8	67.1	-4.7	26.4	0.3	71.6	3.47	23.2	2.5	37.2	13	709	2.1
2	华南环科所	12.7	11	84.4	-6.2	69.8	-0.9	26.4	0.5	72.3	4.6	23.0	1.6	33.2	1.2	732	5.5
3	江苏省地调院	11.7	2.4	91.7	1.9	69.1	-1.9	26.8	1.9	69.2	0.1	22.3	-1.2	34.5	5.3	690	-0.5
4	北京新奥环	12.9	13	96.4	7.1	76.0	7.9	29.1	11	74.2	7.3	22.2	-1.9	35.8	9.0	721	3.9
5	南京土壤研究所	13.1	15	108	20	87.3	24	30.4	16	72.9	5.5	25.1	11	36.0	9.8	730	5.2
6	国环绿洲(固安)	13.6	19	95.8	6.4	67.3	-4.4	29.0	10	65.5	-5.2	21.3	-5.9	32.7	-0.3	701	0.9
7	西安地调中心	12.7	12	93.1	3.4	72.7	3.2	30.7	17	69.2	0.1	21.1	-6.5	34.4	5.0	701	1.0
8	陕西环科院	12.0	5.3	90.2	0.3	69.3	-1.6	26.7	1.3	69.2	0.1	22.8	1.0	27.9	-15	714	2.9
9	咸阳环境监测	11.0	-3.6	81.0	-10	67.2	-4.5	28.7	9.1	70.5	2.0	23.8	5.4	32.5	-0.8	713	2.8
10	铜川环境监测	13.4	18	88.7	-1.4	66.0	-6.2	26.0	-1.2	66.9	-3.2	22.6	0.1	29.9	-8.8	699	0.7
11	内蒙环境监测	12.6	11	98.8	9.8	70.3	-0.1	26.2	-0.5	68.2	-1.2	22.6	-0.1	32.2	-1.8	671	-3.3
测试结果平均值/(mg/kg)		12.6		92.8		71.1		27.9		70.0		22.7		33.3		707	
相对误差平均值/%		10		3.1		1.0		5.9		1.3		0.6		1.6		1.9	
2×sd/%		13		16		17		13		7.6		9.8		17		5.1	
相对误差范围/%		-3.6~19		-10~20		-6.2~24		-1.2~17		-5.2~7.3		-6.5~11		-15~18		-3.3~5.5	
相对误差最终值/%		-3.1~24		-13~19		-16~18		-7.6~19		-6.3~8.8		-9.2~10		-15~18		-3.2~7.0	

表 1-291 ESS-4 正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	ESS-4	Co		Cd		Mo		Sb	
		13.3±0.5		0.083±0.008		0.63±0.16		1.3	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	15.0	13			1.04	64		
2	华南研究所	16.5	24			0.92	47		
3	内蒙环境监测	16.8	24			0.75	19		
4	国环绿洲（固安）	11.3	-15						
5	西安地调中心	13.9	4.7						
6	铜川环境监测	17.8	34	0.09	8.8	0.61	-3.0	1.14	-12
7	咸阳环境监测	14.3	7.3	0.11	29	0.80	28	1.17	-10
8	陕西环科院	12.1	-9.3	0.11	36	0.81	29	1.03	-21
9	江苏地质	13.3	0.3	0.16	95	0.61	-3.3	1.19	-8.8
10	北京新奥环标	14.8	11	0.14	66	0.87	38	0.99	-24
11	南京土壤研究所	14.4	8.4	0.12	40	0.95	50	1.18	-9.6
测试结果平均值/(mg/kg)		14.5		0.12**		0.82**		1.12	
相对误差平均值/%		9.4		46		30		-14	
2×sd/%		29						13	
相对误差范围/%		-9.3~34						-24~-8.8	
相对误差最终值/%		-20~39						-27~-1.3	
注：标注**的测试结果低于测定下限（Cd：0.24；Mo：2.4；Sb：0.80 mg/kg）。									

表 1-292 ESS-5（湖南土壤）正确度方法验证数据汇总表-1（mg/kg）

序号	ESS-5	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		297±37		89.3±6.5		63.6±5.6		71.8±4.1		523±40		971±99		29.7±3.4		2460±180	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	331	11	98.4	10	69.1	8.6	66.6	-7.3	556	6.2	1100	13	35.0	18	2442	-0.7
2	华南环科所	309	3.9	98.3	10	69.7	9.7	76.7	6.9	555	6.2	1083	12	28.6	-3.7	2667	8.4
3	江苏省地调院	300	0.9	101	13	64.2	1.0	67.7	-5.8	558	6.6	975	0.5	28.5	-4.1	2303	-6.4
4	北京新奥环标	275	-7.6	86.0	-3.7	68.4	7.6	69.0	-3.9	554	5.9	1089	12	29.9	0.6	2524	2.6
5	南京土壤研究所	265	-11	96.1	7.6	64.2	0.9	74.9	4.4	516	-1.4	991	2.2	28.9	-2.7	2350	-4.5
6	国环绿洲（固安）	305	2.6	87.7	-1.8	56.7	-11	72.0	0.2	474	-9.3	1012	4.4	28.9	-2.6	2433	-1.1
7	西安地调中心	311	4.7	105	17.9	71.4	12	72.2	0.5	556	6.3	1017	4.9	34.0	14	2421	-1.6
8	陕西环科院	317	6.8	85.0	-4.8	61.9	-2.6	79.3	10	534	2.1	1103	14	34.5	16	2770	13
9	咸阳环境监测	306	2.9	85.8	-3.9	64.7	1.8	78.3	9.0	542	3.6	991	2.2	27.7	-6.7	2647	7.6
10	铜川环境监测	330	11	96.6	8.2	64.1	0.8	78.9	9.9	590	13	1074	11	30.8	3.7	2654	7.9
11	内蒙环境监测	294	-1.1	93.3	4.5	67.9	6.7	73.6	2.4	541	3.5	996	2.7	29.6	-0.3	2558	4.0
测试结果平均值/(mg/kg)		304		94.0		65.7		73.6		543		1039		30.6		2524	
相对误差平均值/%		2.3		5.2		3.3		2.4		3.9		7.1		3.0		2.6	
2×sd/%		14		16		13		13		11		10		18		12	
相对误差范围/%		-11~11		-4.8~18		-11~12		-7.3~10		-9.3~13		0.5~14		-6.7~18		-6.4~13	
相对误差最终值/%		-12~16		-10~21		-9.9~16		-10~15		-7.3~15		3.2~18		-15~21		-9.4~15	

表 1-293 ESS-5（湖南土壤）正确度方法验证数据汇总表-2（mg/kg）

序号	ESS-5	Co		Cd		Mo		Sb	
		11.2±0.7		3.09±0.19		3.24±0.21		18.1±1.1	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	18.6	66	3.14	1.7	2.32	-28	18.3	1.2
2	华南研究所	10.5	-6.1			2.18	-33		
3	内蒙环境监测	11.2	-0.3	3.47	12	3.00	-7.5	15.6	-14
4	国环绿洲（固安）	10.7	-4.6	3.18	3.1	3.41	5.2		
5	西安地调中心	13.1	17					19.1	5.4
6	铜川环境监测	10.7	-4.2	3.20	3.6	3.63	10	17.6	-2.6
7	咸阳环境监测	13.9	24	3.16	2.3	3.48	7.5	17.6	-2.9
8	陕西环科院	15.3	37	2.68	-13	2.83	-13	17.5	-3.1
9	江苏地质	15.2	36	3.01	-2.5	2.78	-14	15.2	-16
10	北京新奥环标	18.2	63	3.57	16	3.14	-3.1	15.4	-15
11	南京土壤研究所	14.4	29	3.10	0.4	3.33	2.7	13.9	-23
测试结果平均值/(mg/kg)		13.8		3.17		3.00		16.7	
相对误差平均值/%		19		2.7		-5.0		-8.9	
2×sd/%		47		18		27		19	
相对误差范围/%		-6.1~66		-13~16		-33~10		-23~5.4	
相对误差最终值/%		-28~67		-15~20		-32~22		-28~10	

表 1-294 长江沉积物正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	长江沉积物	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		27.1±2.2		116±14		87±10		58.0±5.5		171±11		54.0±6.1		41.1±4.9		990±120	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	27.5	1.4	118	1.9	90.1	3.5	67.0	16	176	3.1	54.8	1.5	44.1	7.2	1027	3.8
2	华南环科所	26.1	-3.6	111	-4.4	86.5	-0.6	65.2	12	174	2.0	55.3	2.5	39.8	-3.2	1030	4.0
3	江苏省地调院	26.4	-2.5	116	0.3	92.7	6.6	57.9	-0.2	181	5.6	51.3	-5.0	40.0	-2.7	1012	2.2
4	北京新奥环标	26.8	-0.9	119	2.5	91.2	4.8	64.2	11	185	8.3	54.7	1.2	42.7	4.0	1067	7.7
5	南京土壤研究所	24.3	-10	118	1.9	85.4	-1.8	64.1	10	170	-0.8	51.4	-4.8	41.5	1.1	967	-2.4
6	国环绿洲(固安)	28.4	5.0	117	0.7	88.7	1.9	65.8	13	164	-4.1	52.7	-2.4	39.4	-4.1	1029	3.9
7	西安地调中心	28.3	4.3	107	-7.4	98.4	13	66.9	15	178	3.9	53.3	-1.3	41.5	1.0	1030	4.0
8	陕西环科院	28.1	3.9	112	-3.0	91.2	4.8	56.1	-3.3	170	-0.6	49.6	-8.2	38.9	-5.5	991	0.1
9	咸阳环境监测	24.0	-11	110	-5.2	86.7	-0.3	65.1	12	189	10	51.3	-5.0	40.1	-2.3	958	-3.2
10	铜川环境监测	27.4	0.9	111	-4.5	83.8	-3.7	61.4	5.9	172	0.8	54.8	1.5	38.9	-5.3	960	-3.1
11	内蒙环境监测	25.9	-4.6	117	1.1	88.6	1.8	60.1	3.7	170	-0.6	53.0	-1.9	37.5	-8.7	988	-0.2
测试结果平均值/(mg/kg)		26.7		114		89.4		63.1		175		52.9		40.4		1005	
相对误差平均值/%		-1.6		-1.5		2.7		8.7		2.5		-2.0		-1.7		1.5	
2×sd/%		11		7.0		9.3		13		8.5		6.9		9.2		7.1	
相对误差范围/%		-11~5.0		-7.4~2.5		-3.7~13		-3.3~16		-4.1~10		-8.2~2.5		-8.7~7.2		-3.2~7.7	
相对误差最终值/%		-13~9.5		-8.4~5.5		-6.6~12		-4.0~21		-6.1~11		-8.9~4.9		-11~7.5		-5.6~8.6	

表 1-295 长江沉积物正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	长江沉积物	Co		Cd		Mo		Sb	
		17.0±2.1		1.16±0.16		1.24±0.15		1.60±0.22	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	18.1	6.5			1.00	-20		
2	华南研究所	16.2	-4.5			1.21	-2.4		
3	内蒙环境监测	17.4	2.1	1.40	20	0.92	-26		
4	国环绿洲(固安)	17.0	0.1						
5	西安地调中心	19.6	16						
6	铜川环境监测	15.5	-9.1	1.23	5.6	1.60	29	1.77	11
7	咸阳环境监测	15.4	-9.4	1.24	6.7	1.59	29	1.80	13
8	陕西环科院	13.0	-24	1.15	-0.8	0.81	-34	1.84	15
9	江苏地质	19.3	14	1.00	-14	0.92	-26	1.58	-1.2
10	北京新奥环标	17.9	5.1	1.17	0.5	1.09	-12	1.43	-10
11	南京土壤研究所	18.8	11	1.06	-8.5	0.58*		1.42	-11
测试结果平均值/(mg/kg)		17.1		1.18		1.16		1.64	
相对误差平均值/%		0.6		1.5		-6.1		2.6	
2×sd/%		24		22		49		24	
相对误差范围/%		-24~16		-14~20				-11~15	
相对误差最终值/%		-23~24		-21~24		-54~42		-21~26	

表 1-296 太湖沉积物正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	太湖沉积物	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		7.81±0.68		74.2±8.6		62.9±8.1		19.0±1.7		65.8±4.9		18.5±2.3		28.9±3.5		544±63	
	验证实验室	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	7.6	-3.2	76.8	3.5	60.1	-4.4	19.3	1.8	67.4	2.4	19.9	7.3	30.9	6.9	529	-2.8
2	华南环科所	7.5	-3.6	74.9	1.0	62.0	-1.4	19.4	2.1	66.7	1.3	19.8	6.9	27.6	-4.6	564	3.7
3	江苏省地调院	6.9	-12	78.6	5.9	71.7	14	27.8*	46	66.7	1.3	20.7	12	28.5	-1.4	552	1.5
4	北京新奥环标	8.0	2.6	76.5	3.1	72.1	15	22.4	18	69.6	5.8	18.9	2.3	30.4	5.2	580	6.6
5	南京土壤研究所	7.4	-4.7	72.8	-1.8	63.4	0.8	20.8	9.7	64.2	-2.4	20.6	11	28.4	-1.6	531	-2.4
6	国环绿洲	7.6	-2.5	83.0	12	61.0	-3.0	21.0	11	59.8	-9.1	15.9	-14	26.8	-7.3	536	-1.4
7	西安地调中心	7.3	-6.0	83.6	12.7	64.6	2.8	25.7	35	61.8	-6.1	20.4	11	29.3	1.3	539	-0.9
8	陕西环科院	6.9	-11	69.7	-6.1	62.4	-0.8	20.1	5.7	62.8	-4.5	19.3	4.2	24.9	-14	559	2.8
9	咸阳环境监测	6.4	-18	70.8	-4.6	61.7	-2.0	21.0	11	63.1	-4.1	20.5	11	25.8	-11	553	1.6
10	铜川环境监测	8.0	2.3	63.6	-14	71.4	13	18.7	-1.3	61.9	-5.9	19.5	5.5	26.8	-3.3	536	-1.4
11	内蒙环境监测	7.8	0.2	83.9	13	63.3	0.7	20.2	6.5	64.9	-1.4	20.1	8.7	26.3	-4.1	520	-4.3
测试结果平均值/(mg/kg)		7.4		75.8		64.9		20.9		64.4		19.6		27.8		546	
相对误差平均值/%		-5.1		2.2		3.2		9.9		-2.1		5.9		-3.0		0.3	
2×sd/%		13		17		14		21		8.8		15		12		6.5	
相对误差范围/%		-18~2.6		-14~13		-4.4~15		-1.3~35		-9.1~5.8		-14~12		-14~6.9		-4.3~6.6	
相对误差最终值/%		-18~7.7		-15~19		-11~18		-11~31		-11~6.8		-8.7~21		-15~9.4		-6.2~6.8	

表 1-297 太湖沉积物正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	太湖沉积物	Co		Cd		Mo		Sb	
		11.9±1.5		0.116±0.022		0.553±0.068		0.632±0.084	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	11.1	-7.1			0.77	39		
2	华南研究所	12.6	5.6			0.85	53		
3	内蒙环境监测	12.7	7.1						
4	国环绿洲	10.5	-12						
5	西安地调中心	9.7	-18						
6	铜川环境监测	10.5	-12	0.30*	119	0.49	-11	0.70	11
7	咸阳环境监测	13.6	14	0.14	19	0.69	25	0.75	19
8	陕西环科院	11.5	-3.2	0.09	-23	0.41	-26	0.50	-20
9	江苏地质	9.8	-18	0.15	28	0.54	-1.8	0.89	40
10	北京新奥环标	12.4	4.6	0.17	43	0.52	-5.8	0.81	28
11	南京土壤研究所	10.3	-14	0.11	-9.3	0.06*		0.70	11
测试结果平均值/(mg/kg)		11.4		0.13**		0.61**		0.72**	
相对误差平均值/%		-3.9		11		10		15	
2×sd/%		22		54		58		41	
相对误差范围/%		-18~14							
相对误差最终值/%		-26~18							
注：标注**的测试结果低于测定下限（Cd：0.24；Mo：2.4；Sb：0.80 mg/kg）。									

表 1-298 松花江沉积物正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	松花江沉积物 验证实验室名称	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		7.5±1.1		70.0±8.2		59.5±7.0		24.6±2.2		105±7		40.3±4.3		25.3±3.0		732±82	
		$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚公司	10.1	34	75.3	7.5	56.4	-5.2	26.7	-3.9	108	2.8	42.4	5.2	29.1	15	738	0.8
2	华南环科所	8.1	8.0	71.4	2.0	56.8	-4.6	25.4	-8.6	109	3.4	43.4	7.8	25.4	0.2	775	5.9
3	江苏省地调院	8.9	19	66.4	-5.2	56.2	-5.5	25.4	-8.6	107	1.8	39.0	-3.1	24.9	-1.4	733	0.1
4	北京新奥环标	8.9	19	68.4	-2.3	64.2	7.9	28.1	1.0	110	5.0	40.8	1.1	25.8	1.9	760	3.8
5	南京土壤研究所	8.1	7.8	72.6	3.7	54.5	-8.4	25.6	-7.8	102	-2.6	40.0	-0.9	24.6	-2.7	712	-2.7
6	国环绿洲(固安)	8.1	7.6	83.9	20	55.4	-6.9	25.8	-7.2	95.7	-8.8	37.7	-6.6	23.4	-7.6	728	-0.6
7	西安地调中心	8.5	13	58.3	-17	62.8	5.5	29.8	7.1	100	-4.7	39.9	-0.9	27.7	9.6	747	2.0
8	陕西环科院	6.9	-8.1	68.0	-2.9	55.0	-7.5	25.7	-7.5	99.4	-5.3	39.6	-1.7	20.5	-19	756	3.3
9	咸阳环境监测	6.6	-11	67.8	-3.1	61.9	4.1	26.9	-3.3	103	-2.2	41.6	3.3	24.3	-3.9	761	4.0
10	铜川环境监测	8.1	8.0	67.5	-3.5	58.0	-2.5	23.7	-15	101	-3.8	40.5	0.5	24.1	-4.9	763	4.3
11	内蒙环境监测	7.7	3.1	76.8	9.7	60.2	1.2	25.2	-9.4	104	-1.2	40.6	0.7	23.9	-5.7	714	-2.4
测试结果平均值/(mg/kg)		8.2		70.6		58.3		26.2		104		40.5		24.9		744	
相对误差平均值/%		9.1		0.8		-2.0		-5.7		-1.4		0.5		-1.7		1.7	
2×sd/%		25		19		11		12		8.5		7.9		18		5.7	
相对误差范围/%		-11~34		-17~20		-8.4~7.9		-15~7.1		-8.8~5.0		-6.6~7.8		-19~15		-2.7~5.9	
相对误差最终值/%		-16~34		-18~20		-13~9.4		-17~5.9		-9.9~7.1		-7.4~8.4		-20~16		-4.0~7.4	

表 1-299 松花江沉积物正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	松花江沉积物	Co		Cd		Mo		Sb	
		17.0±2.1		0.210±0.031		0.84±0.11		0.660±0.086	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	12.2	5.3			1.56	86		
2	华南研究所	10.5	-9.2						
3	内蒙环境监测	10.4	-11						
4	国环绿洲	10.2	-12						
5	西安地调中心	11.4	1.6						
6	铜川环境监测	11.2	-3.3	0.23	8.4	0.90	7.1	0.83	26
7	咸阳环境监测	14.1	22	0.23	9.8	1.09	30	0.78	19
8	陕西环科院	11.9	2.6	0.17	-19	0.58	-31	0.73	11
9	江苏地质	12.9	12	0.25	20	0.92	10	0.94	43
10	北京新奥环标	10.2	-12	0.22	2.7	0.91	8.8	0.74	12
11	南京土壤研究所	10.8	-7.1	0.19	-7.9	1.16	38	0.78	18
测试结果平均值/(mg/kg)		11.5		0.21**		1.02**		0.80	
相对误差平均值/%		-0.6		2.3		10		21	
2×sd/%		23		28		48		23	
相对误差范围/%		-12~22							
相对误差最终值/%		-23~24		-26~30					
注：标注**的测试结果低于测定下限（Cd：0.24；Mo：2.4；Sb：0.80 mg/kg）。									

表 1-300 淮河沉积物正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	淮河沉积物	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		7.21±0.84		70.4±7.9		60.1±6.8		15.2±1.7		59.3±4.3		142±11		21.5±2.5		700±73	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	14.0*	94	73.2	4.0	54.2	-9.9	17.1	12	65.0	9.6	151	6.2	25.6	19	692	-1.1
2	华南环科所	4.8	-34	72.5	3.0	55.2	-8.2	15.7	3.6	64.0	8.0	152	7.4	23.0	6.4	697	-0.5
3	江苏省地调院	6.8	-5.3	63.9	-9.2	60.7	1.0	15.2	0.2	54.3	-8.4	125	-12	22.5	4.1	729	4.1
4	北京新奥环标	9.3	30	72.5	3.0	62.2	3.5	18.5	22	61.0	2.8	134	-5.9	23.3	8.0	680	-2.9
5	南京土壤研究所	6.2	-14	69.3	-1.5	59.4	-1.2	15.2	0.1	57.6	-2.9	127	-11	20.6	-4.4	677	-3.3
6	国环绿洲（固安）	7.9	9.0	75.4	7.1	54.5	-9.4	16.5	8.6	55.3	-6.7	137	-3.4	20.7	-4.2	687	-1.9
7	西安地调中心	9.0	25	45.5*	65	56.0	-6.8	20.5	35	58.0	-2.1	131	-7.8	23.6	9.0	745	6.4
8	陕西环科院	8.2	13	67.9	-3.6	49.2	-18	16.8	10	56.2	-5.2	148	4.4	16.4	-24	786	12
9	咸阳环境监测	8.4	17	58.7	-17	59.1	-1.6	17.8	17	60.1	1.4	151	6.1	20.9	-3.3	720	2.8
10	铜川环境监测	7.4	2.3	65.0	-7.6	52.2	-13	12.7	-16	64.4	8.7	139	-2.0	18.9	-13	677	-3.4
11	内蒙环境监测	6.0	-16	73.5	4.4	61.2	1.9	17.3	14	59.1	-0.3	136	-4.1	21.9	1.3	750	7.1
测试结果平均值/(mg/kg)		7.4		69.2		56.7		16.7		59.6		139		21.6		713	
相对误差平均值/%		2.6		-1.7		-5.6		9.7		0.4		-2.0		-0.1		1.8	
2×sd/%		38		15		14		27		13		14		23		10	
相对误差范围/%		-34~30		-17~7.1		-18~3.5		-16~35		-8.4~9.6		-12~7.4		-24~19		-3.4~12	
相对误差最终值/%		-36~41		-17~13		-19~8.1		-17~36		-12~13		-16~12		-23~23		-8.6~12	

表 1-301 淮河沉积物正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	淮河沉积物	Co		Cd		Mo		Sb	
		11.6±1.3		0.138±0.021		0.427±0.046		0.599±0.074	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	12.2	5.3						
2	华南研究所	10.3	-12						
3	内蒙环境监测	6.2*	-47						
4	国环绿洲	9.6	-17						
5	西安地调中心	10.0	-14						
6	铜川环境监测	10.1	-13	0.16	16	0.47	11	0.61	1.8
7	咸阳环境监测站	14.1	21	0.14	1.1	0.57	34	0.65	8.5
8	陕西环科院	11.7	1.0	0.11	-18	0.79	85	0.52	-14
9	江苏地质	10.8	-6.7	0.16	18	0.55	28	0.89	49
10	北京新奥环标	9.8	-15	0.14	4.0	0.53	25	0.53	-12
11	南京土壤研究所	9.5	-18	0.13	-4.0	0.82	91	0.70	16
测试结果平均值/(mg/kg)		10.8		0.14**		0.62**		0.65**	
相对误差平均值/%		-6.8		2.8		46		8.4	
2×sd/%		25		26		68		46	
相对误差范围/%		-18~21							
相对误差最终值/%		-32~18		-24~29					
注：标注**的测试结果低于测定下限（Cd：0.24；Mo：2.4；Sb：0.80 mg/kg）。									

表 1-302 海河沉积物正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	海河沉积物	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		12.2±0.9		76.6±7.5		68.3±7.1		58.2±5.1		200±11		54.0±3.7		34.8±3.4		755±70	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	12.4	1.4	74.3	-2.9	65.7	-3.7	62.9	8.1	184	-7.9	47.8	-11	34.3	-1.4	753	-0.2
2	华南环科所	10.3	-16	70.2	-8.4	65.1	-4.7	59.6	2.4	183	-8.3	48.8	-9.6	30.4	-13	704	-6.8
3	江苏省地调院	12.4	1.5	77.0	0.6	71.4	4.5	59.9	2.9	209	4.6	46.3	-14	33.5	-3.6	775	2.7
4	北京新奥环标	12.5	2.5	81.0	5.7	80.3	17	64.2	10	215	7.7	52.3	-3.1	35.3	1.4	791	4.8
5	南京土壤研究所	13.0	6.9	80.2	4.7	74.9	9.6	65.3	12	199	-0.6	47.5	-12	33.6	-3.4	744	-1.4
6	国环绿洲（固安）	11.5	-5.7	70.0	-8.6	67.0	-1.9	63.2	8.6	185	-7.4	47.9	-11	32.6	-6.4	740	-1.9
7	西安地调中心	13.5	10	78.9	3.0	75.4	10.4	65.2	12	203	1.3	53.4	-1.0	32.7	-6.1	775	2.6
8	陕西环科院	11.1	-9.4	70.8	-7.6	66.2	-3.1	56.0	-3.7	201	0.7	46.6	-14	31.4	-9.8	729	-3.4
9	咸阳环境监测	9.5	-22	79.4	3.7	69.4	1.7	64.1	10	212	6.0	46.2	-14	33.8	-2.9	709	-6.0
10	铜川环境监测	11.7	-4.3	82.7	8.0	66.4	-2.8	61.0	4.7	203	1.5	49.0	-9.3	34.6	-0.7	718	-4.9
11	内蒙环境监测	11.4	-6.8	76.8	0.2	70.0	2.5	58.5	0.5	196	-2.2	52.1	-3.5	32.2	-7.6	742	-1.7
测试结果平均值/(mg/kg)		11.7		76.5		70.2		61.8		199		48.9		33.1		744	
相对误差平均值/%		-3.8		-0.1		2.7		6.2		-0.4		-9.4		-4.8		-1.5	
2×sd/%		9.7		12		14		10		11		9.5		8.3		7.5	
相对误差范围/%		-22~10		-8.6~8.0		-4.7~17		-3.7~12		-8.3~7.7		-14~1.0		-13~1.4		-6.8~4.8	
相对误差最终值/%		-14~5.9		-12~12		-12~17		-4.2~17		-12~11		-19~0.1		-13~3.5		-9.0~6.0	

表 1-303 海河沉积物正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	海河沉积物	Co		Cd		Mo		Sb	
		12.3±1.5		0.352±0.037		1.30±0.14		1.47±0.17	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	11.9	-3.1			1.08	-17		
2	华南研究所	14.2	15			0.95	-27		
3	内蒙环境监测	13.3	8.0			1.24	-4.3	1.24	-16
4	国环绿洲	12.6	2.6			0.83	-36		
5	西安地调中心	17.4	41						
6	铜川市环境监测站	13.6	10	0.37	4.3	1.23	-5.6	1.96	33
7	咸阳市环境监测站	16.4	33	0.37	5.3	1.33	2.5	1.77	20
8	陕西环科院	13.5	9.4	0.36	2.1	0.93	-28	1.72	17
9	江苏地质	12.2	-0.8	0.34	-3.8	1.10	-16	1.49	1.6
10	北京新奥环标	13.5	10	0.39	9.6	1.48	14	1.24	-16
11	南京土壤研究所	11.7	-5.1	0.35	-0.9	1.08	-17	1.24	-15
测试结果平均值/(mg/kg)		13.7		0.36		1.12		1.52	
相对误差平均值/%		11		2.8		-13		3.6	
2×sd/%		29		9.5		31		41	
相对误差范围/%		-5.1~41		-3.8~9.6				-16~33	
相对误差最终值/%		-18~40		-6.7~12		-44~17		-37~44	

表 1-304 滇池沉积物正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	滇池沉积物	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		64.1±7.5		168±18		106±11		139±14		219±8		68.6±7.3		56.0±6.1		500±51	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	63.0	-1.8	180	7.1	112	6.1	172	24	218	-0.5	70.8	3.2	58.9	5.2	548	9.7
2	华南环科所	66.3	3.5	147	-12	90.1	-15	169	22	237	8.2	71.4	4.0	51.4	-8.2	546	9.2
3	江苏省地调院	67.4	5.2	160	-4.9	101	-4.9	165	19	242	11	73.8	7.6	55.5	-0.8	532	6.5
4	北京新奥环标	63.4	-1.0	192	15	109	3.2	160	15	244	11	74.0	7.9	58.3	4.1	532	6.5
5	南京土壤研究所	59.9	-6.5	185	10	97.4	-8.1	157	13	219	-0.2	70.7	3.1	58.1	3.8	494	-1.2
6	国环绿洲（固安）	69.1	7.8	196	17	106	-0.3	168	21	223	2.0	76.4	11	55.8	-0.3	499	-0.2
7	西安地调中心	61.6	-3.8	227*	35*	140*	32	149	6.9	228	4.1	68.6	0.0	59.3	5.9	480	-4.1
8	陕西环科院	71.2	11	227*	35*	150*	41	204*	147	345*	158	79.3	16	73.3*	31	551	10
9	咸阳环境监测	68.1	6.2	204	22	117	10	235*	169	333*	152	71.8	4.6	71.5*	28	552	10
10	铜川环境监测	69.5	8.5	209	24	123	16	215*	154	311*	142	85.0	24	73.3*	31	527	5.3
11	内蒙环境监测	62.3	-2.8	208	24	140*	32	142	2.3	212	-3.1	67.2	-2.0	51.6	-7.9	500	0.0
测试结果平均值/(mg/kg)		65.6		187		107		160		228		73.5		56.1		519	
相对误差平均值/%		2.4		11		0.9		15		4.0		7.2		0.2		3.7	
2×sd/%		12		26		20		15		11		15		11		10	
相对误差范围/%		-6.5~11		-12~24		-15~16		2.3~24		-3.1~11		0~24		-8.2~5.9		-4.1~10	
相对误差最终值/%		-9.3~14		-14~37		-19~21		0.1~30		-6.8~15		-7.7~22		-11~12		-6.7~14	

表 1-305 滇池沉积物正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	滇池沉积物	Co		Cd		Mo		Sb	
		19.4±2.0		7.7±1.2		2.14±0.24		4.24±0.61	
		$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	13.3	-32						
2	华南所	33.7*	74			1.45	-32		
3	内蒙环境监测	23.9	23	7.98	3.6	2.36	10	4.24	0.1
4	国环绿洲(固安)	17.0	-13	8.97	16	1.68	-21		
5	西安地调中心	37.8*	95						
6	铜川市环境监测站	23.5	21	7.49	-2.7	1.77	-17	4.42	4.3
7	咸阳市环境监测站	17.7	-8.9	7.37	-4.3	1.83	-15	4.36	2.8
8	陕西环科院	15.2	-22	7.04	-8.5	1.72	-20	3.79	-11
9	江苏地质	17.2	-11	7.50	-2.6	1.81	-15	3.95	-6.8
10	北京新奥环标	22.7	17	6.78	-12	2.04	-4.5	3.21	-24
11	南京土壤研究所	21.5	11	5.22*	-32	2.04	-4.8	3.19	-25
测试结果平均值/(mg/kg)		19.1		7.59		1.86		3.88	
相对误差平均值/%		-1.6		-1.5		-13		-8.5	
2×sd/%		40		19		24		24	
相对误差范围/%		-32~23		-12~16		-32~16		-12~16	
相对误差最终值/%		-42~38		-20~17		-38~11		-33~16	

表 1-306 贵州沉积物正确度方法验证数据汇总表-1 (mg/kg)

序号	贵州沉积物	As		V		Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Mn	
		32.9±1.0		138±6		82.0±2.5		61.4±1.3		166±7		42.7±0.9		59.7±3.0		1734±52	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	35.8	8.9	145	4.8	78.7	-4.0	41.6	-32	154	-7.5	39.7	-7.0	47.5	-21	1744	0.6
2	华南环科所	29.6	-10	123	-11	66.5	-19	57.9	-5.6	138	-17	37.7	-12	45.9	-23	1404*	-19
3	江苏省地调院	32.7	-0.5	148	7.2	70.2	-14	57.3	-6.7	174	4.5	42.8	0.2	59.1	-0.9	1824	5.2
4	北京新奥环标	34.5	4.8	151	9.2	89.2	8.7	60.7	-1.1	180	8.2	41.4	-3.1	61.9	3.6	1889	8.9
5	南京土壤研究所	33.0	0.3	129	-6.2	88.2	7.6	55.9	-9.0	171	2.8	38.8	-9.2	61.4	2.8	2113*	22
6	国环绿洲（固安）	36.3	10	105*	-24	73.0	-11	59.6	-2.9	157	-5.6	41.7	-2.4	52.3	-12	1655	-4.6
7	西安地调中心	37.9	15	156	13	88.3	7.7	61.8	0.7	173	4.0	43.1	1.0	52.9	-11	1844	6.3
8	陕西环科院	28.0	-15	127	-7.9	75.4	-8.1	50.8	-17	187	12	36.9	-14	75.0	26	1754	1.2
9	咸阳环境监测	34.6	5.1	158	15	92.7	13	67.9	11	187	13	37.5	-12	77.5	30	1210*	-30
10	铜川环境监测	27.4	-17	149	8.0	78.3	-4.6	60.9	-0.8	192	16	40.5	-5.1	78.8	32	1602	-7.6
11	内蒙环境监测	34.9	6.1	122	-11	87.4	6.6	54.4	-11	158	-5.1	41.9	-1.9	56.9	-4.7	1678	-3.2
测试结果平均值/(mg/kg)		33.3		143		80.7		58.7		170		40.5		60.8		1749	
相对误差平均值/%		0.8		2.1		-1.6		-6.9		3.1		-5.9		1.9		0.9	
2×sd/%		21		20		22		22		19		10		39		12	
相对误差范围/%		-17~15		-12~15		-19~13		-32~11		-17~16		-14~1.0		-23~32		-7.6~8.9	
相对误差最终值/%		-20~22		-18~22		-23~20		-29~15		-16~22		-16~4.4		-37~41		-11~12	

表 1-307 贵州沉积物正确度方法验证数据汇总表-2 (mg/kg)

序号	贵州沉积物	Co		Cd		Mo		Sb	
		29.4±0.9		1.04±0.03					
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	北京京诚	22.7	-23						
2	华南环科所	25.7	-12						
3	内蒙环境监测	15.3*	-48						
4	国环绿洲(固安)	16.2*	-45	1.00	-5.0				
5	西安地调中心	32.3	10						
6	铜川市环境监测站	30.7	4.5	1.10	5.0				
7	咸阳市环境监测站	25.2	-14	1.19	13				
8	陕西环科院	22.3	-24	1.21	16				
9	江苏地质	17.6*	-40	0.92	-13				
10	北京新奥环标	15.1*	-48	0.87	-17				
11	南京土壤研究所	16.2*	-45	0.88	-17				
测试结果平均值/(mg/kg)		26.5		1.02					
相对误差平均值/%		-9.9		-2.6					
2×sd/%		28		28					
相对误差范围/%		-24~9.9		-17~16					
相对误差最终值/%		-38~18		-30~25					

表 1-308 GSS-66 正确度方法验证数据汇总表 (mg/kg)

序号	GSS-66	Cd		Mo		Sb	
		0.28±0.03		0.66±0.05		0.72±0.05	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	江苏地质	0.26	-8.5	0.47		0.59	-18
2	北京新奥环标	0.27	-3.8	0.74		0.93	30
3	南京土壤研究所	0.28	-1.2	1.32		0.88	23
4	陕西环科院	0.28	-0.2	0.85		0.86	20
5	咸阳市环境监测站	0.30	6.5	0.82		0.86	19
6	铜川市环境监测站	0.29	4.5	0.83		0.82	13
测试结果平均值/(mg/kg)		0.28		0.84**		0.82	
相对误差平均值/%		-0.4				15	
sd/%		5.5				17	
相对误差范围/%		-8.5~6.5				-18~30	
相对误差最终值/%		-0.4±11				15±34	
注 1: 标注**的测试结果低于测定下限 (Cd: 0.24; Mo: 2.4; Sb: 0.80 mg/kg) ;							
注 2: 相对误差最终值 (%) = $\bar{x} \pm 2 \times sd$							

表 1-309 GSS-1a 正确度方法验证数据汇总表 (mg/kg)

序号	GSS-1a	Cd		Mo		Sb	
		2.5±0.2		2.0±0.2		2.4±0.3	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	江苏地质	2.57	2.8	2.04	2.2	2.38	-0.8
2	北京新奥环标	2.39	-4.5	1.83	-8.4	2.42	0.8
3	南京土壤研究所	2.25	-9.9	1.84	-7.9	2.39	-0.3
4	陕西环科院	2.50	0.1	1.68	-16	2.37	-1.3
5	咸阳市环境监测站	2.51	0.5	2.00	-0.1	2.57	6.9
6	铜川市环境监测站	2.51	0.2	1.65	-17	2.37	-1.3
测试结果平均值/(mg/kg)		2.46		1.84		2.42	
相对误差平均值/%		-1.8		-7.9		0.7	
sd/%		4.5		7.9		3.2	
相对误差范围/%		-9.9~2.8		-17~2.2		-1.3~6.9	
相对误差最终值/%		-1.8±9.0		-7.9±16		0.7±6.3	

表 1-310 GSD-3a 正确度方法验证数据汇总表 (mg/kg)

序号	GSD-3a	Cd		Mo		Sb	
		0.50±0.06		48±2		3.8±0.2	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	江苏地质	0.58	16	47.6	-0.9	4.05	6.6
2	北京新奥环标	0.48	-4.0	47.9	-0.2	4.25	12
3	南京土壤研究所	0.54	7.5	47.7	-0.5	3.92	3.2
4	陕西环科院	0.46	-7.9	46.4	-3.4	3.65	-3.9
5	咸阳环境监测	0.47	-5.2	46.8	-2.6	3.86	1.5
6	铜川环境监测	0.44	-13	45.2	-5.8	3.88	2.2
测试结果平均值/(mg/kg)		0.49		46.9		3.93	
相对误差平均值/%		-1.0		-2.2		3.6	
sd/%		11		2.2		5.5	
相对误差范围/%		-13~16		-5.8~-0.2		-3.9~12	
相对误差最终值/%		-1.0±22		-2.2±4.3		3.6±11	

表 1-311 GSD-17a 正确度方法验证数据汇总表 (mg/kg)

序号	GSD—17a	Cd		Mo		Sb	
		4.9±0.4		1.4±0.2		2.0±0.2	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	江苏地质	4.91	0.2	1.55	11	1.94	-2.9
2	北京新奥环标	4.90	-0.1	1.33	-4.8	1.96	-1.8
3	南京土壤研究所	4.67	-4.7	1.35	-3.5	1.90	-5.0
4	陕西环科院	4.98	1.6	1.47	5.2	1.97	-1.7
5	咸阳环境监测	4.99	1.9	1.41	0.7	1.97	-1.5
6	铜川环境监测	5.00	2.0	1.28	-8.3	1.82	-8.9
测试结果平均值/(mg/kg)		4.91		1.40		1.93	
相对误差平均值/%		0.2		0.0		-3.6	
sd/%		2.5		6.9		2.9	
相对误差范围/%		-4.7~2.0		-8.3~2.8		-8.9~-1.5	
相对误差最终值/%		0.2±5.1		0.0±14		-3.6±5.8	

表 1-312 GSD-23 正确度方法验证数据汇总表 (mg/kg)

序号	GSD-23	Cd		Mo		Sb	
		4.8±0.5		1.56±0.20		25±4	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	江苏地质	4.94	3.0	1.69	8.3	25.4	1.5
2	北京新奥环标	4.73	-1.4	1.59	1.7	26.0	3.9
3	南京土壤研究所	4.63	-3.5	1.46	-6.3	24.6	-1.6
4	陕西环科院	4.79	-0.3	1.66	6.2	25.1	0.4
5	咸阳环境监测	4.70	-2.1	1.56	0.2	25.9	3.5
6	铜川环境监测	4.60	-4.1	1.49	-4.6	24.7	-1.1
测试结果平均值/(mg/kg)		4.73		1.57		25.3	
相对误差平均值/%		-1.4		0.9		1.1	
sd/%		2.6		5.8		2.3	
相对误差范围/%		-4.1~3.0		-6.3~8.3		-1.6~3.9	
相对误差最终值/%		-1.4±5.1		0.9±12		1.1±4.6	

表 1-313 GSD-30 正确度方法验证数据汇总表 (mg/kg)

序号	GSD-30	Cd		Mo		Sb	
		4.3±0.3		10.0±0.4		1.90±0.11	
	验证实验室名称	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%	$\bar{x}$	RE/%
1	江苏地质	4.38	1.8	9.62	-3.8	1.78	-6.3
2	北京新奥环标	4.36	1.5	10.1	1.0	1.96	3.0
3	南京土壤研究所	4.34	0.9	10.7	7.4	1.82	-4.4
4	陕西环科院	4.17	-3.1	10.8	7.7	1.96	2.9
5	咸阳环境监测	4.28	-0.4	10.3	3.3	1.93	1.4
6	铜川环境监测	4.29	-0.2	10.1	1.1	1.96	3.4
测试结果平均值/(mg/kg)		4.32		10.3		1.90	
相对误差平均值/%		1.5		2.8		0.0	
<i>sd</i> /%		1.0		4.4		4.3	
相对误差范围/%		-3.1~1.8		-3.8~7.7		-6.3~3.4	
相对误差最终值/%		1.5±2.0		2.8±8.7		0.0±8.5	

表 1-314 本标准方法正确度汇总表 (mg/kg)

元素	标样名称	认定值 (mg/kg)	测定结果 平均值 (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差 范围 (%)	相对误差 最终值 (%)
As	土壤标样 ESS-1	10.7±0.8	11.5	7.9	-2.5~19	7.9±15
	土壤标样 ESS-2	10.0±1.0	10.3	3.0	-17~18	3.0±19
	土壤标样 ESS-3	15.9±1.3	17.3	8.9	-3.6~21	8.9±16
	土壤标样 ESS-4	11.4±0.7	12.6	10	-3.6~19	10±13
	土壤标样 ESS-5	297±11	304	2.3	-11~11	2.3±14
	海河沉积物标样	12.2±0.9	11.7	-3.8	-22~10	-3.8±9.7
	淮河沉积物标样	7.81±0.84	7.4	2.6	-34~30	2.6±40
	松花江沉积物标样	7.5±1.1	8.2	9.1	-11~34	9.1±26
	长江沉积物标样	27.1±2.2	26.7	-1.6	-11~5.0	-1.6±11
	太湖沉积物标样	7.81±0.68	7.4	-5.1	-18~2.6	-5.1±13
	滇池沉积物标样	64.1±7.5	65.6	2.4	-6.5~11	2.4±12
	贵州沉积物标样	32.9±1.0	33.3	0.8	-17~15	0.8±21
Co	土壤标样 ESS-1	14.8±0.7	13.2	-11	-29~15	-11±30
	土壤标样 ESS-2	25.6±1.2	23.1	-10	-16~12	-10±30
	土壤标样 ESS-3	22.0±1.7	20.4	-9.4	-23~8.5	-9.4±22
	土壤标样 ESS-4	13.3±0.5	14.5	9.4	-9.3~34	9.4±30
	土壤标样 ESS-5	11.2±0.7	13.8	19	-6.1~66	19±48
	海河沉积物标样	12.3±1.5	13.7	11	-5.1~41	11±30
	淮河沉积物标样	11.6±1.3	10.8	-6.8	-18~21	-6.8±26
	松花江沉积物标样	11.6±1.4	11.5	-0.6	-12~22	-0.6±24
	长江沉积物标样	17.0±2.1	17.1	0.6	-24~16	0.6±24
	太湖沉积物标样	11.9±1.5	11.4	-3.9	-18~14	-3.9±22
	滇池沉积物标样	19.4±2.0	19.1	1.6	-32~23	1.6±40
	贵州沉积物标样	29.4±0.9	26.5	-9.9	-24~9.9	-9.9±28
Cr	土壤标样 ESS-1	57.2±4.2	57.1	-0.1	-10~7.8	-0.1±14
	土壤标样 ESS-2	75.9±4.6	76.4	0.6	-6.7~10	0.6±12
	土壤标样 ESS-3	98.0±7.1	100	1.8	-6.6~12	1.8±13
	土壤标样 ESS-4	70.4±4.9	71.1	1.0	-6.2~24	1.0±17
	土壤标样 ESS-5	63.6±4.1	65.7	3.3	-11~12	3.3±13
	海河沉积物标样	68.3±7.1	70.2	2.7	-4.7~17	2.7±14
	淮河沉积物标样	60.1±6.8	56.7	-5.6	-19~8.1	-5.6±14
	松花江沉积物标样	59.5±7.0	58.3	-2.0	-8.4~7.9	-2.0±11
	长江沉积物标样	87±10	89.4	2.7	-3.7~13	2.7±9.3
	太湖沉积物标样	62.9±8.1	64.9	3.2	-4.4~15	3.2±14
	滇池沉积物标样	106±11	107	0.9	-15~16	0.9±20
	贵州沉积物标样	82.0±2.5	80.7	-1.6	-19~13	-1.6±22
Cu	土壤标样 ESS-1	20.9±0.8	22.2	6.4	-6.7~21	6.4±16
	土壤标样 ESS-2	27.6±0.5	29.4	6.5	-7.1~23	6.5±19
	土壤标样 ESS-3	29.4±1.6	30.4	3.5	-6.6~9.2	3.5±12
	土壤标样 ESS-4	26.8±1.7	27.9	5.9	-1.2~17	5.9±13
	土壤标样 ESS-5	71.8±1.5	73.6	2.4	-7.3~10	2.4±13
	海河沉积物标样	58.2±5.1	61.8	6.2	-3.7~12	6.2±10
	淮河沉积物标样	15.2±1.7	16.7	9.7	-16~35	9.7±27

元素	标样名称	认定值 (mg/kg)	测定结果 平均值 (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差 范围 (%)	相对误差 最终值 (%)
	松花江沉积物标样	24.6±2.2	26.2	-5.7	-15~7.1	-5.7±12
	长江沉积物标样	58.0±5.5	63.1	8.7	-3.3~16	8.7±13
	太湖沉积物标样	19.0±1.7	20.9	9.9	-1.3~35	9.9±21
	滇池沉积物标样	139±14	160	15	-2.3~24	15±15
	贵州沉积物标样	61.4±1.3	58.7	-6.9	-32~11	-6.9±22
Mn	土壤标样 ESS-1	1097±27	1126	2.6	-2.6~16	2.6±10
	土壤标样 ESS-2	1063±36	1119	5.2	-4.7~13	5.2±9.1
	土壤标样 ESS-3	819±28	844	3.0	-1.3~8.2	3.0±5.0
	土壤标样 ESS-4	694±36	707	1.9	-3.3~5.5	1.9±5.2
	土壤标样 ESS-5	2460±70	2524	2.6	-6.4~13	2.6±12
	海河沉积物标样	755±70	744	-1.5	-6.8~4.8	-1.5±7.5
	淮河沉积物标样	700±73	713	1.8	-3.4~12	1.8±10
	松花江沉积物标样	732±82	744	1.7	-2.7~5.9	1.7±5.7
	长江沉积物标样	990±120	1005	1.5	-3.2~7.7	1.5±7.1
	太湖沉积物标样	544±63	546	0.3	-4.3~6.6	0.3±6.5
	滇池沉积物标样	500±51	519	3.7	-4.1~10	3.7±10
	贵州沉积物标样	1734±52	1749	0.9	-7.6~8.9	0.9±12
Ni	土壤标样 ESS-1	29.6±1.8	30.0	1.3	-4.8~8.1	1.3±8.7
	土壤标样 ESS-2	33.6±1.6	34.1	1.5	-4.7~13	1.5±11
	土壤标样 ESS-3	33.7±2.1	33.8	0.2	-4.9~12	0.2±10
	土壤标样 ESS-4	32.8±1.7	33.3	1.6	-15~18	1.6±17
	土壤标样 ESS-5	29.7±1.3	30.6	3.0	-6.7~18	3.0±18
	海河沉积物标样	34.8±3.4	33.1	-4.8	-13~1.4	-4.8±8.3
	淮河沉积物标样	21.5±2.5	21.6	-0.1	-24~19	-0.1±23
	松花江沉积物标样	25.3±3.0	24.9	-1.7	-19~15	-1.7±18
	长江沉积物标样	41.1±4.9	40.4	-1.7	-8.7~7.2	-1.7±9.2
	太湖沉积物标样	28.9±3.5	27.8	-3.0	-14~6.9	-3.0±12
	滇池沉积物标样	56.0±6.1	56.1	0.2	-8.2~5.9	0.2±11
	贵州沉积物标样	59.7±3.0	60.8	1.9	-23~32	1.9±40
Pb	土壤标样 ESS-1	23.6±1.2	22.9	-3.1	-19~8.4	-3.1±14
	土壤标样 ESS-2	24.6±1.0	24.2	-1.8	-14~24	-1.8±20
	土壤标样 ESS-3	33.3±1.3	33.0	-0.8	-12~3.9	-0.8±13
	土壤标样 ESS-4	22.6±1.7	22.7	0.6	-6.5~11	0.6±9.8
	土壤标样 ESS-5	971±34	1039	7.1	-0.5~14	7.1±10
	海河沉积物标样	54.0±3.7	48.9	-9.4	-14~1.0	-9.4±9.5
	淮河沉积物标样	142±11	139	-2.0	-12~7.4	-2.0±14
	松花江沉积物标样	40.3±4.3	40.5	0.5	-6.6~7.8	0.5±8.0
	长江沉积物标样	54.0±6.1	52.9	-2.0	-8.2~2.5	-2.0±6.9
	太湖沉积物标样	18.5±2.3	19.6	5.9	-14~12	5.9±15
	滇池沉积物标样	68.6±7.3	73.5	7.2	0~24	7.2±15
	贵州沉积物标样	42.7±0.9	40.5	-5.9	-14~1.0	-5.9±10
V	土壤标样 ESS-1	77.5±3.1	78.0	0.7	-10~11	0.7±13
	土壤标样 ESS-2	105±4	109	3.5	-11~26	3.5±24
	土壤标样 ESS-3	116±5	126	8.5	-14~24	8.5±26
	土壤标样 ESS-4	90.0±2.0	92.8	3.1	-10~20	3.1±16

元素	标样名称	认定值 (mg/kg)	测定结果 平均值 (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差 范围 (%)	相对误差 最终值 (%)
	土壤标样 ESS-5	89.3±3.3	94.0	5.2	-4.8~18	5.2±16
	海河沉积物标样	76.6±7.5	76.5	-0.1	-8.6~8.0	-0.1±12
	淮河沉积物标样	70.4±7.9	69.2	-1.7	-17~7.1	-1.7±15
	松花江沉积物标样	70.0±8.2	70.6	0.8	-17~20	0.8±19
	长江沉积物标样	116±14	114	-1.5	-7.4~2.5	-1.5±7.0
	太湖沉积物标样	74.2±8.6	75.8	2.2	-14~13	2.2±17
	滇池沉积物标样	168±18	187	11	-12~24	11±26
	贵州沉积物标样	138±6	143	2.1	-12~15	2.1±20
Zn	土壤标样 ESS-1	55.2±3.4	55.5	0.6	-8.2~6.6	0.6±8.8
	土壤标样 ESS-2	63.5±3.5	64.7	1.8	-6.0~22	1.8±11
	土壤标样 ESS-3	89.3±4.0	90.7	1.6	-6.6~9.2	1.6±9.6
	土壤标样 ESS-4	69.1±3.5	70.0	1.3	-5.2~7.3	1.3±7.6
	土壤标样 ESS-5	523±16	543	3.9	-9.3~13	3.9±11
	海河沉积物标样	200±11	199	-0.4	-8.3~7.7	-0.4±11
	淮河沉积物标样	59.3±4.3	59.6	0.4	-8.4~9.6	0.4±13
	松花江沉积物标样	105±7	104	-1.4	-8.8~5.0	-1.4±8.5
	长江沉积物标样	171±11	175	2.5	-4.1~10	2.5±8.6
	太湖沉积物标样	65.8±4.9	64.4	-2.1	-9.1~5.8	-2.1±8.8
	滇池沉积物标样	219±8	228	4.0	-3.1~11	4.0±11
	贵州沉积物标样	166±7	170	3.1	-17~16	3.1±19
Cd	土壤标样 ESS-5	3.09±0.19	3.17	2.7	-15~20	2.7±18
	海河沉积物标样	0.350±0.037	0.36	2.8	-3.8~9.6	2.8±9.5
	长江沉积物标样	1.16±0.16	1.18	1.5	-14~20	1.5±22
	滇池沉积物标样	7.7±1.2	7.37	-1.5	-12~16	-1.5±19
	贵州沉积物标样	1.04±0.03	1.02	-2.6	-17~16	-2.6±28
	土壤标样 GSS-1a	2.5±0.2	2.46	-1.8	-9.9~2.8	-1.8±9.2
	土壤标样 GSS-66	0.28±0.03	0.28	-0.4	-8.5~6.5	-0.4±11
	沉积物标样 GSD-3a	0.50±0.06	0.49	-1.0	-13~16	-1.0±22
	沉积物标样 GSD-17a	4.9±0.4	4.91	0.2	-4.7~2.0	0.2±5.1
	沉积物标样 GSD-23	4.8±0.5	4.73	-1.4	-4.1~3.0	-1.4±5.2
	沉积物标样 GSD-30	4.3±0.3	4.32	1.5	-3.1~10	1.5±2.0
Mo	ESS-5 土壤标样	3.24±0.21	3.00	-5.0	-33~8.9	-5.0±27
	滇池沉积物标样	2.14±0.24	1.86	-13	-32~16	-13±24
	土壤标样 GSS-1a	2.0±0.2	1.84	-7.9	-17~2.2	-7.9±16
	沉积物标样 GSD-3a	48±2	46.9	-2.2	-5.8~-0.2	-2.2±4.4
	沉积物标样 GSD-17a	1.4±0.2	1.40	0.0	-8.3~2.8	0.0±14
	沉积物标样 GSD-23	1.56±0.20	1.57	0.9	-6.3~8.3	0.9±12
	沉积物标样 GSD-30	10.0±0.4	10.3	2.8	-3.8~7.7	2.8±8.8
Sb	土壤标样 ESS-1	1.0	0.85	-15	-39~4.0	-15±38
	土壤标样 ESS-2	1.3	1.02	-21	-39~-9.3	-21±26
	土壤标样 ESS-4	1.3	1.12	-14	-24~-8.8	-14±13
	土壤标样 ESS-5	18.1±1.1	16.7	-8.9	-23~5.4	-8.9±20
	海河沉积物标样	1.47±0.17	1.52	3.6	-16~33	3.6±42
	松花江沉积物标样	0.660±0.086	0.80	21		
	长江沉积物标样	1.60±0.22	1.64	2.6	-11~15	2.6±24

元素	标样名称	认定值 (mg/kg)	测定结果 平均值 (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差 范围 (%)	相对误差 最终值 (%)
	滇池沉积物标样	4.24±0.61	3.88	-8.5	-12~16	-8.5±24
	土壤标样 GSS-1a	2.4±0.3	2.42	0.7	-1.3~6.9	0.7±6.4
	土壤标样 GSS-66	0.72±0.05	0.82	15	-18~30	15±34
	沉积物标样 GSD-3a	3.8±0.2	3.93	3.6	-3.9~12	3.6±10
	沉积物标样 GSD-17a	2.0±0.2	1.93	-3.6	-8.9~1.5	-3.6±5.8
	沉积物标样 GSD-23	25±4	25.3	1.1	-1.6~3.9	1.1±4.6
	沉积物标样 GSD-30	1.90±0.11	1.90	0.0	-6.3~3.4	0.0±8.6

2.4 精密度和正确度数据评估及质控指标修订建议

2.4.1 数据筛选原则

在进行数理统计前，对全部上报测试数据进行了数据质量核查。核查时考虑了下列 3 项原则：（1）测试结果与标样认定值对数差值绝对值是否满足质控要求（ ≤ 0.10 ）；（2）与同组数据的 h 检验是否小于临界值（ $L=6$ ， $h_{\text{临界值}}(a=0.01)=1.66$ ； $L=11$ ， $h_{\text{临界值}}(a=0.01)=2.22$ ， L 为实验室个数）；（3）利用土壤重金属含量测试结果平均值计算得到的 s_R 经验模型计算值^[5-6]（ $s_R=0.16 \times 0.85$ ），作为协作实验的精密度质控指标。如果 s_R 实验值小于或等于经验模型计算值，则表明协作定值实验室数据满足精密度要求^[5-6]，则保留实验数据，如果 s_R 实验值明显大于 2 倍计算值，则表明数据组中存在“离群值”。对“离群值”的判断采取慎重态度，一般情况下，同时不符合上述三原则的结果才被删除。没有标准值的实际土壤样品测试数据参与精密度统计时主要考虑后 2 项原则。

统计结果表明，参与统计处理的数据中，两者比值（ $s_{R\text{实验值}}/s_{R\text{计算值}}$ ）平均值为 1.03，标准偏差为 0.45，范围为 0.23~2.82（参见图 1-1）。如果采用 Horwitz 经验模型公式 $s_R=0.32 \times 0.85$ （限值标准）计算，则 96.2% 数据其精密度实验值均小于经验模型值，表明方法验证数据精密度指标基本满足质控要求。

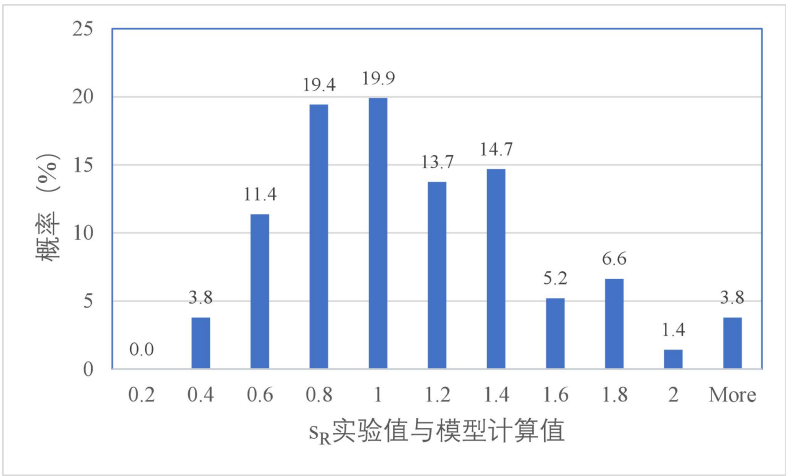


图 1-1 再现性标准偏差 s_R 实验值与计算值比值分布范围

说明第 6 章方法比对)，测试结果明显与波谱法结果不吻合的结果才被删去。

2.4.2 方法验证数据采用率

表 1-316 是根据上述原则核查后离群值汇总表。采用率按大小排列的顺序是 As、Pb、Zn、Cd、Sb、Cu、Cr、Ni、Mn、V、Mo、Co。大多数元素数据采用率大于 96.0%，平均值为 97.3%。Cd、Mo、Sb 三元素以 6 家配备单波长激发能谱仪的实验室数据总数为基准。

Co 和 V 的离群值分别有 19 个和 8 个，其数据采用率分别为 90.4%和 96.0%，低于平均值 97.3%。反映了不同实验室重金属测试结果正确度高低的现状。其中 Co、V 有部分离群值的主要原因可能与部分实验室没有有效扣除重叠峰干扰有关。

能谱法分辨率不及波谱法，Co-K α 与 Fe-K β 重叠，导致 Fe-K β 谱线对 Co-K α 有明显干扰，因此高含量 Fe 会严重干扰微量 Co 的测定。例如，滇池沉积物中三氧化二铁（Fe₂O₃）含量为 5.63%，11 家实验室上报 Co 的测定值数据中有 3 家实验室结果为离群，ESS-1，ESS-2，ESS-3 和 ESS-4 系列标样中也观察到高含量 Fe₂O₃ 直接导致 Co 测定值离群个数增加的现象，如表 1-315 所示。可以采用谱线拟合手段减小干扰。土壤基体中三氧化二铁含量不是特别高时（例如小于 6%），Co 的测定结果也可以用能谱法进行筛选测定。

表 1-315 高含量 Fe₂O₃ 样品中 Co 离群值数量

样品编号	Fe ₂ O ₃ 含量(%)	11 家实验室中 Co 离群值个数
ESS-1	3.40	0
ESS-2	6.51	4
ESS-3	5.85	2
ESS-4	4.48	0
滇池沉积物	5.63	3

采用基本参数法进行校准的实验室也有“离群值”出现。相关仪器厂商和实验室需要进一步优化应用程序，部分实验室数据采用率仍有提升空间。

数据采用率与样品基体也有关系。部分样品基体含量与其他标准样品明显不同（如滇池沉积物基体含大量有机物，贵州沉积物 CaO 大于 20%，离群值分别为 17 和 11 个）。如果厂家计算程序没有考虑到此因素，可能也会导致部分元素测试数据采用率下降。滇池沉积物样品和贵州沉积物样品测试数据合格率分别为 85.5%和 90.6%，明显低于平均值 97.3%。

Cd、Mo、Sb 由于含量较低，具备单波长激发能力的能谱仪才能进行测试（含量大于 1 mg/kg 的样品才可使用常规能谱仪定量测定）。方法验证中，5 家实验室使用常规能谱仪进行验证，未提供 Cd、Mo、Sb 元素的验证数据，故 Cd、Mo、Sb 方法验证数据仅来自使用单波长激发能谱仪的 6 家实验室，相关方法特性指标使用 6 家实验室的数据计算。

以实验室为统计单位，对各实验室数据采用率也进行了统计。统计结果表明，数据采用率 94.4%~99.1%。

表 1-316 以元素为单位和以样品为单位数据采用率统计汇总表

样品名称	元 素												统计数据		
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	V	Mn	Co	Cd	Mo	Sb	删去 个数	总数	采用率 /(%)

样品名称	元 素												统计数据		
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	V	Mn	Co	Cd	Mo	Sb	删去 个数	总数	采用率 /(%)
ESS-1 土壤标样													0	117	100
ESS-2 土壤标样									4				4	117	96.6
ESS-3 土壤标样									2				2	117	98.3
ESS-4 土壤标样													0	117	100
ESS-5 土壤标样													0	117	100
太湖沉积物标样			1							1	1		3	117	97.4
长江沉积物标样											1		1	117	99.1
松花江沉积物标样													0	117	100
淮河沉积物标样					1		1		1				3	117	97.4
海河沉积物标样													0	117	100
滇池沉积物标样	3	3	3	3			2		2	1			17	117	85.5
贵州沉积物标样							1	3	5			2	11	117	90.6
土壤标样 GSS-1a													0	18	100
土壤标样 GSS-66													0	18	100
沉积物标样 GSD-3a													0	18	100
沉积物标样 GSD-17a													0	18	100
沉积物标样 GSD-23													0	18	100
沉积物标样 GSD-30													0	18	100
实际土壤样品 1#											2	1	3	117	97.4
实际土壤样品 2#								1	1		2		4	117	96.6
实际土壤样品 3#		2					1		2				5	117	95.7
实际土壤样品 4#		1											1	117	99.1
实际土壤样品 5#							3	1	1				5	117	95.7
实际土壤样品 6#	1								1				2	117	98.3
删去个数	4	6	4	3	1	0	8	5	19	2	6	3	61	2214	97.3
数据总数	198	198	198	198	198	198	198	198	198	144	144	144	2214		
采用率/(%)	98.0	97.0	98.0	98.5	99.5	100	96.0	97.5	90.4	98.1	94.4	97.2	97.3		
注：统计基数如下，11 实验室；18 个测试样品；每个样品测试 9~12 个元素（6 家实验室测定 12 个元素，5 家实验室测定 9 个元素）。6 家实验室补测了 6 个样品中 Cd、Mo、Sb。															

2.4.3 精密度评估及质控指标修订建议

目前标准中没有对测定结果的重复性限 r 数据合理性进行评估的判据。但质控规范中有土壤重金属平行样测定结果相对偏差限值。为评估方法验证数据精密度，可以将精密度数据统计结果中重复性限 r (%) 转化为两次测定结果的相对偏差 (RD, %) 后按平行样质控限值进行评估。本节相关内容已整理成研究论文“用平行双样测定结果相对偏差限值评估方法验证实验重复性限合理性”的论文投稿《中国无机分析化学》，通过业内专家技术评审，编辑部已接受发表，并于 2022 年 12 月（2022 年第 6 期）出版^[11]。

(1) 重复性限

在重复性条件下，两次平行测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为 95%。计算公式为： $r=2.8 \times S_r$ 。其中 S_r 为重复性标准偏差。数值单位与测试结果一致。也可以表示为：

$$RD(\%) = \frac{x_1 - (x_1 + x_2)/2}{(x_1 + x_2)/2} \times 100 = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100$$

对分析方法验证实验室测试数据进行数理统计分析可以得到此参数。

(2) 相对偏差及限值

两次平行双样测定结果的绝对偏差占平均值的百分比。计算公式为：

$$RD(\%) = \left| \frac{x_1 - \frac{x_1 + x_2}{2}}{\frac{x_1 + x_2}{2}} \right| \times 100 = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100$$

其中 x_1 和 x_2 分别为两次平行测定结果，mg/kg。如果两次测定结果在实验室内同一操作者完成，称之为实验室内相对偏差；如果在不同实验室完成，称之为实验室间相对偏差。与此对应的有重复性限(r)和再现性限(R)。根据重复性限、再现性限和相对偏差定义及计算公式，可以推导得到下列关系式：

$$RD_{\text{实验室内}}(\%) = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100 = \frac{x_1 - x_2}{2 \times (x_1 + x_2) / 2} \times 100 = \frac{r(\%)}{2}$$

$$RD_{\text{实验室间}}(\%) = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100 = \frac{x_1 - x_2}{2 \times (x_1 + x_2) / 2} \times 100 = \frac{R(\%)}{2}$$

土壤样品中无机元素实验室内平行双样测定结果室内相对偏差限值，现行有效的规范^[4-6]中有 2 个判据。判据 1 见表 1-317（以下简称限值I），源于 HJ 780-2015（土壤无机元素波谱法现行标准）中的测定标准^[4]；判据 2 见表 1-318（以下简称限值II），源于环境部土壤详查质控规范^[5]和全国第三次土壤普查质控技术规范^[6]。标准项目中有 5 个目标元素 Co、V、Mo、Sb 和 Mn 采用全国第三次土壤普查项目质控技术文件^[6]中相对偏差限值。

表 1-317 平行双样测定结果室内相对偏差限值I

含量范围 /(mg/kg)	相对偏差限值(I) /%
>100	5
10~100	10
1~10	20
0.1~1	25
<0.1	30

表 1-318 平行双样测定结果室内相对偏差限值 II

元素	含量范围 /(mg/kg)	相对偏差 限值(II)/%	含量范围 /(mg/kg)	相对偏差 限值(II)/%	含量范围 /(mg/kg)	相对偏差 限值(II)/%
Cd	<0.1	35	0.1~0.4	30	>0.4	25
Pb	<20	25	20~40	20	>40	15

As	<10	20	10~20	15	>20	10
Cu	<20	20	20~30	15	>30	10
Cr、Zn	<50	20	50~90	15	>90	10
Ni	<20	20	20~40	15	>40	10
其余元素*	<0.1	35	0.1~1.0	30	1~10	20
	10~100	15	100~1000	10	>1000	5
注：其余元素包括 Co、V、Mn、Mo、Sb。						

（3）经验模型计算值

基于 Horwitz 函数式的经验模型法^[4]描述了分析浓度 x 与再现性标准偏差 S_R 之间的关系。此函数是经验拟合模型最为经典和简洁的数学式。此函数表达式中 S_R 只与分析浓度有关而与样品类型、基体、检测项目、分析方法无关。其中 Horwitz 函数一个表达式为 $S_R(\%)=0.16x^{(-0.15)}$, x 单位为 $\mu\text{g/g}$ ，含量适用范围 $0.12\ \mu\text{g/g}\sim 13.8\%$ ；再现性限表达式为： $R\ (\%) = 2 \times \sqrt{2} \times S_R$ 。上述经验模型源于大量能力验证数据拟合，得到国内土壤无机元素标准样品含量认定值与标准不确定度配套数据拟合模型的验证^[5-7]。其优点是对于任何固体样品，给定含量，可方便得到 S_R 。

实验室间相对偏差经验模型^[4]计算值按下式计算：

$$RD_{\text{实验室间}}(\%) = \frac{R(\%)_{\text{经验模型}}}{2} = \frac{2 \times \sqrt{2} \times S_R}{2} = \frac{2 \times \sqrt{2} \times 0.16 \times \bar{x}^{-(-0.15)}}{2} \times 100 = 22.6 \times \bar{x}^{-(-0.15)}$$

其中 $\bar{x}$ 为测试结果平均值。原则上实验室内相对偏差不应该大于此数值。如果发生，会是小概率事件，应考虑为“离群值”。经验模型计算值作为判据 3，以下简称限值Ⅲ。

实验室间再现性标准偏差经验模型按下式计算： $S_R\ (\%) = 16 \times \omega^{-0.15}$ ；用下列比值判断实验数据 S_R 质量， $H=S_{R(\text{实验值})}/S_{R(\text{计算值})}$ ， $0.5 \leq H \leq 2$ 为正常值分布区间^[6]。正常情况下，分布在限值区间外的数据为小概率事件，因此可以判定区间外的 S_R 数据为离群值。

（4）精密度评估及质控指标修订建议

表 1-318 列出了本标准方法验证中根据 11 家实验室测试数据统计得到的目标元素在不同含量条件下的重复性限，由重复性限换算得到的相对偏差以及对应的相对偏差限值 I、限值 II 和限值 III。相关比较参见图 1-2。

表 1-319 方法验证各元素数据精密度符合性评估

元素	样品名称	测定值 /(mg/kg)	重复性限 /(%)	相对偏差 /(%)	相对偏差限值/(%)		
					限值 I	限值 II	限值 III
As	ESS-1	11.5	9.6	4.8	10	15	16
	ESS-2	10.3	12.6	6.3	20	15	16
	ESS-3	17.3	6.4	3.2	10	15	15
	ESS-4	12.6	10.3	5.2	10	15	16
	ESS-5	304	2.0	1.0	5	10	10
	海河沉积物	11.7	11.1	5.6	10	15	16
	淮河沉积物	7.4	25.7	13	20	20	17
	松花江沉积物	8.2	20.7	11	20	20	17

元素	样品名称	测定值 /(mg/kg)	重复性限 /(%)	相对偏差 /(%)	相对偏差限值/(%)		
					限值 I	限值 II	限值 III
	长江沉积物	26.7	6.0	3.0	10	10	14
	太湖沉积物	7.4	13.5	6.8	20	20	17
	滇池沉积物	65.6	2.7	1.4	10	10	12
	贵州沉积物	33.3	7.2	3.6	10	10	13
	实际土壤 1#	5.3	22.6	12	20	20	18
	实际土壤 2#	19.6	8.2	4.1	10	15	14
	实际土壤 3#	146	2.8	1.4	5	10	11
	实际土壤 4#	15.6	12.8	6.4	10	15	15
	实际土壤 5#	8.3	18.1	9.0	20	20	16
	实际土壤 6#	14.2	9.9	4.9	10	15	15
V	ESS-1	78.0	23.1	12	10	15	12
	ESS-2	109	17.4	8.7	5	10	11
	ESS-3	126	15.1	7.5	5	10	11
	ESS-4	92.8	22.6	12	10	15	12
	ESS-5	94.0	12.8	6.4	10	15	11
	海河沉积物	76.5	19.6	9.8	10	15	12
	淮河沉积物	69.2	21.7	11	10	15	12
	松花江沉积物	70.6	19.8	9.9	10	15	12
	长江沉积物	114	14.0	7.0	5	10	11
	太湖沉积物	75.8	17.2	8.6	10	15	12
	滇池沉积物	187	10.2	5.1	5	10	10
	贵州沉积物	143	17.5	8.7	5	10	11
	实际土壤 1#	70.0	20.0	10	10	15	12
	实际土壤 2#	106	12.3	6.1	5	10	11
	实际土壤 3#	43.2	32.4	16	10	15	13
	实际土壤 4#	100	11.0	5.5	10	10	11
	实际土壤 5#	66.2	18.1	9.1	10	15	12
	实际土壤 6#	85.7	16.3	8.2	10	15	12
Cr	ESS-1	57.1	11.7	5.9	10	15	12
	ESS-2	76.4	13.1	6.5	10	15	12
	ESS-3	100	12.0	6.0	5	10	11
	ESS-4	71.1	7.3	3.7	10	15	12
	ESS-5	65.7	11.6	5.8	10	15	12
	海河沉积物	70.2	9.1	4.6	10	15	12
	淮河沉积物	56.7	13.1	6.5	10	15	12
	松花江沉积物	58.3	10.1	5.1	10	15	12
	长江沉积物	89.4	10.6	5.3	10	15	12
	太湖沉积物	64.9	9.6	4.8	10	15	12
	滇池沉积物	107	9.3	4.7	5	10	11
	贵州沉积物	80.7	9.3	4.6	10	15	12
	实际土壤 1#	98.3	10.2	5.1	10	10	11

元素	样品名称	测定值 /(mg/kg)	重复性限 /(%)	相对偏差 /(%)	相对偏差限值/(%)		
					限值 I	限值 II	限值 III
	实际土壤 2#	85.3	9.4	4.7	10	20	12
	实际土壤 3#	33.1	26.0	13	10	15	13
	实际土壤 4#	298	4.8	2.4	5	10	10
	实际土壤 5#	864	2.4	1.2	5	10	8
	实际土壤 6#	72.6	9.9	5.0	10	15	12
Ni	ESS-1	30.0	7.7	3.8	10	15	14
	ESS-2	34.1	16.1	8.1	10	15	13
	ESS-3	33.8	9.5	4.7	10	15	13
	ESS-4	33.3	8.1	4.1	10	15	13
	ESS-5	30.6	9.8	4.9	10	15	14
	海河沉积物	33.1	8.5	4.2	10	15	13
	淮河沉积物	21.6	10.6	5.3	10	15	14
	松花江沉积物	24.9	10.4	5.2	10	15	14
	长江沉积物	40.4	7.9	4.0	10	15	13
	太湖沉积物	27.8	7.2	3.6	10	15	14
	滇池沉积物	56.1	6.2	3.1	10	10	12
	贵州沉积物	60.8	10.2	5.1	10	10	12
	实际土壤 1#	35.0	8.0	4.0	10	15	13
	实际土壤 2#	45.9	8.3	4.1	10	10	13
	实际土壤 3#	9.2	14.1	7.1	20	20	16
	实际土壤 4#	33.8	10.9	5.5	10	15	13
	实际土壤 5#	66.9	4.5	2.2	10	10	12
	实际土壤 6#	34.0	8.2	4.1	10	15	13
Cu	ESS-1	22.2	14.4	7.2	10	15	14
	ESS-2	29.4	15.6	7.8	10	15	14
	ESS-3	30.4	9.5	4.8	10	10	13
	ESS-4	27.9	10.8	5.4	10	15	14
	ESS-5	73.6	6.7	3.3	10	10	12
	海河沉积物	61.7	5.3	2.7	10	10	12
	淮河沉积物	16.7	13.8	6.9	10	15	15
	松花江沉积物	26.2	10.3	5.2	10	15	14
	长江沉积物	63.1	7.6	3.8	10	10	12
	太湖沉积物	20.9	12.0	6.0	10	15	14
	滇池沉积物	160	4.7	2.3	5	10	11
	贵州沉积物	58.7	5.5	2.7	10	10	12
	实际土壤 1#	23.8	15.1	7.6	10	15	14
	实际土壤 2#	38.9	9.3	4.6	10	10	13
	实际土壤 3#	49.7	6.2	3.1	10	10	13
	实际土壤 4#	45.6	7.9	3.9	10	10	13
	实际土壤 5#	75.1	5.6	2.8	10	10	12
	实际土壤 6#	26.7	10.9	5.4	10	15	14

元素	样品名称	测定值 /(mg/kg)	重复性限 /(%)	相对偏差 /(%)	相对偏差限值/(%)		
					限值 I	限值 II	限值 III
Zn	ESS-1	55.5	5.6	2.8	10	15	12
	ESS-2	64.7	6.2	3.1	10	15	12
	ESS-3	90.7	3.7	1.9	10	10	12
	ESS-4	70.0	4.3	2.1	10	15	12
	ESS-5	543	1.1	0.6	10	10	9
	海河沉积物	199	2.8	1.4	10	10	10
	淮河沉积物	59.6	4.9	2.4	10	15	12
	松花江沉积物	104	3.6	1.8	10	10	11
	长江沉积物	175	3.0	1.5	10	10	10
	太湖沉积物	64.4	3.9	1.9	10	15	12
	滇池沉积物	228	2.1	1.0	5	10	10
	贵州沉积物	170	2.8	1.4	5	10	10
	实际土壤 1#	62.0	6.3	3.1	10	15	12
	实际土壤 2#	97.8	3.9	1.9	10	10	11
	实际土壤 3#	227	2.5	1.2	5	10	10
	实际土壤 4#	112	3.9	2.0	5	10	11
	实际土壤 5#	2851	0.7	0.4	5	10	7
	实际土壤 6#	1050	0.9	0.4	5	10	8
Pb	ESS-1	22.9	6.6	3.3	10	20	14
	ESS-2	24.2	7.9	3.9	10	20	14
	ESS-3	33.0	7.0	3.5	10	20	13
	ESS-4	22.7	7.5	3.7	10	20	14
	ESS-5	1039	1.0	0.5	5	15	8
	海河沉积物	48.9	4.7	2.4	10	15	13
	淮河沉积物	139	3.6	1.8	5	15	11
	松花江沉积物	40.5	5.7	2.8	10	15	13
	长江沉积物	52.9	5.7	2.8	10	15	12
	太湖沉积物	19.6	15.8	7.9	10	20	14
	滇池沉积物	73.5	3.4	1.7	10	15	12
	贵州沉积物	40.5	4.9	2.5	10	20	13
	实际土壤 1#	16.9	9.5	4.7	10	20	15
	实际土壤 2#	27.8	8.3	4.1	10	20	14
	实际土壤 3#	802	1.1	0.5	5	15	8
	实际土壤 4#	144	3.7	1.8	5	15	11
	实际土壤 5#	43.1	7.0	3.5	10	15	13
	实际土壤 6#	39.2	7.1	3.6	10	20	13
Mn	ESS-1	1126	2.6	1.3	5	5	7.9
	ESS-2	1119	3.2	1.6	5	5	7.9
	ESS-3	844	4.1	2.1	5	10	8.2
	ESS-4	707	3.3	1.6	5	10	8.5
	ESS-5	2524	1.8	0.9	5	5	7.0

元素	样品名称	测定值 /(mg/kg)	重复性限 /(%)	相对偏差 /(%)	相对偏差限值/(%)		
					限值 I	限值 II	限值 III
	海河沉积物	744	3.8	1.9	5	10	8.4
	淮河沉积物	713	2.0	1.0	5	10	8.5
	松花江沉积物	744	4.0	2.0	5	10	8.4
	长江沉积物	1005	2.8	1.4	5	5	8.0
	太湖沉积物	546	2.9	1.5	5	10	8.8
	滇池沉积物	519	2.1	1.1	5	10	8.8
	贵州沉积物	1749	3.1	1.6	5	5	7.4
	实际土壤 1#	1018	2.3	1.1	5	5	8.0
	实际土壤 2#	961	2.4	1.2	5	10	8.1
	实际土壤 3#	642	3.6	1.8	5	10	8.6
	实际土壤 4#	719	2.6	1.3	5	10	8.4
	实际土壤 5#	710	3.7	1.9	5	10	8.4
	实际土壤 6#	697	1.9	0.9	5	10	8.5
Cd	ESS-5	3.17	18.3	9.1	20	25	19
	海河沉积物	0.36	44.4	22	25	30	26
	长江沉积物	0.21	71.4	36	20	25	22
	滇池沉积物	1.18	22.0	11	20	25	17
	贵州沉积物	7.37	5.0	2.5	20	25	23
	实际土壤 2#	1.02	32.4	16	25	30	28
	实际土壤 3#	0.26	46.2	23	20	25	18
	实际土壤 4#	3.95	11.4	5.7	20	25	21
	实际土壤 5#	1.45	23.4	12	25	25	23
	实际土壤 6#	0.90	23.3	12	25	25	25
	土壤标样 GSS-1a	2.46	6.5	3.3	20	25	20
	土壤标样 GSS-66	0.28	14	7.1	25	30	27
	沉积物标样 GSD-3a	0.49	24	12	25	25	25
	沉积物标样 GSD-17a	4.91	3.9	1.9	20	25	18
	沉积物标样 GSD-23	4.73	4.2	2.1	20	25	18
	沉积物标样 GSD-30	4.32	19	9.3	20	25	18
Mo	ESS-5	3.00	18.3	9.2	20	20	19
	滇池沉积物	1.86	32.8	17	20	20	21
	贵州沉积物	17.1	3.0	1.5	10	15	15
	土壤标样 GSS-1a	1.84	15	7.6	20	20	20
	沉积物标样 GSD-3a	46.9	2.6	1.3	10	15	13
	沉积物标样 GSD-17a	1.40	19	9.3	20	20	21
	沉积物标样 GSD-23	1.57	20	10	20	20	21
	沉积物标样 GSD-30	10.3	8.0	4.0	10	15	16
	实际土壤 3#	3.48	22.4	11	20	20	19
	实际土壤 4#	2.23	28.7	15	20	20	20
	实际土壤 5#	2.51	19.5	9.8	20	20	20
Sb	ESS-1	0.85	52.9	26	25	30	23

元素	样品名称	测定值 /(mg/kg)	重复性限 /(%)	相对偏差 /(%)	相对偏差限值/(%)		
					限值 I	限值 II	限值 III
	ESS-2	1.02	59.8	30	20	(30)	23
	ESS-4	1.12	29.5	15	20	20	22
	ESS-5	16.7	10.2	5.1	10	15	15
	海河沉积物	1.52	17.8	8.9	20	20	21
	松花江沉积物	0.65	56.9	28	25	30	23
	长江沉积物	0.80	36.3	18	20	20	21
	太湖沉积物	1.64	14.6	7.3	25	30	24
	滇池沉积物	3.88	12.1	6.1	20	20	18
	贵州沉积物	3.71	15.1	7.5	20	20	19
	土壤标样 GSS-1a	2.42	10	4.8	20	20	20
	土壤标样 GSS-66	0.82	15	7.3	25	30	23
	沉积物标样 GSD-3a	3.93	7.6	3.8	20	20	18
	沉积物标样 GSD-17a	1.93	13	6.7	20	20	20
	沉积物标样 GSD-23	25.3	2.0	1.0	10	15	14
	沉积物标样 GSD-30	1.90	12	6.1	20	20	20
	实际土壤 2#	1.34	54.5	27	20	20(30)	22
	实际土壤 3#	1.13	17.7	8.8	20	20	22
	实际土壤 4#	1.32	22.0	11	20	20	22
	实际土壤 5#	1.19	46.2	23	20	20(30)	22
	实际土壤 6#	1.04	25.0	13	25	20	23
Co	ESS-1	13.2	22.7	11	10	15	15
	ESS-2	23.1	12.1	6.1	10	15	14
	ESS-3	20.4	9.8	4.9	10	15	14
	ESS-4	14.5	13.8	6.9	10	15	15
	ESS-5	13.8	21.7	11	10	15	15
	海河沉积物	13.7	19.0	9.5	10	15	15
	淮河沉积物	10.8	16.7	8.3	10	15	16
	松花江沉积物	11.5	16.5	8.3	10	15	16
	长江沉积物	17.1	16.4	8.2	10	15	15
	太湖沉积物	11.4	14.9	7.5	10	15	16
	滇池沉积物	19.1	19.4	9.7	10	15	14
	贵州沉积物	26.5	15.5	7.7	10	15	14
	实际土壤 1#	13.3	15.8	7.9	10	15	15
	实际土壤 2#	17.1	9.9	5.0	10	15	15
	实际土壤 3#	14.6	15.1	7.5	10	15	15
	实际土壤 4#	13.1	19.8	9.9	10	15	15
	实际土壤 5#	20.9	11.0	5.5	10	15	14
	实际土壤 6#	15.2	13.8	6.9	10	15	15
注：元素 Sb 对应的限值 II 一列括号内的数据为建议值，计划在本标准文本质控指标表中采用。							

从表 1-317 和表 1-318 可以看出，限值 I 与元素无关，与样品中元素含量有关。限值 II 与元素和含量均有关。限值 I 明显严于限值 II。而经验模型计算得到的限值 III 仅与含量有关，基本上在限值 I 和限值 II 两者之间。其优点是根据元素含量估算其限值。根据方法验证实验中的重复性限转换得到的相对偏差限值，基本上都符合限值 I 要求。部分样品在限值 I 或限值 II 边缘上，个别数据大于限值 II。

表 1-319 数据和图 1-2 表明，标准 12 个目标元素含量大于测定下限时，大部分验证数据相对偏差数值小于平行样相对偏差质控限值 I，符合率为 90.0%；在限值 II 条件下，符合率为 98.0%。各目标元素在不同判据下，验证数据精密度合格率数据汇总见表 1-321。不同元素的平行样相对偏差大小大体上反映了分析测定的难易程度。V 在测试过程中受到 Ti、Ba 等元素干扰，部分实验室没有有效扣除其干扰可能是合格率不高的原因，日常检测工作中应倍加关注。如果将 Sb 等元素低含量（0.1 mg/kg~2 mg/kg）相对偏差限值适当放宽到 30%（参见表 1-320），全部元素测量精密度总体合格率可以达到 100%。限值 II 是现行有效的土壤重金属质控标准，用此标准判断本标准能谱法方法验证实验精密度数据基本符合相关要求。

从图 1-2 可以看出，对于高含量区域，基于 Horwitz 经验模型计算的相对偏差限值比规范要求宽松。经验模型计算值是一个平滑的函数值，不像限值 I，限值 II 计算公式为 1 个区间函数。

表 1-321 基于不同判据不同元素测定结果相对偏差合格率评估

元素	样品个数	含量范围 (mg/kg)	相对偏差合格率/%		
			限值I	限值II	限值III
As	18	5.3~303	100(18)	100(18)	100(18)
Cd	16	0.26~7.39	87.5(8)	100(10)	100(10)
Cr	18	33.1~869	94.4(17)	100(18)	100(18)
Cu	18	16.7~159	100(18)	100(18)	100(18)
Zn	18	55.5~2851	100(18)	100(18)	100(18)
Ni	18	9.2~66.9	100(18)	100(18)	100(18)
Pb	18	16.9~1039	100(18)	100(18)	100(18)
Mn	18	519~2541	100(18)	100(18)	100(18)
Co	18	10.3~23.1	88.9(16)	100(18)	100(18)
Mo	11	1.86~17.1	100(6)	100(6)	100(6)
Sb*	21	0.72~16.7	76.2(10)	85.7(12)	76.2(10)
V	18	43.2~186	50.0(9)	94.4(17)	94.4(17)

注 1: 合格样品个数见相对偏差合格率一列中括号内数字;
注 2: Sb 如果根据质控指标修订建议值计算后的相对偏差合格率为 100%。

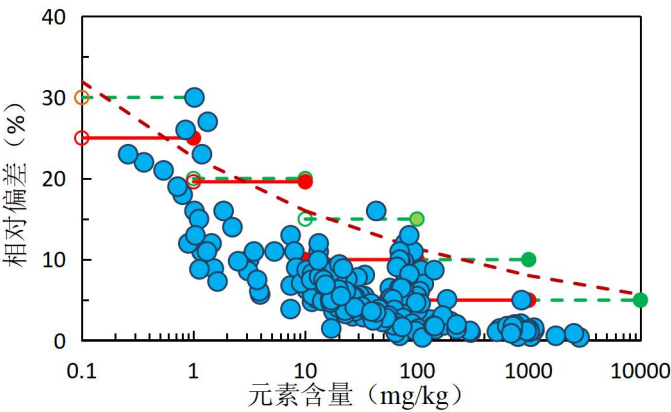


图 1-2 测定结果相对偏差（蓝色圆点）、经验模型值（咖啡色虚线）、质控限值 I（红色实线）和限值 II（绿色虚线）比较

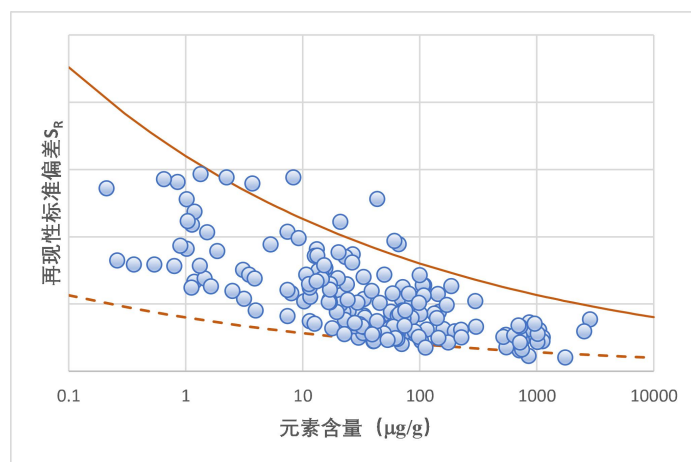
表 1-320 各元素平行样测定精密度要求（建议值）

含量范围 (mg/kg)	元 素	最大允许 相对偏差 (%)
$\bar{w} \geq 100$	As、Cd、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 5
	Co、V	± 10
$10 \leq \bar{w} < 100$	As、Cd、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 10
	Co、V	± 15
$2 \leq \bar{w} < 10$	As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 20
$\bar{w} \leq 2$	Cd、Mo	± 25
	Sb	± 30

注： $\bar{w}$ 为平行样测试结果算术平均值。

（5）再现性限数据评估

用下列比值判断实验数据质量， $H = S_{R(\text{实验值})} / S_{R(\text{计算值})}$ ， $0.5 \leq H \leq 2$ 为正常值分布区间。文献^[9]研究表明，正常情况下，分布在限值区间外的数据为小概率事件，因此可以判定区间外的数据为离群值。图 1-3 是本标准项目方法验证实验得到的再现性标准偏差 S_R （实验值）分布范围。图中咖啡色实线与虚线分别为对应于 $H=2$ 和 $H=0.5$ 。从图中可以看出，大部分数据点均在两条线包含的区域内。此结果表明，方法验证实验得到的再现标准偏差基本都分布在合理区间。

图 1-3 再现性标准偏差 S_R 实验值分布范围(咖啡色实线与虚线分别为限值)

2.4.4 正确度数据评估及质控指标修订建议

Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、V、Mn、Co、Cd、Mo、Sb 测定结果（含量大于测定下限）相对误差分布范围见表 1-322。表中最后两列分别为相对误差绝对值的平均值和标准偏差。其大小反映了不同元素的正确度总体表现。参与本标准方法验证正确度统计的数据中，各元素相对误差 RE 绝对值，与元素含量有关。从表 1-322 可以看出，12 个目标元素可以分为两类：Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、V、Mn、Cd 为第一类， $RE \leq 25\%$ 的全部测试数据占比大于 96.9%。对照正确度质控指标（对数差值绝对值 ≤ 0.10 ），第一类目标元素大于

96.8%的数据满足要求。

表 1-322 土壤和沉积物标准样品测试结果相对误差绝对值分布范围

元素	含量范围 (mg/kg)	数据 (个)	相对误差绝对值 RE 分布占比 (%)											
			≤5%	≤10%	≤15%	≤20%	≤25%	≤30%	≤35%	≤40%	≤45%	≤50%	RE	sd
Cr	57~106	126	53.2	85.7	95.2	99.2	100						5.9	4.6
Ni	22~60	126	53.2	82.5	92.1	95.2	97.6	99.2	100				6.5	6.1
Cu	15~139	125	41.6	64.8	84.0	92.8	97.6	97.6	99.2	100			8.2	7.3
Zn	55~523	126	58.7	92.9	98.4	100							4.6	3.5
As	10~297	129	38.0	62.0	82.9	95.3	96.9	98.4	100				8.7	6.8
Pb	23~971	129	52.7	76.7	96.9	98.4	100						6.0	5.0
V	70~168	128	46.1	74.2	89.1	93.0	99.2	100					7.5	6.1
Mn	500~2460	127	75.6	95.3	98.4	100							3.8	3.1
Cd	0.35~7.7	49	44.9	63.3	75.5	95.9	100						8.7	6.5
Co	11~29	117	23.1	43.6	65.8	78.6	89.7	94.0	97.4	100			13	9.2
Mo	2.1~3.2	36	19.4	33.3	50.0	66.7	69.4	86.1	94.4	100			17	11
Sb	0.66~18	67	16.4	29.9	58.2	73.1	82.1	89.6	94.0	97.0	98.5	100	15	11

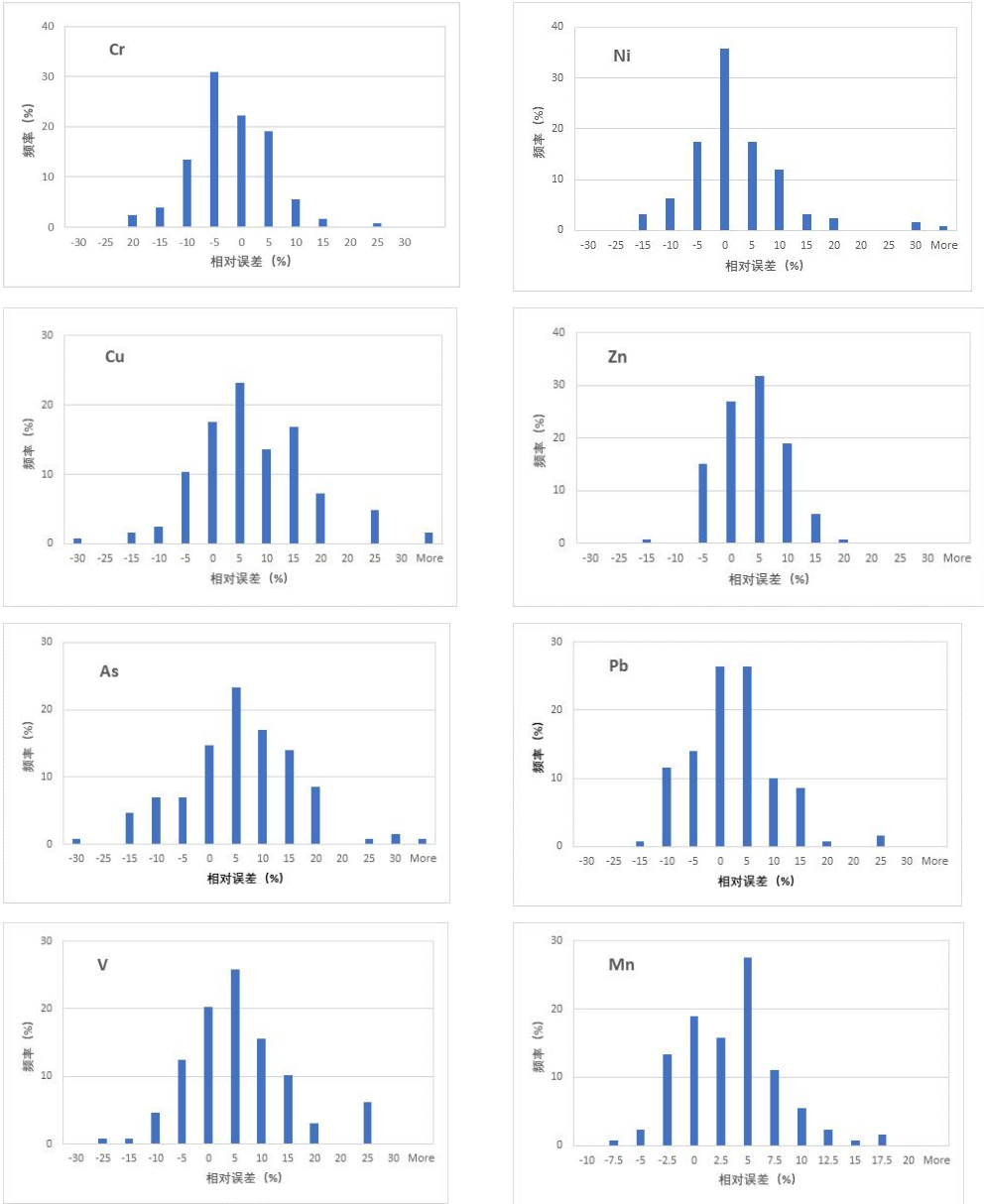
元素 Co、Mo、Sb 为第 2 类，RE≤25%的占比分别为 85.4%，69.4%和 82.1%。这些元素低含量时（≤20 mg/kg）质控指标建议适当放宽到 RE≤35%，此时占比可分别提高到 92.7%，94.4%和 94.0%。对数差值绝对值适当放宽到≤0.18（参见表 1-323），此时占比分别为 93.5%，91.7%和 97.0%。环境质量标准限值 Co 和 Sb 为 20 mg/kg（参见表 1-243）。大于此限值时，质控指标（对数差值绝对值）不变，仍设置为 0.10。

表 1-323 土壤和沉积物标准样品测试结果质控指标对数差值绝对值分布范围

对数差值 绝对值	相对误差 范围(%)		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	V	Mn	Cd	Co	Mo	Sb
0.005	-1.1	1.2	10.3	11.1	16.0	14.3	17.3	14.0	7.0	10.2	17.3	7.3	0.0	3.0
0.010	-2.3	2.3	26.2	23.8	24.0	31.7	31.5	29.5	17.2	14.3	31.5	9.8	0.0	9.0
0.020	-4.5	4.7	46.8	46.8	39.2	55.6	72.4	48.8	42.2	40.8	72.4	19.5	16.7	16.4
0.030	-6.7	7.2	64.3	64.3	48.8	77.0	87.4	63.6	57.8	51.0	87.4	27.6	25.0	20.9
0.040	-8.8	9.6	83.3	77.0	61.6	90.5	95.3	72.9	69.5	61.2	95.3	36.6	33.3	25.4
0.050	-10.9	12.2	88.9	84.9	76.8	96.0	96.9	84.5	78.9	63.3	96.9	48.8	36.1	37.3
0.060	-12.9	14.8	93.7	88.9	82.4	98.4	98.4	92.2	87.5	71.4	98.4	58.5	44.4	52.2
0.070	-14.9	17.5	96.0	92.9	88.8	99.2	100	97.7	90.6	83.7	100	65.9	50.0	62.7
0.080	-16.8	20.2	97.6	94.4	92.0	99.2	100	97.7	93.8	89.8	100	69.9	58.3	73.1
0.090	-18.7	23.0	98.4	94.4	96.8	100	100	97.7	95.3	95.9	100	77.2	61.1	74.6
0.100	-20.6	25.9	100	96.8	97.6	100	100	100	99.2	98.0	100	80.5	66.7	77.6
0.120	-24.1	31.8	100	98.4	97.6	100	100	100	99.2	100	100	87.0	75.0	82.1
0.140	-27.6	38.0	100	100	99.2	100	100	100	100	100	100	91.9	83.3	88.1
0.160	-30.8	44.5	100	100	99.2	100	100	100	100	100	100	92.7	86.1	92.5
0.180	-33.9	51.4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	93.5	91.7	97.0
0.200	-36.9	58.5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	94.3	97.2	97.0

对数差值 绝对值	相对误差 范围(%)	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	V	Mn	Cd	Co	Mo	Sb
>0.2		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

图 1-4 是目标元素测定结果相对误差频率分布直方图。如果相对误差平均值越接近 0（峰最大值位于 0 区间），相对误差标准偏差越小（分布图中半高峰宽越小），则其正确度指标越好。总体上，各元素相对误差数值构成的频率分布显示了正态分布特征。图 1-5 是正确度验证实验相对误差与质控限值（对数差值绝对值 ≤ 0.10 ）和 Horwitz 经验模型计算值的比较。 $RE_{\text{计算值}}(\%) = 0.16 \times w^{(-0.15)} \times 2.8 \times 100$ （ w 为元素含量，mg/kg），两者符合率分别为 95.6% 和 97.8%。从图 1-5 中可以看出，对于高含量区域，基于 Horwitz 经验模型计算的相对误差差限值严于规范要求；对于低含量区域，则比规范要求宽松。



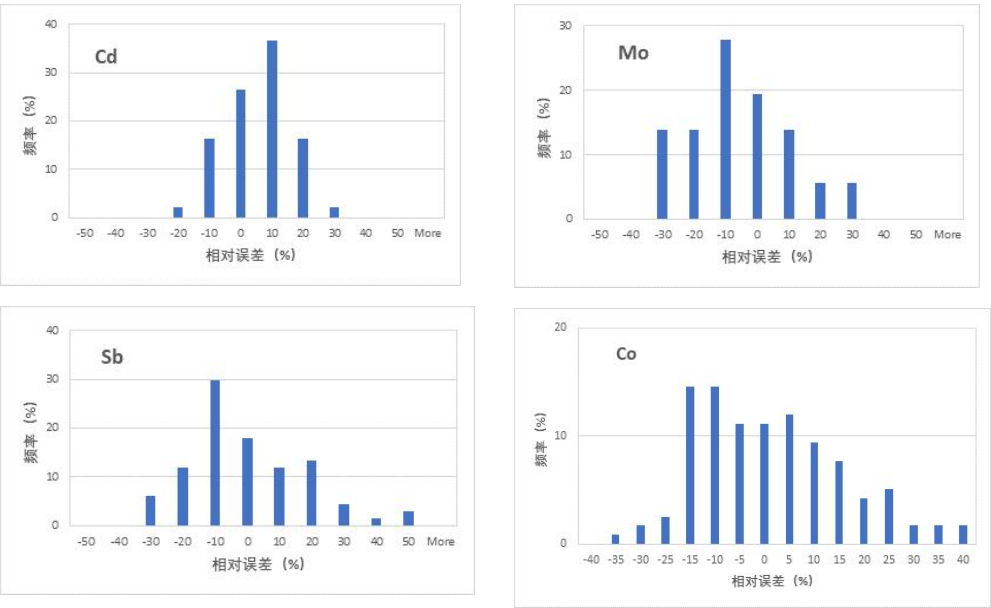


图 1-4 测定结果相对误差频率分布直方图

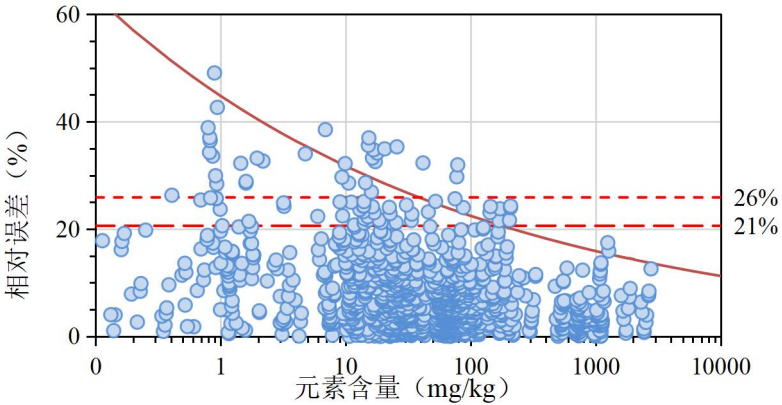


图 1-5 测定结果相对误差（蓝色圆点）与经验模型值（咖啡色线）、质控限值 I（红色虚线）比较

表 1-324 质控样品中各元素测试结果正确度要求（建议值）

含量范围/(mg/kg)	元素	$\Delta \lg w = \lg w_{\text{认定值}} - \lg w_{\text{测定值}} $	相对误差范围/(%)
测定下限 $\leq w < 20$	Co、Mo、Sb	≤ 0.18	-34~51
$20 \leq w < 1\%$	Co、Mo、Sb	≤ 0.10	-21~26
测定下限 $\leq w < 1\%$	Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、V、Mn、Cd	≤ 0.10	-21~26

注： $w_{\text{测定值}}$ 为 GBW 标准样品单次测量结果； $w_{\text{认定值}}$ 为 GBW 标准样品元素含量认定值。相对误差范围根据 $\Delta \lg w$ 数值换算得到。此表质控指标在 HJ 780-2015 基础上根据 11 家实验室方法验证结果修订。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中质控保证措施

方法验证过程中各实验室在测试验证样品前均用土壤和沉积物标准样品（GSS 系列和 GSD 系列）测试结果对校正曲线进行了验证，结果均符合质控指标要求。仪器硬件和软件均在厂家工程师指导下调整到最佳状态。仪器增益自动校正均按要求不少于 12 小时进行一次。验证样品中土壤和沉积物标准样品测定值与认定值的比较，可随时监控仪器状态。实际样品的测试过程用波谱法现行监测标准（HJ 780-2015）测定结果提供指导数据。

3.2 验证数据数理统计过程中异常值的处理

方法验证数据数理统计时，综合考虑了下列判据识别异常值（离群值）：（1）正确度、精密度质控指标；（2）曼德尔 h 检验（GB/T 6379.2-2004）；（3）Horwitz 经验模型计算值^[6]。数据平均采用率为 97.3%。方法验证中个别负值数据按未检出处理。

3.3 方法特性指标的最终结果

3.3.1 检出限

11 家实验室用常规能谱法及单波长激发能谱法基于 GSD-13 沉积物标样测定目标元素 V、Co、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Pb 检出限，6 家配备单波长激发能谱仪的实验室基于 GSS-66 土壤标样测定目标元素 Cd、Mo、Sb 检出限。各方法验证实验室检出限数据通过下列检验后取最大值为本标准采用的方法检出限：（1）曼德尔 k 检验（GB/T 6379.2-2004，离群值检验）；（2）回收率是否合格；（3）检出限与测试结果平均值比值是否满足要求。此结果与标准偏差系列数据稳健统计处理方法（GB/T 6379.5-2006）的结果基本一致。取重复测定法和峰背景法结果最大值为目标元素检出限最终结果，测定下限取检出限的 4 倍。各元素检出限见表 1-324。各目标元素方法检出限和测定下限均满足土壤环境质量限值对分析方法的要求。

表 1-324 本标准 12 种目标元素检出限最终结果

序号	目标元素	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）
1	As	2	8
2	Co	2	8
3	Cr	6	24
4	Cu	3	12
5	Mn	15	60
6	Ni	2	8
7	Pb	2	8
8	V	7	28
9	Zn	2	8
10	Cd	0.06	0.24
11	Mo	0.60	2.4
12	Sb	0.20	0.8

3.3.2 精密度

11家实验室使用常规能量色散X射线荧光光谱法及单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对5个土壤标准样品（ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4、ESS-5）、5个沉积物标准样品（太湖、长江、松花江、淮河、海河），6个实际土壤样品和2个实际沉积物样品等共18个样品中砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等9种目标元素进行不少于6次的重复测定，9种目标元素实验室内相对标准偏差为0.1%~23%，实验室间相对标准偏差为2.4%~28%，重复性限为1.0 mg/kg~55 mg/kg，再现性限为1.7 mg/kg~615 mg/kg。

6家实验室使用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对上述18个样品以及额外6个标准样品（GSS-66、GSS-1a、GSD-3a、GSD-17a、GSD-23、GSD-33）中镉、钼、锑等3种目标元素进行不少于6次的重复测定，3种目标元素实验室内相对标准偏差为0.02%~40%，实验室间相对标准偏差为2.5%~28%，重复性限为0.12 mg/kg~1.7 mg/kg，再现性限为0.12 mg/kg~4.9 mg/kg。

用现行有效的标准规范《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166-2004）对精密度数据进行了评估。在此基础上修订了平行双样相对偏差限值，适当放宽了对钴、钒的相对偏差限值要求。方法验证结果表明，本标准涉及的12个目标元素其含量大于测定下限时，将重复性限 r 数据除以样品含量转化为平行样相对偏差，与修订后的质控标准限值比较，平行样相对偏差符合率为99.5%，能够满足平行测定精密度要求。

3.3.3 正确度

11家实验室使用常规能量色散X射线荧光光谱法及单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对5个土壤标准样品（ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4、ESS-5）和7个沉积物标准样品（太湖、长江、松花江、淮河、海河、滇池和贵州人工湖）等共12个标准样品中砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌等9种目标元素进行不少于6次的重复测定，9种目标元素相对误差平均值范围为-11%~19%。

6家实验室使用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对上述12个验证样品以及额外6个标准样品（GSS-66、GSS-1a、GSD-3a、GSD-17a、GSD-23、GSD-33）中镉、钼、锑等3种目标元素进行不少于6次的重复测定，3种目标元素相对误差平均值范围为-21%~21%。

用现行有效的标准规范对正确度数据进行了评估。Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、V、Mn、Cd测定结果（含量大于测定下限时）相对误差分布范围及正确度统计的数据中，相对误差（RE）≤25%的占比96.9%~100%，单次测量相对误差可以控制在±25%以内，基本符合质控要求。Co、Mo、Sb测定结果（含量大于测定下限时）统计数据中，RE≤25%的占比分别为85.4%，69.4%和82.1%。对于这些元素低含量时（≤20 mg/kg）质控指标建议适当放宽到RE≤35%，此时满足质控要求的数据占比可分别提高到97.4%，94.4%和94.0%。

4 综合结论

参加方法验证的11家实验室基本上代表了国内环境领域基层实验室土壤和沉积物中元素的能谱法测试水平。其中不少实验室长期用能谱法测定土壤、沉积物样品中重金属元素，具备丰富的工作经验。由于仪器发展水平的原因，土壤、沉积物样品中低含量Hg、Tl等环

保行业关注的元素限于仪器灵敏度条件还无法用能谱法准确测定。

方法验证结果与标准编制组实验室内部结果基本一致,各项分析方法特性指标达到预期要求。能谱法可以满足土壤、沉积物样品中 As、V、Cr、Cu、Zn、Pb、Ni、Mn、Co 等重金属元素的测定需求。如果采用单波长激发能谱仪,低含量(0.24 mg/kg~2.4 mg/kg)的 Cd、Mo、Sb 也可以准确测定。各方法验证实验室提供的方法验证数据基本达到方法质控指标范围。根据能谱法的局限性和方法验证结果,标准编制组确定了土壤、沉积物中 12 种目标元素能谱法的精密度和正确度质控指标。由于经费和时间等原因,验证数据只是两轮实验结果,上述重金属元素的测定精密度和正确度均有进一步提高的空间。随着仪器性能不断完善和能谱法方法在基层实验室的不断普及,方法验证协作实验在此基础上得到的检出限、精密度和正确度数据将更加完整、可靠。

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作,未提出改进建议。

5 参考文献

- [1] 殷惠民,任立军,闫岩,等.用稳健统计法处理方法标准验证实验中方法检出限数据[J].中国环境监测,2017,33(6):111-120.
- [2] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 16597-2019 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [3] 张勤,樊守忠,潘宴山,等.X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J].岩矿测试,2004,23(1):19-24.
- [4] 生态环境部法规与标准司.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[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [5] 生态环境部办公厅关于印发《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)》的通知.[EB/OL]. (2017-12-07) [2022-07-18].
<https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/W020171214523468577375.pdf>
- [6] 国务院第三次全国土壤普查领导小组办公室.第三次全国土壤普查质量控制技术规范(征求意见稿)[EB/OL]. (2022-03) [2022-07-12].
<http://nync.hebei.gov.cn/uploads/www/file/202203/1648108866133.pdf>
- [7] Horwitz W,Britton P and Chitrel,S. J.,A Simple Method for Evaluating Data from an Interlaboratory Study [J]. J. Assoc. Off. Anal. Chem.,1998, 81: 1257-1265.
- [8] 李玉武,狄一安,孙海容,等.用经验模型评估环境样品测量不确定度[J].中国无机分析化学,2012,2(1):1-8.
- [9] 郭超,张百慧,范爽,等.用 Horwitz 经验模型评估环境监测分析方法标准再现性标准偏差数据合理性[J], 冶金分析,2021,11(6):27-34.
- [10] 闫岩,殷惠民,董树屏,等.实验室土壤质控样品重金属测试结果允许相对误差判据研究[J], 冶金分析,2019,39(4):7-14.
- [11] 王泽荣,刘茜,范爽,张百慧,郭超,黎家铭,杜祯宇,李玉武.用平行双样测定相对偏差限值评

估方法验证实验重复性限合理性[J].中国无机分析化学,2022,10(6).(网络首发:
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20220424.0925.006.html>)

部分能谱仪厂家标准 适用性研究报告

方法名称：土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散
X 射线荧光光谱法

项目主编单位 国家环境分析测试中心

项目协作单位 北京市生态环境监测中心

方法验证厂家 马尔文帕纳科公司、布鲁克公司、岛津仪器公司、北
京安科慧生科技公司、长沙开元弘盛科技有限公司、
钢研纳克仪器公司、天瑞仪器公司、天津博智伟业科
技公司

项目负责人及职称 杜祯宇（正高级工程师）

通讯地址 北京市朝阳区育慧南路 1 号

电话 15101079213

报告编写人及职称 李玉武（研究员）

报告日期 2024 年 5 月

1 标准适用性研究协作实验说明

1.1 背景说明

本标准方法验证实验分为两轮进行。2019 年 8 月~10 月为第一轮，在项目正式立项前完成。2021 年 6 月 10 月为第二轮，项目立项后进行。根据生态环境部标准研究所要求，上述两轮方法验证中通过检验检测机构资质认定的实验室提供的数据才能参加方法验证实验数据的数理统计，且标准编制的协助单位不能提供方法验证数据。因此，项目制订协作单位北京市生态环境监测中心虽按照本标准方法验证方案完成了相关实验，但数据并未纳入本标准方法验证报告。两轮方法验证中，除北京市生态环境监测中心外，通过检验检测机构资质认定的实验室有 11 家，涵盖环境监测系统、科研单位、第三方检测公司。其中 6 家为单波长激发能谱仪用户，2 家为高能偏振能谱仪用户，3 家为常规能谱仪用户。11 家方法验证实验室的仪器具体情况见表 2-1。

表 2-1 方法验证实验室使用仪器情况一览表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
生态环境部华南环境科学研究所	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	DY6245	正常	帕纳科公司
北京京诚检测服务有限公司	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	DY6107	正常	帕纳科公司
国环绿洲（固安）环保科技有限公司	ED-XRF	Epsilon 4（15W）	DY6019	正常	帕纳科公司
中国地质调查局西安地质调查中心实验测试室	ED-XRF	Epsilon 5（高能偏振型）	DY 0835	正常	帕纳科公司
内蒙古自治区环境监测总站	ED-XRF	Epsilon 5（高能偏振型）	DY 0853	正常	帕纳科公司
陕西省环科研究院分析测试中心	ED-XRF	E-max（国产单波长激发型）	JEM 201910230003	正常	苏州佳谱
陕西咸阳市环境监测站	ED-XRF	E-max（国产单波长激发型）	JEM 202011200016	正常	苏州佳谱
陕西铜川市环境监测站	ED-XRF	E-max（国产单波长激发型）	JEM 202001060023	正常	苏州佳谱
江苏省地质调查研究院	ED-XRF	PRO5#（国产单波长激发型）	SN1011134005	正常	北京安科慧生
北京新奥环标理化分析测试中心	ED-XRF	PRO22#（国产单波长激发型）	SN1011133022	正常	北京安科慧生
中科院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心	ED-XRF	HES3#（国产单波长激发型）	SN1011133003	正常	北京安科慧生
注：陕西省环科研究院分析测试中心、陕西咸阳市环境监测站、陕西铜川市环境监测站采用粉末样品压实法进样方式，其他实验室采用压片进样方式进行测试。					

在 2024 年 1 月 23 日召开的本标准开题报告论证会上，有专家对 11 家参加方法验证实验单位只涉及 3 个能谱仪厂家表示了担忧，并建议增加方法验证测试的厂家品牌。标准编制组采纳了专家们意见。国内市场调研结果表明，国内环境监测领域通过检验检测机构资质认定，且配有能谱仪的实验室数量很少。这是因为环境监测领域土壤、固废元素的能谱法监测标准没有颁布，购买了能谱仪从事相关检测的实验室数量较少，包括岛津、布鲁克这些进入市场较早的国外仪器公司在生态环境监测领域也基本上没有用户。近年来国内能谱仪发展迅速，北京安科慧生和苏州佳谱等厂家产品已开始在生态环境监测领域普及，但

大多数国内外厂家，包括岛津、布鲁克、天瑞、钢研纳克等国内外品牌能谱仪仍很难找到用户。鉴于上述实际困难，标准编制组依据开题论证会上专家们建议，为进一步加强不同厂家能谱仪对本标准适用性的研究，组织国内外能谱仪代表性厂家的实验室，包括马尔文帕纳科、岛津、布鲁克、北京安科慧生公司、天瑞、钢研纳克、湖南开元弘盛科技、天津博智伟业科技公司等 8 家品牌的 9 个实验室，进行不同品牌能谱仪的标准适用性研究。9 家实验室依据本标准开展了不同能谱仪的标准适用性验证协作实验，目的是考察国内市场上不同品牌能谱仪分析性能能否满足本标准提出的质控要求。

在第一轮方法验证实验室基础上，标准编制组补充了长沙开元弘盛科技公司、天津博智伟业科技公司生产的能谱仪适用性验证数据。天瑞仪器公司和北京安科慧生公司向标准编制组重新提供了本公司新型能谱仪测试数据。参加标准适用性研究的协作实验室涉及的厂家及能谱仪型号见表 2-2。

表 2-2 标准适用性研究协作实验、能谱仪品牌、型号及联系人一览表

验证单位	仪器名称	规格型号	联系人	性能状况	备注
马尔文帕纳科公司北京实验室	ED-XRF	Epsilon 4 (10W)	熊佳星	正常	帕纳科公司
马尔文帕纳科公司上海实验室	ED-XRF	Epsilon 4 (15W)	熊佳星	正常	帕纳科公司
岛津公司北京实验室	ED-XRF	EDX LE	郑 嘉	正常	岛津公司
大昌华嘉公司	ED-XRF	S2 PUMA	蒋 琦	正常	布鲁克公司
钢研纳克仪器公司	ED-XRF	200S	刘明博	正常	纳克公司
天瑞仪器有限公司	ED-XRF	EDX 4500H	李 强	正常	天瑞公司
长沙开元弘盛科技有限公司	ED-XRF	EX 3000	冯 礼	正常	开元公司
天津博智伟业科技有限公司	ED-XRF	MiniX 100	张 磊	正常	博智伟业公司
北京安科慧生科技有限公司	ED-XRF	PHECDA-ECD	韩伟丹	正常	北京安科慧生
注：上述参加验证协作实验仪器均采用粉末压片进样方式测试。					

1.2 适用性研究实验方案

1.2.1 方法检出限与测定下限

采用重金属含量较低的沉积物国家一级标准样品 GSD-13，使用重复测定法进行检出限测试实验。每个样品重复制样、测定 7 次，每个样品共获得 7 个测试数据。尽各厂家能谱仪所能，测定所有元素质量分数，以 mg/kg 表示，目标元素至少包括砷（As）、铬（Cr）、铜（Cu）、锰（Mn）、镍（Ni）、铅（Pb）、钒（V）、锌（Zn）、钴（Co）等 9 个元素。

参照 HJ 168-2020 要求，以 4 倍方法检出限作为为目标元素的测定下限。

1.2.2 方法精密度

8 个仪器品牌的 9 个实验室尽能谱仪所能，测定适用性研究样品中所有元素，目标元素至少包括砷、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌、钴等 9 个元素。

采用土壤标准样品（ESS-4、ESS-5）、沉积物标准样品（太湖、长江、松花江、淮河、海河和滇池沉积物）共 8 个样品作为适用性研究样品进行精密度测试。全部样品均为生态环境部环境标准物质研究所研制和提供。具体信息见

根据本标准文本（征求意见稿）上描述的样品分析步骤进行测量。测量条件根据各能

谱仪厂家提供的参数决定。每个样品平行制样 7 次，每个试样测定 1 次，每个样品共获得 7 个测试数据。

标准编制组根据各厂商实验室根据上述方案提供的测试数据，分别计算不同样品中目标元素含量平均值、实验室内相对标准偏差范围、实验室室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

表 2-3 适用性研究目标元素及研究样品一览表

目标元素	As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn、Co
验证用样品	土壤标准样品：ESS-4、ESS-5（湖南污染土壤）、GSD-13； 沉积物标准样品：太湖沉积物、长江沉积物、松花江沉积物、淮河沉积物、海河沉积物、滇池沉积物
注：土壤和沉积物标准样品均由生态环境部环境标准样品研究所提供。据文献介绍，ESS-4 为褐土，采自湖南地区；GSS-5（GSB07-3272-2015）为污染土壤，采自湖南地区。正确度和精密度评估均采用全部标准样品测试数据。GSD-13 用于检出限实验。	

1.2.3 方法正确度

根据各厂商实验室根据本研究报告 1.2.2 部分中描述的研究方案完成的测试数据，标准编制组统计分析各个样品的正确度数据，包括各个样品中目标元素含量平均值，相对误差平均值、相对误差最大值和最小值。

1.2.4 质量保证与质量控制措施

在开展本适用性研究时，各家实验室测试验证样品前均用土壤和沉积物（GSS 系列和 GSD 系列）测试结果对校正曲线进行了验证，并在正式测试适用性研究样品前后各测试一次实验室质控样品，各实验室将以上测试结果与适用性研究样品测试数据一起提交至标准编制组，并提供采用的质控样品标准值和标准样品编号，以便核对。

2 标准适用性研究协作实验结果汇总

2.1 精密度和准确度数据汇总

9 家实验室对 8 个研究样品中的 9 种目标元素进行重复测定，测试数据汇总参见表 2-4～表 2-75。表中：

- $\bar{x}$ ——测试结果平均值（mg/kg）
- rsd ——相对标准偏差（%）；
- sd ——标准偏差（mg/kg）；
- $\Delta lg w$ ——测试数据平均值与标准样品标准值对数差值，大于 0.1 为不合格；
- RE ——相对误差（%）。

表 2-4 Co 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室	11.7	12.7	14.5	14.8	14.2	10.2	15.7	13.4	1.9	12.1	0.078	20
	2	2#实验室	10.9	11.0	10.0	11.8	9.5	10.5	11.1	10.7	0.8	9.2	0.020	-4.6
	3	3#实验室	6.6	7.8	6.5	8.2	8.4	7.0	8.3	7.5	0.8	6.7	0.172	-33
	4	4#实验室												
	5	5#实验室	11.0	10.7	10.8	10.8	10.9	10.9	10.9	10.9	0.1	9.3	0.013	-2.9
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	17.3	15.2	15.1	17.2	16.2	16.3	17.2	16.4	0.9	14.2	0.164	46
	8	8#实验室	11.1	10.5	11.2	9.1	11.8	10.9	9.6	10.6	0.9	8.9	0.025	-5.5
	9	9#实验室	11.7	12.7	14.5	14.8	14.2	10.2	15.7	13.4	1.9	12.1	0.078	20
离群值		4#实验室	17.7	17.3	21.4	16.4	17.2	18.7	20.1	18.4	1.8	16.3	0.215	64
认定值 (mg/kg)		平均值 (mg/kg)	rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg g)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
11.2		11.8	24		6.7	14	0.9	7.8	3.0	25	5.8		-33	46
注：6#实验室没有上报数据。														

表 2-5 As 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	276	274	275	271	271	270	271	273	2.2	0.8	0.037	-8.2
	2	2#实验室	330	336	335	335	336	336	334	335	2.1	0.6	0.052	12.7
	3	3#实验室	332	333	333	334	333	333	332	333	0.7	0.2	0.050	12.1
	4	4#实验室	278	275	282	278	278	275	282	278	2.8	1.0	0.028	-6.3
	5	5#实验室	281	277	281	278	285	283	289	282	4.2	1.5	0.023	-5.1
	6	6#实验室	313	309	308	307	310	308	308	309	2.0	0.6	0.02	4.0
	7	7#实验室	300	303	302	304	304	305	308	304	2.4	0.8	0.010	2.3
	8	8#实验室	300	301	317	286	284	295	282	295	12.2	4.1	0.003	-0.7
	9	9#实验室	276	274	275	271	271	270	271	273	2.2	0.8	0.037	-8.2
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
297	303		7.5		0.2	4.1	6.2	2.0	23	7.7	1.9		-8.2	13

表 2-6 V 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	79.9	59.8	69.9	80.6	75.6	74.0	80.5	74.3	7.5	10.2	0.080	-17
	2	2#实验室	101	103	102	101	102	101	101	102	0.8	0.8	0.056	14
	3	3#实验室	94.2	95.1	92.2	94	96.3	93.9	95.4	94.4	1.3	1.4	0.024	5.8
	4	4#实验室	79.5	79.2	79.6	79.1	78.8	79.8	80.9	79.6	0.7	0.8	0.050	-11
	5	5#实验室	89.1	90.5	89.1	89.5	87.9	87.6	88.7	88.9	1.0	1.1	0.002	-0.4
	6	6#实验室	89.8	91.2	87.3	90.2	85.9	86.7	91.0	88.9	2.2	2.5	0.002	-0.5
	7	7#实验室	87.7	95.8	90.9	96.4	91.7	96.0	93.4	93.1	3.2	3.5	0.018	4.3
	8	8#实验室	80.1	83.0	83.3	78.7	79.7	80.9	79.5	80.7	1.8	2.2	0.044	-9.6
	9	9#实验室	108.1	107.9	99.4	84.3	97.4	98.3	85.9	97.3	9.4	9.7	0.037	9.0
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
89.3	88.8		10		0.8	10	4.3	4.9	9.8	11	-0.6		-17	14

表 2-7 Cr 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室	72.4	69.2	73.5	70.5	62.8	67.4	70.8	69.5	3.6	5.2	0.039	9.3
	2	2#实验室	67.7	70.0	69.0	71.9	71.0	71.1	70.6	70.2	1.4	2.0	0.043	10.4
	3	3#实验室	64.5	64.8	64.5	67.1	63.2	65.0	63.7	64.7	1.2	1.9	0.007	1.7
	4	4#实验室	51.4	62.1	65.8	59.7	67.4	59.9	60.7	61.0	5.2	8.5	0.018	-4.1
	5	5#实验室	66.5	60.7	64.5	66.2	80.2	71.8	61.2	67.3	6.8	10.1	0.025	5.8
	6	6#实验室	63.4	76.5	82.3	71.6	76.9	70.7	65.7	72.4	6.6	9.2	0.057	14
	7	7#实验室	62.6	59.0	60.8	60.1	60.5	55.8	61.7	60.1	2.2	3.7	0.025	-5.6
	8	8#实验室	65.0	64.4	62.1	61.0	63.6	65.0	60.1	63.0	2.0	3.1	0.004	-0.9
	9	9#实验室	74.3	68.2	71.7	70.5	68.7	69.5	72.7	70.8	2.2	3.1	0.047	11
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
63.6	66.6		6.8		1.9	10	4.0	6.1	5.9	8.8	4.7		-5.6	14

表 2-8 Cu 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	63.4	63.8	64.4	66.4	65.7	65.2	65.2	64.9	1.0	1.6	0.044	-9.7
	2	2#实验室	72.7	74.5	73.6	75.5	73.5	74.8	73.4	74.0	1.0	1.3	0.013	3.1
	3	3#实验室	77.7	78.9	77.4	77.8	78.1	77.9	77.2	77.9	0.6	0.7	0.035	8.4
	4	4#实验室	62.1	63.0	60.9	60.9	60.7	63.3	62.8	61.9	1.1	1.8	0.064	-14
	5	5#实验室	71.0	69.6	70.4	69.1	70.5	66.8	73.0	70.1	1.9	2.7	0.011	-2.4
	6	6#实验室	71.5	68.9	71.9	70.9	72.6	73.4	72.2	71.6	1.4	2.0	0.001	-0.2
	7	7#实验室	72.7	74.0	74.8	76.3	75.0	72.9	76.7	74.6	1.5	2.1	0.017	4.0
	8	8#实验室	77.5	78.1	80.9	77.3	75.6	77.3	80.8	78.2	2.0	2.5	0.037	8.9
	9	9#实验室												
离群值		9#实验室	89.1	91.2	92.6	90.4	95.9	99.7	98.4	93.9	4.1	4.4	0.117	30.8
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
71.8	71.6		8.2		0.7	2.7	1.4	1.9	6.0	8.4	-0.2		-14	8.9

表 2-9 Zn 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	481	484	479	487	487	482	484	483	3.1	0.6	0.034	-7.6
	2	2#实验室	557	566	563	567	565	565	566	564	3.4	0.6	0.033	7.9
	3	3#实验室	563	561	564	567	565	564	564	564	1.8	0.3	0.033	7.8
	4	4#实验室	510	510	511	507	510	510	514	510	1.9	0.4	0.011	-2.4
	5	5#实验室	511	505	509	497	506	512	513	508	5.5	1.1	0.013	-2.9
	6	6#实验室	539	539	537	542	535	539	538	538	2.1	0.4	0.013	3.0
	7	7#实验室	564	575	563	565	572	566	592	571	10.1	1.8	0.038	9.2
	8	8#实验室	519	523	540	525	527	520	535	527	7.7	1.5	0.003	0.7
	9	9#实验室	552	561	562	558	558	555	552	557	4.0	0.7	0.027	6.5
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
523	536		5.7		0.3	1.8	5.2	1.0	31	5.8	2.5		-7.6	9.2

表 2-10 Pb 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	912	917	913	931	921	926	925	921	7.1	0.8	0.023	-5.2
	2	2#实验室	1071	1083	1083	1084	1085	1082	1084	1082	4.8	0.4	0.047	11.4
	3	3#实验室	1093	1091	1096	1098	1097	1092	1095	1095	2.6	0.2	0.052	13
	4	4#实验室	969	965	971	963	968	968	969	968	2.7	0.3	0.001	-0.3
	5	5#实验室	1018	1036	1007	1021	1019	1020	1020	1020	8.5	0.8	0.021	5.1
	6	6#实验室	1018	1023	1021	1026	1013	1013	1019	1019	4.9	0.5	0.021	4.9
	7	7#实验室	989	975	996	981	970	999	978	984	10.8	1.1	0.006	1.4
	8	8#实验室	967	956	981	976	964	954	960	965	9.9	1.0	0.003	-0.6
	9	9#实验室	1047	1055	1061	1042	1035	1027	1068	1048	14.5	1.4	0.033	7.9
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
971	1011		5.7		0.2	1.4	8.2	0.8	58	5.7	4.1		-5.2	13

表 2-11 Ni 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	27.7	27.8	27.6	27.4	28.8	27.0	24.5	27.3	1.3	4.9	0.037	-8.2
	2	2#实验室	29.1	29.1	29.9	30.0	30.0	29.5	29.7	29.6	0.4	1.3	0.001	-0.3
	3	3#实验室	32.1	31.6	32.1	32	31.6	31.5	31.8	31.8	0.3	0.8	0.030	7.1
	4	4#实验室	34.3	31.2	32.4	33.2	33.2	38.6	35.6	34.1	2.4	7.2	0.060	15
	5	5#实验室	37.9	32.7	28.9	32.9	26.3	29.5	35.8	32.0	4.1	12.7	0.033	7.8
	6	6#实验室	30.6	31.7	32.5	30.5	33.7	33.3	32.1	32.1	1.2	3.8	0.033	7.9
	7	7#实验室	27.3	28.7	30.4	27.6	28.0	28.7	27.9	28.4	1.0	3.7	0.020	-4.5
	8	8#实验室	27.3	28.1	27.4	26.4	27.4	27.3	27.8	27.4	0.6	2.0	0.036	-7.9
	9	9#实验室	31.7	31.9	31.5	30.7	31.8	32.9	32.1	31.8	0.6	2.0	0.030	7.1
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
29.7	30.5		7.9		0.8	13	1.8	5.8	2.9	9.5	2.6		-8.2	15

表 2-12 Mn 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-5)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	2361	2365	2360	2348	2368	2361	2358	2360	6.3	0.3	0.018	-4.1
	2	2#实验室	2581	2619	2612	2630	2620	2621	2624	2615	16	0.6	0.027	6.3
	3	3#实验室	2661	2667	2665	2666	2670	2669	2665	2666	3.0	0.1	0.035	8.4
	4	4#实验室	2555	2523	2552	2427	2517	2578	2428	2512	61	2.4	0.009	2.1
	5	5#实验室	2686	2699	2679	2691	2660	2640	2763	2688	38	1.4	0.039	9.3
	6	6#实验室	2653	2664	2635	2640	2637	2620	2620	2638	16	0.6	0.030	7.3
	7	7#实验室	2347	2355	2350	2405	2443	2410	2377	2384	37	1.5	0.014	-3.1
	8	8#实验室	2450	2307	2427	2346	2471	2408	2444	2408	60	2.5	0.009	-2.1
	9	9#实验室	2488	2513	2521	2550	2493	2494	2501	2509	21	0.9	0.009	2.0
离群值														
认定值 (mg/kg)		平均值 (mg/kg)	rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
2460		2531	5.0		0.1	2.5	35	1.4	131	5.2	2.9		-4.1	9.3

表 2-13 Co 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室	11.8	11.5	14.3	10.5	13.2	16.3	12.8	12.9	1.9	15.0	0.021	5.1
	2	2#实验室	14.3	12.7	13.8	13.9	14	13.3	13.3	13.6	0.5	4.0	0.044	11
	3	3#实验室	13.2	11.9	13.3	12.1	11.8	12.5	13.0	12.5	0.6	5.0	0.008	2.0
	4	4#实验室	12.7	11.7	11.9	12.3	12.7	12.1	12.5	12.3	0.4	3.2	0.001	-0.2
	5	5#实验室	12.9	13.2	12.8	13.1	12.9	13.0	12.8	12.9	0.2	1.2	0.022	5.2
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	8.1	8.0	8.4	6.7	8.0	8.6	6.4	7.7	0.8	10.9	0.201	-37
	8	8#实验室	10.6	9.5	10.8	10.4	9.9	9.4	12.0	10.4	0.9	8.6	0.073	-16
	9	9#实验室	12.6	12.8	12.9	13.2	13.0	13.3	13.2	13.0	0.2	1.8	0.023	5.6
离群值														
认定值 (mg/kg)		平均值 (mg/kg)	rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
12.3		12.3	15		1.2	15	0.9	7.7	2.1	17	0.2		-37	11
注：6#实验室没有上报数据。														

表 2-14 As 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
----	----	-------	--------------	--	--	--	--	--	--	-----------	------	-------------	---------------	------------

			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	12.9	12.4	11.3	11.4	10.7	11.6	13.1	11.9	0.9	7.3	0.010	-2.3
	2	2#实验室	10.1	11.2	11	11.2	10.8	10.9	11.1	10.9	0.4	3.5	0.049	-11
	3	3#实验室	11.3	10.8	11.0	10.6	11.0	11.2	11.2	11.0	0.2	2.3	0.044	-9.7
	4	4#实验室	8.8	9.1	9.6	10.8	9.3	9.7	10.0	9.6	0.7	6.9	0.103	-21
	5	5#实验室	12.4	11.4	9.4	13.4	14.4	11.8	12.7	12.2	1.6	13	0.001	0.1
	6	6#实验室	12.4	11.7	12.4	12.2	12.4	12.5	12	12.2	0.3	2.3	0.001	0.2
	7	7#实验室	12.5	11.6	10.8	10.9	12.0	11.5	10.7	11.4	0.7	5.8	0.028	-6.3
	8	8#实验室	14.1	14.5	11.5	13.2	15.4	13.9	12.3	13.6	1.3	9.7	0.046	11
	9	9#实验室	10.1	11.3	10.5	13.3	10.2	11.0	10.2	10.9	1.1	10.4	0.048	-10
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	<i>rsd</i> /%	<i>rsd</i> 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	<i>RE</i> 平均值 (mg/kg)	<i>RE</i> 范围 /%				
12.2	11.5	9.0	0.9	13	0.9	7.9	1.3	16	-5.7	-21	8.4			

表 2-15 V 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	<i>sd</i>	<i>rsd</i> /%	$\Delta lg w$	<i>RE</i> /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	76.6	67.7	93.5	69.1	62.5	68.7	81.8	74.3	11	14	0.013	-3.0
	2	2#实验室	65.5	68.5	69.3	70	66.8	69.2	68.7	68.3	1.6	2.3	0.050	-11
	3	3#实验室	74.6	72.1	74.8	75.5	77.7	74.2	74.1	74.7	1.7	2.3	0.011	-2.5
	4	4#实验室	76.9	77.4	77.1	77.1	77.3	77.8	76.1	77.1	0.5	0.7	0.003	0.7
	5	5#实验室	76.5	75.8	75.7	78.0	71.9	69.7	73.5	70.9	2.9	4.1	0.034	-7.5
	6	6#实验室	75.1	75.8	73.3	73.2	76.7	73.8	73.4	71.9	1.4	1.9	0.028	-6.2
	7	7#实验室	80.4	77.2	79.5	83.1	76.0	81.7	82.9	80.1	2.7	3.4	0.020	4.6
	8	8#实验室	63.7	71.1	66.6	65.7	67.9	69.6	72.0	68.1	3.0	4.4	0.051	-11
	9	9#实验室	82.6	78.8	78.8	69.4	73.3	77.0	68.3	75.4	5.3	7.0	0.007	-1.5
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	<i>rsd</i> /%	<i>rsd</i> 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	<i>RE</i> 平均值 (mg/kg)	<i>RE</i> 范围 /%				
76.6	73.4	5.5	0.7	14	4.4	6.0	5.7	7.8	-4.2	-11	4.6			

表 2-16 Cr 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室	59.5	59.4	62.3	57.2	57.4	56.1	55.7	58.2	2.3	4.0	0.069	-14.7
	2	2#实验室	62.7	64.9	63.9	63.2	63.7	64.6	64.6	63.9	0.8	1.3	0.029	-6.4
	3	3#实验室	67.0	62.4	65.6	67.1	65.4	65.9	64.8	65.5	1.6	2.4	0.018	-4.2
	4	4#实验室	65.3	62.4	67.7	59.7	63.1	67.3	62.7	64.0	2.9	4.5	0.028	-6.3
	5	5#实验室	60.1	61.1	68.0	80.8	61.4	69.9	70.8	67.4	7.4	11	0.006	-1.3
	6	6#实验室	67.0	62.4	68.6	57.4	63.5	61.8	58.5	62.7	4.1	6.5	0.037	-8.1
	7	7#实验室	76.0	72.3	56.9	61.5	60.5	66.5	69.6	66.2	6.9	10	0.014	-3.1
	8	8#实验室	62.3	61.6	65.2	60.1	58.4	58.4	68.4	62.0	3.7	5.9	0.042	-9.2
	9	9#实验室	63.4	64.2	62.3	63.3	64.7	64.2	61.5	63.4	1.1	1.8	0.032	-7.2
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
68.3	64.2		5.4		1.3	11	5.6	6.3	4.8	7.5	-6.0		-15	3.2

表 2-17 Cu 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	54.4	55.4	56.6	56.1	56.4	56.5	55.5	55.8	0.8	1.4	0.018	-4.1
	2	2#实验室	56.3	59.1	60.8	59.8	60.5	59.9	60.7	59.6	1.6	2.6	0.010	2.4
	3	3#实验室	55.8	57.9	58.2	58.0	57.5	56.9	57.6	57.4	0.8	1.4	0.006	-1.4
	4	4#实验室	49.9	51.2	53.1	51.0	49.9	50.2	50.6	50.9	1.1	2.2	0.059	-13
	5	5#实验室	62.6	56.7	48.6	59.2	62.1	57.8	57.6	57.8	4.6	8.0	0.003	-0.7
	6	6#实验室	58.9	60.5	60.2	57.8	60.6	60.6	60.7	59.9	1.1	1.9	0.013	2.9
	7	7#实验室	63.8	63.8	62.6	61.5	66.1	62.9	63.1	63.4	1.4	2.2	0.037	8.9
	8	8#实验室	55.3	60.3	62.4	48.5	55.1	59.0	63.2	57.7	5.1	8.9	0.004	-0.9
	9	9#实验室	58.4	59.2	58.0	58.8	56.7	60.4	55.2	58.1	1.7	2.9	0.001	-0.1
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
58.2	57.8		5.8		1.4	8.9	2.6	4.4	4.1	7.1	-0.6		-13	8.9

表 2-18 Zn 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	186	185	184	187	188	185	181	185	2.2	1.2	0.034	-7.5
	2	2#实验室	176	182	183	183	184	183	183	182	2.7	1.5	0.041	-9.0
	3	3#实验室	187	188	187	187	188	188	187	187	0.5	0.3	0.028	-6.3
	4	4#实验室	164	164	164	162	163	163	163	163	0.8	0.5	0.088	-18
	5	5#实验室	195	191	185	196	187	186	188	190	4.3	2.3	0.023	-5.2
	6	6#实验室	187	190	188	191	187	191	187	189	1.9	1.0	0.025	-5.6
	7	7#实验室	205	210	206	206	211	209	207	208	2.5	1.2	0.016	3.8
	8	8#实验室	190	181	186	180	172	179	181	181	5.4	3.0	0.042	-9.3
	9	9#实验室	199	198	196	197	195	198	192	196	2.5	1.3	0.008	-1.8
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
200	187		6.4		0.3	3.0	2.9	1.6	12	6.5	-6.6		-18	3.8

表 2-19 Pb 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	43.9	43.6	46.5	44.7	48.8	45.3	42.8	45.1	2.0	4.5	0.078	-17
	2	2#实验室	47.5	49.6	49.7	49.0	49.7	49.4	49.2	49.2	0.8	1.6	0.041	-9.0
	3	3#实验室	53.4	54.0	53.7	54.2	54.0	53.6	53.4	53.8	0.3	0.6	0.002	-0.4
	4													
	5	5#实验室	55.4	56.5	54.5	55.2	46.2	46.6	44.2	51.3	5.3	10.3	0.023	-5.1
	6	6#实验室	46.1	45.8	45.4	46.5	45.5	45.5	46.7	45.9	0.5	1.1	0.070	-15
	7	7#实验室	49.6	52.4	50.2	50.0	50.5	51.5	51.2	50.8	1.0	2.0	0.027	-6.0
	8	8#实验室	49.6	49.9	52.1	45.6	50.3	51.5	53.6	50.4	2.5	5.0	0.030	-6.7
	9	9#实验室	50.8	51.8	48.8	49.8	51.2	48.6	51.3	50.3	1.3	2.5	0.031	-6.8
离群值		4#实验室	39.1	39.3	41.7	39.4	40.4	39.9	39.5	39.9	0.9	2.2	0.132	-26
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
54.0	49.6		5.7		0.6	10	2.3	4.6	3.6	7.2	-8.4		-16	-0.4

表 2-20 Ni 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
----	----	-------	--------------	--	--	--	--	--	--	-----------	------	-------------	---------------	------------

			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	31.0	28.0	28.9	28.4	30.1	29.3	28.1	29.1	1.1	3.8	0.077	-16
	2	2#实验室	30.6	31.9	31.4	31.7	32.3	31.8	31.7	31.6	0.5	1.7	0.041	-9.1
	3	3#实验室	30.6	30.1	30.9	30.4	30.5	30.7	30.5	30.5	0.2	0.8	0.057	-12
	4	4#实验室	30.0	30.0	28.4	30.5	28.6	29.8	28.7	29.4	0.8	2.8	0.073	-15
	5	5#实验室	33.6	27.5	31.9	34.8	27.6	28.3	33.6	31.0	3.2	10	0.050	-11
	6	6#实验室	32.6	34.0	31.9	32.3	32.2	31.0	32.2	32.3	0.9	2.8	0.032	-7.1
	7	7#实验室	31.6	34.4	31.4	34.0	33.1	32.1	30.4	32.4	1.5	4.5	0.031	-6.8
	8	8#实验室	30.2	27.6	31.9	28.3	26.9	26.9	32.0	29.1	2.3	7.8	0.078	-16
	9	9#实验室	37.4	35.7	35.1	34.4	35.4	35.8	34.5	35.5	1.0	2.8	0.008	2.0
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd/%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r %	S_R (mg/kg)	V_R %	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
34.8	31.2		6.6		0.8	10	1.5	4.9	2.5	8.0	-10		-16	2.0

表 2-21 Mn 元素精密度、正确度数据汇总(海河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta g w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	726	724	725	727	722	725	723	725	1.8	0.2	0.018	-4.0
	2	2#实验室	668	696	700	701	705	699	699	695	12.4	1.8	0.036	-7.9
	3	3#实验室	710	710	712	709	709	714	712	711	1.9	0.3	0.026	-5.8
	4	4#实验室	647	659	647	646	644	654	654	650	5.6	0.9	0.065	-14
	5	5#实验室	719	738	733	717	714	735	710	724	12	1.6	0.018	-4.1
	6	6#实验室	750	744	743	737	754	748	737	745	6.4	0.9	0.006	-1.4
	7	7#实验室	760	757	751	756	760	760	760	758	3.6	0.5	0.002	0.4
	8	8#实验室	665	631	723	626	640	684	681	664	35	5.2	0.056	-12
	9	9#实验室	780	774	781	777	773	774	759	774	7.2	0.9	0.011	2.5
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd/%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r %	S_R (mg/kg)	V_R %	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
755	716		5.7		0.2	5.2	13	36	43	6.0	-5.1		-14	2.5

表 2-22 Co 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd %	$\Delta lg w$	RE %
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室	19.8	17.7	22.0	20.1	25.2	20.1	19.9	20.7	2.34	11.3	0.028	6.6
	2	2#实验室	27.2	26.1	27.0	26.4	26.7	26.4	26.0	26.5	0.45	1.7	0.136	37
	3	3#实验室	29.3	28.1	29.3	28.6	29.0	29.2	29.5	29.0	0.49	1.7	0.175	49
	4	4#实验室	22.0	20.0	21.0	17.1	16.4	18.6	16.2	18.8	2.31	12.3	0.015	-3.3
	5	5#实验室	24.0	24.0	23.8	24.6	24.5	24.4	24.1	24.2	0.29	1.2	0.096	25
	6	6#实验室												
	7	7#实验室												
	8	8#实验室	20.8	19.6	20.7	19.6	20.2	19.2	19.3	19.9	0.6	3.3	0.011	2.6
	9	9#实验室	19.2	19.4	19.9	20.2	19.9	20.0	20.1	19.8	0.36	1.8	0.009	2.1
离群值		7#实验室	7.4	7.9	10.3	9.3	8.2	8.2	7.6	8.4	1.04	12.4	0.362	-57
认定值 (mg/kg)		平均值 (mg/kg)	rsd %		rsd 范围 %		s_r (mg/kg)	V_r %	s_R (mg/kg)	V_R %	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 %	
19.4		22.7	17		1.2	12	1.3	5.7	4.1	18	17		-3.3	50
注：6#实验室没有上报数据。														

表 2-23 As 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	76.7	74.5	76.2	74.0	75.6	72.3	71.9	74.4	1.86	2.5	0.065	16
	2	2#实验室	65.2	65.5	66	65.5	66.1	66.1	66.5	65.8	0.45	0.7	0.012	2.7
	3	3#实验室	67.1	67.2	67.2	66.9	67.2	67.3	67.3	67.2	0.14	0.2	0.020	4.8
	4	4#实验室	63.9	61.7	64.7	63.5	61.9	64.2	63.3	63.3	1.13	1.8	0.005	-1.2
	5	5#实验室	65.7	66.6	68.2	68.3	64.6	67.7	65.4	66.6	1.47	2.2	0.017	4.0
	6	6#实验室	60.9	59.9	60.3	61.2	61.3	60.5	61.3	60.8	0.55	0.9	0.023	-5.2
	7	7#实验室	68.1	68.4	67.9	68.8	65.1	67.6	67.2	67.6	1.20	1.8	0.023	5.4
	8	8#实验室	72.3	75.9	64.4	67.1	68.6	69.7	71.4	69.9	3.8	5.4	0.038	9.1
	9	9#实验室	63.3	61.3	59.9	61.0	59.2	61.6	59.6	60.8	1.42	2.3	0.023	-5.1
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
64.1	66.3		6.6		0.2	5.4	1.7	2.5	4.6	7.0	3.4		-5.2	16

表 2-24 V 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	162	162	157	179	169	162	151	163	8.9	5.5	0.013	-2.8
	2	2#实验室	153	155	153	154	152	154	151	153	1.3	0.9	0.040	-8.8
	3	3#实验室	178	184	172	175	178	177	177	177	3.6	2.1	0.023	5.5
	4	4#实验室												
	5	5#实验室	170	161	170	156	158	165	161	163	5.6	3.4	0.013	-3.0
	6	6#实验室	187	187	184	187	178	189	190	186	4.0	2.2	0.044	11
	7	7#实验室	164	172	174	168	181	171	176	172	5.4	3.1	0.011	2.5
	8	8#实验室	163	161	174	162	162	160	160	163	4.9	3.0	0.013	-3.0
	9	9#实验室	183	181	174	193	185	176	171	180	7.5	4.2	0.031	7.4
离群值		4#实验室	108	108	108	108	108	108	108	108	0.3	0.3	0.192	-36
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
168	170		6.5		0.9	5.5	5.3	3.1	12	7.1	1.1		-8.8	11

表 2-25 Cr 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室	118	108	113	113	116	111	111	113	3.4	3.0	0.027	6.4
	2	2#实验室	97.1	99.1	99.5	99.2	98.5	98.8	99	98.7	0.8	0.8	0.031	-6.8
	3	3#实验室	89.0	87.5	90.8	87.5	88.4	89.3	88.9	88.8	1.1	1.3	0.077	-16
	4	4#实验室	112	113	108	102	110	103	113	109	4.6	4.2	0.011	2.6
	5	5#实验室	99.2	109.3	116.6	110.2	99.7	106.0	94.0	105	7.8	7.4	0.004	-0.9
	6	6#实验室	127	126	132	119	122	116	121	123	5.4	4.4	0.066	16
	7	7#实验室	101	99.2	101	103	101	100	106	101	2.2	2.1	0.019	-4.3
	8	8#实验室	112	106	111	105	110	102	104	107	3.7	3.5	0.004	0.9
	9	9#实验室	89.4	88.8	87.5	93.0	88.5	87.0	89.3	89.1	2.0	2.2	0.076	-16
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
106	104		11		0.8	7.4	3.8	3.7	12	11	-2.0		-16	16

表 2-26 Cu 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	172	170	172	171	169	173	169	171	1.3	0.7	0.090	23
	2	2#实验室	168	168	168	167	167	169	168	168	0.7	0.4	0.082	21
	3	3#实验室	132	133	132	134	133	133	133	133	0.7	0.5	0.020	-4.4
	4	4#实验室	147	148	146	147	145	145	146	146	1.0	0.7	0.022	5.1
	5	5#实验室	140	145	144	146	151	149	150	146	3.7	2.6	0.022	5.3
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	139	138	133	139	141	141	143	139	3.4	2.4	0.000	0.1
	8	8#实验室	142	148	141	134	146	139	139	141	4.7	3.3	0.007	1.7
	9	9#实验室	141	138	141	146	140	138	139	140	2.9	2.1	0.004	1.0
离群值		6#实验室	180	179	184	181	180	181	180	181	1.6	0.9	0.114	30.0
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
139	148		9.43		0.4	3.3	2.7	1.8	14	9.5	6.6		-4.4	23

表 2-27 Zn 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	254	258	259	254	257	254	254	256	2.1	254	0.067	17
	2	2#实验室	239	245	245	245	246	247	245	245	2.6	239	0.048	11.7
	3	3#实验室	215	215	214	215	215	215	216	215	0.6	215	0.008	-1.8
	4	4#实验室	220	221	221	222	221	221	217	221	1.6	220	0.003	0.7
	5	5#实验室	228	225	227	223	226	224	222	225	2.1	228	0.012	2.8
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	226	226	227	219	223	218	216	222	4.6	226	0.006	1.5
	8	8#实验室	231	235	240	228	237	225	232	232	5.2	2.2	0.026	6.1
	9	9#实验室	231	233	233	237	229	232	228	232	3.1	231	0.025	6.0
离群值		6#实验室	273	274	276	275	275	277	273	275	1.5	0.5	0.098	25
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
219	231		5.8		0.3	2.2	3.1	1.3	14	6.0	5.5		-1.8	17

表 2-28 Pb 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	76.3	78.4	79.6	79.4	75.5	84.7	83.7	79.7	3.5	4.4	0.065	16
	2	2#实验室	75.4	75.5	75.6	75.8	76	74.9	75.2	75.5	0.4	0.5	0.042	10.0
	3	3#实验室	80.7	80.2	79.7	81.1	80.2	80.4	80.8	80.4	0.5	0.6	0.069	17.3
	4	4#实验室	62.3	61.2	62.5	61.4	62.2	61.5	62.8	62.0	0.6	0.9	0.044	-9.6
	5	5#实验室	71.8	65.8	69.2	71.3	70.8	67.9	69.6	69.5	2.1	3.0	0.006	1.3
	6	6#实验室	86.2	84.7	83.4	84.5	84.2	86.1	84.3	84.8	1.0	1.2	0.092	24
	7	7#实验室	71.1	70.7	70.6	70.9	71.9	71.4	71.1	71.1	0.4	0.6	0.016	3.7
	8	8#实验室	65.7	63.6	65.8	68.6	63.0	68.3	69.3	66.3	2.5	3.8	0.015	-3.3
	9	9#实验室	79.8	80.2	77.2	73.2	79.3	77.3	78.1	77.9	2.4	3.0	0.055	14
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
68.6	74.1		10		0.5	4.4	1.8	2.5	7.6	10	8.1		-9.6	24

表 2-29 Ni 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	58.5	58.9	57.2	59.3	59.0	58.7	58.7	58.6	0.7	1.1	0.020	3.8
	2	2#实验室	52.2	53.8	54.3	53.7	53.9	53.9	53.6	53.6	0.7	1.2	0.019	-3.5
	3	3#实验室	48.1	47.9	48.1	48.1	47.9	47.5	48.3	48.0	0.3	0.5	0.067	-12
	4	4#实验室	53.9	52.4	56.0	52.7	50.0	50.8	51.0	52.4	2.0	3.9	0.029	-5.2
	5	5#实验室	50.7	47.9	45.1	54.3	49.7	48.6	50.6	49.6	2.9	5.8	0.053	-9.4
	6	6#实验室	68.9	70.1	66.4	71.3	68.1	67.8	66.1	68.4	1.9	2.8	0.087	18
	7	7#实验室	53.8	52.7	54.4	54.0	52.9	52.6	54.5	53.6	0.8	1.5	0.019	-3.5
	8	8#实验室	58.6	55.1	58.8	55.4	56.9	54.3	53.2	56.1	2.1	3.8	0.000	0.1
	9	9#实验室	59.6	55.6	58.7	57.6	57.3	56.5	56.6	57.4	1.4	2.4	0.011	2.1
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
56.0	55.3		11		0.5	5.8	1.6	2.9	6.2	11	-1.0		-12	18

表 2-30 Mn 元素精密度、正确度数据汇总(滇池沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	614	613	616	611	606	611	607	611	3.9	0.6	0.087	22
	2	2#实验室	540	545	543	540	543	544	544	543	2.0	0.4	0.036	8.5
	3	3#实验室	496	499	503	498	499	497	499	499	2.2	0.4	0.001	-0.3
	4	4#实验室	551	546	548	546	547	542	537	546	4.5	0.8	0.038	9.1
	5	5#实验室	468	506	478	483	486	507	513	492	17.1	3.5	0.007	-1.7
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	498	501	494	514	520	514	500	506	10.0	2.0	0.005	1.1
	8	8#实验室	524	533	530	530	535	527	520	528	5.0	0.9	0.024	5.7
	9	9#实验室	536	535	534	542	530	520	529	532	6.9	1.3	0.027	6.4
离群值		6#实验室	680	670	650	676	676	664	663	668	10	1.5	0.126	34
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
500	532		7.1		0.4	3.5	8.0	1.8	39	7.2	6.4		-1.7	22

表 2-31 Co 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室	9.4	9.1	7.8	12.9	8.5	10.8	8.5	9.6	1.74	18.1	0.083	-17
	2	2#实验室	9.8	9.4	10.6	11.5	10.9	10.7	9.5	10.3	0.79	7.6	0.050	-11
	3	3#实验室	10.3	10.5	9.0	10.0	10.7	9.9	9.9	10.0	0.55	5.5	0.063	-13
	4	4#实验室	12.8	12.1	12.1	12.7	11.1	14.0	12.3	12.5	0.88	7.0	0.031	7.3
	5	5#实验室	10.5	10.5	10.6	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	0.04	0.4	0.043	-9.3
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	12.9	12.7	12.5	12.3	11.8	12.0	11.9	12.3	0.40	3.3	0.025	5.9
	8	8#实验室	12.3	12.8	11.6	12.7	12.9	11.5	10.8	12.1	0.8	6.7	0.017	4.1
	9	9#实验室	10.6	10.7	11.0	11.0	10.9	10.9	11.0	10.9	0.16	1.4	0.028	-6.3
离群值														
认定值 (mg/kg)		平均值 (mg/kg)	rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/k g)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
11.6		10.7	11		0.4	18	0.5	4.6	1.2	12	7.9		-19	7.3
注：6#实验室没有上报数据。														

表 2-32 As 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	3.9	6.3	6.2	5.6	3.8	5.4	6.5	5.4	1.08	20.2	0.127	-25
	2	2#实验室	8.9	9.0	9.3	8.8	9.6	9.0	9.1	9.1	0.27	3.0	0.101	26
	3	3#实验室	8.8	9.0	9.1	8.8	8.7	9.0	8.6	8.9	0.18	2.0	0.089	23
	4	4#实验室	7.5	6.4	4.1	6.4	5.7	6.5	6.5	6.2	1.04	16.9	0.069	-15
	5	5#实验室	13.7	8.1	8.6	7.1	7.4	4.9	11.8	8.8	2.98	33.8	0.087	22
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	7.1	6.2	5.3	7.5	5.9	6.5	5.7	6.3	0.78	12.4	0.059	-13
	8	8#实验室	6.5	6.6	5.4	6.8	7.0	5.8	6.2	6.3	0.6	8.9	0.057	-12
	9	9#实验室	7.5	8.9	8.9	6.0	8.0	6.4	7.9	7.6	1.11	14.5	0.025	5.9
离群值		6#实验室	17.7	18.0	17.6	19.3	17.5	17.7	18.0	18.0	0.62	3.4	0.397	149
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
7.21	7.3		20		2.0	34	1.4	19	1.9	27	1.5		-25	26

表 2-33 V 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	47.1	73.7	76.9	63.8	77.2	79.9	65.1	69.1	11.5	16.6	0.008	-1.9
	2	2#实验室	70.2	71.3	71.2	69.3	67.6	69.1	71.6	70.0	1.5	2.1	0.002	-0.5
	3	3#实验室	64.7	67.1	64.9	65.0	65.6	65.1	64.7	65.3	0.9	1.3	0.033	-7.2
	4	4#实验室	84.9	83.3	85.4	85.6	84.9	84.2	84.1	84.6	0.8	0.9	0.080	20
	5	5#实验室	85.9	86.0	88.7	80.2	77.2	82.8	78.3	82.7	4.3	5.2	0.070	17
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	65.3	70.2	65.4	68.2	71.6	75.1	72.8	69.8	3.7	5.3	0.004	-0.9
	8	8#实验室	79.3	79.4	72.0	76.9	77.6	71.5	79.8	76.6	3.5	4.6	0.037	8.8
	9	9#实验室	75.5	79.3	83.0	69.9	63.4	69.5	75.3	73.7	6.6	9.0	0.020	4.7
离群值		6#实验室	89.9	90.2	92.7	94.5	96.1	92.7	90.6	92.4	4.3	4.7	0.118	31
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
70.4	74.0		9.3		0.9	17	5.3	7.1	8.4	11	5.1		-7.2	20

表 2-34 Cr 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室												
	2	2#实验室	54.7	56.6	57.1	57.1	57.6	56.6	56.8	56.6	0.9	54.7	0.026	-5.8
	3	3#实验室	55.0	61.3	54.7	58.2	58.0	54.6	57.2	57.0	2.5	55.0	0.023	-5.2
	4	4#实验室	62.9	54.6	57.2	61.9	61.9	63.0	58.3	60.0	3.3	62.9	0.001	-0.2
	5	5#实验室	69.1	40.8	49.2	54.3	60.3	56.7	44.2	53.5	9.7	69.1	0.050	-11
	6	6#实验室	46.6	53.3	52.3	49.7	55.8	56.8	53.6	52.6	3.5	46.6	0.058	-13
	7	7#实验室	53.8	55.7	55.7	57.4	56.1	61.5	52.1	56.0	3.0	53.8	0.030	-6.8
	8	8#实验室	58.0	57.5	51.6	59.5	59.2	51.2	49.1	55.1	4.4	7.9	0.037	-8.3
	9	9#实验室	65.3	64.8	64.5	62.3	55.8	57.0	56.1	60.8	4.4	65.3	0.005	1.2
离群值		1#实验室	41.7	46.8	42.9	39.7	46.9	45.5	41.6	43.6	2.8	6.5	0.140	-27
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
60.1	56.5		5.1		1.6	18	4.6	8.2	5.2	9.1	-6.0		-13	1.2

表 2-35 Cu 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	14.6	14.4	15.7	16.1	14.4	15.5	15.4	15.1	0.7	4.5	0.001	-0.3
	2	2#实验室	15.6	16.8	15.7	16.3	16.1	16.3	15.5	16.0	0.5	2.9	0.023	5.5
	3	3#实验室	17.4	16.6	16.7	16.5	17.0	17.1	17.7	17.0	0.4	2.6	0.049	12
	4	4#实验室												
	5	5#实验室	16.9	17.7	16.5	20.6	17.3	22.0	15.5	18.1	2.3	13	0.075	19
	6	6#实验室	19.1	18.5	18.4	20.8	18.6	19.4	18.1	19.0	0.9	4.8	0.097	25
	7	7#实验室	15.5	16.6	16.5	15.9	16.4	15.1	15.3	15.9	0.6	4.0	0.020	5.0
	8	8#实验室	14.5	18.4	18.2	17.3	17.0	19.0	16.2	17.2	1.5	8.9	0.054	13
	9	9#实验室	12.1	12.0	12.1	12.2	8.4	10.7	9.0	10.9	1.6	15	0.143	-28
离群值		4#实验室	21.6	33.4	22.4	21.7	19.9	20.9	20.5	22.9	4.7	21	0.178	51
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
15.2	16.2		15		2.6	15	1.3	7.8	2.7	17	6.3		-28	25

表 2-36 Zn 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	53.1	53.5	57.0	53.6	53.6	53.8	53.8	54.1	1.3	2.4	0.040	-8.8
	2	2#实验室	63.1	64.3	64.2	64.8	64.9	63.8	63.0	64.0	0.8	1.2	0.033	7.9
	3	3#实验室	64.8	64.7	64.4	64.4	64.5	63.7	64.1	64.4	0.4	0.6	0.036	8.6
	4	4#实验室	54.6	53.9	56.6	54.9	55.4	54.7	56.1	55.2	0.9	1.7	0.031	-7.0
	5	5#实验室	65.4	65.1	64.1	63.2	61.2	66.6	65.2	64.4	1.8	2.7	0.036	8.5
	6	6#实验室	58.3	59.0	57.4	55.6	57.3	58.8	57.5	57.7	1.2	2.0	0.012	-2.7
	7	7#实验室	54.9	52.8	57.0	53.9	55.5	54.9	54.7	54.8	1.3	2.4	0.034	-7.6
	8	8#实验室	61.1	67.3	59.1	62.3	69.6	64.0	67.5	64.4	3.8	5.9	0.036	8.6
	9	9#实验室	73.3	71.9	75.4	71.9	68.3	67.2	66.1	70.6	3.4	4.8	0.076	19
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
59.3	61.1		9.5		0.6	5.9	2.0	3.3	6.1	9.9	3.0		-8.8	19

表 2-37 Pb 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	123	117	118	116	120	117	115	118	2.5	2.2	0.081	-34
	2	2#实验室	147	151	151	151	150	152	150	150	1.6	1.1	0.025	5.8
	3	3#实验室	153	153	152	152	153	152	153	153	0.5	0.4	0.031	15
	4	4#实验室	127	129	129	130	129	129	127	128	1.0	0.8	0.044	-9.6
	5	5#实验室	140	142	146	145	149	156	142	146	5.3	3.7	0.011	2.6
	6	6#实验室	129	130	128	132	127	129	131	129	1.7	1.3	0.040	-8.9
	7	7#实验室	146	157	158	156	151	158	157	155	4.6	3.0	0.038	9.1
	8	8#实验室	151	151	144	157	155	143	149	150	5.3	3.5	0.023	5.5
	9	9#实验室	150	146	146	154	129	125	124	139	12.9	9.3	0.009	-2.0
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
142	141		9.2		0.4	9.3	5.3	3.8	14	9.8	-1.8		-34	15

表 2-38 Ni 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	19.8	19.7	20.0	18.3	20.2	20.4	18.8	19.6	0.8	4.0	0.041	-8.9
	2	2#实验室	22.8	24.8	23.8	25.3	24.3	24.6	23.5	24.2	0.9	3.5	0.051	12
	3	3#实验室	25.2	24.3	24.5	24.3	24.5	24.4	24.6	24.5	0.3	1.3	0.057	14
	4	4#实验室	27.2	29.5	28.7	26.2	28.9	27.2	27.9	27.9	1.2	4.2	0.114	30
	5	5#实验室	27.4	23.7	25.7	24.4	22.0	24.7	26.6	25.0	1.8	7.3	0.065	16
	6	6#实验室	20.9	21.4	20.8	20.5	20.6	19.7	19.9	20.5	0.6	2.9	0.020	-4.5
	7	7#实验室	21.5	22.1	22.4	20.9	21.0	19.9	23.7	21.7	1.2	5.7	0.003	0.7
	8	8#实验室	23.7	23.5	23.7	25.6	24.9	20.6	18.4	22.9	2.5	11.0	0.027	6.5
	9	9#实验室	23.6	22.9	21.5	21.0	21.5	21.6	22.6	22.1	0.9	4.3	0.012	2.9
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
21.5	23.2		11		1.3	11	1.3	5.6	2.8	12	7.7		-8.9	30

表 2-39 Mn 元素精密度、正确度数据汇总(淮河沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	637	647	653	651	643	652	664	650	8.5	1.3	0.032	-7.2
	2	2#实验室	732	730	734	733	736	736	732	733	2.2	0.3	0.020	4.8
	3	3#实验室	686	684	689	685	683	683	683	685	2.2	0.3	0.010	-2.2
	4	4#实验室	690	698	703	692	687	700	696	695	5.8	0.8	0.003	-0.7
	5	5#实验室	715	722	714	715	725	716	705	716	6.5	0.9	0.010	2.3
	6	6#实验室	725	715	726	720	733	717	701	720	10.2	1.4	0.012	2.8
	7	7#实验室	688	685	678	673	690	690	684	684	6.5	0.9	0.010	-2.3
	8	8#实验室	742	736	744	763	759	747	749	749	9.5	1.3	0.029	6.9
	9	9#实验室	717	701	703	713	712	714	702	709	6.5	0.9	0.006	1.3
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
700	704		4.2		0.3	1.4	7.0	1.0	30	4.3	0.6		-7.2	6.9

表 2-40 Co 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室	11.2	8.2	13.7	11.6	11.9	12.8	13.6	11.9	1.87	15.7	0.010	2.3
	2	2#实验室	10.0	10.6	11.5	10.2	11.2	10.6	9.6	10.5	0.67	6.3	0.042	-9.2
	3	3#实验室	11.8	10.1	11.3	11.9	12.4	11.6	11.9	11.6	0.73	6.3	0.001	-0.2
	4	4#实验室	10.9	12.4	13.2	13.1	13.3	12.3	13.0	12.6	0.87	6.9	0.036	8.7
	5	5#实验室	10.8	10.8	10.8	10.8	11.0	10.9	10.7	10.8	0.09	0.8	0.030	-6.7
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	11.9	11.7	11.0	12.4	13.0	11.8	12.6	12.1	0.67	5.6	0.017	4.0
	8	8#实验室	13.5	13.5	11.7	12.9	10.8	12.0	11.3	12.2	1.1	8.7	0.023	5.5
	9	9#实验室	12.4	12.6	12.8	13.0	13.0	13.1	13.2	12.9	0.27	2.1	0.045	11
离群值														
认定值 (mg/kg)		平均值 (mg/kg)	rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
11.6		11.8	6.9		0.8	16	0.7	5.5	1.0	8.6	-1.9		-9.2	11
注：6#实验室没有上报数据。														

表 2-41 As 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	7.7	6.1	7.0	6.7	8.3	8.0	8.1	7.4	0.82	11	0.005	-1.1
	2	2#实验室	8.6	9.0	8.2	8.9	8.2	8.5	8.6	8.6	0.31	3.6	0.058	14
	3	3#实验室	7.9	8.1	7.9	7.9	8.1	7.8	8.1	8.0	0.13	1.6	0.026	6.3
	4	4#实验室	10.0	10.1	9.5	8.5	8.4	7.9	8.4	9.0	0.87	9.7	0.079	20
	5	5#实验室	6.3	8.9	6.8	7.5	10.1	8.0	7.3	7.8	1.31	17	0.019	4.5
	6	6#实验室	9.3	9.7	9.1	8.7	10.0	10.0	9.2	9.4	0.49	5.2	0.099	26
	7	7#实验室	7.5	7.7	7.3	7.4	7.5	8.5	7.3	7.6	0.41	5.4	0.006	1.3
	8	8#实验室	8.7	7.9	9.6	8.4	7.2	8.3	6.9	8.1	0.9	11	0.035	8.5
	9	9#实验室	8.0	6.9	9.0	8.9	9.4	8.8	9.6	8.7	0.92	10.7	0.062	15
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
7.50	8.3		8.1		1.6	17	0.8	2.2	1.0	12	10		-1.1	26

表 2-42 V 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	60.1	74.9	56.5	63.2	83.7	74.7	70.7	69.1	9.6	14	0.006	-1.3
	2	2#实验室	72.3	72.4	71.7	71.8	70.9	73.1	72.0	72.0	0.7	0.9	0.012	2.9
	3	3#实验室	70.6	73.0	73.8	72.4	70.2	70.8	69.1	71.4	1.7	2.4	0.009	2.0
	4	4#实验室	50.5	66.4	57.1	59.8	56.5	60.8	61.0	58.9	4.9	8.3	0.075	-16
	5	5#实验室	88.3	90.1	97.7	86.1	89.7	90.3	92.6	90.7	3.7	4.1	0.112	30
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	67.1	71.2	76.8	75.9	72.9	75.2	76.3	73.6	3.5	4.8	0.022	5.2
	8	8#实验室	86.6	92.9	81.6	85.7	81.0	82.2	82.5	84.6	4.2	4.9	0.082	21
	9	9#实验室	68.3	71.1	63.1	73.6	57.6	74.3	68.8	68.1	6.0	8.8	0.012	-2.7
离群值		6#实验室	101	98.2	96.2	97.9	97.9	96.5	98.5	98.1	1.7	1.7	0.147	40
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
70.0	73.6		13		0.9	14	6.0	6.8	11	15	5.1		-16	30

表 2-43 Cr 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室	48.4	50.4	51.3	44.5	47.0	47.6	47.3	48.1	2.3	4.7	0.093	-19
	2	2#实验室	56.0	55.3	54.1	55.0	54.6	55.5	55.1	55.1	0.6	1.1	0.033	-7.4
	3	3#实验室	64.2	62.4	62.2	62.0	60.4	59.0	61.2	61.6	1.6	2.7	0.015	3.6
	4	4#实验室	50.5	66.4	57.1	59.8	56.5	60.8	61.0	58.9	4.9	8.3	0.005	-1.0
	5	5#实验室	61.0	76.9	63.8	57.1	61.7	58.7	48.8	61.2	8.5	14	0.012	2.8
	6	6#实验室	49.8	53.3	54.6	49.0	54.0	49.6	53.5	52.0	2.4	4.6	0.059	-13
	7	7#实验室	54.7	52.3	57.3	51.7	52.2	54.8	55.4	54.1	2.1	3.8	0.042	-9.2
	8	8#实验室	66.4	65.4	57.5	62.8	49.7	58.6	54.6	59.3	6.0	10	0.002	-0.4
	9	9#实验室	57.6	60.3	56.7	58.4	56.4	56.2	55.0	57.2	1.7	3.0	0.017	-3.8
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
59.5	56.4		8.0		1.1	14	4.1	7.3	5.9	11	-5.3		-19	3.6

表 2-44 Cu 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	23.6	23.0	22.7	22.7	22.2	23.4	22.3	22.8	0.5	2.3	0.032	-7.2
	2	2#实验室	24.6	25.4	25.2	24.4	25.1	26.0	24.9	25.1	0.5	2.1	0.008	2.0
	3	3#实验室	25.6	24.8	26.1	25.8	24.9	25.1	24.9	25.3	0.5	2.0	0.012	2.9
	4	4#实验室	27.2	29.2	29.0	26.1	27.1	27.8	25.7	27.5	1.3	4.9	0.048	12
	5	5#实验室	28.0	25.1	26.6	27.3	25.6	27.0	32.2	27.4	2.3	8.5	0.047	11
	6	6#实验室	30.3	29.5	27.9	30.2	29.3	29.1	27.4	29.1	1.1	3.8	0.073	18
	7	7#实验室	24.4	24.1	25.6	26.5	26.5	24.0	24.7	25.1	1.1	4.3	0.009	2.0
	8	8#实验室	24.8	28.7	27.7	21.2	23.4	29.6	24.8	25.7	3.1	12	0.020	4.6
	9	9#实验室	19.7	21.6	21.0	22.2	22.0	19.3	18.5	20.6	1.4	7.0	0.077	-16
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
24.6	25.4		10		2.0	12	1.6	6.1	2.9	12	3.3		-16	18

表 2-45 Zn 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	93.0	91.3	92.0	94.2	92.7	91.5	93.9	92.6	1.1	1.2	0.054	-12
	2	2#实验室	107	107	107	108	107	108	106	107	0.7	0.6	0.009	2.0
	3	3#实验室	103	103	103	104	104	103	103	103	0.5	0.5	0.007	-1.6
	4	4#实验室	95.9	95.9	95.9	96.2	96.6	96.4	97.2	96.3	0.5	0.5	0.038	-8.3
	5	5#实验室	108	109	110	107	111	102	107	108	2.8	2.6	0.011	2.6
	6	6#实验室	108	106	107	109	107	106	107	107	1.0	1.0	0.008	2.0
	7	7#实验室	102	102	102	102	104	103	102	102.6	0.9	0.9	0.010	-2.3
	8	8#实验室	115	103	108	105	100	106	103	106	4.8	4.5	0.003	0.8
	9	9#实验室	114	114	112	111	113	115	111	113.0	1.5	1.3	0.032	7.7
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
105	104		6.0		0.5	4.5	2.0	1.9	6.5	6.2	-1.0		-12	7.7

表 2-46 Pb 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	35.1	39.0	36.1	37.1	34.4	35.1	34.6	35.9	1.7	4.6	0.050	-11
	2	2#实验室	43.3	43.1	43.9	43.0	43.4	43.9	44.0	43.5	0.4	1.0	0.033	8.0
	3	3#实验室	40.2	39.6	39.6	40.4	40.3	40.1	39.9	40.0	0.3	0.8	0.003	-0.7
	4	4#实验室	37.9	37.6	37.2	38.0	38.1	38.9	39.1	38.1	0.7	1.7	0.024	-5.4
	5	5#实验室	44.6	41.4	45.2	44.2	39.1	42.8	45.1	43.2	2.3	5.2	0.030	7.2
	6	6#实验室	40.2	39.1	40.3	40.8	38.8	39.9	41.6	40.1	1.0	2.4	0.002	-0.5
	7	7#实验室	40.8	39.6	40.3	40.5	40.5	38.7	41.3	40.2	0.9	2.1	0.001	-0.2
	8	8#实验室	45.0	40.4	41.7	42.0	39.8	40.7	40.3	41.4	1.8	4.3	0.012	2.7
	9	9#实验室	40.9	44.9	44.7	41.6	39.9	39.4	42.2	41.9	2.2	5.2	0.017	4.1
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
40.3	40.5		6.0		0.8	5.2	1.4	3.5	2.7	6.8	0.5		-11	8.0

表 2-47 Ni 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	22.5	22.7	21.8	22.4	21.8	22.4	23.1	22.4	0.5	2.2	0.053	-12
	2	2#实验室	26.9	26.6	26.5	25.9	26.3	26.2	25.7	26.3	0.4	1.6	0.017	4.0
	3	3#实验室	26.2	27.1	27.0	26.9	27.0	26.8	27.3	26.9	0.3	1.3	0.027	6.3
	4	4#实验室	28.3	27.6	31.0	28.1	26.7	30.3	25.9	28.3	1.8	6.4	0.048	12
	5	5#实验室	25.1	22.5	27.2	22.1	23.1	25.0	25.7	24.4	1.9	7.7	0.016	-3.6
	6	6#实验室	26.1	23.9	22.8	23.5	24.6	24.1	24.9	24.3	1.1	4.4	0.018	-4.1
	7	7#实验室	25.0	23.8	23.3	23.9	25.2	23.5	23.3	24.0	0.8	3.2	0.023	-5.1
	8	8#实验室	28.1	26.3	24.1	27.3	22.3	23.7	22.6	24.9	2.3	9.4	0.007	-1.5
	9	9#实验室	25.7	25.8	23.8	25.6	25.3	25.7	25.8	25.4	0.7	2.9	0.002	0.4
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
25.3	25.2		6.9		1.3	9.4	1.3	5.1	2.1	8.4	-0.4		-12	12

表 2-48 Mn 元素精密度、正确度数据汇总(松花江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	691	696	701	689	696	691	695	694	3.9	0.6	0.023	-5.2
	2	2#实验室	742	742	740	746	746	744	741	743	2.4	0.3	0.006	1.5
	3	3#实验室	719	718	724	723	726	721	723	722	2.8	0.4	0.006	-1.4
	4	4#实验室	714	731	725	734	729	720	717	724	7.4	1.0	0.005	-1.0
	5	5#实验室	771	752	765	762	755	744	765	759	9.5	1.3	0.016	3.7
	6	6#实验室	761	754	752	754	750	758	763	756	4.7	0.6	0.014	3.3
	7	7#实验室	716	723	726	722	724	728	731	724	4.9	0.7	0.005	-1
	8	8#实验室	781	689	748	758	757	715	718	738	31.5	4.3	0.003	0.8
	9	9#实验室	745	726	738	735	735	730	727	734	6.6	0.9	0.001	0.3
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
732	733		2.7		0.3	4.3	11	1.5	22	3.0	0.1		-5.2	3.7

表 2-49 Co 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE/ %
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室	16.7	19.3	20.6	21.7	17.4	20.2	17.4	19.0	1.89	9.9	0.049	12.0
	2	2#实验室	15.7	16.6	17.8	17.5	16.6	16.8	16.0	16.7	0.75	4.5	0.007	-1.7
	3	3#实验室	15.7	16.6	17.8	17.5	16.6	16.8	16.00	16.7	0.75	4.5	0.007	-1.7
	4	4#实验室	16.3	16.3	14.4	16.5	18.6	16.2	16.7	16.4	1.22	7.4	0.014	-3.3
	5	5#实验室	14.5	14.6	14.6	14.9	14.7	14.7	14.8	14.7	0.13	0.9	0.064	-13.6
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	15.2	16.4	17.1	16.1	17.5	13.9	14.9	15.9	1.28	8.1	0.030	-6.7
	8	8#实验室	18.4	18.7	17.8	19.0	18.3	18.6	17.9	18.4	0.4	2.3	0.034	8.2
	9	9#实验室	17.2	17.3	17.5	17.9	17.9	18.0	18.0	17.7	0.35	2.0	0.017	4.1
离群值														
认定值 (mg/kg)		平均值 (mg/kg)	rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/k g)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
17.0		16.9	8.3		0.9	9.9	1.0	6.0	1.7	9.9	-0.3		-14	12
注：6#实验室没有上报数据。														

表 2-50 As 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
----	----	-------	--------------	--	--	--	--	--	--	-----------	------	-------------	---------------	------------

			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	24.4	24.7	25.0	24.0	23.1	25.1	25.1	24.5	0.7	3.0	0.044	-9.7
	2	2#实验室	27.3	27.6	27.5	27.6	27.1	27.9	27.5	27.5	0.3	0.9	0.006	1.5
	3	3#实验室	27.3	27.6	27.5	27.6	27.1	27.9	27.5	27.5	0.3	0.9	0.006	1.5
	4	4#实验室	27.7	25.9	26.5	26.7	27.5	27.6	25.7	26.8	0.8	3.1	0.005	-1.1
	5	5#实验室	26.8	27.3	25.4	27.0	32.4	31.5	32.0	28.9	2.9	10	0.028	6.7
	6	6#实验室	25.4	26.5	29.8	25.6	25.0	25.6	25.5	26.2	1.7	6.3	0.015	-3.3
	7	7#实验室	29.1	26.6	26.7	24.9	27.9	27.3	27.4	27.2	1.3	4.8	0.001	0.2
	8	8#实验室	24.5	24.8	24.2	26.0	25.0	26.8	24.6	25.1	0.9	3.7	0.033	-7.3
	9	9#实验室	23.9	25.2	26.9	28.3	29.4	29.6	29.8	27.6	2.3	8.5	0.008	1.8
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
27.1	26.8		5.1		0.9 10		1.5	5.6	2.0	7.3	-1.1		-7.3 6.7	

表 2-51 V 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE/ %
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	79.8	88.7	96.1	87.7	99.7	109	99.8	94.4	9.7	10	0.090	-19
	2	2#实验室	118	120	117	120	115	121	118	118	2.1	1.7	0.009	2.1
	3	3#实验室	118	120	117	120	115	121	118	118	2.1	1.7	0.009	2.1
	4	4#实验室	93.3	94.6	94.6	93.7	92.3	94.4	94.2	93.9	0.9	0.9	0.092	-19
	5	5#实验室	129	124	123	126	121	113	110	121	7.0	5.8	0.018	4.3
	6	6#实验室	122	118	122	121	120	114	118	119	2.8	2.4	0.012	2.9
	7	7#实验室	109	114	120	117	111	113	114	114	3.6	3.2	0.008	-1.8
	8	8#实验室	108	115	110	118	116	112	118	114	3.8	3.3	0.008	-1.8
	9	9#实验室	105	108	110	115	117	120	124	114	7.0	6.1	0.007	-1.7
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
116	112		9.3		0.9 10		5.1	4.6	11	10	-3.5		-19 4.3	

表 2-52 Cr 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室	74.0	81.4	79.6	80.5	76.5	81.1	79.0	78.9	2.7	3.4	0.043	-9.4
	2	2#实验室	94.5	89.9	87.5	92.8	88.3	90	91.7	90.7	2.5	2.7	0.018	4.2
	3	3#实验室	94.5	89.9	87.5	92.8	88.3	90.0	91.7	90.7	2.5	2.7	0.018	4.2
	4	4#实验室	81.8	96.9	84.4	85.8	88.5	87.3	81.6	86.6	5.2	6.0	0.002	-0.4
	5	5#实验室	76.5	88.8	88.1	96.9	93.3	93.3	100	91.0	7.7	8.4	0.020	4.6
	6	6#实验室	86.4	80.5	88.8	88.7	78.0	87.5	89.1	85.6	4.5	5.2	0.007	-1.6
	7	7#实验室	91.8	93.6	89.7	94.9	89.2	86.9	90.5	90.9	2.7	3.0	0.019	4.5
	8	8#实验室	84.2	86.1	80.9	90.3	88.5	85.2	87.1	86.0	3.1	3.6	0.005	-1.1
	9	9#实验室	77.0	78.1	76.3	77.4	77.3	78.8	76.1	77.3	1.0	1.3	0.051	-11
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
87.0	86.4		6.1		1.3	8.4	4.0	4.0	4.6	6.4	-0.7		-11	4.6

表 2-53 Cu 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	53.0	54.0	55.7	54.8	54.5	54.8	53.5	54.3	0.9	1.7	0.028	-6.3
	2	2#实验室	62.1	61.9	63.9	62.1	63.2	63.6	62.3	62.7	0.8	1.3	0.034	8.2
	3	3#实验室	62.1	61.9	63.9	62.1	63.2	63.6	62.3	62.7	0.8	1.3	0.034	8.2
	4	4#实验室	58.1	56.8	57.6	58.3	59.0	56.6	56.7	57.6	0.9	1.6	0.003	-0.7
	5	5#实验室	64.9	60.9	64.4	64.2	61.5	62.1	63.9	63.1	1.6	2.5	0.037	8.9
	6	6#实验室	65.5	63.3	61.4	61.3	62.7	62.7	59.5	62.3	1.9	3.0	0.031	7.5
	7	7#实验室	67.7	68.0	66.3	71.0	68.9	70.8	69.4	68.9	1.7	2.5	0.075	19
	8	8#实验室	60.8	62.7	58.1	62.3	62.0	58.1	62.7	60.9	2.0	3.4	0.022	5.1
	9	9#实验室	54.0	54.8	55.9	58.3	55.5	60.3	54.7	56.2	2.3	4.0	0.014	-3.1
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
58.0	61.0		7.2		1.3	4.0	1.5	2.5	4.6	7.6	5.2		-6.3	19

表 2-54 Zn 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	158	158	159	158	157	161	163	159	2.0	1.2	0.031	-7.0
	2	2#实验室	171	170	171	170	171	170	171	171	0.5	0.3	0.001	-0.3
	3	3#实验室	171	170	171	170	171	170	171	171	0.5	0.3	0.001	-0.3
	4	4#实验室	165	166	165	164	165	162	166	165	1.3	0.8	0.016	-3.6
	5	5#实验室	174	180	174	176	178	176	179	177	2.3	1.3	0.014	3.4
	6	6#实验室	167	168	166	167	168	166	167	167	0.9	0.5	0.010	-2.4
	7	7#实验室	177	179	177	178	180	178	179	178	1.3	0.7	0.018	4.2
	8	8#实验室	176	181	171	186	178	177	181	179	4.7	2.7	0.019	4.5
	9	9#实验室	176	177	178	178	179	180	180	178	1.7	1.0	0.018	4.3
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
171	172		4.1		0.3	2.7	2.1	1.2	7.3	4.2	0.3		-7.0	4.5

表 2-55 Pb 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	49.9	47.8	47.8	49.9	49.0	48.5	47.5	48.6	1.0	2.1	0.045	-9.9
	2	2#实验室	56.2	55.8	56.2	55.4	56.6	55.8	55.7	56.0	0.4	0.7	0.015	3.6
	3	3#实验室	56.2	55.8	56.2	55.4	56.6	55.8	55.7	56.0	0.4	0.7	0.015	3.6
	4	4#实验室	48.6	47.2	48.4	48.9	47.9	47.3	48.8	48.2	0.7	1.4	0.050	-11
	5	5#实验室	55.4	56.5	54.5	55.2	46.2	46.6	44.2	51.3	5.3	10.3	0.023	-5.1
	6	6#实验室	52.4	49.7	43.9	51.6	51.3	51.5	51.9	50.3	3.0	5.9	0.031	-6.8
	7	7#实验室	52.8	55.0	54.0	54.6	54.0	54.9	53.5	54.1	0.8	1.5	0.001	0.2
	8	8#实验室	59.5	60.5	54.6	57.7	59.5	57.1	58.5	58.2	2.0	3.4	0.033	7.8
	9	9#实验室	49.2	51.1	51.2	52.3	53.5	54.9	55.5	52.5	2.2	4.2	0.012	-2.7
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
54.0	52.8		6.6		0.7	10	2.1	4.0	4.0	7.6	-2.2		-11	7.8

表 2-56 Ni 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	33.2	33.6	33.1	35.6	35.2	35.0	35.8	34.5	1.2	3.4	0.076	-16
	2	2#实验室	38.5	39.0	40.2	39.1	40.2	40.2	38.6	39.4	0.8	2.0	0.018	-4.1
	3	3#实验室	38.5	39.0	40.2	39.1	40.2	40.2	38.6	39.4	0.8	2.0	0.018	-4
	4	4#实验室	41.2	41.0	38.4	42.4	41.4	43.0	43.5	41.5	1.7	4.0	0.005	1.1
	5	5#实验室	37.7	36.6	36.3	35.5	38.0	41.4	36.5	37.4	1.9	5.1	0.040	-9
	6	6#实验室	38.8	39.7	39.0	36.5	39.0	37.8	36.2	38.1	1.3	3.5	0.032	-7.2
	7	7#实验室	38.4	37.9	36.2	38.0	37.8	36.9	34.3	37.1	1.4	3.8	0.045	-10
	8	8#实验室	42.7	42.8	42.0	43.1	45.2	45.0	42.7	43.4	1.2	2.8	0.023	5.5
	9	9#实验室	40.6	39.0	41.2	41.8	41.7	40.6	39.5	40.6	1.1	2.6	0.005	-1.2
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
41.1	39.1		6.8		2.0	5.1	1.3	3.4	2.9	7.4	-5.0		-16	5.5

表 2-57 Mn 元素精密度、正确度数据汇总(长江沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	974	973	981	979	971	978	974	976	3.7	0.4	0.006	-1.4
	2	2#实验室	1028	1035	1033	1028	1036	1026	1030	1031	3.8	0.4	0.018	4.1
	3	3#实验室	1028	1035	1033	1028	1036	1026	1030	1031	3.8	0.4	0.018	4.1
	4	4#实验室	992	996	987	980	977	1001	989	989	8.5	0.9	0.000	-0.1
	5	5#实验室	1028	1052	1004	1045	1014	1055	1007	1029	21.4	2.1	0.017	4.0
	6	6#实验室	1063	1088	1084	1064	1091	1076	1074	1077	11.1	1.0	0.037	8.8
	7	7#实验室	1008	1007	1008	996	1009	998	1008	1005	5.4	0.5	0.006	1.5
	8	8#实验室	1082	992	982	1028	1028	1018	998	1018	33	3.3	0.012	2.9
	9	9#实验室	1003	1010	1005	1016	998	1005	997	1005	6.5	0.6	0.006	1.5
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
990	1018		2.9		0.4	3.3	15	1.4	32	4.3	2.8		-1.4	8.8

表 2-58 Co 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室	8.3	8.6	10.3	8.6	9.2	11.9	12.7	9.9	1.73	17.4	0.078	-16
	2	2#实验室	12.0	10.7	11.0	11.7	11.1	12.5	11.1	11.4	0.64	5.6	0.017	-3.8
	3	3#实验室	12.0	10.7	11.0	11.7	11.1	12.5	11.1	11.4	0.64	5.6	0.017	-3.8
	4	3#实验室	11.2	11.0	13.3	11.3	11.3	12.1	11.9	11.7	0.81	6.9	0.006	-1.3
	5	5#实验室	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.8	10.8	10.7	0.06	0.6	0.046	-10
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	13.2	12.3	12.4	11.2	13.3	13.2	11.6	12.5	0.84	6.7	0.020	4.8
	8	8#实验室	11.8	13.1	12.2	13.3	12.2	11.7	12.8	12.4	0.6	5.1	0.019	4.5
	9	9#实验室	12.8	12.8	13.3	13.3	13.4	13.5	13.5	13.2	0.29	2.2	0.046	11
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	rsd /%	rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%			
11.9	11.7	9.0	0.6	17	0.6	4.9	1.2	10	-1.9		-10	11		
注：6#实验室没有上报数据。														

表 2-59 As 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	8.7	8.1	7.1	7.9	7.6	7.2	8.5	7.9	0.61	7.7	0.004	0.9
	2	2#实验室	6.6	6.2	6.5	6.6	6.5	6.6	6.6	6.5	0.15	2.2	0.079	-16.6
	3	3#实验室	6.6	6.2	6.5	6.6	6.5	6.6	6.6	6.5	0.1	2.2	0.079	-16.6
	4	4#实验室	6.8	6.7	7.8	7.1	7.6	7.2	6.9	7.2	0.41	5.7	0.038	-8.3
	5	5#实验室	9.6	7.6	11.8	10.9	5.7	6.0	9.4	8.7	2.35	27	0.049	11.9
	6	6#实验室	7.7	8.3	8.6	9.1	7.9	9.3	7.2	8.3	0.8	9.1	0.026	6.3
	7	7#实验室	7.5	7.6	7.1	6.9	7.4	7.3	7.4	7.3	0.23	3	0.028	-6.3
	8	8#实验室	6.6	5.7	6.6	6.7	7.4	7.9	7.0	6.8	0.7	10.0	0.058	-13
	9	9#实验室	7.0	7.0	7.6	7.8	8.0	8.4	8.5	7.8	0.59	8	0.003	-0.8
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
7.81	7.4		11		2.2	27	0.9	12	1.2	15	-4.7		-17	12

表 2-60 V 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	62.7	68.4	75.5	70.6	74.4	62.8	73.8	69.7	5.4	7.7	0.027	-6.0
	2	2#实验室	65.5	66.0	65.5	64.0	66.2	63.4	66.8	65.3	1.2	1.9	0.055	-11.9
	3	3#实验室	65.5	66.0	65.5	64.0	66.2	63.4	66.8	65.3	1.2	1.9	0.055	-11.9
	4	4#实验室	81.6	81.3	82.0	81.1	82.0	81.5	82.2	81.7	0.4	0.5	0.042	10
	5	5#实验室	92.2	86.9	95.2	79.4	88.6	84.9	99.6	89.6	6.7	7.5	0.082	21
	6	6#实验室	89.8	89.2	85.9	90.2	87.8	86.3	86.1	87.9	1.8	2.1	0.074	18
	7	7#实验室	81.1	80.4	87.8	81.3	74.4	79.8	78.6	80.5	4.0	5.0	0.035	8.5
	8	8#实验室	86.8	85.2	88.5	94.5	86.7	84.4	91.7	88.3	3.6	4.1	0.075	19.0
	9	9#实验室	62.7	68.4	75.5	70.6	74.4	62.8	73.8	69.7	5.4	7.7	0.027	-6.0
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
74.2	78.3		12		0.5	11	4.4	5.6	11	13	5.5		-12	21

表 2-61 Cr 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室	54.1	51.4	53.0	54.3	52.3	56.5	52.6	53.5	1.7	3.1	0.071	-15
	2	2#实验室	57.1	60.9	61.7	60.3	59.7	57.5	60.8	59.7	1.8	2.9	0.023	-5.1
	3	3#实验室	57.1	60.9	61.7	60.3	59.7	57.5	60.8	59.7	1.8	2.9	0.023	-5.1
	4	4#实验室	64.4	65.2	61.8	61.7	62.9	60.6	63.6	62.9	1.6	2.6	0.000	0.0
	5	5#实验室	60.4	69.0	71.5	65.9	64.8	71.2	59.9	66.1	4.8	7.2	0.021	5.1
	6	6#实验室	65.1	55.9	63.7	68.3	64.9	66.5	61.6	63.7	4.0	6.3	0.006	1.3
	7	7#实验室	64.4	63.2	74.2	66.8	65.2	76.8	74.7	69.3	5.7	8.2	0.042	10
	8	8#实验室	59.8	65.2	62.1	67.8	62.4	69.8	63.6	64.4	3.4	5.4	0.010	2.3
	9	9#实验室	68.5	68.6	67.9	69.8	66.2	67.3	65.2	67.6	1.5	2.3	0.031	7.5
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
62.9	63.0		7.7		2.3	8.2	3.3	5.2	5.7	9.1	0.1		-15	10

表 2-62 Cu 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	18.2	18.1	18.5	18.7	18.4	19.2	18.9	18.6	0.4	2.2	0.010	-2.3
	2	2#实验室	21.2	20.3	21.5	21.9	20.7	22.1	21.5	21.3	0.6	3.0	0.050	12
	3	3#实验室	21.2	20.3	21.5	21.9	20.7	22.1	21.5	21.3	0.6	3.0	0.050	12
	4	4#实验室	23.4	21.4	21.4	19.2	22.0	21.5	22.1	21.6	1.2	5.8	0.055	14
	5	5#实验室	20.9	21.0	17.1	18.0	22.4	22.9	22.0	20.6	2.2	11	0.035	8.4
	6	6#实验室	22.2	22.7	24.6	23.0	23.5	21.2	25.2	23.2	1.4	5.9	0.087	22
	7	7#实验室	20.6	19.7	20.5	20.8	20.3	21.5	19.9	20.5	0.6	3.0	0.033	7.8
	8	8#实验室	17.5	17.8	18.2	18.8	20.5	19.8	16.4	18.4	1.4	7.6	0.013	-2.9
	9	9#实验室	22.6	23.0	22.3	25.6	23.6	21.0	23.9	23.1	1.4	6.3	0.086	22
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
19.0	21.0		8.1		2.2	11	1.2	5.6	2.0	9.6	10		-2.9	22

表 2-63 Zn 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	59.3	59.5	59.6	59.7	60.4	59.7	58.4	59.5	0.6	1.0	0.044	-9.6
	2	2#实验室	69.2	69.3	68.9	68.9	68.3	68.7	69.2	68.9	0.3	0.5	0.020	4.8
	3	3#实验室	69.2	69.3	68.9	68.9	68.3	68.7	69.2	68.9	0.3	0.5	0.020	4.8
	4	4#实验室	55.2	55.2	55.0	53.2	54.0	53.7	54.7	54.4	0.8	1.5	0.082	-17
	5	5#实验室	66.1	72.7	65.9	66.1	64.8	68.6	64.3	66.9	2.9	4.3	0.007	1.7
	6	6#实验室	67.0	66.8	67.7	67.6	68.0	67.1	68.6	67.5	0.6	0.9	0.011	2.6
	7	7#实验室	64.6	64.7	65.6	64.1	65.1	65.4	65.3	65.0	0.5	0.8	0.006	-1.3
	8	8#实验室	65.5	68.8	67.0	69.6	67.7	71.5	66.8	68.1	2.0	3.0	0.015	3.5
	9	9#实验室	76.1	76.4	76.5	76.9	78.1	79.5	79.8	77.6	1.5	1.9	0.072	18
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
65.8	66.3		9.8		0.5	4.3	1.4	2.0	6.6	9.9	0.8		-17	18

表 2-64 Pb 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	15.0	16.0	17.6	17.0	17.2	16.2	16.3	16.5	0.9	5.2	0.050	-11
	2	2#实验室	19.7	20.4	20.2	19.7	19.7	19.8	20.1	19.9	0.3	1.4	0.033	7.8
	3	3#实验室	19.7	20.4	20.2	19.7	19.7	19.8	20.1	19.9	0.3	1.4	0.033	7.8
	4	4#实验室	20.1	20.8	20.0	20.5	20.4	20.6	19.9	20.4	0.3	1.7	0.041	10
	5	5#实验室	17.7	21.6	13.9	16.5	24.0	21.3	17.8	19.0	3.5	18	0.011	2.6
	6	6#实验室	19.4	20.5	19.1	17.7	19.2	18.1	20.4	19.2	1.1	5.5	0.016	3.8
	7	7#实验室	19.3	19.2	19.4	19.7	19.5	19.3	19.9	19.5	0.3	1.3	0.022	5.2
	8	8#实验室	13.4	15.6	14.9	16.4	18.6	17.7	17.6	16.3	1.8	11.2	0.055	-12
	9	9#实验室	19.4	19.6	20.2	22.2	22.5	23.2	23.4	21.5	1.7	7.9	0.065	16
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
18.5	19.1		9.0		1.3	18	1.5	7.9	2.2	12	3.4		-12	16

表 2-65 Ni 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	24.2	24.9	22.7	23.8	24.9	25.3	25.6	24.5	1.0	4.0	0.072	-15
	2	2#实验室	28.4	28.6	28.2	28.4	28.1	28.5	28.5	28.4	0.2	0.6	0.008	-1.8
	3	3#实验室	28.4	28.6	28.2	28.4	28.1	28.5	28.5	28.4	0.2	0.6	0.008	-1.8
	4	4#实验室	30.2	26.8	26.5	24.2	25.8	26.4	27.2	26.7	1.8	6.8	0.034	-7.6
	5	5#实验室	24.1	31.5	25.3	24.7	23.7	23.8	32.0	26.4	3.7	14	0.039	-8.5
	6	6#实验室	27.6	26.6	28.0	27.5	27.3	26.9	28.7	27.5	0.7	2.5	0.021	-4.8
	7	7#实验室	28.3	28.8	28.9	28.9	26.1	28.4	29.2	28.4	1.1	3.7	0.008	-1.8
	8	8#实验室	27.2	26.0	26.1	27.7	29.2	29.3	26.6	27.4	1.4	5.0	0.022	-5.0
	9	9#实验室	28.6	28.6	29.3	28.9	29.7	27.6	31.3	29.2	1.1	3.9	0.004	0.9
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
28.9	27.4		5.1		0.6	14	1.6	5.8	2.0	6.7	-5.1		-15	0.9

表 2-66 Mn 元素精密度、正确度数据汇总(太湖沉积物)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	516	512	521	517	514	512	505	514	5.0	1.0	0.025	-5.6
	2	2#实验室	505	507	506	506	506	505	506	506	0.7	0.1	0.032	-7.0
	3	3#实验室	505	507	506	506	506	505	506	506	0.7	0.1	0.032	-7.0
	4	4#实验室	513	503	507	502	499	504	509	505	4.7	0.9	0.032	-7.1
	5	5#实验室	577	540	570	560	563	557	569	562	11.9	2.1	0.014	3.4
	6	6#实验室	536	524	534	534	535	529	536	533	4.2	0.8	0.009	-2.1
	7	7#实验室	542	540	532	536	551	542	541	541	6.0	1.1	0.003	-0.6
	8	8#实验室	530	559	538	545	534	542	536	541	9.5	1.7	0.003	-0.6
	9	9#实验室	554	557	547	547	549	546	553	551	4.3	0.8	0.005	1.2
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
544	529		4.1		0.1	2.1	6.2	1.2	22	4.2	-2.8		-7.1	3.4

表 2-67 Co 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE/ %
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室	14.9	14.9	11.5	14.6	12.1	12.9	10.5	13.1	1.8	14	0.008	-1.8
	2	2#实验室	13.1	13.5	12.1	12.6	12.8	13.3	13.4	13.0	0.5	3.9	0.011	-2.5
	3	3#实验室	16.0	14.2	16.1	16.1	15.2	14.4	14.2	15.2	0.9	6.0	0.057	14
	4	4#实验室	11.2	10.6	11.8	13.0	7.8	6.5	11.8	10.4	2.3	23	0.108	-22
	5	5#实验室	10.9	10.9	10.9	11.0	10.8	11.1	10.9	10.9	0.1	0.7	0.085	-18
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	12.6	13.6	12.5	12.4	15.3	15.3	14.0	13.7	1.3	9.2	0.012	2.9
	8	8#实验室	13.7	13.6	14.2	12.9	14.5	13.7	15.4	14.0	0.8	5.8	0.022	5.3
	9	9#实验室	14.1	13.7	14.0	13.8	13.9	16.3	15.3	14.4	1.0	6.8	0.036	8.5
离群值														
认定值 (mg/kg)		平均值 (mg/kg)	rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
13.3		12.9	13		0.7	27	1.7	13	2.3	18	-3.0		-22	14
注：6#实验室没有上报数据。														

表 2-68 As 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	13.7	12.5	11.4	11.3	12.9	11.5	10.7	12.0	1.1	8.9	0.023	5.4
	2	2#实验室	13.0	13.0	12.7	12.1	12.2	12.3	12.8	12.6	0.4	3.0	0.043	10
	3	3#实验室	11.5	11.7	11.9	11.6	11.7	11.7	11.8	11.7	0.1	1.1	0.011	2.6
	4	4#实验室	12.4	12.3	12.9	11.2	12.1	12.7	12.5	12.3	0.6	4.6	0.033	7.8
	5	5#实验室	16.9	12.4	13.2	14.2	12.4	13.1	12.4	13.5	1.6	12	0.073	18
	6	6#实验室	12.5	12.2	13.4	12.9	12.5	12.1	12.6	12.6	0.4	3.5	0.043	11
	7	7#实验室	11.4	11.3	11.7	11.0	11.1	12.3	12.6	11.6	0.6	5.4	0.008	1.9
	8	8#实验室	8.6	8.9	10.2	8.0	8.0	8.5	10.9	9.0	1.1	12.5	0.101	-21
	9	9#实验室	11.7	11.5	13.3	13.1	15.4	13.0	13.7	13.1	1.3	10	0.060	15
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
11.4	12.0		11		1.1	13	0.9	7.8	1.6	13	5.7		-21	18

表 2-69 V 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	66.1	86.4	88.3	84.0	101	77.8	74.8	82.6	11	14	0.037	-8.2
	2	2#实验室	87.1	86.4	88.1	87.4	86.5	89.2	89.6	87.8	1.3	1.4	0.011	-2.5
	3	3#实验室	95.2	93.9	92.2	89.6	92.1	92.9	93	92.7	1.7	1.9	0.013	3.0
	4	4#实验室	85.3	86.6	87.0	86.2	85.7	87.1	86.1	86.3	0.7	0.8	0.018	-4.1
	5	5#实验室	95.3	95.4	87.5	88.8	93.2	96.7	88.9	92.3	3.8	4.1	0.011	2.5
	6	6#实验室	97.5	104	98.6	99.2	96.2	100.1	97.1	99.0	2.6	2.6	0.041	10
	7	7#实验室	87.6	86.1	87.1	88.3	87.5	86.4	79.8	86.1	2.9	3.3	0.019	-4.3
	8	8#实验室	89.6	93.0	96.2	88.9	97.2	96.6	91.3	93.2	3.5	3.7	0.015	3.6
	9	9#实验室	96.5	88.6	87.1	89.4	98.6	93.4	82.3	90.8	5.7	6.3	0.004	0.9
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
90.0	90.1		5.4		0.8	14	4.7	5.3	6.6	7.3	-0.1		-8.2	10

表 2-70 Cr 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室	54.4	56.2	57.7	55.2	53.5	55.1	58.1	55.7	1.7	3.1	0.101	-21
	2	2#实验室	67.7	69.4	68.9	68.2	68	69	69.5	68.7	0.7	1.0	0.011	-2.5
	3	3#实验室	74.2	74.0	74.8	73.6	73.3	74.8	73.2	74.0	0.7	0.9	0.022	5.1
	4	4#实验室	60.9	69.8	71.1	66.6	65.8	63.5	67.0	66.4	3.5	5.2	0.025	-5.7
	5	5#实验室	76.0	47.9	62.5	75.4	60.8	61.4	69.7	64.8	9.8	15	0.036	-7.9
	6	6#实验室	71.0	70.2	70.8	66.7	73.6	67.6	70.8	70.1	2.3	3.3	0.002	-0.4
	7	7#实验室	64.1	73.8	75.6	69.0	71.4	77.6	73.3	72.1	4.5	6.2	0.010	2.4
	8	8#实验室	68.9	66.3	72.1	72.0	73.6	73.3	76.7	71.8	3.4	4.7	0.009	2.0
	9	9#实验室	76.5	75.4	78.9	74.5	74.2	75.6	73.5	75.5	1.8	2.4	0.030	7.3
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
70.4	68.8		8.7		0.9 15		4.1	6.0	7.1	10	-2.3		-21 7.3	

表 2-71 Cu 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	26.5	25.7	25.6	24.9	26.2	25.9	26.4	25.9	0.6	2.2	0.007	-0.6
	2	2#实验室	26.8	26.7	26.6	26.6	26.8	27.8	26.4	26.8	0.5	1.7	0.008	0.7
	3	3#实验室	27.4	27.6	27.8	28.3	27.8	27.3	27.3	27.6	0.4	1.3	0.022	1.9
	4	4#实验室	30.5	27.2	29.7	28.7	28.3	30.2	27.2	28.8	1.3	4.6	0.040	3.6
	5	5#实验室	26.4	31.1	30.2	29.4	28.9	28.8	24.3	28.5	2.4	8.3	0.034	3.1
	6	6#实验室	29.1	30.3	28.9	29.3	28.9	28.0	29.5	29.1	0.7	2.4	0.045	4.0
	7	7#实验室	24.6	24.7	26.0	27.0	24.7	26.8	26.2	25.7	1.0	4.0	0.010	-0.9
	8	8#实验室	25.9	26.9	26.2	27.5	26.7	27.6	24.9	26.5	1.0	3.6	0.004	0.8
	9	9#实验室	32.4	30.3	32.1	30.3	33.4	31.7	31.8	31.7	1.1	3.5	0.081	7.7
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
26.3	27.9		6.9		1.3 8.3		1.1	4.1	2.2	7.8	2.2		-0.9 7.7	

表 2-72 Zn 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	62.6	64.2	63.6	62.8	62.1	64.8	62.8	63.3	0.9	1.5	0.046	-8.4
	2	2#实验室	71.6	71.7	70.7	71.4	72.0	72.6	71.4	71.6	0.6	0.8	0.008	3.7
	3	3#实验室	69.3	70.1	69.5	69.5	69.6	70.2	70.3	69.8	0.4	0.6	0.004	1.0
	4	4#实验室	63.9	62.6	62.8	64.8	63.0	62.4	64.1	63.4	0.9	1.4	0.046	-8.3
	5	5#实验室	71.9	73.6	71.8	71.9	78.4	75.9	71.9	73.6	2.6	3.5	0.019	6.6
	6	6#实验室	72.5	71.7	72.1	72.3	71.1	71.9	72.4	72.0	0.5	0.7	0.010	4.2
	7	7#实验室	69.3	68.9	69.4	68.2	68.7	68.9	67.2	68.7	0.8	1.1	0.011	-0.6
	8	8#实验室	72.2	65.0	69.4	66.8	70.4	77.4	71.8	70.4	4.0	5.7	0.008	1.9
	9	9#实验室	80.1	78.6	81.0	78.8	78.9	77.7	79.4	79.2	1.1	1.4	0.051	15
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
69.1	70.2		7.0		0.6	5.7	1.7	2.5	5.2	7.4	1.6		-8.4	15

表 2-73 Pb 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	16.3	18.9	19.1	20.8	17.8	20.7	23.0	19.5	2.2	11	0.064	-14
	2	2#实验室	23.3	23.6	23.5	24.4	23.8	23.5	23.2	23.6	0.4	1.7	0.019	4.5
	3	3#实验室	22.1	22.0	21.9	22.0	22.1	22.1	22.4	22.1	0.2	0.7	0.010	-2.3
	4	4#实验室	23.6	23.4	23.3	23.3	23.8	23.3	23.0	23.4	0.3	1.1	0.015	3.5
	5	5#实验室	17.7	26.9	21.8	19.6	27.3	21.6	27.4	23.2	4.0	17	0.012	2.7
	6	6#实验室	23.7	24.5	23.3	21.8	23.8	23.1	22.5	23.2	0.9	3.8	0.012	2.8
	7	7#实验室	22.6	22.4	22.6	22.5	23.3	23.8	21.9	22.7	0.6	2.7	0.002	0.6
	8	8#实验室	20.3	18.6	19.8	19.3	22.4	22.7	21.9	20.7	1.6	7.7	0.038	-8.4
	9	9#实验室	24.6	25.0	24.8	22.6	22.7	25.2	25.7	24.4	1.2	5.1	0.033	7.8
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围 /%		s_r (mg/kg)	V_r /%	s_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
22.6	22.5		6.8		0.7	18	1.7	7.6	2.2	9.8	-0.3		-14	7.8

表 2-74 Ni 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	28.9	29.8	30.9	29.8	29.0	30.0	31.6	30.0	1.0	3.2	0.039	-8.6
	2	2#实验室	33.9	33.8	33.7	33.6	33.5	34.0	33.8	33.8	0.2	0.5	0.012	2.9
	3	3#实验室	34.3	34.7	34.3	34.0	34.2	33.9	34.3	34.2	0.3	0.8	0.019	4.4
	4	4#实验室	37.4	39.4	40.3	41.7	37.3	37.0	36.3	38.5	2.0	5.3	0.069	17
	5	5#实验室	32.7	33.7	36.4	33.2	36.2	29.3	24.6	32.3	4.1	13	0.007	-1.5
	6	6#实验室	33.5	34.2	35.2	33.6	33.4	35.5	33.5	34.1	0.9	2.6	0.017	4.1
	7	7#实验室	33.8	32.9	32.7	34.5	32.9	35.5	31.7	33.4	1.2	3.7	0.008	1.9
	8	8#实验室	31.5	31.6	32.8	32.0	34.1	33.2	35.2	32.9	1.4	4.1	0.002	0.4
	9	9#实验室	34.8	36.8	34.6	36.8	34.6	34.6	34.5	35.2	1.1	3.0	0.031	7.5
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
32.8	33.8		6.8		0.5	13	1.7	5.2	2.2	6.5	3.1		-8.6	17

表 2-75 Mn 元素精密度、正确度数据汇总(ESS-4)

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	$\Delta lg w$	RE /%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	663	673	664	669	663	664	666	666	3.7	0.6	0.018	-4.0
	2	2#实验室	709	709	705	710	710	711	709	709	1.9	0.3	0.009	2.2
	3	3#实验室	687	687	684	686	685	686	689	686	1.6	0.2	0.005	-1.1
	4	4#实验室	684	682	696	683	684	689	680	685	5.5	0.8	0.005	-1.2
	5	5#实验室	723	708	734	698	714	730	699	715	15	2.0	0.013	3.1
	6	6#实验室	720	732	720	729	718	722	724	724	5.2	0.7	0.018	4.3
	7	7#实验室	675	686	670	682	681	697	690	683	9.0	1.3	0.007	-1.6
	8	8#实验室	689	686	694	700	679	722	706	697	14	2.0	0.002	0.4
	9	9#实验室	698	690	689	696	688	696	697	693	4.3	0.6	0.000	-0.1
离群值														
认定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)		rsd /%		rsd 范围/%		S_r (mg/kg)	V_r /%	S_R (mg/kg)	V_R /%	RE 平均值 (mg/kg)		RE 范围 /%	
694	695		2.6		0.2	2.0	8.1	1.2	19	2.8	0.2		-4.0	4.3

各目标元素精密度、准确度统计数据一览表见表 2-76。

表 2-76 目标元素精密度、正确度统计数据一览表

元素	样品	实验室 个数	数据 个数	离群 值	认定值 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	RE /%	RE 范围/%		Sr /(mg/kg)	Vt/%	S _R /(mg/kg)	V _R /%
As	淮河	9	8	1	7.21	7.3	1.5	-25	26	1.4	19	1.9	27
	松花江	9	9	0	7.50	8.3	11	-1.1	26	0.8	26	1.0	12
	太湖	9	9	0	7.81	7.4	2.4	-1.7	12	0.9	12	1.2	16
	ESS-4	9	9	0	11.4	12.0	5.7	-21	18	0.9	7.8	1.6	13
	海河	9	9	0	12.2	11.5	-4.1	-21	8.4	0.9	7.9	1.3	12
	长江	9	9	0	27.1	26.8	-1.1	-17	6.7	1.5	5.6	2.0	7.3
	滇池	9	9	0	64.1	66.3	3.4	-5.2	16	1.7	2.5	4.6	7.0
	湖南	9	9	0	297	303	1.9	-8.2	13	6.2	2.0	23	7.7
Co	湖南	8	7	1	11.2	11.8	5.8	-33	46	0.9	7.8	3.0	25
	淮河	8	8	0	11.6	10.7	-7.9	-19	7.3	0.5	4.6	1.2	12
	松花江	8	8	0	11.6	11.8	1.9	-9.2	11	0.7	5.5	1.0	8.6
	太湖	8	8	0	11.9	11.7	-1.9	-10	11	0.6	4.9	1.2	10
	海河	8	8	0	12.3	12.3	0.2	-37	11	0.9	7.7	2.1	17
	ESS-4	8	8	0	13.3	12.9	-3.0	-22	14	1.7	13	2.3	18
	长江	8	8	0	17.0	16.9	-0.3	-14	12	1.0	6.0	1.7	9.9
	滇池	8	7	1	19.4	22.7	17	-3.3	50	1.3	5.7	4.1	18
Cr	松花江	9	9	0	59.5	56.4	-5.3	-19	3.6	4.1	7.3	5.9	11
	淮河	9	8	1	60.1	56.5	-6.0	-13	1.2	4.6	8.2	5.2	9.1
	太湖	9	9	0	62.9	63.0	0.1	-15	10	3.3	5.2	5.7	10
	湖南	9	9	0	63.6	66.6	4.7	-5.6	14	4.0	6.1	5.9	8.8
	海河	9	9	0	68.3	64.2	-6.0	-15	3.2	3.6	5.6	4.8	7.5
	ESS-4	9	9	0	70.4	68.8	-2.3	-21	7.3	4.1	6.0	7.1	10
	长江	9	9	0	87.0	86.4	-0.7	-11	4.6	4.0	4.6	6.4	7.4
	滇池	9	9	0	106	104	-2.0	-16	16	3.8	3.7	12	11
Cu	淮河	9	8	1	15.2	16.2	6.3	-28	25	1.3	7.8	2.7	17
	太湖	9	9	0	19.0	21.0	10	-2.9	22	1.2	5.6	2.0	9.6
	松花江	9	9	0	24.6	25.4	3.3	-16	18	1.6	6.1	2.9	12
	ESS-4	9	9	0	26.3	27.9	2.2	-0.9	7.7	1.1	4.1	2.2	7.8
	长江	9	9	0	58.0	61.0	5.2	-6.3	19	1.5	2.5	4.6	7.6
	海河	9	9	0	58.2	57.8	-0.6	-13	8.9	2.6	4.4	4.1	7.1
	湖南	9	8	1	71.8	71.6	-0.2	-14	8.9	1.4	1.9	6.0	8.4
	滇池	9	8	1	139	148	6.6	-4.4	23	2.7	1.8	14	9.5
Mn	滇池	9	8	1	500	532	6.4	-1.7	22	8.0	1.5	39	7.2

元素	样品	实验室 个数	数据 个数	离群 值	认定值 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	RE /%	RE 范围/%		Sr /(mg/kg)	Vr/%	S _R /(mg/kg)	V _R /%
	太湖	9	9	0	544	529	-2.8	-7.1	3.4	6.2	1.2	22	4.2
	ESS-4	9	9	0	694	695	0.2	-4.0	4.3	8.1	1.2	19	2.8
	淮河	9	9	0	700	704	0.6	-7.2	6.9	7.9	1.0	30	4.3
	松花江	9	9	0	732	733	0.1	-5.2	3.7	11	1.5	22	3.0
	海河	9	9	0	755	716	-5.1	-14	2.5	13	1.8	43	6.0
	长江	9	9	0	990	1018	2.8	-1.4	8.8	15	1.4	32	3.2
	湖南	9	9	0	2460	2531	2.9	-4.1	9.3	35	1.4	131	5.2
Ni	淮河	9	9	0	21.5	23.2	7.7	-8.9	30	1.3	5.6	2.8	12
	松花江	9	9	0	25.3	25.2	-0.4	-12	12	1.3	5.1	2.1	8.4
	太湖	9	9	0	28.9	27.4	-5.1	-15	0.9	1.6	5.8	2.0	5.7
	湖南	9	9	0	29.7	30.5	2.6	-8.2	15	1.8	5.8	2.9	9.5
	ESS-4	9	9	0	32.8	33.8	3.1	-8.6	17	1.7	5.2	2.8	8.3
	海河	9	9	0	34.8	31.2	-10	-16	2.0	1.5	4.9	2.5	8.0
	长江	9	9	0	41.1	39.1	-5.0	-16	5.5	1.3	3.4	2.9	7.4
	滇池	9	9	0	56.0	55.3	-1.0	-12	18	1.6	2.9	6.2	11
Pb	太湖	9	9	0	18.5	19.1	3.4	-12	16	1.5	7.9	2.2	12
	ESS-4	9	9	0	22.6	22.5	-0.3	-14	7.8	1.7	7.6	2.2	9.8
	松花江	9	9	0	40.3	40.5	0.5	-11	8.0	1.4	3.5	2.7	6.8
	海河	9	8	1	54.0	49.6	-8.2	-17	-0.4	2.3	4.6	3.6	7.2
	长江	9	9	0	54.0	52.8	-2.2	-11	7.8	2.1	4.0	4.0	7.6
	滇池	9	9	0	68.6	74.1	8.1	-9.6	24	1.8	2.5	7.6	10
	淮河	9	9	0	142	141	-1.8	-34	15	5.3	3.8	14	9.8
	湖南	9	9	0	971	1011	4.1	-5.2	13	8.2	0.8	58	5.7
V	松花江	9	8	1	70.0	73.6	5.1	-16	30	5.0	6.8	11	15
	淮河	9	9	0	70.4	74.0	5.1	-7.2	20	5.3	7.1	8.4	11
	太湖	9	8	1	74.2	78.3	5.5	-12	21	4.4	5.6	11	13
	海河	9	9	0	76.6	73.4	-4.2	-11	4.6	4.4	6.0	5.7	7.8
	湖南	9	9	0	89.3	88.8	-0.6	-17	14	4.3	4.9	9.8	11
	ESS-4	9	9	0	90.0	90.1	0.1	-8.2	10	4.7	5.3	6.6	7.3
	长江	9	9	0	116	112	-3.5	-19	4.3	5.1	4.6	11	10
	滇池	9	8	1	168	170	1.1	-8.8	11	5.3	3.1	12	7.1
Zn	淮河	9	9	0	59.3	61.1	3.0	-8.8	19	2.0	3.3	6.1	9.9
	太湖	9	9	0	65.8	66.3	0.8	-17	18	1.4	2.0	6.6	9.9
	ESS-4	9	9	0	69.1	70.2	1.6	-8.4	15	1.7	2.5	5.2	7.4

元素	样品	实验室 个数	数据 个数	离群 值	认定值 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	RE /%	RE 范围/%		Sr /(mg/kg)	Vr/%	S _R /(mg/kg)	V _R /%
	松花江	9	9	0	105	104	-1.0	-12	7.7	2.0	1.9	6.5	6.2
	长江	9	9	0	171	172	0.3	-7.0	4.5	2.1	1.2	7.3	4.2
	海河	9	9	0	200	187	-6.6	-18	3.8	2.9	1.6	12	6.5
	滇池	9	8	1	219	231	5.5	-1.8	17	3.1	1.3	14	6.0
	湖南	9	9	0	523	536	2.5	-7.6	9.2	5.2	1.0	31	5.8

表中各符号解释如下：

实验室个数——参加验证实验室个数；

数据个数——参与数理统计数据个数；

离群值——不符合质控指标的测试结果，用判据 $\Delta lg w$ （认定值与结果对数差值）大于0.1判断；

RE——相对误差（%）；

Sr——重复性标准偏差（mg/kg）；

S_R——再现性标准偏差（mg/kg）；

Vr——重复性标准偏差相对值（%，Sr/平均值）；

V_R——再现性标准偏差相对值（%，S_R/平均值）。

2.2 方法检出限数据汇总

9家实验室提供的目标元素检出限数据汇总表见表2-77～表2-85，岛津公司北京实验室没有提供元素Co的测试数据。

表 2-77 Co 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Co	1	1#实验室												
	2	2#实验室	3.3	3.1	3.9	3.8	3.7	3.1	3.5	3.5	0.33	9.4	1.0	3.4
	3	3#实验室	4.6	4.7	4.4	3.9	4.5	3.9	3.9	4.3	0.36	8.4	1.1	3.8
	4	4#实验室												
	5	5#实验室	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	0.01	0.2	0.0	180
	6	6#实验室												
	7	7#实验室	7.3	7.9	6.9	6.7	6.1	7.6	7.3	7.1	0.59	8.3	1.9	3.8
	8	8#实验室	4.4	4.5	4.1	4.5	4.6	4.8	5.1	4.6	0.3	6.7	1.0	4.8
	9	9#实验室	0.12	0.26	0.03	0.02	0.11	0.22	0.04	0.1	0.09	83.0	0.3	0.4
注：本标准文本中 Co 元素方法检出限为 2 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14；6#实验室没有提供 Co 数据；1#和 4#实验室为离群值。														

表 2-78 As 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据 (mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
As	1	1#实验室	2.4	1.6	3.4	3.0	2.4	2.2	2.9	2.6	0.59	23.2	1.9	1.4
	2	2#实验室	1.6	1.5	1.6	1.5	1.7	1.3	1.6	1.5	0.13	8.2	0.4	3.9
	3	3#实验室	0.1	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.4	0.3	0.11	37.4	0.4	0.9
	4	4#实验室	1.4	1.7	0.6	0.9	0.7	1.4	1.2	1.1	0.41	36.6	1.3	0.9
	5	5#实验室	-0.5	0.0	1.3	-1.5	0.3	1.3	1.0	0.3	1.03	353.3	3.2*	0.1
	6	6#实验室	1.7	2.3	3.0	2.3	2.0	2.3	2.1	2.2	0.40	17.8	1.3	1.8
	7	7#实验室	3.2	3.3	3.4	3.4	3.3	3.5	3.2	3.3	0.10	3.1	0.4	10
	8	8#实验室	1.6	1.8	1.7	1.9	1.6	1.8	1.9	1.7	0.13	7.7	0.4	4.1
	9	9#实验室	0.6	1.0	1.3	0.9	0.5	1.0	0.1	0.8	0.39	51.0	1.2	0.6
注：本标准文本中 As 元素方法检出限为 2 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14。														
* 离群值														

表 2-79 V 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
V	1	1#实验室	26.9	45.4	44.6	33.4	33.6	43.8	38.5	38.0	7.03	18.5	22*	1.7
	2	2#实验室	26.5	27.2	26.7	26.1	27.4	28.2	28.8	27.3	0.96	3.5	3.0	9.1
	3	3#实验室	26.6	28.7	27.3	28.8	27.5	28.1	25.2	27.5	1.27	4.6	4.0	6.9
	4	4#实验室	51.8	51.4	50.9	50.8	51.2	52.9	53.0	51.7	0.88	1.7	2.8	19
	5	5#实验室	23.5	22.8	22.7	21.1	20.8	27.2	21.4	22.8	2.20	9.6	6.9	3.3
	6	6#实验室	37.3	32.9	36.9	37.0	34.1	35.8	33.8	35.4	1.78	5.0	5.6	6.3
	7	7#实验室	4.6	5.6	3.9	4.0	4.6	3.8	4.6	4.4	0.62	13.9	1.9	2.3
	8	8#实验室	17.2	16.0	17.9	19.3	20.9	20.0	20.3	18.8	1.8	9.7	5.7	3.3
	9	9#实验室	40.7	46.7	44.0	47.5	45.7	45.7	48.3	45.5	2.54	5.6	8.0*	5.7
注：本标准文本中 V 元素方法检出限为 7 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14。														
* 离群值														

表 2-80 Cr 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cr	1	1#实验室	5.7	3.3	6.1	1.9	3.5	6.1	2.7	4.2	1.74	42	5.5	0.8
	2	2#实验室	14.7	14.2	14.5	14.8	14.7	14.8	15.1	14.7	0.28	1.9	0.9	17
	3	3#实验室	16.8	18.1	17	17.3	16.8	17.4	16.4	17.1	0.55	3.2	1.7	9.9
	4	4#实验室	29.2	32.7	26.4	31.0	30.4	26.0	27.6	29.0	2.50	8.6	7.9*	3.7
	5	5#实验室	17.0	16.4	14.9	15.0	15.5	16.6	17.8	16.2	1.09	6.7	3.4	4.7
	6	6#实验室	15.2	7.3	10.9	18.5	15.2	9.5	12.0	12.7	3.86	30	12*	1.0
	7	7#实验室	4.8	6.6	6.9	4.6	6.9	4.5	7.0	5.9	1.19	20	3.7	1.6
	8	8#实验室	11.2	12.0	11.0	13.0	13.2	10.7	11.1	11.8	1.0	8.6	3.2	3.7
	9	9#实验室	16.4	19.8	18.5	17.8	17.0	18.1	16.8	17.8	1.18	6.6	3.7	4.8
注：本标准文本中 Cr 元素方法检出限为 6 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14。														
* 离群值														

表 2-81 Cu 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Cu	1	1#实验室	12.3	11.8	12.4	11.3	10.9	11.7	11.1	11.6	0.58	5.0	1.8	6.4
	2	2#实验室	7.3	6.6	7.6	7.6	7.6	7.4	7.7	7.4	0.38	5.1	1.2	6.2
	3	3#实验室	8.9	8.9	9.3	8.7	8.8	8.5	8.6	8.8	0.26	3.0	0.8	10.7
	4	4#实验室	13.9	15.0	14.3	14.1	13.4	14.5	15.0	14.3	0.57	4.0	1.8	8.0
	5	5#实验室	7.2	8.6	6.7	7.6	7.9	5.1	11.6	7.8	2.00	25.7	6.3*	1.2
	6	6#实验室	13.9	15.1	13.6	14.6	13.4	13.7	13.1	13.9	0.70	5.0	2.2	6.3
	7	7#实验室	11.7	11.8	12.5	10.7	12.3	11.7	11.0	11.7	0.65	5.6	2.0	5.7
	8	8#实验室	11.7	10.6	12.5	11.1	12.2	12.7	12.8	11.9	0.85	7.1	2.7	4.5
	9	9#实验室	4.0	3.7	4.8	3.5	4.4	1.9	4.0	3.8	0.92	24.4	2.9	1.3
注：本标准文本中 Cu 元素方法检出限为 3 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14。														
* 离群值														

表 2-82 Zn 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Zn	1	1#实验室	19.1	19.7	18.5	20.0	19.8	19.0	19.2	19.3	0.54	2.8	1.7	11.4
	2	2#实验室	20.0	19.9	19.9	20.1	20.3	20.3	20.0	20.1	0.17	0.8	0.5	37.5
	3	3#实验室	18.6	18.5	18.8	18.7	18.6	18.5	18.4	18.6	0.13	0.7	0.4	44.0
	4	4#实验室	14.4	15.7	14.5	15.8	15.2	14.7	15.5	15.1	0.60	4.0	1.9	8.0
	5	5#实验室	16.2	21.5	17.5	16.7	19.6	17.8	16.7	18.0	1.92	10.6	6.0	3.0
	6	6#实验室	23.4	23.0	23.1	22.9	22.2	23.2	23.2	23.0	0.39	1.7	1.2	18.9
	7	7#实验室	15.0	15.3	15.5	15.4	15.1	15.3	15.7	15.3	0.24	1.6	0.8	20.0
	8	8#实验室	15.1	16.4	17.4	15.6	16.9	17.1	16.4	16.4	0.83	5.1	2.6	6.3
	9	9#实验室	16.5	16.2	17.4	18.5	16.8	19.0	16.6	17.3	1.06	6.2	3.3	5.2
注：本标准文本中 Zn 元素方法检出限为 2 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14。														
* 离群值														

表 2-83 Pb 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Pb	1	1#实验室	10.4	10.6	8.3	8.7	11.0	10.7	10.1	10.0	1.05	10.6	3.3*	3.0
	2	2#实验室	13.3	13.7	13.5	13.6	13.2	13.7	13.4	13.5	0.20	1.4	0.6	22.0
	3	3#实验室	10.9	11.1	10.9	11.1	10.6	10.7	10.9	10.9	0.19	1.7	0.6	18.6
	4	4#实验室	17.5	16.7	17.2	17.7	17.0	17.5	17.3	17.2	0.34	2.0	1.1	16.0
	5	5#实验室	18.2	17.3	17.5	21.1	19.4	17.2	17.3	18.3	1.45	7.9	4.6*	4.0
	6	6#实验室	13.0	12.3	11.9	13.3	12.7	13.0	13.4	12.8	0.54	4.2	1.7	7.5
	7	7#实验室	10.6	10.4	10.7	11.1	11.0	10.4	11.2	10.8	0.34	3.1	1.1	10.2
	8	8#实验室	13.3	11.8	14.0	13.8	14.8	13.0	14.8	13.6	1.07	7.8	3.3	4.1
	9	9#实验室	12.9	13.2	12.5	12.6	12.7	11.3	12.6	12.5	0.59	4.7	1.8	6.8
注：本标准文本中 Pb 元素方法检出限为 2 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14。														
* 离群值														

表 2-84 Ni 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Ni	1	1#实验室	6.6	5.7	6.2	5.6	6.4	5.7	5.8	6.0	0.40	6.6	1.2	4.8
	2	2#实验室	3.2	2.8	2.9	3.3	3.1	2.8	3.0	3.0	0.20	6.5	0.6	4.9
	3	3#实验室	3.4	3.5	3.4	2.8	3.2	2.9	2.8	3.1	0.30	9.7	1.0	3.3
	4	4#实验室	9.8	7.9	9.3	9.5	9.1	10.3	10.1	9.4	0.77	8.2	2.4*	3.9
	5	5#实验室	6.2	1.3	4.3	3.6	6.8	6.8	8.6	5.4	2.47	45.9	7.7*	0.7
	6	6#实验室	3.5	5.3	5.3	6.3	3.0	3.7	5.2	4.6	1.21	26.3	3.8*	1.2
	7	7#实验室	2.7	2.9	3.3	3.5	2.9	3.9	2.6	3.1	0.49	15.7	1.5	2.0
	8	8#实验室	7.8	7.9	7.4	8.1	7.5	8.2	8.5	7.9	0.40	5.1	1.3	6.2
	9	9#实验室	2.1	3.4	2.3	2.0	3.0	3.1	3.2	2.7	0.58	21.2	1.8	1.5
注：本标准文本中 Ni 元素方法检出限为 2 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14。														
* 离群值														

表 2-85 Mn 元素检出限数据汇总表（GSD-13 测试数据）

元素	序号	实验室编号	测量数据（mg/kg）							$\bar{x}$	sd	rsd /%	DL	比值
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
Mn	1	1#实验室	211	209	215	212	214	211	216	213	2.49	1.2	7.8	27
	2	2#实验室	244	244	244	242	245	245	245	244	1.07	0.4	3.4	73
	3	3#实验室	140	141	140	141	140	140	140	140	0.49	0.3	1.5	91
	4	4#实验室	222	229	229	220	223	228	221	225	3.85	1.7	12	19
	5	5#实验室	241	234	222	233	225	228	248	233	9.15	3.9	29	8.1
	6	6#实验室	221	212	215	217	216	216	221	217	3.24	1.5	10	21
	7	7#实验室	203	208	204	206	203	202	203	204	2.12	1.0	6.7	31
	8	8#实验室	228	212	222	229	237	233	239	229	9.3	4.1	29	7.8
	9	9#实验室	307	304	305	305	301	298	302	303	3.18	1.0	10	30
注：本标准文本中 Mn 元素方法检出限为 15 mg/kg；检出限=标准偏差×3.14。														
* 离群值														

3 标准适用性研究协作实验结果评估

3.1 精密度和正确度数据评估

3.1.1 精密度数据评估

目前相关标准中没有对测定结果的重复性限 r ($2\times\sqrt{2}$ 重复性标准偏差) 和再现性限 ($2\times\sqrt{2}$ 再现性标准偏差) 数据合理性进行评估的判据。但质控规范中有土壤重金属平行样测定结果相对偏差限值。为评估方法验证数据精密度，可以将精密度数据统计结果中重复性限 r (%) 转化为两次测定结果的相对偏差 (RD, %) 后根据平行样质控限值进行评估。相关内容已整理成研究论文“用平行双样测定结果相对偏差限值评估方法验证实验重复性限合理性”的论文投稿《中国无机分析化学》，通过业内专家技术评审，编辑部已接受发表，2022 年 12 月（2022 年第 6 期）出版^[1]。也可参见附件 1 “方法验证报告” 2.4 部分（精密度和正确度数据评估及质控指标修订建议）。

土壤样品中无机元素实验室内平行双样测定结果室内相对偏差限值，现行有效的规范^[2-4]中有 2 个判据。判据 1 见附件 1 表 1-317（以下简称限值 I），源于 HJ 780-2015（土壤无机元素波谱法测定现行标准^[2]）；判据 2 见附件 1 表 1-318（以下简称限值 II），源于生态环境部土壤详查质控规范^[3]和全国第三次土壤普查质控技术规范^[4]。本标准项目 Co、V 和 Mn 等 3 个目标元素采用全国第三次土壤普查项目质控技术文件^[4]中相对偏差限值。

根据本研究报告 2.1 部分中精密度数据，由重复性限换算得到的平行样相对偏差，对应的相对偏差限值 I、限值 II 已经合格率评估见表 2-86。相对偏差分布及限值区域见图 2-1。表 2-87 列出了不同含量范围内测试结果目标元素相对偏差合格率。从图 2-1 和本报告 2.1 部分中相关数据表格可见，As 在限值 I 和限值 II 条件下合格率较低，这是因为样品含量在测定下限（8 mg/kg）附近。限值 II 条件下，各元素平行样相对偏差合格率（平均值 97.2%）

明显高于限值 I（85.5%）。参加标准适用性研究的 8 个厂家能谱仪基本满足平行样测试结果质控要求。

用再现性标准偏差实验值与计算值比值可以判断再现性标准偏差数据质量。根据文献^[5]报道， $H=S_R(\text{实验值})/S_R(\text{计算值})$ ， $0.5 \leq H \leq 2$ 为正常值分布区间。文献^[5]研究结果表明，正常情况下，分布在限值区间外的数据为小概率事件，因此可以判定区间外的数据为离群值。图 2-2 是本标准项目标准适用性研究协作实验得到的再现性标准偏差 S_R （实验值）分布范围。图中咖啡色实线与虚线分别为对应于 $H=2$ 和 $H=0.5$ 两条线控制下的限值区域。从图 2-2 可以看出，大部分数据点均在两条线包含的区域内。此结果表明，协作实验得到的再现标准偏差基本都分布在合理区间。参加标准适用性研究的 8 个厂家能谱仪基本满足实验室间测试结果再现性标准偏差 S_R 质控要求。

表 2-86 目标元素平行样相对偏差合格率评估

元素	样品名称	测定值 /(mg/kg)	重复性限 /(%)	相对偏差 /(%)	相对偏差限值（%）及符合性判断			
					限值 I		限值 II	
As	淮河沉积物	7.3	53.7	27	20	×	20	×
	松花江沉积物	8.3	27.0	13	20		20	
	太湖沉积物	7.4	34.1	17	20		20	
	ESS-4	12	21.0	11	10	×	15	
	海河沉积物	11.5	21.9	11	10	×	15	
	长江沉积物	26.8	15.7	7.8	10		10	
	滇池沉积物	66.3	7.2	3.6	10		10	
	ESS-5	303	5.7	2.9	5		10	
Co	ESS-5	12.3	21.4	11	10		15	
	淮河沉积物	10.7	13.1	6.5	10		15	
	松花江沉积物	11.4	16.6	8.3	10		15	
	太湖沉积物	11.9	14.4	7.2	10		15	
	海河沉积物	12.1	20.5	10	10		15	
	ESS-4	13.1	36.9	18	10	×	15	×
	长江沉积物	16.8	16.6	8.3	10		15	
	滇池沉积物	22.9	16.0	8.0	10		15	
Cr	松花江沉积物	55.7	20.4	10	10		15	
	淮河沉积物	55.6	22.8	11	10	×	15	
	太湖沉积物	63.7	14.7	7.3	10		15	
	ESS-5	67.2	16.8	8.4	10		15	
	海河沉积物	64.7	15.7	7.9	10		15	
	ESS-4	68.0	16.7	8.3	10		15	
	长江沉积物	86.5	13.0	6.5	10		15	
	滇池沉积物	104	10.2	5.1	5	×	10	
Cu	淮河沉积物	15.8	22.5	11	10	×	20	
	太湖沉积物	21.3	16.0	8.0	10		20	
	松花江沉积物	24.8	17.6	8.8	10		15	
	ESS-4	27.4	11.0	5.5	10		15	
	长江沉积物	60.9	6.9	3.4	10		10	
	海河沉积物	57.3	12.6	6.3	10		10	
	ESS-5	71.3	5.5	2.7	10		10	

元素	样品名称	测定值 /(mg/kg)	重复性限 /(%)	相对偏差 /(%)	相对偏差限值（%）及符合性判断			
					限值 I		限值 II	
	滇池沉积物	148	5.1	2.6	5		10	
Mn	滇池	530	4.2	2.1	5		10	
	太湖沉积物	544	3.3	1.6	5		10	
	ESS-4	695	3.3	1.6	5		10	
	淮河沉积物	701	3.1	1.6	5		10	
	松花江沉积物	713	4.2	2.1	5		10	
	海河沉积物	709	5.1	2.5	5		10	
	长江沉积物	1008	4.1	2.1	5		10	
	ESS-5	2541	3.9	1.9	5		5	
Ni	淮河沉积物	22.9	15.7	7.8	10		15	
	松花江沉积物	24.8	14.4	7.2	10		15	
	太湖沉积物	27.8	16.4	8.2	10		15	
	ESS-5	30.4	16.5	8.3	10		15	
	ESS-4	33.7	14.1	7.0	10		15	
	海河沉积物	31.6	13.5	6.7	10		15	
	长江沉积物	38.6	9.3	4.7	10		10	
	滇池沉积物	54.9	8.1	4.1	10		10	
Pb	太湖沉积物	19.8	22.0	11	10	×	25	
	ESS-4	22.5	21.2	11	10	×	20	
	松花江沉积物	39.2	9.7	4.8	10		15	
	海河沉积物	49.5	13.0	6.5	10		15	
	长江沉积物	51.7	11.1	5.6	10		15	
	滇池沉积物	74.3	6.8	3.4	10		15	
	淮河沉积物	140	10.5	5.3	5	×	15	
	ESS-5	1014	2.3	1.1	5		15	
V	松花江沉积物	70.8	19.0	10	10		15	
	淮河沉积物	73.9	20.1	10	10		15	
	太湖沉积物	77.0	15.7	7.9	10		15	
	海河沉积物	73.4	16.8	8.4	10		15	
	ESS-5	88.6	13.6	6.8	10		15	
	ESS-4	87.3	14.6	7.3	10		15	
	长江沉积物	112	12.8	6.4	5	×	10	
	滇池沉积物	170	8.7	4.4	5		10	
Zn	淮河沉积物	59.4	9.2	4.6	10		15	
	太湖沉积物	66.6	5.9	3.0	10		15	
	ESS-4	69.1	6.8	3.4	10		15	
	松花江沉积物	101	5.4	2.7	5		10	
	长江沉积物	171	3.4	1.7	5		10	
	海河沉积物	187	4.3	2.2	5		10	
	滇池沉积物	230	3.8	1.9	5		10	
	ESS-5	538	2.7	1.4	5		10	
合格率（%）					85.5		97.2	
注：×表示测试结果相对偏差不合格。								

表 2-87 不同元素测定结果相对偏差合格率评估

元素	样品个数	含量范围 (mg/kg)	相对偏差合格率/%	
			限值 I	限值 II
As	8	7.3~303	62.5	87.5
Co	8	10.7~22.7	87.5	100
Cr	8	55.4~104	75.0	100
Cu	8	16.2~148	87.5	100
Mn	8	529~2531	100	100
Ni	8	23.2~55.3	100	100
Pb	8	19.1~1011	62.5	100
V	8	73.4~170	87.5	100
Zn	8	61.1~536	100	100

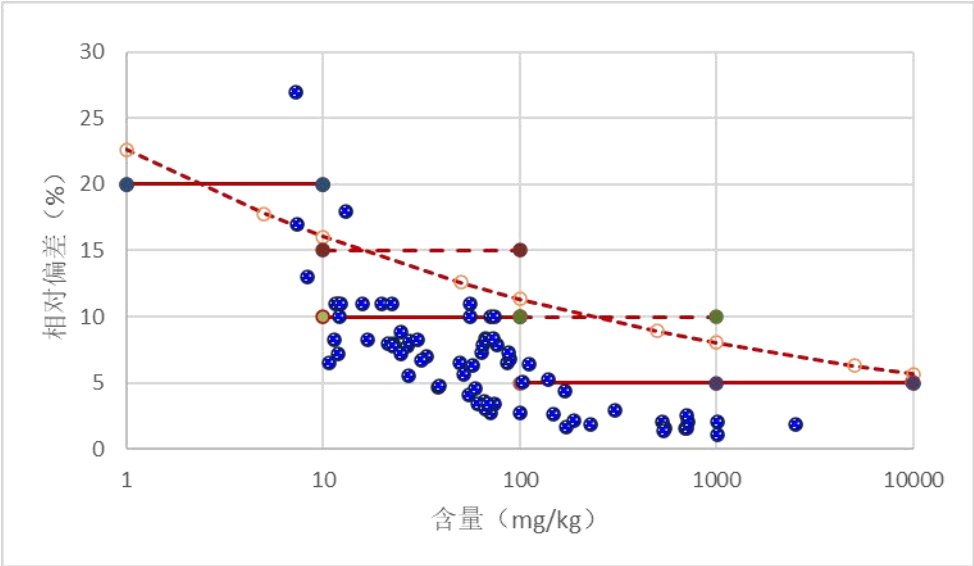


图 2-1 平行样相对偏差计算结果分布范围(咖啡色实线与虚线包含了限值 I、II 区域)

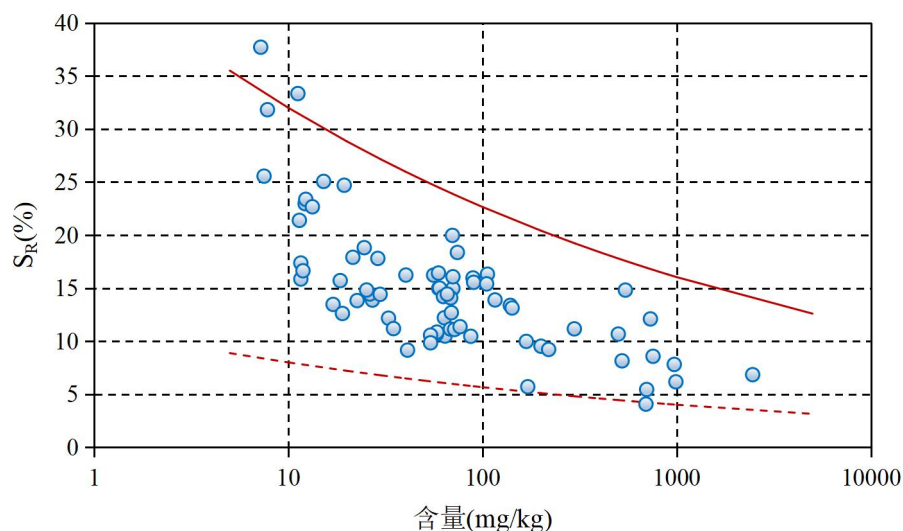


图 2-2 现性标准偏差 S_R 实验值分布范围 (咖啡色实线与虚线包含了限值区域)

3.1.2 正确度数据评估

标准适用性研究协作实验数据正确度评估采用目前波谱法现行有效标准 HJ 789-2015 质控指标， $|lg w_{\text{测试值}} - lg w_{\text{标准值}}|$ ，测试值与标准值对数差值大于 0.10 为离群值。上报数据中，9 个实验室测定了 8 个研究样品中 As、V、Cr、Cu、Zn、Pb、Ni 和 Mn 等目标元素，每个元素共收到 72 个数据，8 个实验室测定了 8 个研究样品 Co 元素，因此 Co 元素共收到数据 64 个。每个元素离群值约为 0~3 个。各元素或各实验室上报数据正确度合格率见表 2-88 和表 2-89。

表 2-88 各元素正确度合格率评估

元素	上报数据个数	离群值个数	合格率 (%)
As	72	0	100
Co	64	2	96.8
Cr	72	1	98.6
Cu	72	3	95.8
Mn	72	1	98.6
Ni	72	0	100
Pb	72	1	98.6
V	72	3	95.8
Zn	72	1	98.6

表 2-89 标准适用性研究实验室上报数据离群值及正确度合格率 (%)

实验室编号	As	Co	V	Cr	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	平均值
1#实验室				1						98.6
2#实验室										100
3#实验室										100
4#实验室		1	1		1		1			93.0
5#实验室										100
6#实验室			2		1	1			1	93.0
7#实验室		1								98.6
8#实验室										100
9#实验室					1					98.6
注：6#实验室没有提供 Co 的测试数据。各实验室上报数据 64 个（8 个样品×8 元素）或 72 个（8×9=72）。										

作为对比，取方法验证报告中 11 家实验室对相同 9 个目标元素和 8 个相同样品准确度数据中离群值个数进行统计，有 3 家实验室合格率 100%，1 家实验室 5 个元素出现离群值；1 家实验室 3 元素 4 次出现离群值；2 家实验室 3 个元素出现离群值；2 家实验室 2 个元素出现离群值。详细情况见表 2-90。方法验证实验与适用性研究 2 批数据出现离群值概率和合格率基本相同。

表 2-90 正确度数据统计中方法验证实验室上报数据离群值个数及正确度合格率 (%)

实验室编号	As	Co	V	Cr	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	平均值
1#实验室										100
2#实验室					1	1		1		95.8
3#实验室					1	1		1		95.8
4#实验室			1	1	1	1		1		93.0
5#实验室			1	2	1					94.4

室										
6#实验室										100
7#实验室		1								98.6
8#实验室					1					98.6
9#实验室										100
10#实验室										100
11#实验室		1		1						97.2
注：参与统计的有 8 个样品，上报数据 72 个（8 个样品×9 元素）。										

3.2 检出限数据评估

利用附件 1 方法验证报告中确定的方法检出限数据为基准，对本标准方法验证及标准适用性研究获得的 2 批检出限数据进行了考察。将两批检出限数据（共 20 组）同时进行标准偏差稳健统计^[6]值后，计算结果乘以 3.143 后得到检出限上限值。9 家适用性研究实验室检出限计算结果见表 2-91。如果检出限数据同时大于检出限标准文本建议值和稳定统计值上限，表中用不合格符号×表示，合格者用✓表示。作为对比，参加方法验证实验的 11 家实验室检出限达标情况汇总于表 2-92。

表 2-91 标准适用性研究参加实验室能谱仪检出限达标情况

元素	检出限统计上限值	标准文本推荐值 (mg/kg)	实验室编号								
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
Co	1.1	2	×	✓	✓	×	✓		✓	✓	✓
As	1.1	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
V	8.5	7	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cr	3.7	6	✓	✓	✓	×	✓	×	✓	✓	✓
Cu	2.8	3	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	✓	✓
Zn	2.0	2	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	×	×
Pb	1.6	2	×	✓	✓	✓	×	✓	✓	×	✓
Ni	1.7	2	✓	✓	✓	×	×	×	✓	✓	✓
Mn	14	15	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	×	✓

表 2-92 11 家方法验证实验室使用能谱仪检出限达标情况

元素	标准值 (mg/kg)	实验室编号										
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#

Co	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
As	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
V	7	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cr	6	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cu	3	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
Zn	2	✓	×	✓	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Pb	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ni	2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Mn	15	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
注：检出限稳健上限值见表 2-91。												

表 2-91 结果表明，有 1 家实验室（5#实验室）检出限数据明显不符合上述判据，有 5 个元素检出限大于标准文本建议值。有 3 家实验室 3 个元素大于标准文本建议值。这些实验室能谱仪的测试精度需要进一步完善。表 2-92 数据表明，方法验证实验室中 2#实验室有 3 个元素检出限不符合要求。不符合要求的元素个数明显多于参与方法验证实验的其他实验室。实验室检出限大于本标准规定的方法检出限时，该实验室能谱仪测定低含量的样品，结果不符合质控指标的几率较高。

4 标准适用性研究结论

（1）8 家品牌能谱仪（9 家厂家实验室）利用 8 个标准土壤样品和沉积物标准样品，对 As、Co、V、Cr、Cu、Zn、Pb、Ni、Mn 共 9 个目标元素进行了标准适用性研究。协作实验结果表明，有 1 家品牌能谱仪 5 个目标元素检出限指标大于标准文本拟定的方法检出限。3 家实验室 3 个元素检出限指标大于标准拟定的检出限指标。其他品牌能谱仪检出限指标基本满足标准要求。部分厂家能谱仪测量精密度仍有改进空间。

（2）精密度和正确度数据中，有 4 家实验室全部合格（100%）。出现离群值的实验室有 5 家。数据合格率为 93.0%的实验室有 2 家；98.6%有 3 家。与方法验证实验报告中 11 家实验室基于相同样品和目标元素统计的正确度合格率基本相当。剔除离群值后，参与精密度统计得到的重复性标准偏差和再现性偏差基本满足土壤检测质控要求。与方法验证报告中精密度和准确度数据统计值基本一致。参加标准适用性研究的 8 家品牌能谱仪基本满足相关质控要求。

（3）参加标准适用性研究的 9 家厂家实验室上报数据统计分析结果是附件 1 方法验证报告的有益补充。

5 参考文献

- [1] 王泽荣,刘茜,范爽,张百慧,郭超,黎家铭,杜祯宇,李玉武.用平行双样测定相对偏差限值评估方法验证实验重复性限合理性[J].中国无机分析化学,2022,10(6).(网络首发:
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20220424.0925.006.html>)
- [2] 生态环境部法规与标准司.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[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [3] 生态环境部办公厅关于印发《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)》的通知.[EB/OL]. (2017-12-07) [2022-07-18].
<https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/W020171214523468577375.pdf>
- [4] 国务院第三次全国土壤普查领导小组办公室.第三次全国土壤普查质量控制技术规范(征求意见稿)[EB/OL]. (2022-03) [2022-07-12].
<http://nync.hebei.gov.cn/uploads/www/file/202203/1648108866133.pdf>
- [5] 郭超,张百慧,范爽,等.用 Horwitz 经验模型评估环境监测分析方法标准再现性标准偏差数据合理性[J].冶金分析,2021,11(6):27-34.
- [6] 殷惠民,任立军,闫岩,王婧瑞,李玉武.用稳健统计法处理方法标准验证实验中方法检出限数据[J],中国环境监测,2017,33(6):111-120.