《土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》编制说明

《土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇二五年六月

项目名称：土壤和沉积物　铜、铅、锌、铬、镉、镍等重金属的测定 石墨炉原子吸收法

项目统一编号：2017-7

承担单位：中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、云南省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心

编制组主要成员：周笑白、张霖琳、于勇、王静、陈维、王鑫、刘兆莹、段学新、夏新、白云雨

国家环境分析测试中心技术管理负责人：许佳君、陈春榕

标准所技术管理负责人：裴淑玮、李琴

生态环境监测司项目管理负责人：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　标准制订的必要性分析 3
2.1　被测对象（目标物）的环境危害 3
2.2　相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 4
2.3　现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题 8
3　国内外相关分析方法研究及文献调研 11
3.1　主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 11
3.2　国内相关分析方法研究 15
3.3　文献资料研究 17
3.4　本方法与国内外方法的关系 19
4　标准制订的基本原则和技术路线 20
4.1　标准制订的基本原则 20
4.2　标准制订的技术路线 20
5　方法研究报告 22
5.1　方法研究的目标 22
5.2　方法原理 23
5.3　试剂和材料 23
5.4　仪器和设备 24
5.5　样品 25
5.6　分析步骤 36
5.7　结果计算 51
5.8　检出限测定 52
5.9　方法精密度测试数据 54
5.10　方法正确度测试数据 59
5.11　质量控制 61
5.12　增删条款及增删内容原因说明 62
6　方法比对 74
6.1　方法比对方案 74
6.2　方法比对过程及结论 74
7　方法验证 81
7.1　方法验证方案 81
7.2　方法验证过程及结论 82
8　与开题报告的差异说明 89
8.1　关于锌可行性分析 89
8.2　关于银的可行性分析 90
9　参考文献 93
附件　方法验证报告 97

《土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》编制说明

1　项目背景

1.1　任务来源

根据原环境保护部2017年4月发布的《关于开展2017年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2017〕413号），中国环境监测总站承担原环境保护部科技标准司2017年标准制修订项目《土壤和沉积物铜、铅、锌、铬、镉、镍等重金属的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（项目统一编号：2017-7），北京市生态环境监测中心（原北京市环境保护监测中心）、云南省生态环境监测中心（原云南省环境监测中心站）、天津市生态环境监测中心（原天津市环境监测中心）作为协作单位参与项目。

1.2　工作过程

1.2.1　成立标准编制组

承接标准修订任务后，中国环境监测总站迅速组建标准制修订编制组（以下简称“编制组”），完成任务书与合同书的填报工作。随后，编制组召开工作启动会，依据各协作单位的专业优势，科学分配任务，明确文献调研、土壤前处理酸消解体系优化、方法技术参数研究等工作细则，确保标准制修订工作有序推进。

1.2.2　组织专家研讨会

2017年2月，编制组在北京召开专家研讨会，重点对标准编制的技术路线、目标元素的选择、前处理体系的适用性以及方法验证方案进行了讨论。专家组经过对前期条件实验开展情况的问询，建议目标元素选择需综合考虑土壤丰度和石墨炉测试灵敏度，称样量应满足仪器灵敏度要求；前处理方法应统一条件以保证测试一致性；石墨炉测定不同元素时，基体改进剂宜选普遍适用型。

2017年3～8月，编制组开展了有关石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中金属元素的资料调研，调查我国环境监测系统及相关行业在土壤和沉积物中金属测定中所采用的方法及应用状况，在分析和借鉴现有技术的基础上，确定了本标准的技术路线和主要研究内容。

2017年9～12月，编制组先后召开多次内部技术研讨会，开展了相关条件实验，根据原有研究基础和前期实验，对消解体系、消解方法、干扰消除技术和分析参数确定等关键技术环节进行了研讨，初步完成本标准开题论证报告和标准草案的编制，申请召开开题论证。

1.2.3　开题论证确定技术路线

2018年1月30日，由原环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准项目的开题论证会，进一步明确了技术路线、标准编写的内容和方法验证方案。在开题论证会中，专家论

证委员会提出四条意见和建议：“1、标准名称修改为《土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》，通过实验确定用该方法测定总银的可行性；2、该方法是对《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）的修订；3、选用至少两种不同地域的实际土壤样品进行方法精密度验证，选用六种标准物质进行方法精密度和正确度验证，尽量覆盖不同的消解方式；4、按照《环境监测　分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）和《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565—2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写”。

1.2.4　开展实验研究，组织方法验证，编写标准征求意见稿和编制说明

2018 年 2～3 月，标准编制组以《环境监测　分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）等为基础，依据开题论证会的意见，对方法检出限、精密度及准确度等技术参数、样品前处理方法、干扰实验等方面做了细致的研究与探讨；研究制订了标准方法的验证方案。

2018 年 4～9 月，根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的要求，组织了 6 家有资质的实验室进行了方法验证，于 2018 年 10 月收回了全部方法验证报告，2018 年 10-12 月，标准编制组对所有验证数据进行了整理、汇总和统计分析，编写完成了《土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》验证报告初稿。2021 年 4 月 1 日，生态环境部发布了《环境监测　分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）。2022 年，标准编制组依据新发布的标准规范，全面补充实验内容，新增了一家使用国产石墨炉原子吸收分光光度计的方法验证单位。编制组综合 7 家验证单位的实验数据，完成《土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍等重金属的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告（见附件）。

1.2.5　形成标准征求意见稿和编制说明

2023 年 3～6 月，标准编制组根据实验研究结果及方法验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，完成了《土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》征求意见稿及编制说明的编写。

2023 年 7 月，中国环境监测总站组织专家对征求意见稿进行了预评审。编制组根据专家意见对标准进一步完善，并补充本标准与《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》（HJ 1315—2023）的比对实验。

2024 年 3 月，编制组对标准完成了进一步完善工作，提交征求意见稿。2024 年 10 月～2025 年 3 月，编制组根据标准所的意见修改标准征求意见稿和编制说明，并向生态环境监测司提出了技术审查申请。

1.2.6　征求意见稿技术审查

2025 年 5 月，生态环境部生态环境监测司主持召开标准征求意见稿技术审查会，会议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后，提请公开征求意见：（1）进一步完善干扰和消除的实验内容和依据说明；（2）标准文本中进一步完善基体改进剂相

关的文字表达；（3）按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168—2020）和《环境保护环境编制出版技术指南》（HJ 565—2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组在编制说明中完善了干扰和消除等内容，明确了干扰元素的选择、影响浓度；在标准文本中完善了基体改进剂相关的文字表达；按照《环境监测　分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）、《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565—2010）的相关要求进行标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2　标准制订的必要性分析

2.1　被测对象（目标物）的环境危害

我国土壤重金属污染已成为不容忽视的生态环境问题。原环境保护部与原国土资源部2014年联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示，全国土壤环境总超标率高达16.1%，其中镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌和镍等8种无机污染物超标问题尤为突出，点位超标率分别为7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9%和4.8%。土壤中的重金属可通过皮肤接触、受污染水源和受污染作物三种途径进入人体，进而引发健康问题。本标准针对铜、铅、铬、镉和镍，对其理化性质、毒理性质和环境影响展开研究，具体内容如下：

铜，化学符号Cu，原子序数29，原子量63.5，是人体及植物生长必需的微量元素。土壤中铜的自然源是岩石风化，人为源是农业活动和工业活动。铜矿开采冶炼“三废”排放，以及含铜化肥、有机肥的施用，常使农田土壤铜含量达到原始水平的数倍甚至数十倍。过量铜会对植物产生毒害，当土壤铜含量超过阈值时，植物生长发育受阻，甚至死亡；通过食物链进入人体后，可引发恶心、呕吐及上腹疼痛等中毒症状。

铅，化学符号Pb，原子序数82，原子量207.2。世界范围内土壤铅含量的变幅多为3～200 mg/kg，中值为35 mg/kg。土壤中铅的自然源是岩石风化，人为源主要为采矿、冶炼及油漆、涂料和蓄电池的生产等人类活动。铅会降低植物叶绿素含量，阻碍植物的呼吸及光合作用，影响植物的生长发育。铅可通过消化道、呼吸道和皮肤进入人体，并在组织中不断累积，主要累及神经、造血、消化、心血管、肾脏及免疫等系统，引发末梢神经炎、贫血、肝细胞损伤、自主神经功能失调、铅性肾病、免疫能力降低等疾病[1]。

铬，化学符号Cr，原子序数24，原子量52.0，是VIB族元素，其在地壳中的平均含量仅为0.01%，但分布广泛。作为人体代谢必需微量元素，铬参与糖和胆固醇调节。土壤中的铬自然源是岩石风化，人为源主要来自冶金、制革、电镀等涉及铬污染工业的污染排放。铬污染可能影响植物叶绿素含量，影响氮、磷、钾、镁等元素吸收，甚至造成植物死亡。铬摄入过量会造成人体损伤，包括皮肤过敏、消化系统损伤、呼吸系统损伤、心血管系统损伤、神经系统损伤等。六价铬还具有致癌性。

镉，化学符号Cd，原子序数48，原子量112.4。自然源同样为岩石风化，且常与锌、铜、锰等矿伴生，人为源主要是工业“三废”排放及含镉肥料使用。[2-3]。镉是毒性极强的重金属，自金属冶炼时代起便污染环境，随着工业应用增加，已成为威胁公众健康的隐患。镉污染抑制植物水分与养分传输，损伤细胞质，干扰养分吸收；对人体则可造成呼吸、消化、骨骼、肾脏损伤，甚至诱发癌症。

镍，化学符号 Ni，原子序数 28，原子量 58.7，在元素周期表中属过渡金属。镍的自然源为富镍矿石，人为源涉及化工、冶炼、电镀企业污染物排放，以及农业生产中污水灌溉、过量施肥用药等活动。镍具有潜在毒性，土壤中过量镍会阻碍作物生长，通过食物链进入人体后，可造成皮肤、消化系统及肝肾功能损伤。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 相关环境质量标准的需要

2.2.2.1 国内土壤和沉积物质量标准和风险管控标准

国家《重金属污染综合防治“十二五”规划》中指出重金属污染危害影响较为突出，重点防控的重金属污染物是铅、汞、镉、铬和类金属砷等。为了配套环境管理的需要，生态环境部制订了相关土壤和水系沉积物质量标准和评价标准。

《土壤环境质量　农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018）[4]规定了农用地土壤中镉、汞、砷、铅、铬、铜、镍、锌的风险筛选值和镉、汞、砷、铅、铬的管制值（见表 1、表 2），并推荐采用原子荧光、原子吸收、X 射线荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法分析以上金属在土壤中的含量。

表 1　农用地土壤污染物风险筛选值（基本项目）（单位：mg/kg）

序号	污染物项目		风险筛选值			
			pH≤5.5	5.5＜pH≤6.5	6.5＜pH≤7.5	pH＞7.5
1	镉	水田	0.3	0.4	0.6	0.8
		其他	0.3	0.3	0.3	0.6
2	铅	水田	80	100	140	240
		其他	70	90	120	170
3	铬	水田	250	250	300	350
		其他	150	150	200	250
4	铜	果园	150	150	200	200
		其他	50	50	100	100
5	镍		60	70	100	190

表 2　农用地土壤污染物风险管制值（基本项目）（单位：mg/kg）

序号	污染物项目	风险管制值			
		pH≤5.5	5.5＜pH≤6.5	6.5＜pH≤7.5	pH＞7.5
1	镉	1.5	2.0	3.0	4.0
2	铅	400	500	700	1000
3	铬	800	850	1000	1300

《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）[5]

在规定了建设用地中镉、铬（六价）、铜、铅、镍的风险筛选值和管控值，见表 3。

表 3　建设用地土壤污染风险筛选值和管制值（单位：mg/kg）

序号	污染物项目	CAS 编号	筛选值		管制值	
			第一类用地	第二类用地	第一类用地	第二类用地
1	镉	7440-43-9	20	65	47	172
2	铬（六价）	18540-29-9	3.0	5.7	30	78
3	铜	7440-50-8	2000	18000	8000	36000
4	铅	7439-92-1	400	800	800	2500
5	镍	7440-02-0	150	900	600	2000

《农用污泥中污染物控制标准》（GB 4284—2018）[6]适用于在农田中施用城市污水处理厂污泥、城市下水沉淀池的污泥，某些有机物生产厂的下水污泥以及江、河、湖、库、塘、沟、渠的沉淀底泥。目前针对环境介质中底泥和沉积物的金属指标参考该标准。标准依据的监测分析方法是《农用污泥监测分析方法》，其中对于铅和镉的分析方法来源和《土壤环境监测技术规范（HJ/T 166—2004）》[7]相一致。

《海洋沉积物质量》（GB 18668—2002）[8]按照海域的不同使用功能和环境保护的目标，分为三类：第一类适用于海洋渔业水域，海洋自然保护区，珍稀和濒危生物自然保护区，海水养殖区，海水浴场，人体直接接触沉积物的海上运动或娱乐区，与人类使用直接有关的工业用水区；第二类适用于一般工业用水区、滨海风景旅游区；第三类适用于海洋港口水域，特殊用途的海洋开发作业区。含量限值范围按分类不同而有所区别，见下表 4。《海洋监测规范》（GB 17378.5—2007）[9]规定了海洋沉积物监测项目的分析方法，采用湿法消解加上各种光谱分析方法进行测定，该标准适用于大洋、近海、河口、港湾的沉积物调查和监测，也适用于近海、港湾、河口疏浚物和倾倒物的调查与监测。

表 4　海洋沉积物质量标准值（单位：mg/kg）

序号	项目	指标		
		第一类	第二类	第三类
1	镉≤	60.0	130.0	250.0
2	铅≤	150.0	350.0	600.0
3	铜≤	35.0	100.0	200.0
4	铬≤	80.0	150.0	270.0

《食品农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T 332—2006）[10]规定了以土壤为基质种植食用农产品产地的土壤的环境质量，其标准限值见表 5。

表 5　食用农产品产地土壤质量评价标准限值（单位：mg/kg）

项目	pH＜6.5	pH=6.5～7.5	pH＞7.5

项目	pH＜6.5	pH=6.5～7.5	pH＞7.5
镉水作、旱作、果树等≤	0.30	0.30	0.60
蔬菜≤	0.30	0.30	0.40
铅水作、旱作、果树等≤	80	80	80
蔬菜≤	50	50	50
铬旱作、蔬菜、果树等≤	150	200	250
水作≤	250	300	350
铜水、旱作、蔬菜、柑橘等≤	50	100	100
果树≤	150	200	200
土壤环境质量选择控制项目：			
镍≤	40	50	60

《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ/T 333—2006）[11]规定了以土壤为基质种植的温室蔬菜产地温室内土壤的环境质量，其标准限值见表 6。

表 6　温室土壤环境质量评价标准限值（单位：mg/kg）

序号	项目	pH＜6.5	pH=6.5～7.5	pH＞7.5
1	镉≤	0.30	0.30	0.40
2	铅≤	50	50	50
3	铬≤	150	200	250
4	铜≤	50	100	100
5	镍≤	40	50	60

这些土壤环境质量标准由各管理部门依据土壤类型、功能差异，对不同土壤样品中的重金属含量制定了相应的限值规范。

2.2.2.2　国外土壤和沉积物质量标准和评价标准

国外的土壤环境质量标准主要由环保部门与农业部门制定，旨在保护人体健康、生态环境、农产品质量安全及作物生长等，其制定主要基于人体健康风险和生态风险评估方法（表 7～表 9）。

表 7　英国环保署 2000～2009 年制订土壤质量指导值 SGVs（单位：mg/kg）

污染物	土壤质量指导值
铬	130
铅	450
镍	50

表 8　德国土壤质量标准

指标	警示值 mg/kg	可接受年负荷 g/ha*a
铬	400	300
铜	/	60
铅	400	400

表 9　加拿大土壤质量准则（单位：mg/kg）

元素	公布年份	农业	居住/公用场地	商业	工业
铬	1997	64	64	87	87
铜	1999	63	63	91	91
铅	1999	70	140	260	600
镍	1999	50	50	50	50
锌	1999	200	200	360	360

2.2.2　生态环境管理重点工作涉及的目标物监测要求

土壤重金属污染是全球主要环境危害之一，具有隐蔽性、滞后性、累积性、不均匀性和难可逆性等特点，其污染物可通过食物链进入人体危害健康。国家《重金属污染综合防治“十二五”规划》明确指出，重金属污染危害突出，重点防控铅、汞、镉、铬和类金属砷等污染物，同时兼顾镍、铜、锌等其他重金属污染物。《国务院关于重金属污染综合防治“十二五”规划的批复》（国函〔2011〕13 号）强调，重金属污染具有长期性、累积性、潜伏性和不可逆性，危害大且治理成本高。2016 年 5 月，国务院发布《土壤污染防治行动计划》（“土十条”），其中 17 项条款或项目与土壤环境监测相关，第二条“推进土壤污染防治立法，建立健全法规标准体系”明确要求完善土壤污染物分析测试方法。近年来，国家多次土壤环境调查均将本标准涉及的五种重金属列为必测项目。本次修订的标准作为土壤金属监测标准分析方法的重要组成部分，将为土壤环境质量管理与污染治理提供关键技术支撑。

水系沉积物是水体的重要组成部分。目前国家主要颁布了海洋沉积物监测技术方法：包括《海洋监测规范》（GB 17378—2007），主要对海洋沉积物样品的采集、贮存、运输、预处理、测定结果和计算等提出了技术要求；《海底沉积物化学分析方法》（GB/T 20260—2006），主要规定了海洋沉积物中 58 种物质的分析方法。《水和废水监测分析方法》（第四版）（增补版）和《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2—2022）中提出了淡水水系沉积物采样、样品消解的要求。分析方面，由于淡水水系沉积物主要来源于水流携带的泥沙和低洼地带土壤，与土壤的性质较为相似，所以诸如《土壤和沉积物　铍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 737—2015）、《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》（HJ 491—2019）、《土壤和沉积物　12 种金属元素的测定　王水提取-电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803—2016）等标准均研究了方法对水系沉积物的适用性，并将水系沉积物纳入分析标准的适用范围中。通过对水体沉积物中污染物的

监测，可以研究污染物的沉积规律，预测水质变化趋势，有助于全面评价和有效控制水环境污染。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

2.3.1 现行标准分析方法实施情况

石墨炉原子吸收分光光度法灵敏度高、检出限低，适合背景土壤、清洁水域底泥等重金属含量较低的介质中重金属的检测。现行标准《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）是《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018）[4]和《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）[5]的规定方法，也是多个土壤监测项目（如“十一五”全国土壤污染状况调查和“全国土壤污染状况详查”、国家土壤环境例行监测等）推荐的标准分析方法，使用十分广泛。

2.3.2 现行标准分析方法存在的问题

（1） 文本结构不满足现行标准制定技术规范。本标准制定时间较早，与《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）及现行标准体系的文本要求存在差异，缺失目次、前言、干扰和消除、质量保证和质量控制等核心要素，需按照最新技术导则补充完善。

（2） 前处理方法单一。现行标准前处理方式仅有电热板消解法。在重金属全量消解中，微波消解法具有显著优势，如加热效率高、酸用量少、自动化程度高等。早在 2017 年发布的《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》（HJ 832—2017）中，已将微波消解确立为包括本研究 5 种元素在内的 17 种金属元素的标准前处理方法。基于此，为提升方法效率，本标准应纳入微波消解技术。

（3） 适用范围局限于土壤。水系沉积物与土壤性质相似，适用于土壤的监测方法大多可延伸至水系沉积物。将本方法适用范围扩展至水系沉积物，可助力研究水体污染物沉积规律、预测水质变化趋势，为水环境污染的全面评估与精准防控提供支撑。

（4） 现行标准仅针对镉、铅两种元素，难以覆盖我国土壤及沉积物中其他低含量重金属的监测需求。例如，“七五”调查显示，土壤中铜、镍、铬含量最低值分别为 0.33 mg/kg、0.06 mg/kg 和 2.2 mg/kg[12]，部分沉积物中此类元素含量亦较低，需采用灵敏度更高的石墨炉原子吸收分光光度法测定，但目前缺乏针对铜、镍、铬的石墨炉分析方法。

为解决原分析方法存在的问题，本标准研究内容如下：

（1） 完善方法体系与质量控制。通过干扰实验明确干扰因素及消除措施，依据 HJ 168 重新确定方法检出限和测定下限，系统增加质量保证与质量控制要求，确保监测数据的准确性、重复性和再现性。

（2） 引入微波消解前处理技术。研究微波消解法在土壤和沉积物重金属全量消解中的可行性，优化消解参数，建立与电热板消解等效的前处理流程，提升方法效率与环境友好性。

（3） 拓展方法适用范围至水系沉积物。验证方法对水系沉积物的适用性，分析其与土壤样品的差异性，建立统一的监测技术路径。

（4） 开发铜、镍、铬的石墨炉原子吸收分析方法。针对低含量重金属监测需求，研究

石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中铜、镍、铬的可行性，优化仪器参数（如灰化温度、原子化温度等），建立高灵敏度分析方法。

表 10　现行土壤和沉积物环境监测标准中前处理采用微波消解的分析方法

序号	标准号	方法名称	前处理体系及消解方式	测试方法	测定元素及检出限	备注
1	HJ 1081—2019	土壤和沉积物　钴的测定　火焰原子吸收分光光度法[13]	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 电热板/微波	FAAS	检出限为 2 mg/kg	
2	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[14]	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 电热板/微波	GFAAS	检出限 0.03 mg/kg	
3	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[15]	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 电热板/微波	GFAAS	检出限 0.1 mg/kg	
4	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[16]	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 电热板/微波	FAAS	检出限　铜 1 mg/kg、锌 1 mg/kg、铅 10 mg/kg、镍 3 mg/kg、铬 4 mg/kg	
5	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[17]	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 电热板/微波	ICP-MS	19 种金属元素的方法检出限为 0.02 mg/kg～5 mg/kg	
6	HJ 350—2007	展览会用地环境质量评价标准（暂行）附录 A 电感耦合等离子体原子发射光谱法[18]	硝酸-盐酸-双氧水 电热板/微波	ICP-AES	0.02 mg/kg～2.0 mg/kg	
7	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[19]	硝酸-盐酸 微波	AFS	0.002 mg/kg～0.04 mg/kg	

3 国内外相关分析方法研究及文献调研

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外土壤和沉积物前处理标准方法

在土壤中重金属的测定工作里，前处理环节至关重要，其核心作用在于分解样品中对测定产生干扰的有机物和悬浮颗粒物，让待测金属以离子形态进入溶液。在此过程中，所添加的酸和氧化剂不能对后续测定造成干扰，也不能致使待测金属元素受到玷污或出现损失。所以，在制定标准时，研究人员会依据土壤和沉积物样品的特性以及待测目标元素的性质，挑选恰当的前处理方法。

针对土壤和沉积物中的重金属含量，美国环境保护局（EPA）发布了 SW846 系列标准方法，其中主要包含 Method 3050B、Method 3051A 以及复杂基体的前处理方法 Method 3052。此外，国际标准化组织、美国材料试验学会针对土壤样品的前处理也颁布了不同的消解体系。

Method 3050B – Acid digestion of sediments, sludges, and soils（土壤、沉积物和底泥的酸性消解法），该方法主要采用电热板或微波消解方式，以硝酸 + 双氧水、硝酸 + 盐酸两种酸消解体系，对土壤样品中的非全量金属元素进行提取。同时规定，可使用石墨炉原子吸收分光光度法，对消解液中 As、Be、Cd、Cr、Co、Fe、Pb、Mo、Se、Tl 等元素的含量进行测定。

Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils（土壤、沉积物、底泥以及油脂的微波酸法消解法），该方法主要采用微波消解，并主要采用硝酸对土壤、沉积物、底泥以及油脂样品中的非全量金属元素进行前处理。

Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices（含硅及有机杂质等复杂基体的微波酸性消解法），该法采用硝酸-氢氟酸、硝酸-氢氟酸-盐酸、硝酸-氢氟酸-双氧水对复杂基体样品进行微波消解，并可应用于土壤、沉积物以及底泥等复杂样品中金属总量的前处理。

ISO 11466-1995“Soil quality-Part 3： Chemical methods – Section 3.9 extraction of trace elements soluble in aquaregia”（土壤质量第 3 部分：化学方法-3.9 章 水溶性微量元素的提取）采用蒸馏瓶，并使用王水体系可对土壤样品中的金属元素进行消解。

ISO 16729-2013 “Soil quality-digestion of nitric acid soluble fraction of elements”（硝酸可溶性元素组分的土壤质量消解）采用硝酸消解体系提取土壤、底泥和生物废料中的金属元素。

美国材料试验学会（ASTM）发布了 ASTM Method D5258-2002“Standard practice for acid-Extraction of elements from sediments using closed vessel microwave heating”（密闭容器微波加热法从沉积物中酸提取元素的操作规程）采用硝酸萃取-密闭式微波酸性消化法对沉积物中元素进行提取。

此外，2001 年国际标准化组织 ISO 发布了专门针对土壤和沉积物中金属元素的前处理方法 ISO 14869-1:2001 Soil quality-Dissolution for the determination of total element content - Part 1:Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids（土壤质量-消解法测定元素全量-第 1 部分：氢氟酸和高氯酸消解法），该方法采用电热板、硝酸-氢氟酸-高氯酸的消解模式也可

对土壤样品中的金属总量进行测定。

由于标准体系存在差异，国外针对土壤中金属元素的前处理方法呈现多样化特点：对于常规土壤样品，普遍采用单一酸（如硝酸）或两种混合酸体系（如硝酸-盐酸、硝酸-双氧水）的浸提模式提取金属元素，以适配不同土壤管理功能的检测需求；对于复杂基体土壤样品（如含有机质、硅质或矿物成分较高的土壤），则多采用硝酸-氢氟酸-盐酸-双氧水或硝酸-氢氟酸-高氯酸的消解模式，具体技术方案可参考表 11。需注意的是，国外标准未强制要求统一前处理消解体系。

表 11　国外主要相关土壤、沉积物金属元素的前处理消解方法

方法	适用范围	消解方法	测定方法及可分析金属元素
SW-846[20]Method3050B Acid digestion of sediments, sludges, and soils （土壤、沉积物和底泥的酸性消解法）	沉积物 淤泥 土壤	盐酸、硝酸和双氧水 加热温度：95±5 ℃ 加热方式：电热板、密闭消解器、微波炉等	FAAS/ICP-OES：铝、镁、锑、锰、钡、钼、铍、镍、镉、钾、钙、银、铬、钠、钴、铊、铜、钒、铁、锌、铅、钒
		酸体系：硝酸和双氧水 加热温度：95±5 ℃ 加热方式：电热板、密闭消解器、微波炉等	GFAAS/ICP-MS：砷、铍、镉、铬、钴、铁、铅、钼、硒、铊
SW-846[21] Method 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices（含硅及有机杂质等复杂基体的微波酸性消解法）	生物组织 油、被油污染的土壤 沉积物 淤泥 土壤基体	金属总量 酸体系：硝酸-氢氟酸-盐酸-双氧水 加热温度：180±5 ℃ 加热方式：密闭微波消解系统	可用 FLAA、ICP-AES，但未明确元素所用仪器类型，测定元素包含：铝、镉、铁、钼、钠、锑、钙、铅、镍、锶、砷、铬、镁、钾、铊、硼、钴、锰、硒、钒、钡、铜、汞、银、锌、铍
ISO 14869-1:2001[22] Soil quality -Dissolution for the determination of total element content - Part 1:Dissolution with hydrofluoric and perchloricacids（土壤质量-消解法测定元素全量-第 1 部分：氢氟酸和高氯酸消解法）	土壤 沉积物	金属总量 酸体系：硝酸、氢氟酸和高氯酸 加热温度：175±5 ℃ 加热方式：电热板	未明确测试用仪器，测定元素：铝、钡、镉、钙、铯、铬、钴、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钠、镍、磷、铅、锶、钒、锌
ASW-846[23] Method 3051 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils（土壤、沉积物、底泥以及油脂的微波酸法消解法）	沉积物 淤泥 土壤 油	酸体系：硝酸；硝酸和盐酸 加热温度：175±5 ℃ 加热方式：密闭微波消解系统	可用 FLAA、ICP-AES，但未明确元素所用仪器类型，测定元素：铝、锑、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、镁、锰、汞、钼、镍、钾、硒、银、钠、锶、铊、钒、锌
EPA Method 200.2[24] Sample preparation procedure for	地下水 地表水	酸体系：硝酸和盐酸 加热温度：95 ℃	铝、锑、砷、硼、钡、铍、镉、钙、铬、钴、铜、铁、

方法	适用范围	消解方法	测定方法及可分析金属元素
spetrochemical determination of total recoverable elements（总可回收元素光谱化学测定样品制备方法）	饮用水 土壤 沉积物 底泥	加热方式：电热板	铅、锂、镁、锰、汞、钼、镍、磷、钾、硒、二氧化硅、银、钠、锶、钛、钒、锌
ASTM D5258-2002[25] Standard practice for acid-extraction of elements from sediments using closed vessel microwave heating（使用封闭式微波炉加热法从沉淀物中酸萃取元素的标准实施规程）	沉积物	酸体系：硝酸、氢氟酸和高氯酸 加热方式：密闭微波消解	测定元素：砷、镉、铜、铅、镁、锰、镍、锌 采用火焰或石墨炉原子吸收测定
ISO 11466[26] Soil quality-Part 3：Chemical methods – Section 3.9 extraction of trace elements soluble in aquaregia（土壤质量-第 3 部分：化学方法-3.9 章 水溶性微量元素的提取）	土壤	酸体系：硝酸+盐酸（王水） 加热方式：蒸馏瓶	
ISO 16729：2013[27] “Soil quality-digestion of nitric acid soluble fraction of elements”（硝酸可溶性元素组分的土壤质量消解）	土壤	酸体系：硝酸 加热方式：密闭微波消解	

3.1.2 国外土壤和沉积物重金属测定方法及标准研究

土壤和沉积物中重金属元素的测定方法主要包括 X 射线荧光光谱法、ICP-AES 法、ICP-MS 法、火焰原子吸收分光光度法、原子荧光法和分光光度法等（表 12）。由于土壤和沉积物样品具有基质复杂、元素含量低的特点，且实验条件要求高，导致低含量金属元素测定时偏差较大，准确性不足。石墨炉原子吸收分光光度法凭借灵敏度高、分析精度高的显著优势，可有效提升低含量元素的测定准确度。该方法样品用量少、操作流程相对简便，能够实现理想的分析效果。例如，美国环保署（EPA）和国际标准化组织（ISO）发布的多项重金属分析标准中，ISO/TS 17073—2013 和 Method 7010 均采用了石墨炉原子吸收分光光度法作为核心分析手段。

表 12 国外相关土壤、沉积物金属元素的分析方法

机构	方法编号	方法名称	仪器设备
ISO	ISO/TS 17073—2013	Soil quality - Determination of trace elements in aquaregia and nitric acid digests - Graphite furnace atomic absorption spectrometry method （GFAAS）[28]（土壤质量 王水和硝酸消解中痕量元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法）	石墨炉原子吸收光谱仪
EPA	Method	Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, part of test	石墨炉原子

机构	方法编号	方法名称	仪器设备
	7010	methods for evaluating solid waste, physical chemical methods[29]（石墨炉原子吸收法：物理化学法测定评价固体废物的方法）	吸收光谱仪
EPA	Method 6200	Determination of elemental concentrations in soil and field portable X-Ray fluorescence spectrometry for the sediment[30]（便携式 XRF 测定土壤及沉积物中元素含量）	X 射线荧光光谱仪
EPA	Method 6010D	Inductively coupled plasma -Optical emisson spectrometry[31]（ICP-OES 测定金属元素含量）	电感耦合等离子体发射光谱仪
EPA	Method 6020B	Inductively coupled plasma - Mass spectrometry, part of test methods for evaluating solid waste, physical chemical methods[32]（ICP-MS 测定固态污染物中理化分析指标含量）	电感耦合等离子体质谱仪
EPA	Method 6800	Elemental and molecular speciated isotope dilution mass spectrometry[33]（质谱法测定重金属元素含量）	质谱
EPA	Method 7000B	Flame atomic absorption spectrophotometry, part of test methods for evaluating solid waste, physical chemical methods[34]（火焰原子吸收测定固态污染物中理化分析指标含量）	火焰原子吸收
ISO	BS 7755-3-13-1998，ISO-11047-1998	Determination of Ca Co Cr Cu Pb Mg Ni Zn in aqua regia extracts of soil –Flame and electro thermal atomic absorption spectrometric methods.[35-36]（王水消解、火焰原子吸收测定土壤样品中 Ca Co Cr Cu Pb Mg Ni Zn 含量）	火焰原子吸收

ISO/TS 17073-2013 Soil quality - determination of trace elements in aquaregia and nitric acid digests - Graphite furnace atomic absorption spectrometry method （GFAAS）标准规定，可采用王水、硝酸或其他消解体系消解污泥、土壤和生物废弃物，并通过石墨炉原子吸收分光光度法监测土壤中的 As、Cd、Co、Pb、Sb、Tl、V 的含量。为避免高浓度氯等因素干扰造成的结果偏低，测定 As、Cd、Pb、Sb、Tl 时可加入硝酸钯和硝酸镁混合基体改进剂，测定 Co 时可加入硝酸镁基体改进剂。还可参考方法 ISO 16729 通过优化升温程序、带涂层的石墨管、标准加入法、背景校正等方法去除背景干扰。

EPA Method 7010 标准规定采用石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和底泥中 Sb、As、Ba、Be、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Mo、Ni、Se、Ag、Tl、V、Zn，检出限分别为 Sb 3 μg/L、As 1 μg/L、Ba 2 μg/L、Be 0.2 μg/L、Cd 0.1 μg/L、Cr 1 μg/L、Co 1 μg/L、Cu 1 μg/L、Fe 1 μg/L、Mn 0.2 μg/L、Mo 1 μg/L、Ni 1 μg/L、Se 2 μg/L、Ag 0.2 μg/L、TI 1 μg/L、V 4 μg/L 和 Zn 0.05 μg/L。该标准在质量保证与质量控制方面强调：（1）试剂纯度、水及器皿本底值应满足要求；（2）样品基体干扰，可采用实验室质控样品进行控制，如用土壤有证标准物质，正确度应达到 80%～120%；（3）350 nm 以下无火焰原子吸收需要做背景校正，普遍采用塞曼校正，如 Al 对 As 的干扰消除，Fe 对 Se 的干扰消除；（4）记忆效应干扰，可采用背景值测定进行确定；（5）分子吸收干扰，可通过背景校正或其他波长进行测定；（6）连续波长校正不能去除掉所有干扰，可通过其它方法去除；（7）有时可通过延长干扰温度或使用空气灰化减少基体干扰，但应注意避免待测物质损失；（8）有机质含量较高的样品

需要提前氧化；（9）离子干扰；（10）注意碳化现象；（11）光谱干扰；（12）基体改进剂；（13）稳定的温度平台；（14）交叉污染；（15）个别元素的特殊干扰，如 Pb 对 Sb 的干扰。但此标准并无相关的精密度和正确度以及实际土壤样品监测的实验数据。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内前处理方法文献及标准研究

土壤和沉积物中重金属的消解方法主要有电热板消解、微波消解、高压密闭罐消解等。电热板消解法的原理主要是通过对样品进行加热，加速样品中的化学反应进程，促使样品中的有机物质燃烧并转化为无机物质。微波消解法的原理是土壤或沉积物样品与酸的混合物吸收微波能量后，增强酸的氧化反应活性，在高温、高压条件下将样品中的金属元素释放至溶液中。该方法具有加热速率快、消解能力强、溶剂使用量少、高效节能、选择性良好、准确度高、通用性强以及绿色环保等显著特点。高压密闭消解的原理是在高温高压环境下，样品中的有机物和无机物发生氧化或分解反应，进而转化为溶液形态。高压密闭消解具备用酸量少、成本相对较低、消解能力强等优点，但存在消解耗时较长且操作存在一定危险性的问题，目前在环保行业的应用相对较少。

《土壤和沉积物　金属元素总量的消解　微波消解法》（HJ 832—2017）[37]，采用硝酸+盐酸+氢氟酸三酸消解体系，应用于铊、铍、钡、锰、铜、铅、锌、镉、铬、镍、钴、钒元素的消解；也可使用硝酸+盐酸体系，应用于砷、铋、汞、锑、硒元素的消解。除此外，大部分土壤和沉积物重金属全量分析都采用了盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸的土壤全量消解模式。

国内现行的相关方法见表 13。

表 13　国内常用土壤和沉积物的消解和分析方法

方法出处	测定元素	消解方法	消解体系	消解基质	测试方法
《土壤质量　铅、镉的测定　KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 17140—1997）[38]	铅、镉	电热板	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	土壤	FAAS
《土壤质量　总汞、总砷、铅测定　原子荧光法第 3 部分：土壤中铅的测定》（GB/T 22105.3—2008）[39]	汞、砷、铅			土壤	AFS
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（HJ 491—2019）[16]	铜、锌、铅、镍、铬	电热板/石墨电热板	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	土壤、沉积物	FAAS
		微波	硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸		
《土壤和沉积物　铍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 737—2015）[14]	铍	电热板	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	土壤、沉积物	GFAAS
		微波	盐酸-硝酸-		

方法出处	测定元素	消解方法	消解体系	消解基质	测试方法
			氢氟酸-高氯酸		
土壤和沉积物　钴的测定　火焰原子吸收分光光度法（HJ 1081—2019）[13]	钴	电热板	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	土壤、沉积物	FAAS
		微波	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸		
土壤和沉积物　铊的测定　石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 1080—2019）[15]	铊	电热板	硝酸-氢氟酸-硝酸（双氧水）	土壤、沉积物	GFAAS
		微波	硝酸-氢氟酸-硝酸（双氧水）		
《土壤和沉积物　12 种金属元素的测定　王水提取—电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803—2016）[40]	铜、锌、铅、镍、铬等 12 种金属	电热板微波	盐酸-硝酸	土壤、沉积物	ICP-MS
《土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法》（HJ 832—2017）[37]	钡、铍、镉、钴、铬、铜、锰、镍、铅、铊、钒、锌	微波	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	土壤、沉积物	/
	砷、铋、汞、锑、硒		盐酸-硝酸	土壤、沉积物	/
《土壤质量　重金属的测定　王水回流消解原子吸收法》（NY/T 1613—2008）[41]	铜、锌、铅、镍、铬、镉	电热板	盐酸-硝酸	土壤	FAAS
《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）[42]	铜、锌、铅、镍、铬等元素	/	/	土壤、沉积物	XRF
《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》（HJ 1315—2023）[17]	银、砷、钡、铍等	微波/电热板	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	土壤、沉积物	ICP-MS
土壤质量_ 总汞、总砷、总铅的测定原子荧光（GB/T 22105—2008）[43]	汞、砷	水浴	盐酸-硝酸	土壤	AFS
土壤和沉积物　汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法（HJ 680—2013）[44]	汞、砷、硒、铋、锑	微波	盐酸-硝酸	土壤、沉积物	AFS

方法出处	测定元素	消解方法	消解体系	消解基质	测试方法
海底沉积物化学分析方法（GB/T 20260—2006）[45]	锰、钛、钡、钴等	电热板	硝酸-氢氟酸-硝酸（双氧水）	沉积物	ICP-MS、AFS、FAAS等

3.2.2 国内土壤和沉积物重金属测定方法及标准研究

国内土壤重金属分析方法包括石墨炉原子吸收分光光度法、火焰原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法、原子荧光法、冷原子吸收分光光度法等，具体见表 13。

石墨炉原子吸收分光光度法目前主要应用于水质、大气、土壤和沉积物中低浓度镉、铅、铟等重金属测定，标准包括《水质　铟的测定　石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 1193—2021）》《水质　钡的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 602—2011）、《水质　铊的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 748—2015）、《水质 钴的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 958—2018）、《水质　锑的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 1047—2019）、《水质　钒的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 673—2013）、《水质　硒的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（GB/T 15505—1995）、《环境空气　铅的测定　石墨炉原子吸收分光光度法（暂行）》（HJ 539—2009）、《固体废物　钡的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 767—2015）、《水质　钼和钛的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 807—2016）、《土壤和沉积物　铍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 737—2015）、《土壤和沉积物　铊的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 1080—2019）等。石墨炉原子吸收分光光度法在土壤重金属检测中主要用于铅、镉、铍、铊等金属元素的测定，已在国家土壤环境监测网、全国土壤污染状况详查等多次大规模调查中广泛应用。若该方法的应用介质范围进一步拓展或可同时检测更多种类的重金属，其在土壤检测中的作用将更加凸显。

目前，我国实验室中使用的石墨炉原子吸收分光光度计以进口设备为主，主要品牌包括赛默飞、安捷伦等。自 2000 年以来，我国国产石墨炉原子吸收分光光度计的研发取得快速进展，生产企业从最初的五六家迅速增加至几十家，代表性品牌包括海光、博维等。然而，与国外仪器相比，国产设备在自动化程度和长期工作可靠性方面仍存在一定差距。

3.3 文献资料研究

3.3.1 石墨炉原子吸收分光光度法测定元素

石墨炉灵敏度高，适用于痕量重金属的检测，主要被应用于水质、固废、土壤和沉积物中镉、铅、钴、铊等金属的测定。研究人员也探索用石墨炉原子吸收分光光度法分析 Cr、Ni 和 Ag 等其他金属在土壤中的含量：其中况辉等[46]采用硝酸-氢氟酸体系、微波消解方法处理土壤样品，并采用稀释后石墨炉原子吸收测定了土壤样品中的 Cr 和 Ni，由于样品稀释了 50 倍和 10 倍，降低了样品中的基体效应，对 ESS-1、ESS-3 以及 ESS-4 三种标准样品的测试结果均在不确定度范围内。王霞等[47]采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系采用电热板消解方法测定了土壤样品中痕量银。当取样质量为 0.25 g，定容体积为 25 mL 时，方法检出限为

0.01 mg/kg。谢炎鑫等[48]采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系采用电热板消解方法测定了土壤样品中痕量钼。当取样量为 0.5 g，定容体积为 50 mL 时，方法检出限为 0.2 mg/kg。结果表明在含量较低的情况下，石墨炉原子吸收分光光度法测试样品较为准确。

3.3.2 适用石墨炉原子吸收分光光度法测定的元素及含量（浓度）范围

（1） 石墨炉原子吸收分光光度法测定的元素

在高温石墨炉内，待测目标元素反应过程主要发生 1）热解反应，2）还原反应，3）碳化物的生成反应。其中热解反应又分为氧化物解离型、氯化物解离型和硫化物解离型，镉、锰、钙、镁、银、锌等的原子化过程属于这种氧化物解离型。还原反应是指在石墨炉内的碳还原气氛下，将金属氧化物还原产生自由原子，如钴、铜、铬、铁、钾、钠、镍、铅等元素。碳化物生成反应是指在石墨炉的高温环境中，硼、铪、钨、钒、钛等部分金属元素极易形成稳定的碳化物，这些金属元素难以用石墨炉原子吸收分光光度法进行测定。

（2） 适用石墨炉原子吸收分光光度法测定的含量（浓度）范围

石墨炉分析绝对灵敏度高，可达到 10^{-14} g，比火焰高出 3～4 个数量级，适合土壤中浓度较低的重金属的测定。当样品含量较高时，应考虑稀释倍数对测量结果的影响。

编制组对所承担土壤项目中的金属元素的情况进行了土壤背景值水平调查汇总，各金属元素的含量如表 14 所示。

对于本标准的目标元素铜、铅、铬、镉、镍重金属元素，其中镉平均含量在 0.0002 mg/kg～0.2 mg/kg 范围内，一般无需稀释。铜、铅、铬、镍根据含量需要考虑是否稀释，当稀释倍数较大时须考虑稀释带来的测量误差，可考虑采用其他方法测量。但沉积物中重金属含量较低时应采用石墨炉原子吸收分光光度法测定目标元素。

表 14 土壤环境背景中重金属元素含量统计（单位：mg/kg）

元素	最小值	最大值	算数均值	几何均值	中位数
铜（Cu）	0.33	272	22.6	20.0	20.7
铅（Pb）	0.68	1143	26	23.6	23.5
镉（Cd）	0.001	13.4	0.097	0.074	0.079
铬（Cr）	2.20	1209	61.0	53.9	57.3
镍（Ni）	0.06	627	26.9	23.4	24.9
总银（Ag）	0.001	0.84	0.132	0.105	0.100
汞（Hg）	0.001	45.9	0.065	0.040	0.038
砷（As）	0.01	626	11.2	9.2	9.6
钴（Co）	0.01	93.9	12.7	11.2	11.6
钼（Mo）	0.10	75.1	2.0	1.2	1.1
铍（Be）	0.001	10.0	1.95	1.82	1.90
钒（V）	0.46	1264	82.4	76.4	76.8
锑（Sb）	0.002	87.6	1.21	1.06	1.07
锌（Zn）	2.60	593	74.2	67.7	68.0

3.4 本方法与国内外方法的关系

本方法采用石墨炉原子吸收分光光度法对土壤中的总铜、总铅、总铬、总镉和总镍进行分析。在质量控制方面，参照国际标准《Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, part of test methods for evaluating solid waste, physical chemical methods》、国内现行标准《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》（HJ 491—2019）和《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》（HJ 1315—2023）中关于固体废物检测的质控要求，确保分析流程的规范性与数据可靠性。在样品前处理环节，充分借鉴国内现行标准《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》（HJ 491—2019）、《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》（HJ 1315—2023）及《土壤和沉积物　铊的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 1080—2019）的技术经验增加微波消解方法，优化消解用酸；在控制土壤基体复杂的检测干扰方面，参考《土壤和沉积物　铍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 737—2015）、《土壤和沉积物　铊的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 1080—2019）中的实践经验，通过优化基体改进剂配方、合理调整样品稀释比例等手段，有效降低背景干扰，提升检测灵敏度与准确性。本标准在编制过程中，全面追踪国内外石墨炉原子吸收技术在重金属检测领域的前沿进展，制定出灵敏度高、稳定性好的分析方法标准。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

（1）本标准方法检出限和测定范围能够满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）、《标准化工作导则—第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1—2020）、《标准编写规则—第 4 部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4—2015、《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565—2010）和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2020）等标准的要求进行编写，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2020）的要求确定方法检出限和测定范围。

方法技术参数能够满足相关评价标准的要求。方法技术参数能够满足《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018）中铜、铅、铬、镉和镍的筛选值最低为 50 mg/kg、70 mg/kg、150 mg/kg、0.3 mg/kg 和 60 mg/kg；《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）中铜、铅、镉和镍的筛选值最低为 2000 mg/kg、400 mg/kg、20 mg/kg 和 150 mg/kg。而本标准，当称样量为 0.25 g、定容体积为 50 mL 时，微波消解法的方法检出限分别为：铜 0.4 mg/kg、铅 0.3 mg/kg、铬 0.4 mg/kg、镉 0.02 mg/kg、镍 0.3 mg/kg；微波消解法的测定下限分别为：铜 1.6 mg/kg、铅 1.2 mg/kg、铬 1.6 mg/kg、镉 0.08 mg/kg、镍 1.2 mg/kg；电热板消解法的方法检出限分别为：铜 0.3 mg/kg、铅 0.4 mg/kg、铬 0.5 mg/kg、镉 0.02 mg/kg、镍 0.2 mg/kg；微波消解法的测定下限分别为：铜 1.2 mg/kg、铅 1.6 mg/kg、铬 2.0 mg/kg、镉 0.08 mg/kg、镍 0.8 mg/kg。由此可见，石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤沉积物中铜、铅、铬、镉和镍的方法检出限和测定下限完全可满足相关生态环境标准及生态环境管理工作的要求。

（2） 方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求

本标准编制有翔实的质量控制和质量保证措施，并进行了 7 家不同实验室间的方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

（3） 方法具有普遍适用性，易于推广使用

结合石墨炉原子吸收光谱仪发展现状和国内生态环境监测机构能力建设水平，综合考虑本标准方法的应用对象和前景，确保制订的标准文本内容专业易懂，方法具有可操作性，并能与实验室仪器设备和技术能力要求相匹配，适应我国生态环境监测技术和环境发展需要。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制修订依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求严格执行。针对拟纳入本标准的新增前处理技术、分析技术、质量控制技术等技术细节开展试验研究，确定方法性能指标和各个分析环节的质量保证和质量控制；对现行标准中与法律规范和控制标准相冲突的章节及叙述进行修订和广泛地征求意见，补充缺少的质量控制数据。具体的技术路线见图 1。

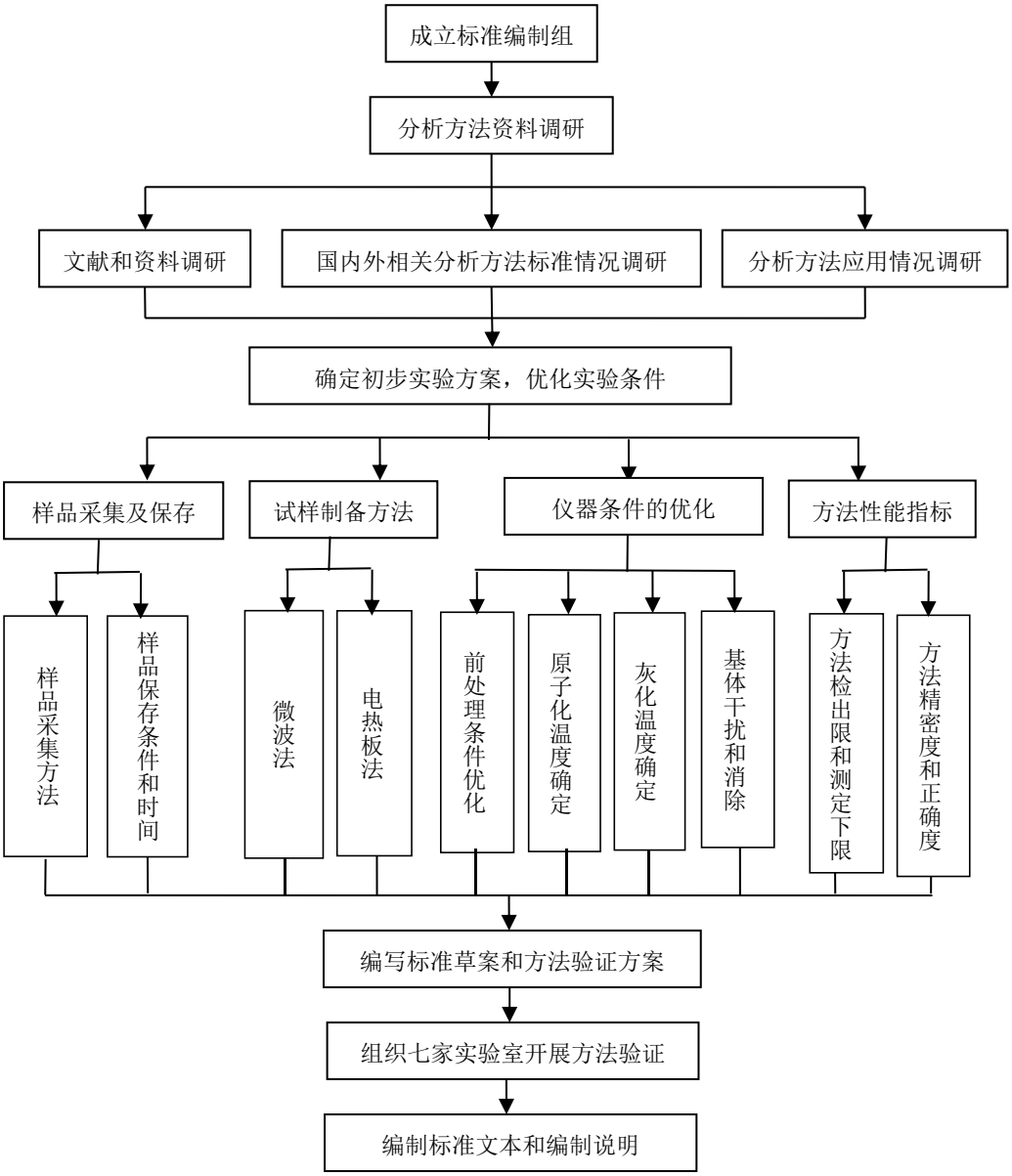


图 1　标准制订的技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法标准适用的环境要素、被测目标物

本标准是对已有标准《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）的修订，方法适用于土壤和沉积物，可测定铜、铅、铬、镉、镍元素总量。

5.1.2 确定目标物种类的依据和理由

镉、汞、铅、铬、砷、铜、锌和镍是土壤中常见的无机污染物，对农作物和人类健康危害较大，是评价农用地和建设用地土壤环境风险的主要指标。我国在“七五”土壤背景值调查、“十一五”全国土壤污染状况调查和全国土壤污染状况详查中均测定了这 8 种金属的全量。汞和砷属于易生成氢化物的元素，其谱线在紫外区灵敏度较低；锌在石墨炉原子吸收分光光度法测试预实验中发现空白较高，且土壤中锌含量较高，此时如果用石墨炉原子吸收进行检测，其稀释倍数可达 100 倍，因稀释倍数导致的稀释误差已严重影响检测结果的准确性，因此本标准仅选择铜、铅、铬、镉、镍 5 种金属作为目标物。

5.1.3 方法标准拟达到的特性指标要求

根据编制组实验室内和 7 家验证单位实验室间的测定结果综合确定方法检出限，确保方法检出限能满足生态环境管理的需求。我国土壤质量标准主要包括《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）、《食品农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T 332—2006）、《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ/T 333—2006）等，其中铜、铅、铬、镉、镍的最低标准分别为 50 mg/kg、50 mg/kg、150 mg/kg、0.3 mg/kg、40 mg/kg。因此本标准的铜、铅、铬、镉、镍的检出限应低于 12.5 mg/kg、12.5 mg/kg、37.5 mg/kg、0.075 mg/kg、10 mg/kg。同时，根据《国家土壤环境监测网质量体系文件》和《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》的要求，监测元素的精密度和正确度应满足表 15 要求。

表 15 全国农用地土壤详查土壤样品中主要检测指标分析测试精密度和正确度要求

检测指标	含量范围（毫克/千克）	精密度		正确度	
		室内相对偏差（%）	室间相对偏差（%）	加标回收率（%）	相对误差（%）
铜	＜20	20	25	85～105	±25
	20～30	15	20	90～105	±20
	＞30	10	15	90～105	±15
铅	＜20	25	30	80～110	±30
	20～40	20	25	85～110	±25
	＞40	15	20	90～105	±20
铬	＜50	20	25	85～110	±25
	50～90	15	20	85～110	±20

检测指标	含量范围（毫克/千克）	精　密　度		正　确　度	
		室内相对偏差（%）	室间相对偏差（%）	加标回收率（%）	相对误差（%）
	＞90	10	15	90～105	±15
镉	＜0.1	35	40	75～110	±40
	0.1～0.4	30	35	85～110	±35
	＞0.4	25	30	90～105	±30
镍	＜20	20	25	80～110	±25
	20～40	15	20	85～110	±20
	＞40	10	15	90～105	±15

5.2　方法原理

土壤或沉积物样品经酸消解后，注入石墨炉原子化器中，经过干燥、灰化和原子化，铜、铅、铬、镉和镍及其化合物形成基态原子蒸气，并对相应元素空心阴极灯或其他光源发射的特征谱线产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与待测元素浓度成正比。

5.3　试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。实验用水为新制备的不含目标元素的纯水。

5.3.1　盐酸：$\rho(HCl)$=1.19 g/mL。

5.3.2　硝酸：$\rho(HNO_3)$=1.42 g/mL。

5.3.3　氢氟酸：$\rho(HF)$=1.16 g/mL。

5.3.4　高氯酸：$\rho(HClO_4)$=1.67 g/mL。

5.3.5　硫酸：$\rho(H_2SO_4)$=1.84 g/mL。

5.3.6　金属铜：光谱纯。

5.3.7　金属铅：光谱纯。

5.3.8　重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）：基准试剂，130 ℃下干燥 24 h。

5.3.9　金属镉：光谱纯。

5.3.10　金属镍：光谱纯。

5.3.11　磷酸氢二铵（$(NH_4)_2HPO_4$）：优级纯。

5.3.12　硝酸溶液I：硝酸（5.3.2）和实验用水以 1:3 的体积比混合。

5.3.13　硝酸溶液II：硝酸（5.3.2）和实验用水以 1:99 的体积比混合。

5.3.14　铜标准贮备液：$\rho(Cu)$=1000 mg/L。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属铜（5.3.6），溶解在 40 mL 硝酸溶液I（5.3.12）中，再加入 100 mL 水，加热至氮氧化物排尽，冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。《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》（HJ 491—2019）和《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》（HJ 1315—2023）等标准规定，重金属标准贮备液在 4℃以下冷藏条件下的保存期限分别为 2 年。本标准参照上述

保存条件和保存期限执行，下同。

5.3.15　铅标准贮备液：ρ(Pb)=1000 mg/L。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属铅（5.3.7），溶解在 40 mL 硝酸溶液I（5.3.12）中，再加入 100 mL 水，加热至氮氧化物排尽，冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

5.3.16　铬标准贮备液：ρ(Cr)=1000 mg/L。

称取 2.829 g（精确到 0.1 mg）重铬酸钾（5.3.8，130 ℃下干燥 24 h）溶解在 40 mL 实验用水中，加入 5 mL 硫酸（5.3.5），冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

5.3.17　镉标准贮备液：ρ(Cd)=1000 mg/L。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属镉（5.3.9），溶解在 40 mL 硝酸溶液I（5.3.12）中，再加入 100 mL 水，加热至氮氧化物排尽，冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

5.3.18　镍标准贮备液：ρ(Ni)=1000 mg/L。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属镍（5.3.10），溶解在 10 mL 盐酸（5.3.1）和 10 mL 硝酸溶液I（5.3.12）中，再加入 100 mL 水加热至氮氧化物排尽，冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

5.3.19　铜、铅、铬、镉和镍标准使用液，铜 100 μg/L、铅 100 μg/L、铬 100 μg/L、镉 10 μg/L 和镍 100 μg/L：临用前将铜、铅、铬、镉和镍标准贮备液（5.3.14、5.3.15、5.3.16、5.3.17）和（5.3.18）用硝酸溶液II（5.3.13）经逐级稀释配制。使用液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶，临用现配。

5.3.20　磷酸氢二铵溶液：$\rho((NH_4)_2HPO_4)$=50 g/L。

称取 5 g 磷酸氢二铵（5.11）用水稀释至 100 mL。也可使用市售有证标准溶液。磷酸氢二铵（5.3.11）加 100 mL 水配制 5%磷酸氢二铵溶液。也可使用市售有证标准溶液。

5.3.21　氩气：纯度≥99.99%。

5.4　仪器和设备

5.4.1　石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

5.4.2　光源：铜、铅、铬、镉和镍元素的空心阴极灯或连续光源。

5.4.3　石墨管：热解涂层石墨管。

5.4.4　电热板或石墨消解仪：具有温控功能，最高温度不低于 200 ℃，温控精度±5 ℃。

5.4.5　微波消解装置：由具有温度控制和程序升温功能的微波消解仪、聚四氟乙烯或同级材质的微波消解罐和旋转盘等组成。

5.4.6　坩埚：聚四氟乙烯材质，50 mL，带盖。

5.4.7　尼龙筛：2 mm（10 目），0.15 mm（100 目）。

5.4.8　分析天平：分度值为 0.1 mg。

5.4.9　一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 和 GB/T 32722 的相关规定采集和保存，沉积物样品按照 HJ 494、GB 17378.3 和 HJ 442.4 的相关规定采集和保存。

5.5.2 样品制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），分别按照 HJ/T 166 和 GB 17378.5 的相关要求制备土壤及沉积物样品。土壤样品一份用于测定干物质含量，另一份用于制备试样；沉积物样品一份用于测定含水率，另一份用于制备试样。

5.5.3 水分测定

按照 HJ 613 测定土壤样品的干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品的含水率。

5.5.4 样品消解

5.5.4.1 消解用酸的选择

表 16 常用消解试剂的理化性质

名称	化学式	沸点（℃）	相对密度（无量纲）	浓度（mol/L）	体积分数（%）	主要应用范围
氢氟酸	HF	120	1.14	27.4	48.0	硅酸盐矿
硝酸	HNO_3	118	1.42	15.8	70.0	惰性金属、有机物
高氯酸	$HClO_4$	203	1.67	11.6	70.0	有机物
盐酸	HCl	108	1.19	11.9	36.5	金属、硫化物
过氧化氢	H_2O_2	100	1.11	9.0	30.0	有机物、硫化物

氢氟酸是唯一可与硅、二氧化硅、硅酸盐等硅化物很快作用的无机酸，室温下最终产物为强酸硅氟酸。在加热时，H_2SiF_6 即分解成 SiF_4，于是得到无硅的溶液，达到消除硅的目的。

盐酸有弱还原性和络合性。盐酸在石墨炉原子吸收分析过程中，因为可能会形成氯化物，产生光谱或者蒸气干扰。在原子化过程中，一部分分析物会以未解离的氯化物分子的形式挥发，进而产生非特定信号干扰分析物原子吸收信号测量。为了准确测量分析物的原子吸收信号，需要对仪器进行校准，以扣除背景信号（包括非特定信号等），但该操作可能导致分析物原子信号衰减。为避免光谱或者蒸气干扰，可以通过添加硝酸增加消解液的氧化能力和溶解能力，使分析物以更易于原子化的离子形式存在，减少氯化物分子的形成。

硝酸是应用最广泛和最基本的用于氧化有机基质的酸，是一种强酸又是一种强氧化剂。硝酸仅用于纯净的样品或很容易被氧化的物质，但是由于沸点较低，硝酸通常与硫酸（用以改变沸点）、高氯酸（用以硝酸氧化后的继续氧化）一起使用，以使样品完全消解。

高氯酸凭借其强大的氧化能力，能高效地分解有机物。硝酸和高氯酸混合的氧化性更强，

可将水质中的有机物迅速分解。

对于有机质含量高的样品，应增加硝酸用量；在消解过程中，应注意观察，各种酸的用量和消解时间可视消解情况酌情增减；电热板温度不宜太高，防止聚四氟乙烯坩埚变形及样品蒸干。

基于上述理论分析，本研究选取四酸混合酸作为消解液。通过参照 HJ 1080、HJ 491 等现行土壤和沉积物标准方法，结合《土壤元素的近代分析方法》中的前处理技术，设计并开展多组正交实验，对多种酸体系进行筛选，最终确定的酸体系见表 17。将本研究选定的酸体系与现有酸消解前处理方法中常用酸体系进行对比，其组成及选择依据见表 17。实验选用的消解样品涵盖标准样品（GSS-2a、GSS-7a、GSD-17a）和实际样品（宁夏土壤样品、新疆土壤样品、四川沉积物样品）。

表 17　不同酸组合的消解能力

序号	微波消解法	电热板消解法	参考标准号
1	6 mL 王水（$HCl:HNO_3$=3:1）	15 mL 王水（$HCl:HNO_3$=3:1）	HJ 803—2016
2	6 mL HNO_3+3 mL HCl+2 mL HF+1 mL $HClO_4$	9 mL HNO_3+10 mL HCl+8 mL HF+1 mL $HClO_4$	HJ 491—2019
3	5 mL HNO_3+3 mL HF+2 mL H_2O_2	10 mL HNO_3+3 mL HF + 2 mL H_2O_2	HJ 1080—2019
4	-	5 mL HNO_3+5 mL HCl+4 mL HF+2 mL $HClO_4$	GB/T 17141—1997
5	9 mL HNO_3+3 mL HCl+2 mL HF+1 mL $HClO_4$	14 mL HNO_3+3 mL HCl+2 mL HF+2 mL $HClO_4$	本标准拟选

微波消解的酸比对结果如表 18 和表 19 所示。微波消解的精密度均能满足 HJ/T 166 要求，微波消解的正确度除本方法设定的混酸外，其余混酸消解后都有个别样品未达到 HJ/T 166 要求。从相对误差的均值看，本方法的相对误差较小，均值为 6%。因此，本标准中拟选定的酸更适用于石墨炉原子吸收分光光度法样品的微波消解前处理。

电热板消解的酸比对结果如表 20 和表 21 所示。采用电热板消解时，HJ 1080 和 HJ 803 的混酸消解后的部分样品的精密度和正确度均未达到 HJ/T 166 要求，其余的混酸消解的样品精密度和正确度均达到了 HJ/T 166 要求。从相对误差的均值看，本方法的相对误差较小，均值为 6%。因此，本标准中拟选定的混酸更适用于石墨炉原子吸收分光光度法样品的电热板消解前处理。

表 18　不同酸消解体系微波消解土壤和沉积物标准物质和实际土壤的相对偏差

元素	样品名称	HJ 803	HJ 491	HJ 1080	本研究
Cu	GSS-2a	0%	1%	0%	0%
	GSS-7a	2%	1%	1%	0%

元素	样品名称	HJ 803	HJ 491	HJ 1080	本研究
	GSD-17a	2%	4%	2%	0%
	宁夏实际土壤样品	1%	0%	1%	7%
	新疆实际土壤样品	1%	0%	1%	2%
	四川实际沉积物样品	1%	0%	1%	3%
Pb	GSS-2a	2%	0%	1%	1%
	GSS-7a	1%	1%	5%	0%
	GSD-17a	0%	1%	3%	1%
	宁夏实际土壤样品	2%	0%	2%	1%
	新疆实际土壤样品	1%	2%	1%	3%
	四川实际沉积物样品	1%	1%	0%	1%
Cr	GSS-2a	3%	2%	0%	5%
	GSS-7a	0%	0%	1%	0%
	GSD-17a	2%	0%	3%	13%
	宁夏实际土壤样品	1%	0%	4%	1%
	新疆实际土壤样品	1%	2%	8%	3%
	四川实际沉积物样品	1%	0%	3%	2%
Cd	GSS-2a	2%	0%	2%	1%
	GSS-7a	0%	1%	1%	2%
	GSD-17a	3%	0%	1%	0%
	宁夏实际土壤样品	0%	1%	4%	1%
	新疆实际土壤样品	0%	0%	0%	1%
	四川实际沉积物样品	0%	1%	0%	4%
Ni	GSS-2a	1%	2%	21%	1%
	GSS-7a	1%	1%	1%	0%
	GSD-17a	0%	7%	5%	1%
	宁夏实际土壤样品	0%	0%	0%	1%
	新疆实际土壤样品	0%	0%	0%	5%
	四川实际沉积物样品	0%	0%	1%	1%
$\overline{RE}$		1%	1%	2%	2%

表 19　不同酸消解体系微波消解土壤和沉积物标准物质的测定结果及相对误差的绝对值

元素	标准物质名称	HJ803	相对误差	HJ491	相对误差	HJ1080	相对误差	本方法	相对误差	标准值	允许误差范围
Cu	GSS-2a	18.5	7%	18.1	10%	18.8	6%	18.2	9%	20	20%
	GSS-7a	80.7	4%	80.0	5%	79.5	5%	78.6	6%	84	15%
	GSD-17a	29.8	7%	31.2	3%	33.0	3%	30.0	6%	32	15%
Pb	GSS-2a	21.2	21%	26.6	1%	25.6	5%	26.3	3%	27	25%
	GSS-7a	17.0	7%	9.6	48%	0.2	99%	16.8	8%	18.3	30%
	GSD-17a	265.2	1%	283.5	6%	261.9	2%	289.8	9%	267	20%
Cr	GSS-2a	42.5	18%	45.8	12%	47.3	9%	49.7	4%	52	20%
	GSS-7a	323.3	15%	378.6	0%	359.4	5%	368.4	3%	379	15%
	GSD-17a	25.4	25%	28.3	17%	33.9	0%	30.3	11%	34	25%
Cd	GSS-2a	0.19	6%	0.19	5%	0.20	1%	0.19	4%	0.2	35%
	GSS-7a	0.19	18%	0.18	21%	0.17	24%	0.20	15%	0.23	35%
	GSD-17a	5.15	5%	5.03	3%	5.11	4%	5.15	5%	4.9	30%
Ni	GSS-2a	23.2	3%	23.5	2%	32.1	34%	22.9	4%	24	20%
	GSS-7a	224.1	3%	226.2	4%	220.1	1%	220.2	1%	217	15%
	GSD-17a	13.9	13%	15.3	4%	15.1	5%	15.4	4%	16	25%
$\overline{RE}$		/	10%	/	9%	/	14%	/	6%	/	/

表 20　不同酸消解体系电热板消解土壤和沉积物标准物质和实际土壤的相对偏差

元素	样品名称	HJ 803	HJ 491	HJ 1080	GB 17141	本研究
Cu	GSS-2a	3%	2%	0%	9%	1%
	GSS-7a	1%	0%	0%	5%	1%
	GSD-17a	7%	0%	0%	1%	1%
	宁夏实际土壤样品	1%	0%	0%	3%	0%
	新疆实际土壤样品	1%	1%	6%	5%	0%
	四川实际沉积物样品	0%	2%	0%	0%	0%
Pb	GSS-2a	1%	1%	0%	1%	1%
	GSS-7a	0%	1%	**45%**	1%	1%
	GSD-17a	20%	1%	0%	0%	2%
	宁夏实际土壤样品	1%	0%	1%	1%	1%
	新疆实际土壤样品	0%	1%	1%	0%	1%
	四川实际沉积物样品	2%	0%	0%	1%	0%
Cr	GSS-2a	1%	1%	0%	1%	1%
	GSS-7a	0%	1%	1%	0%	0%
	GSD-17a	**30%**	1%	3%	1%	1%
	宁夏实际土壤样品	1%	0%	1%	0%	0%
	新疆实际土壤样品	3%	0%	1%	0%	0%
	四川实际沉积物样品	0%	1%	0%	0%	0%
Cd	GSS-2a	1%	0%	0%	2%	0%
	GSS-7a	1%	1%	1%	0%	1%
	GSD-17a	0%	1%	1%	1%	1%
	宁夏实际土壤样品	2%	0%	1%	2%	3%
	新疆实际土壤样品	1%	2%	3%	0%	1%
	四川实际沉积物样品	1%	2%	1%	1%	3%
Ni	GSS-2a	1%	1%	2%	2%	3%
	GSS-7a	2%	1%	2%	0%	0%
	GSD-17a	2%	0%	0%	2%	3%
	宁夏实际土壤样品	1%	16%	1%	0%	0%
	新疆实际土壤样品	1%	3%	3%	1%	1%
	四川实际沉积物样品	0%	0%	1%	0%	2%
$\overline{RE}$		3%	1%	3%	1%	1%

表 21　不同酸消解体系电热板消解土壤和沉积物标准物质的测定结果及相对误差的绝对值

元素	标准物质名称	HJ 803	相对误差	HJ 491	相对误差	HJ 1080	相对误差	GB 17141	相对误差	本标准	相对误差	标准值	允许误差范围
Cu	GSS-2a	19.1	4%	19.7	2%	19.3	4%	21.5	8%	19.5	2%	20	20%
	GSS-7a	79.8	5%	83.7	0%	82.8	1%	89.1	6%	84.2	0%	84	15%
	GSD-17a	28.9	10%	33.5	5%	34.6	8%	33.0	3%	31.4	2%	32	15%
Pb	GSS-2a	19.8	**26%**	25.0	7%	25.1	7%	25.5	6%	24.6	9%	27	25%
	GSS-7a	15.6	15%	16.1	12%	0.8	**96%**	16.2	11%	16.4	11%	18.3	30%
	GSD-17a	211.1	21%	276.8	4%	272.0	2%	280.6	5%	282.0	6%	267	20%
Cr	GSS-2a	38.0	**27%**	47.9	8%	50.0	4%	47.6	8%	47.3	9%	52	20%
	GSS-7a	282.7	**25%**	386.9	2%	370.0	2%	391.7	3%	390.1	3%	379	15%
	GSD-17a	18.3	**46%**	30.7	10%	31.0	9%	29.9	12%	31.2	8%	34	25%
Cd	GSS-2a	0.18	12%	0.18	11%	0.18	9%	0.18	9%	0.18	9%	0.2	35%
	GSS-7a	0.18	24%	0.18	22%	0.17	26%	0.17	24%	0.18	21%	0.23	35%
	GSD-17a	4.68	5%	4.76	3%	4.79	2%	4.78	3%	4.78	2%	4.9	30%
Ni	GSS-2a	21.7	10%	24.4	2%	24.3	1%	24.0	0%	24.7	3%	24	20%
	GSS-7a	231.1	6%	233.6	8%	234.1	8%	237.8	10%	240.7	11%	217	15%
	GSD-17a	13.8	14%	15.0	6%	16.2	1%	14.8	8%	15.8	1%	16	25%
$\overline{RE}$		/	17%	/	7%	/	12%	/	8%	/	6%	/	/

5.5.4.2 微波消解法

准确称取 0.1 g～0.5 g（精确至 0.1 mg）样品（5.5.2）置于消解罐（5.4.5）中。用少许水润湿后，依次加入 9 mL 硝酸（5.3.2）、3 mL 盐酸（5.3.1）和 2 mL 氢氟酸（5.3.3），充分混匀、反应平稳后，加盖拧紧，将消解罐装入微波消解仪（5.4.5）中。参照表 22 的升温程序进行微波消解，消解结束后冷却至室温。从微波消解仪（5.4.5）中取出消解罐，在通风橱中缓缓泄压放气，打开消解罐，将消解罐内的内容物全部转移至坩埚（5.4.6）中，用少许水洗涤消解罐及盖子，一并转移至坩埚中。将坩埚置于电热板（5.4.4）上，160 ℃～180 ℃加热，为达到良好的飞硅效果应经常摇动坩埚。蒸发至 2 mL～3 mL 时，取下坩埚，冷却至室温。加入 1 mL 高氯酸（5.3.4），160 ℃～180 ℃继续加热至白烟几乎冒尽，内容物呈不流动的液珠状。若黑色物质较多可再补加 2 mL 硝酸（5.3.2）和 0.5 mL 高氯酸（5.3.4），重复上述消解过程至黑色物质全部消解。当白烟再次基本冒尽且内容物呈不流动的液珠状时，取下坩埚稍冷，用硝酸溶液Ⅱ（5.3.13）冲洗坩埚内壁，温热溶解残渣，冷却后转入 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液Ⅱ（5.3.13）定容至标线，摇匀，保存于聚乙烯瓶中，于 28 d 内完成分析。

表 22 微波消解参考升温程序

步骤	升温时间（min）	消解温度（℃）	保持时间（min）
1	7	室温→120	3
2	5	120→160	3
3	5	160→180	25

5.5.4.3 电热板消解法

电热板消解法是经典、传统的消解方法，在《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）以及《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》（HJ 491—2019）中，铜、铅、锌、镉、铬、镍的电热板消解均为四酸消解体系。编制组通过多年试验经验和参考近几年发布的电热板消解方式，对原标准电热板消解程序进行了微调，具体如下：

准确称取 0.1 g～0.5 g（精确至 0.1 mg）样品（5.5.2）于坩埚（5.4.6）中，用少量水润湿后，分别加入 9 mL 硝酸（5.3.2）和 3 mL 盐酸（5.3.1），于通风橱内的电热板上 120 ℃加热使样品初步消解。蒸发至 2 mL～3 mL 时，取下稍冷，加入 5 mL 硝酸（5.3.2）、2 mL 氢氟酸（5.3.3）和 2 mL 高氯酸（5.3.4），加盖于 160 ℃（消解液温度）消解 1 h 后，开盖赶酸。继续加热（160 ℃～180 ℃）除硅，为达到良好的飞硅效果应经常摇动坩埚。待坩埚上的黑色有机物消失后，驱赶白烟并蒸至呈不流动的液珠状。若黑色物质较多可再补加 2 mL 硝酸（5.3.2）、0.5 mL 高氯酸（5.3.4），重复上述消解过程至黑色物质全部消解。当白烟再次基本冒尽且内容物呈不流动的液珠状时，取下坩埚稍冷，用硝酸溶液Ⅱ（5.3.13）冲洗坩埚内壁，温热溶解残渣，冷却后转入 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液Ⅱ（5.3.13）定容至标线，摇匀，保存于聚乙烯瓶中，于 28 d 内完成分析。

注 1：石墨消解仪消解方法可以参考电热板消解法。

注 2：土壤和沉积物样品种类复杂，基体差异较大，在消解时各种酸的用量、消解温度和时间可视消解情况酌情增减。

5.5.4.4 电热板消解法与微波消解法的对比实验

对同一样品分别进行电热板消解法和微波消解法消解，平行测定 6 次，数据见表 23～27。

表 23 Cu 两种消解方法测定结果

		电热板消解法	微波消解法
测定结果（mg/kg）	1	31.49	29.00
	2	31.43	29.81
	3	32.81	30.77
	4	32.09	31.43
	5	31.11	31.76
	6	31.23	31.29
平均值（mg/kg）		31.69	30.68
标准偏差 *SD*（mg/kg）		0.64	1.07
RSD（%）		2.03	3.48

表 24 Pb 两种消解方法测定结果

		电热板消解法	微波消解法
测定结果（mg/kg）	1	12.54	12.23
	2	12.33	12.42
	3	11.94	12.91
	4	11.73	12.50
	5	11.33	11.64
	6	11.15	11.67
平均值（mg/kg）		11.84	12.23
标准偏差 *SD*（mg/kg）		0.55	0.50
RSD（%）		4.61	4.08

表 25 Cr 两种消解方法测定结果

		电热板消解法	微波消解法
测定结果（mg/kg）	1	95.28	86.51
	2	88.92	86.58

		电热板消解法	微波消解法
	3	79.78	72.00
	4	79.29	70.10
	5	76.98	79.68
	6	76.03	87.89
平均值（mg/kg）		82.72	80.46
标准偏差 *SD*（mg/kg）		7.67	7.86
RSD（%）		9.28	9.76

表 26　Cd 两种消解方法测定结果

		电热板消解法	微波消解法
测定结果（mg/kg）	1	0.159	0.158
	2	0.160	0.160
	3	0.164	0.145
	4	0.168	0.158
	5	0.164	0.160
	6	0.157	0.164
平均值（mg/kg）		0.162	0.157
标准偏差 *SD*（mg/kg）		0.0041	0.0065
RSD（%）		2.53	4.11

表 27　Ni 两种消解方法测定结果

		电热板消解法	微波消解法
测定结果（mg/kg）	1	19.38	23.39
	2	18.95	22.33
	3	23.47	23.56
	4	23.74	23.27
	5	20.10	22.41
	6	21.32	21.15
平均值（mg/kg）		21.16	22.69
标准偏差 *SD*（mg/kg）		2.06	0.91
RSD（%）		9.72	4.02

测试数据表明，采用电热板消解和微波消解两种方法处理后，铜、铅、铬、镉和镍的测试相对偏差分别为 1.6%、−1.6%、1.4%、1.6%和−3.5%。配对 t 检验结果显示，p 值均大于 0.05，表明两种消解方法的测试结果无统计学显著差异。因此，在土壤和沉积物的消解前处理中，微波消解法与电热板消解法均为适用方法。

5.5.5 保存时限

5.5.5.1 标准使用液的保存

标准使用铜、铅、镉、镍和铬的市售有证标准溶液或使用金属及其化合物配制贮备液。国内外采用石墨炉原子吸收分光光度法测定铜、铅、镉、镍和铬的标准方法中，各元素标准贮备液的配制方法不尽相同，基本上是购买有证标液或自配。编制组通过对现行相关标准方法及市售标准溶液保存期限的资料查阅，浓度在 100 mg/L～1000 mg/L 的标准溶液保存期为临用现配～自定值日期起有效期 5 a，浓度在 1.00 mg/L～50 mg/L 的标准溶液保存期为临用现配～2 a，浓度为 0.1 mg/L 的标准溶液保存期最多为 30 d，保存条件一般为 4 ℃以下冷藏（表 28）。综合考虑多个标准的结果，建议标准贮备液的保存时间为 2 a，保存条件为 4 ℃以下；标准使用液临用现配。

表 28　参考标准或市售标准溶液保存期限及条件

标准编号或市售标准溶液	测试金属	保存时限			保存条件
		1000 mg/L	100 μg/L	10 μg/L	
ISO 15586-2003	Cu、Pb 等 17 种金属	1 a	30 d	-	-
ISO TS 17073-2013	Cd、Pb 等 7 种金属	1 a	临用现配	-	-
HJ 491	Cu、Pb、Zn、Cr、Ni	2 a	-	-	4 ℃以下冷藏
HJ 1315	Cu、Pb 等 19 种金属	2 a	-	-	4 ℃以下冷藏
HJ 787	Cd、Pb	-	临用现配	-	-
HJ 1080	TI	2 a	临用现配		4 ℃以下冷藏
国家有色金属及电子材料分析测试中心	重金属	1 a	-	-	-
坛墨质检科技股份有限公司	重金属	4 a（单元素）540 d （混合元素）	-	-	-
中国计量科学研究院	重金属	自定值之日起 5 a	-	-	-

5.5.5.2 消解液的保存

鉴于部分实验室在样品消解当天无法完成测试，编制组针对实验室内不同含量水平的标准物质和实际样品的消解液开展了保存实验，将保存时限设定为 4 周（28 天）。不同介质、不同元素、不同保存时间的样品消解液利用石墨炉原子分光光度法测定结果见表 29。

表 29　不同介质、不同元素、不同保存时间的样品石墨炉原子分光光度法测定结果

元素	试样		标准样品编号	含量（mg/kg）	当天	7 天	14 天	28 天
铜	土壤	1	GSS-5	144±6	141	139	137	138
		2	GSS-29	35±2	37	35	38	36
		3	GSS-7	97±6	99	101	102	100
		4	宁夏实际土样	-	25	26	25	24
		5	新疆实际土样	-	27	28	27	27
	沉积物	1	GSD-7a	22.5±1.0	22	21	23	22
		2	GSD-20	45±1	43	46	45	44
		3	GSD-30	39.9±2.3	40	41	39	41
		4	GSD-18	3.9±0.6	3.8	3.9	3.5	3.6
		5	GSD-24	2.8±0.4	2.6	3.1	3.0	2.8
		6	四川沉积物样品	-	27	28	26	26
铅	土壤	1	GSS-5	552±29	544	557	554	530
		2	GSS-29	32±3	30	29	30	30
		3	GSS-7	14±3	11	10	12	12
		4	宁夏实际土样	-	21	22	21	21
		5	新疆实际土样	-	17	17	17	17
	沉积物	1	GSD-7a	555±19	557	558	561	547
		2	GSD-20	24±2	23	23	26	22
		3	GSD-30	29±1	29	28	29	29
		4	四川沉积物样品	-	23	23	23	22
铬	土壤	1	GSS-5	118±7	123	122	115	120
		2	GSS-29	80±5	76	78	79	83
		3	GSS-7	410±23	417	403	420	433
		4	宁夏实际土样	-	59	58	57	58
		5	新疆实际土样	-	54	54	53	53
	沉积物	1	GSD-7a	43±1	43	44	45	42
		2	GSD-20	220±16	216	230	236	216
		3	GSD-30	144±9	138	139	137	140
		4	GSD-18	8.4±1.2	7.4	7.7	7.6	7.7

元素	试样		标准样品编号	含量（mg/kg）	当天	7 天	14 天	28 天
		5	GSD-24	3.7	3.7	3.8	4.0	3.7
		6	四川沉积物样品	-	61	62	61	59
镉	土壤	1	GSS-5	0.45±0.06	0.39	0.40	0.40	0.40
		2	GSS-29	0.28±0.02	0.26	0.26	0.26	0.27
		3	GSS-7	0.08±0.02	0.06	0.06	0.05	0.06
		4	宁夏实际土样	-	0.26	0.26	0.26	0.26
		5	新疆实际土样	-	0.19	0.19	0.19	0.19
	沉积物	1	GSD-7a	5.6±0.6	5.4	5.3	5.2	5.3
		2	GSD-20	0.22±0.01	0.20	0.21	0.20	0.21
		3	GSD-30	4.3±0.3	4.6	4.1	4.0	4.4
		4	四川沉积物样品	-	0.18	0.18	0.18	0.18
镍	土壤	1	GSS-5	40±4	42	43	41	43
		2	GSS-29	38±2	39	41	40	40
		3	GSS-7	276±15	288	280	277	274
		4	宁夏实际土样	-	30	30	31	30
		5	新疆实际土样	-	28	30	30	31
	沉积物	1	GSD-7a	22.0±0.6	21	23	23	24
		2	GSD-20	102±3	100	102	100	101
		3	GSD-30	60.4±2.7	63	63	61	63
		4	GSD-18	4.7±0.5	4.2	4.4	4.7	4.8
		5	GSD-24	2.3±0.3	1.8	1.7	1.6	1.6
		6	四川沉积物样品	-	33	33	33	32

表 29 表明样品消解后分别在当天、7 天、14 天和 28 天测定铜、铅、铬、镉、镍，结果均能达到标准样品质控要求；消解液当天、7 天、14 天和 28 天样品进行分析比对，测定值相对标准偏差在-8.8%～9.1%，配对 t 检验结果 p 值均大于 0.05，在统计学意义上没有显著性差异。因此，本标准推荐样品消解后消解液存放于聚乙烯瓶中，可在 28 天内完成分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 测定仪器设置

（1） 各元素测定条件优化

石墨炉原子吸收光谱法具有原子化效率高、检测灵敏度优异及试样消耗量少等显著优势，尤其适用于难熔元素的痕量分析。然而，该方法存在一定局限性：试样不均匀性易导致结果偏差，测定精密度相对较低；与火焰原子化技术相比，共存化合物引发的基体干扰更为显著，需依赖背景校正技术消除光谱干扰。此外，石墨炉原子吸收光谱法对仪器参数设置要求严苛，

同一设备在不同参数条件下的测量结果可能存在较大差异，其中空心阴极灯工作电流、石墨炉升温程序中的灰化温度与时间、原子化温度与时间等参数，对测量准确性影响最为关键。为实现石墨炉原子吸收光谱仪（PE 900T）的最佳检测性能，编制组选取铜、铅、镉、铬、镍五种元素，配制 1.0 μg/L、12.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、50.0 μg/L 浓度梯度的标准使用液，分阶段对仪器关键参数进行系统性优化研究：

1） 干燥阶段

干燥步骤的核心目的是去除溶液中的水分及酸类物质。若干燥温度过低或持续时间不足，渗透于石墨管内的水分和酸会在后续高温灰化、原子化阶段对石墨管结构造成损伤；而温度过高或升温速率过快，则可能导致溶液暴沸，使原子化过程中出现双吸收峰现象。实验表明，采用低温长时间干燥的方式可获得更优效果。

2） 灰化阶段

灰化的核心目的是在原子化前去除低沸点化合物，以减轻基体干扰并降低背景吸收。在确保待测元素不发生挥发损失的前提下，需尽可能提高灰化温度。若样品基体复杂且背景吸收较高，则应适当延长灰化时间。本标准中灰化温度和时间的条件试验结果见图 2～图 6 及表 30。

3） 原子化阶段

原子化目的是使待测元素原子化程度最大，其时间和温度的选择取决于待测元素的性质：镉、铅属于低温元素，原子化温度在 1500 ℃左右，铬、镍属于高温元素，原子化温度约为 2400 ℃。过低温度、不足的原子化时间，会使原子化不完全、信号降低、峰形变宽、产生记忆效应；若温度过高或原子化速率过快，检测系统将无法及时响应原子化信号，造成重现性与灵敏度下降，同时缩短石墨管使用寿命。本标准中原子化温度和时间条件试验结果见图 7～图 11 及表 31。

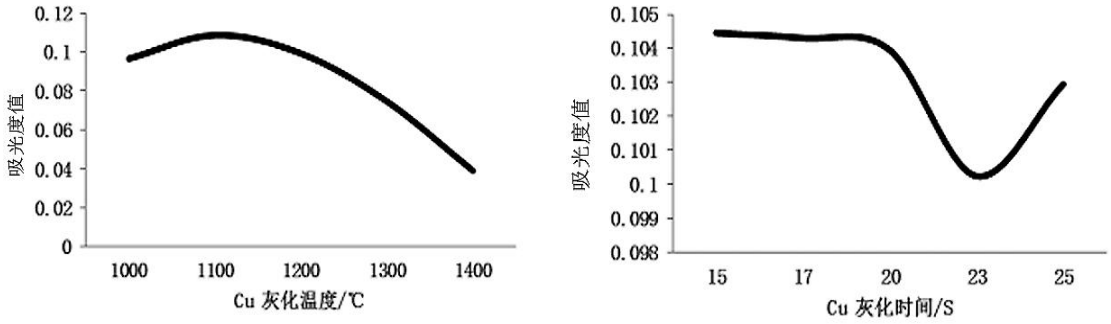


图 2 Cu 灰化温度及时间曲线

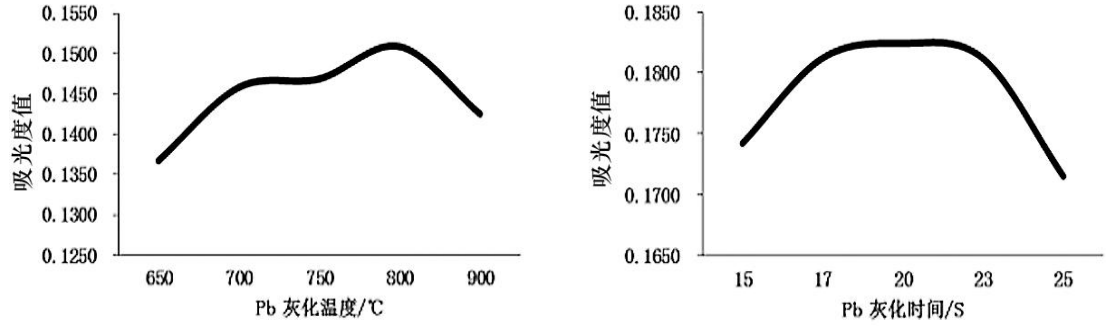


图 3　Pb 灰化温度及时间曲线

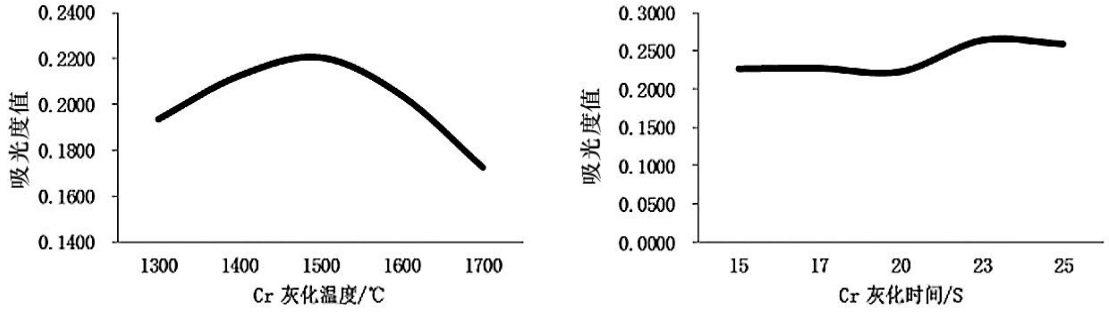


图 4　Cr 灰化温度及时间曲线

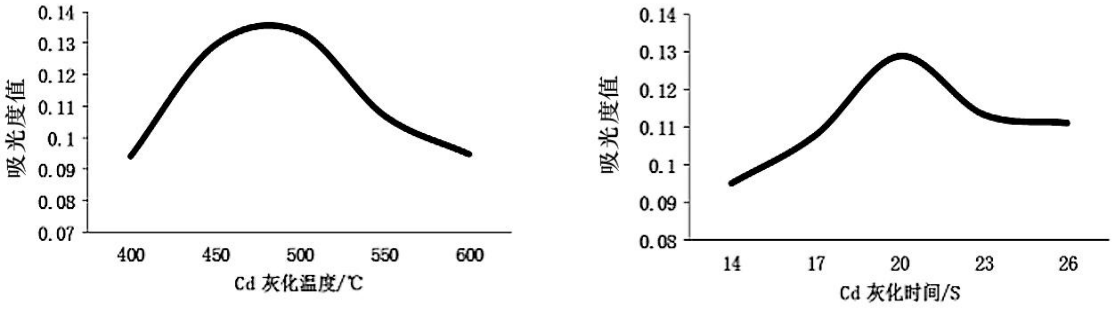


图 5　Cd 灰化温度及时间曲线

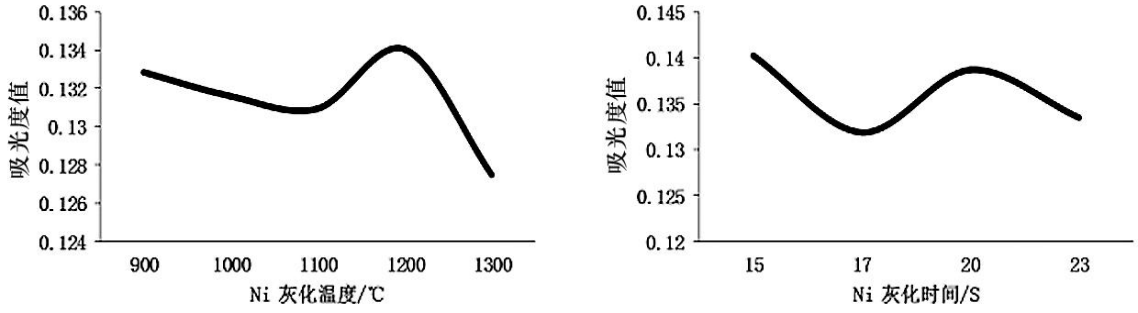


图 6　Ni 灰化温度及时间曲线

表 30　灰化升温程序

元素	铜	铅	铬	镉	镍
灰化温度（℃）	1100	800	1500	500	1200
灰化时间（s）	20	23	25	20	20

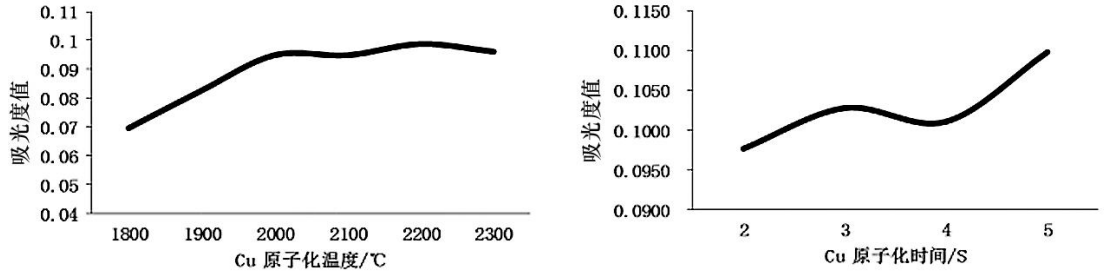


图 7　Cu 原子化温度及时间曲线

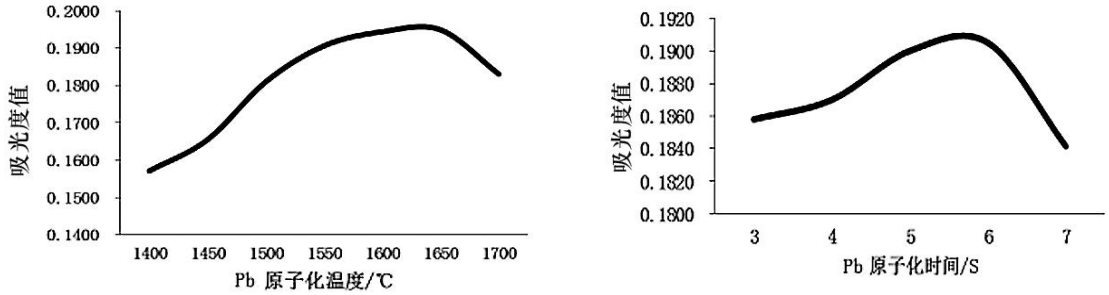


图 8　Pb 原子化温度及时间曲线

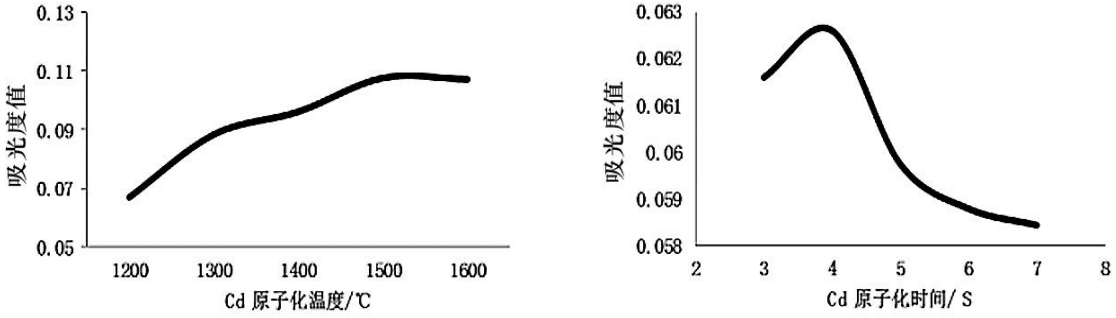


图 9　Cd 原子化温度及时间曲线

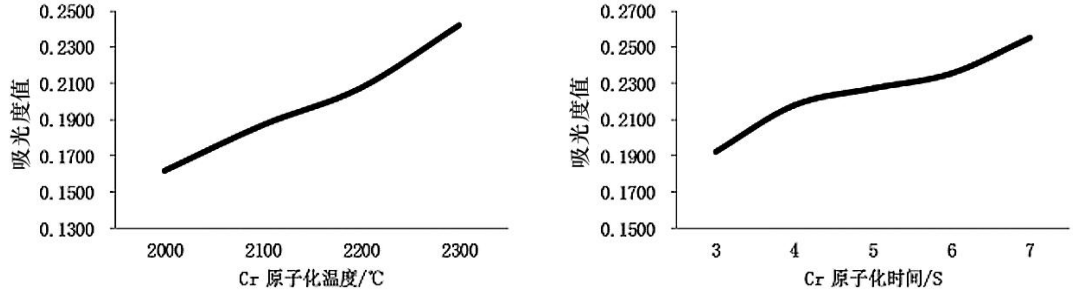


图 10　Cr 原子化温度及时间曲线

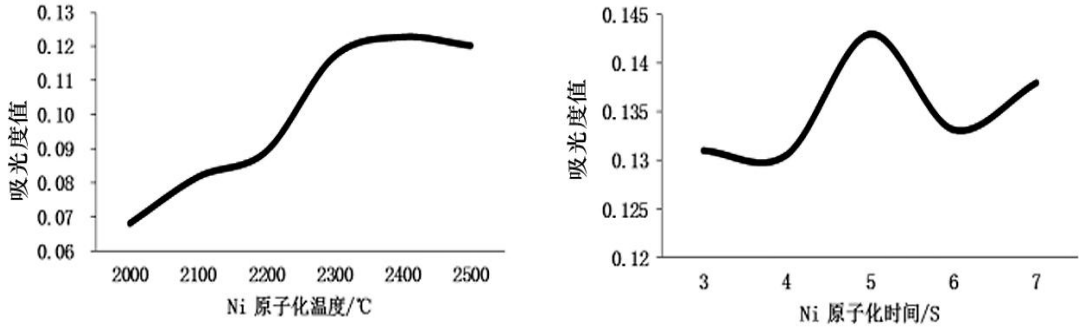


图 11 Ni 原子化温度及时间曲线

表 31　原子化升温程序

元素	铜	铅	铬	镉	镍
原子化温度（℃）	2000	1600	2300	1500	2400
原子化时间（s）	5	6	5	4	5

4） 除残阶段

目的是去除残留，去除记忆效应。铬、镍的原子化温度高，在仪器允许及保证石墨管寿命的前提下，尽量提高除残温度，保证残留物质全部挥发。本标准设定的清除温度为 2450 ℃，时间为 3 s。

（2） 测定波长与光谱通带

以待测元素共振线为测定波长。若待测元素浓度很低，应选用灵敏度最高的共振线；若待测元素浓度很高，选用次灵敏线。通带宽度的选择原则是避开光谱干扰，通常与测定波长相关联。本标准采用的测定波长与通带宽度见表 32。

（3） 灯电源

单元素空心阴极灯可减少光谱干扰问题。工作电流选择最大工作电流的 40%～60%。单光束型仪器灯电源需预热 15 min 以上。本标准采用的灯电源见表 32。

（4） 载气

本标准使用氩气作载气，流量为 250 mL/min，原子化阶段停气。

综上五种元素的仪器条件优化实验数据曲线，具体推荐仪器测定条件参数如表 32。不同型号的仪器设计不同，分析人员可按厂家说明书和推荐意见研究确定测量条件。

表 32　五种元素最佳仪器测定条件

元素	铜	铅	铬	镉	镍
测定波长（nm）	324.7	283.3	357.9	228.8	232.0
灯电流（mA）	4.0	5.0	5.0	8.0	4.0
通带宽度（nm）	0.7	0.7	0.7	0.7	0.2
干燥温度（℃）/时间（s）	110/30 130/30	110/30 130/30	110/30 130/30	110/30 130/30	110/30 130/30
灰化温度（℃）/时间（s）	1100/20	800/23	1500/25	500/20	1200/20
原子化温度（℃）/时间（s）	2000/5	1600/6	2300/5	1500/4	2400/5
除残温度（℃）/时间（s）	2450/3	2450/3	2450/3	2450/3	2450/3
原子化阶段是否停气	是	是	是	是	是
氩气流速（mL/min）	250	250	250	250	250
进样量（μL）	20	20	20	20	20
是否有必要加入基体改进剂	是	是	否	是	否
基体改进剂加入量（μL）*	5	5	/	5	/
背景校正方式	塞曼	塞曼	塞曼	塞曼	塞曼

注：*基体改进剂种类较多，如硝酸钯、磷酸二氢铵等。本表中仅列举磷酸氢二铵（5.3.19）的加入量，实验人员也可以根据仪器条件和样品特征选择其他有效的基体改进剂。

5.6.2　标准曲线绘制

建立标准曲线，根据仪器灵敏度或土壤/沉积物的浓度范围进行配制，在各自浓度范围内，至少配制 6 个浓度点（含零浓度点）。

（1） 铜

分别吸取 100 μg/L 的铜标准使用液 0.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、12.5 mL、15.00 mL、20.0 mL 于 50 mL 容量瓶中，用 1%的硝酸溶液定容后摇匀，得到铜标

准系列浓度为 0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、15.0 μg/L、20.0 μg/L、25.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L。按照仪器参考测量条件由低到高依次测定标准溶液系列的吸光度。

表 33　Cu 标准曲线测试数据

标准溶液浓度（μg/L）	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	40.0
响应信号值	-0.0001	0.0248	0.0467	0.0764	0.1035	0.1319	0.1572	0.2150
标准曲线回归方程	y =0.00536 x − 0.00243							
线性相关系数	r=0.9995							

（2） 铅

分别吸取 100 μg/L 的铅标准使用液 0.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、15.0 mL、20.0 mL 于 50 mL 容量瓶中，用 1%的硝酸溶液定容后摇匀，得到铅标准系列浓度为 0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、15.0 μg/L、20.0 μg/L、25.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L。按照仪器参考测量条件由低到高依次测定标准溶液系列的吸光度。

表 34　Pb 标准曲线测试数据

标准溶液浓度（μg/L）	0	5.0	10.0	15.0	20.0	30.0	40.0
响应信号值	-0.0023	0.0405	0.0823	0.1224	0.1646	0.2374	0.3150
标准曲线回归方程	y =0.00791 x + 0.00127						
线性相关系数	r=0.9997						

（3） 铬

分别吸取 100 μg/L 的铬标准使用液 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、6.00 mL、8 mL、10 mL、12.5 mL 于 50 mL 容量瓶中，用 1%的硝酸溶液定容后摇匀，得到铬标准系列浓度为 0 μg/L、2.0 μg/L、6.0 μg/L、12.0 μg/L、16.0 μg/L、20.0 μg/L、25.0 μg/L。按照仪器参考测量条件由低到高依次测定标准溶液系列的吸光度。

表 35　Cr 标准曲线测试数据

标准溶液浓度（μg/L）	0	2.0	6.0	12.0	16.0	20.0	25.0
响应信号值	0	0.0287	0.0934	0.1737	0.2308	0.2945	0.3809
标准曲线回归方程	y = 0.01498 x − 0.00162						
线性相关系数	r=0.9993						

（4） 镉

分别吸取 10 μg/L 的镉标准使用液 0 mL、1.5 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL 于 50 mL 容量瓶中，用 1%的硝酸溶液定容后摇匀，得到镉标准系列浓度为 0 μg/L、0.3 μg/L、0.6 μg/L、1.0 μg/L、1.5 μg/L、2.0 μg/L。按照仪器参考测量条件由低到高依次测定标准溶液系列的吸光度。

表 36　Cd 标准曲线测试数据

标准溶液浓度（μg/L）	0	0.3	0.6	1.0	1.5	2.0
响应信号值	0.0004	0.0322	0.0666	0.1105	0.1647	0.2149
标准曲线回归方程	y =0.10820 x + 0.00070					
线性相关系数	r=0.9998					

（5） 镍

分别吸取 100 μg/L 的镍使用液 0 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，用 1%的硝酸溶液定容后摇匀，得到镍标准系列浓度为 0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、15.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L。按照仪器参考测量条件由低到高依次测定标准溶液系列的吸光度。

表 37　Ni 标准曲线测试数据

标准溶液浓度（μg/L）	0	5.0	10.0	15.0	20.0	30.0	40.0
响应信号值	-0.0005	0.0094	0.0186	0.0208	0.0383	0.0560	0.0739
标准曲线回归方程	y =0.00261 x + 0.00240						
线性相关系数	r=0.9998						

结果表明，铜、铅、铬、镉、镍五种金属元素的标准曲线线性相关系数都大于 0.999，满足实验要求。

5.6.3　样品干物质含量和含水率的测定

按照《土壤　干物质和水分的测定　重量法》（HJ 613）测定土壤样品中的干物质含量。按照《海洋监测规范第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5）测定沉积物样品的含水率。

5.6.4　试样测定

按照与标准曲线的建立（5.6.2）相同的仪器测量条件（5.6.1）测定试样。若试样中待测元素浓度超出标准曲线范围，可用硝酸溶液 II（5.3.13）适当稀释后重新测定。

5.6.5　空白试验

按照与试样测定（5.6.4）相同的仪器（5.6.1）条件测定实验室空白试样。

5.6.6　干扰与消除

5.6.6.1　常见的干扰种类

石墨炉原子吸收光谱法（GFAAS）中常见的干扰种类主要包括光谱干扰和非光谱干扰：

（1） 光谱干扰

1）谱线干扰

待测元素分析线上有其他元素谱线重叠或部分重叠，导致分析结果产生误差或该分析线

无法用于光谱分析。谱线干扰情况有三种：分析线与干扰线波长基本相同，谱线完全重叠；分析线与干扰线波长相近，谱线部分重叠；分析线落在带状光谱上。从常见金属的特征谱线上看（表 38），Cu 和 Ag、Ni 和 Sb 等分析线与干扰线波长相近，可以通过缩小狭缝宽度来减少光谱干扰。

表 38　常见金属元素的特征谱线

元素	灵敏线	次灵敏线	元素	灵敏线	次灵敏线
TI	276.8	258	Cu	327.4	324.8
Pd	247.6	244.8	Zn	213.9	307.6
B	249.8	208.9	Mo	313.3	320.9
Mn	279.5	403.1	Ag	328.8	338.3
Fe	248.3	372	Cd	228.8	326.1
Co	242.	240.7	Sb	217.6	231.2
Ni	232	352.5	Pt	265.9	299.8
Bi	223.1	306.8	Au	242.8	267.6
Pb	283.3	217			

2）背景干扰

是来自原子化器的光的干扰，既包括气态分子对光的吸收，又有固体微粒对光的折射与散射。由于背景吸收是非特征吸收，所以常导致结果偏高。背景校正是一种建立在仪器本身配置有背景消除装置基础上的消除干扰方法，可以有效地减少和消除背景干扰。

（2） 非光谱干扰

1）物理干扰

指样品溶液物理性质变化而引起吸收信号强度变化。物理干扰属于非选择性干扰，一般是负干扰。配制与待测样品溶液基体相一致的标准溶液，被测样品溶液中元素浓度较高时，采用稀释法来减少或消除物理干扰。

2）化学干扰

土壤和沉积物经酸消解后，含有大量的无机元素，基体较为复杂，对部分元素的测定会产生干扰。待测元素与基体反应，如果生成的物质极易挥发，则化合物在灰化阶段便挥发排出石墨炉；如果生成的物质耐高温，原子化阶段也难以分解，导致测定值偏低。在利用石墨炉原子吸收分光光度法测定重金属的相关标准中，大多开展了干扰及消除研究，具体标准名称与干扰情况详见表 39。

表 39　离子对石墨炉原子吸收光谱法干扰的标准汇总

序号	文献资料名称	干扰
1	EPA Method 200.12 Determination of Trace Elements in Marine Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption: Rev. 1.0	10000 mg/L 的 NaCl 会导致 Cd 的灵敏度降低。

序号	文献资料名称	干扰
2	EPA SW-846 Test Method 7010 Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry	低浓度钙和/或磷酸盐可能产生干扰；过量氯化物可能干扰钴测定；氯化物（>800 mg/L）和硫酸盐（>200 mg/L）干扰硒分析；HCl 或过量氯化物会导致铊在低温下挥发。
3	ISO/TS 17073-2013 Soil quality -Determination of trace elements in aqua regia and nitric acid digests - Graphite furnace atomic absorption spectrometry method	高浓度氯化物可能导致检测结果偏低。
4	ISO 15586-2003 Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace	高浓度氯化物可能导致检测结果偏低。
5	固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(HJ 750-2015)	100mg/L、200mg/L、500mg/L 浓度的磷酸盐对总铬的测定不产生显著基体干扰。100mg/L、200mg/L、500mg/L 浓度的钙离子对总铬的测定产生正干扰，加入硝酸钙基本改进剂，可消除干扰。100mg/L、200mg/L 的钙磷对总铬的测定不产生显著干扰。
6	土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 737-2015）	20 mg/L 的铁对铍的测定产生负干扰；75 mg/L 的镁对铍的测定产生正干扰。
7	土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 1080-2019）	氯离子对铊的测定产生负干扰，对铊浓度为 20.0 μg/L 的试样，当氯离子浓度为 50 mg/L 时，测定吸光度下降 50%。
8	《固定污染源废气 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 684-2014）	试样溶液中 1000 mg/L 的铜和镍不干扰铍的测定，1000 mg/L 的钠、钾会降低铍的吸收，从而导致测定值偏低。
9	《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》	大于 2000 mg/L 的氯离子对铜、铅测定产生负干扰，大于 2000 mg/L 的氯离子对镉、镍测定产生正干扰，低于 15000 mg/L 的氯离子对铬测定不产生干扰
10	《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》	500 mg/L 的钾、钠、钙、镁对镉的测定具有正干扰

汇总分析结果表明，铁、锰、钙和氯离子通常对测试产生干扰。一方面，铁、锰、钙、钾、钠、镁等元素可能与铜、铅、镉、铬等目标金属形成稳定化合物，氯离子可结合多种金属（如镉、铅等）结合形成低沸点氯化物（如氯化镉沸点约 960 ℃，氯化铅约 950 ℃），从而导致信号强度变化。另一方面，在石墨炉的灰化阶段（通常温度为 300 ℃~1200 ℃），

若灰化温度接近或高于氯化物沸点，目标金属会以氯化物形式提前挥发，导致原子化阶段信号强度降低。总结现有标准的验证结论，钾、钠、镁的质量浓度高于 500 mg/L 对镉的测定产生正干扰；钙的质量浓度高于 100 mg/L 对铬的测定产生正干扰；大于 2000 mg/L 的氯离子对铜、铅测定产生负干扰，大于 2000 mg/L 的氯离子对镉、镍测定产生正干扰，氯离子的质量浓度低于 15000 mg/L 对铬测定不产生干扰。

5.6.6.2 基体改进剂

基体改进剂既可以与干扰元素反应，生成灰化温度较低的化合物，降低灰化温度；也可以与待测元素反应，提高灰化温度，使得干扰元素先挥发去除，降低干扰，提高灵敏度。目前常用的基体改进剂的作用和机理如表 40 所示。

表 40 常用的基体改进剂及其作用

序号	基体改进剂	作用	机理
1	硝酸铵	提高灰化温度	分解产生 NH_3 和 HNO_3，降低基体的黏度，同时提供氧化性环境。
2	磷酸二氢铵/磷酸二氢铵	提高灰化温度	与金属元素形成稳定的磷酸盐，提高灰化温度
3	硝酸镁	提高灰化温度	分解生成 MgO，作为惰性载体吸附待测元素，防止挥发。
4	硝酸钯	提高灰化温度	与待测金属元素（如 As、Se、Pb、Cd 等）形成高熔点合金或稳定化合物，避免其在灰化阶段因挥发而损失。
5	抗坏血酸（维生素 C）	抗氧化	作为还原剂，将高价态金属（如 Fe^{3+}、Cu^{2+}）还原为低价态，提高原子化效率
6	过氧化氢	抗氧化	作为氧化剂，分解复杂有机物（如石油样品中的烃类），消除基体干扰。
7	氯化铵	减少难离解化合物形成	与碱金属氯化物反应生成易挥发的 NH_4Cl，消除 Cl^- 对 Ag、Hg 等元素的干扰
8	镧	减少难离解化合物形成	La^{3+}与磷酸根结合，消除 P 对 Ca、Mg 的干扰
9	铯	减少难离解化合物形成	Cs^+中和溶液中的负电荷，抑制电离干扰（如 K、Na 的测定）

原标准中为消除基体对镉和铅的测定干扰在土壤中加入 5%磷酸氢二铵，其机理是：在灰化阶段磷酸氢二铵受热分解产生 H 与 Cl 形成 HCl 挥发，同时形成还原性的氛围从而减少 Pb、Cd 与 Cl 形成氯化物损失。为测试磷酸氢二铵对测试结果的影响，编制组选取 2 种土壤标准样品、2 种沉积物的标准样品，分别在不加任何基体改进剂和加入 5%磷酸氢二铵基体改进剂的情况下用石墨炉原子分光光度法测试。结果显示，不加基体改进剂时，铜的部分测试结果和铅、镉的全部测试结果未达到要求，超出标准样品允许误差范围。说明在本实验条件下，基体对铜、铅、镉的测定存在一定干扰，对铬和镍无明显干扰（表 41）。加入基体改进剂后，Cu、Pb、Cr、Cd、Ni 5 种金属元素所有测定结果均满足标准样品的正确度要求（表 42）。说明添加 5%磷酸氢二铵基体改进剂可有效提升 Cu、Pb、Cd 的测试准确性，且

不影响 Cr 和 Ni 的测试准确度。

表 41　标准样品不加基体改进剂测定的结果

标准物质	项目名称	铜	铅	铬	镉	镍
GSS-18	样品 1（mg/kg）	18.60	1.15	56.8	0.03	25.2
	样品 2（mg/kg）	19.30	1.35	56.0	0.02	24.2
	样品 3（mg/kg）	20.10	0.86	55.8	0.04	24.6
	样品 4（mg/kg）	18.40	1.26	56.8	0.04	24.1
	样品 5（mg/kg）	18.80	1.50	56.6	0.01	24.2
	样品 6（mg/kg）	19.50	1.41	56.5	0.03	25.1
	标准值（mg/kg）	19.5±0.5	20±1	55±2	0.15±0.01	25±1
	平均值（mg/kg）	19.1	1.26	56.4	0.028	24.6
	标准偏差	0.64	0.23	0.42	0.012	0.48
	相对标准偏差%	3.35	18.3	0.74	42.9	1.95
	判定情况	合格	不合格	合格	不合格	合格
GSS-25	样品 1（mg/kg）	23.4	1.27	68.7	0.04	29.1
	样品 2（mg/kg）	23.8	2.19	65.8	0.04	30.3
	样品 3（mg/kg）	23.1	1.76	64.9	0.06	30.2
	样品 4（mg/kg）	23.6	1.54	64.6	0.03	30.4
	样品 5（mg/kg）	23.6	1.23	65.2	0.06	30.2
	样品 6（mg/kg）	23.7	1.68	64.9	0.04	29.9
	标准值（mg/kg）	23.6±1.0	22±1	66±4	0.175±0.010	30±1
	平均值（mg/kg）	23.5	1.6	65.7	0.045	30.0
	标准偏差	0.25	0.35	1.53	0.012	0.48
	相对标准偏差%	1.06	21.9	2.33	26.7	1.60
	判定情况	合格	不合格	合格	不合格	合格
GSD-18	样品 1（mg/kg）	2.51	7.08	7.61	0.03	4.98
	样品 2（mg/kg）	2.33	6.35	7.92	0.03	4.84
	样品 3（mg/kg）	2.51	6.69	7.84	0.04	4.74
	样品 4（mg/kg）	2.81	6.71	7.97	0.04	4.79
	样品 5（mg/kg）	2.44	6.98	7.68	0.03	4.95
	样品 6（mg/kg）	2.51	6.89	7.49	0.03	4.87
	标准值（mg/kg）	3.9±0.6	22±1	8.4±1.2	0.095±0.010	4.7±0.5
	平均值（mg/kg）	2.52	6.78	7.75	0.033	4.86
	标准偏差	0.16	0.26	0.19	0.005	0.09
	相对标准偏差%	6.35	3.83	2.45	15.2	1.85

标准物质	项目名称	铜	铅	铬	镉	镍
	判定情况	不合格	不合格	合格	不合格	合格
GSD-19	样品 1（mg/kg）	27.90	10.7	79.8	0.03	70.7
	样品 2（mg/kg）	27.80	9.86	77.5	0.03	71.3
	样品 3（mg/kg）	30.50	9.70	77.0	0.04	70.6
	样品 4（mg/kg）	28.70	10.5	79.7	0.03	70.8
	样品 5（mg/kg）	26.70	11.0	79.3	0.02	70.2
	样品 6（mg/kg）	45.70	10.9	77.0	0.02	71.0
	标准值（mg/kg）	43±1	19±1	79±3	0.12±0.01	70±2
	平均值（mg/kg）	31.2	10.4	78.4	0.03	70.8
	标准偏差	7.21	0.54	1.36	0.008	0.37
	相对标准偏差%	23.1	5.19	1.73	26.7	0.52
	判定情况	不合格	不合格	合格	不合格	合格

表 42　标准样品加磷酸氢二铵基体改进剂后测定的结果

标准物质	项目名称	铜	铅	铬	镉	镍
GSS-18	样品 1（mg/kg）	19.4	19.4	55.3	0.15	24.9
	样品 2（mg/kg）	19.9	19.3	56.8	0.16	24.2
	样品 3（mg/kg）	20.0	19.0	54.3	0.16	24.2
	样品 4（mg/kg）	19.9	19.6	54.4	0.15	24.6
	样品 5（mg/kg）	19.7	19.3	56.0	0.16	25.3
	样品 6（mg/kg）	19.6	19.4	55.9	0.15	25.7
	标准值（mg/kg）	19.5±0.5	20±1	55±2	0.15±0.01	25±1
	平均值（mg/kg）	19.8	19.3	55.5	0.155	24.8
	标准偏差	0.23	0.20	0.98	0.005	0.60
	相对标准偏差%	1.16	1.04	1.77	3.23	2.42
	判定情况	合格	合格	合格	合格	合格
GSS-25	样品 1（mg/kg）	23.2	22.2	65.1	0.171	30.9
	样品 2（mg/kg）	23.7	21.5	64.2	0.182	29.5
	样品 3（mg/kg）	23.9	22.2	64.5	0.177	30.2
	样品 4（mg/kg）	24.2	22.0	64.5	0.175	29.2
	样品 5（mg/kg）	23.1	22.3	67.1	0.175	30.1
	样品 6（mg/kg）	24.4	22.0	68.0	0.171	30.2
	标准值（mg/kg）	23.6±1.0	22±1	66±4	0.175±0.010	30±1

标准物质	项目名称	铜	铅	铬	镉	镍
	平均值（mg/kg）	23.8	22.0	65.6	0.175	30.0
	标准偏差	0.52	0.29	1.59	0.004	0.60
	相对标准偏差%	0.02	1.32	2.42	0.02	2.00
	判定情况	合格	合格	合格	合格	合格
GSD-18	样品 1（mg/kg）	3.7	22.8	8.19	0.099	4.62
	样品 2（mg/kg）	3.5	22.6	8.32	0.088	4.75
	样品 3（mg/kg）	3.7	22.2	7.88	0.095	5.08
	样品 4（mg/kg）	3.6	21.9	7.57	0.088	5.07
	样品 5（mg/kg）	3.7	21.5	8.80	0.097	4.85
	样品 6（mg/kg）	4.0	22.5	8.73	0.104	4.99
	标准值（mg/kg）	3.9±0.6	22±1	8.4±1.2	0.095±0.010	4.7±0.5
	平均值（mg/kg）	3.7	22.3	8.25	0.095	4.89
	标准偏差	0.17	0.48	0.48	0.006	0.19
	相对标准偏差%	4.59	2.15	5.82	6.32	3.89
	判定情况	合格	合格	合格	合格	合格
GSD-19	样品 1（mg/kg）	42.2	19.2	79.3	0.11	71.2
	样品 2（mg/kg）	42.5	18.2	79.1	0.10	71.4
	样品 3（mg/kg）	42.9	18.6	78.0	0.12	70.4
	样品 4（mg/kg）	43.4	18.1	78.0	0.11	71.7
	样品 5（mg/kg）	43.6	18.1	80.2	0.11	69.7
	样品 6（mg/kg）	43.2	18.3	79.2	0.11	71.3
	标准值（mg/kg）	43±1	19±1	79±3	0.12±0.01	70±2
	平均值（mg/kg）	43.0	18.4	79.0	0.11	71.0
	标准偏差	0.54	0.43	0.85	0.006	0.75
	相对标准偏差%	1.26	2.34	1.08	5.46	1.06
	判定情况	合格	合格	合格	合格	合格

除此之外，科研人员还开展了多种基体改进剂融合和新型基体改进剂的研究：如肖开提[49]比较了磷酸氢二铵、磷酸铵、氯化铵、Pd-Mg 和磷酸二氢铵+硝酸镁+硝酸铵等不同基体改进剂的效果，最终选择磷酸氢二铵作为基体改进剂，Pb 的灰化温度为 850 ℃、原子化温度为 1600 ℃，并采用氘灯校正背景方式测定土壤中的铅。而毛志瑛[50]比较了硝酸镁、磷酸、硫脲、磷酸氢二铵作为基体改进剂对测铅的影响效果，也发现磷酸氢二铵的效果最好，灰化温度可降低到 800 ℃。彭瑞兴[51]使用磷酸氢二铵作为基体改进剂，并利用自吸收效应背景校正测定土壤中的铅，加标回收率为 94%～106%。季天委[52]使用微波消解处理土壤，采用 5%磷酸氢二铵作为基体改进剂测定土壤中的镉和铅含量，其结果比采用 0.06%硝酸镁+0.1%

磷酸二氢氨混合液基体改进剂的测定结果更接近土壤成分分析标准物质。刘善江[53]使用硝酸-氢氟酸-高氯酸微波消解处理土壤样品，并比较了磷酸氢二铵、硝酸钯和硝酸镁作为基体改进剂的效果，发现磷酸氢二铵测定结果的吸光度最大，但背景值也最高；硝酸镁与磷酸氢二铵混合基体改进剂的吸光度偏低，但背景值也较低；而硝酸钯与磷酸氢二铵混合基体改进剂的效果最差。考虑到土壤中镉含量普遍偏低，为保证样品测试结果的吸光度，建议用磷酸氢二铵作为基体改进剂测定土壤中的痕量镉。彭瑞兴[51]使用磷酸氢二铵作为基体改进剂，并利用自吸收效应背景校正测定土壤中的镉，加标回收率为92%～105%。陈金花[54]选用硝酸铵、抗坏血酸、硫脲、硝酸铵/磷酸氢二铵、硝酸铵/硝酸钯、胶体钯作为基体改进剂测定土壤中的镉，结果发现加入硝酸铵/磷酸氢二铵和硝酸铵/硝酸钯对消除基体干扰没有效果，而加入胶体钯时，镉的吸收峰明显增强，背景峰较小，可以满足镉的测定。此外，孙汉文[55]等还建立了以琼脂作为悬浮剂，磷酸氢二铵作为基体改进剂测定土壤中的铅、镉，测定值结果良好。刁小冬[56]采用硝酸-氢氟酸-盐酸消解体系、微波消解土壤样品，石墨炉原子吸收测定土壤中的钴，比较了硝酸钯、硝酸镁、抗坏血酸和磷酸氢二铵的效果，发现5 g/L硝酸钯对于测定土壤中的钴可有效去除基体干扰。张艳[57]使用硝酸-氢氟酸-双氧水消解体系对土壤样品进行微波消解，并采用石墨管测定土壤中的铊时，考虑到铊的熔、沸点较低，使用石墨炉原子吸收测定时，在干扰、灰化阶段容易以分子形式挥发逸失，选用了硝酸钯/硝酸镁混合基体改进剂，可提高铊的灰化温度和原子化温度。王龙山[58]用双氧水作氧化剂，在3%～10%的硝酸介质中，用泡塑定量吸附土壤中的痕量铊，再用石墨炉原子吸收光谱法进行测定时，选用了抗坏血酸作为基体改进剂，效果良好。赵秀宏[59]应用石墨炉测定煤炭样品的铍，并在硝酸介质中，比较了硝酸镧、硝酸镁、硝酸铝、磷酸氢二铵、氯化钯、碳酸钙和酒石酸作为基体改进剂的效果，发现在2%的硝酸介质中，以硝酸镧作为基体改进剂，石墨炉灰化温度提高到1100 ℃，原子化温度仅为2300 ℃即可消除基体中铝、铁、钙、镁、磷等共存元素的干扰。而姚朝英[60]等采用盐酸-硝酸-氢氟酸体系微波消解土壤样品，并比较了钯、硝酸铝、硝酸镁和钙盐对石墨炉测定铍的增敏效果，结果发现以氯化钯为基体改进剂，可明显提高铍的灰化温度和原子化温度，从而提高测定的灵敏度。编制组测试了硝酸钯和磷酸氢二铵混合基体改进剂的测试效果。结果显示，加入混合基体改进剂（0.5%磷酸氢二铵+0.1%硝酸钯）后，土壤和沉积物标准样品测定结果均满足正确度要求，说明0.5%磷酸氢二铵+0.1%硝酸钯混合基体改进剂也可以有效消除基体干扰（表43）。因此，编制组建议除本标准建议的基体改进剂外，实验人员也可通过实验验证选择合适的基体改进剂消除干扰。

表43　标准样品加硝酸钯和磷酸氢二铵组合基体改进剂后测定的结果（单位：mg/kg）

项目	GSS-5	GSS-29	GSS-7	GSD-7a	GSD-20	GSD-30
铅标准值	552±29	32±3	14±3	555±19	24±2	29±1
0.5%磷酸氢二铵+0.1%硝酸钯	530	30	12	547	22	29
0.5%磷酸氢二铵+0.05%硝酸钯	540	31	12	540	23	23
镉标准值	0.45±0.06	0.28±0.02	0.08±0.02	5.6±0.6	0.22±0.01	4.3±0.3
0.5%磷酸氢二铵+0.1%硝酸钯	0.40	0.27	0.06	5.3	0.21	4.4

项目	GSS-5	GSS-29	GSS-7	GSD-7a	GSD-20	GSD-30
铜标准值	144±6	35±2	97±6	22.5±1.0	45±1	39.9±2.3
0.5%磷酸氢二铵+0.05%硝酸钯	141	37	99	22	44	40
镍标准值	40±4	38±2	276±15	22.0±0.6	102±3	60.4±2.7
0.5%磷酸氢二铵+0.05%硝酸钯	42	39	280	21	100	61.4
铬标准值	118±7	80±5	410±23	43±1	220±16	144±9
0.5%磷酸氢二铵+0.05%硝酸钯	122	78	417	44	216	139

5.7 结果计算

5.7.1 土壤样品的结果计算

土壤中铜、铅、铬、镉、镍的质量分数按照公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{(\rho \times f - \rho_0) \times V}{m \times w_{dm}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中：w_1——土壤中元素的质量分数，mg/kg；

ρ——由标准曲线查得试样中元素的质量浓度，μg/L；

f——试样稀释倍数；

ρ_0——空白试样中元素的质量浓度，μg/L；

V——土壤样品消解后的定容体积，mL；

m——称取土壤样品质量，g；

w_{dm}——土壤样品干物质含量，%。

5.7.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中铜、铅、铬、镉、镍的质量分数按照公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{(\rho \times f - \rho_0) \times V}{m \times (1 - w_{H_2O})} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中：w_2——沉积物中元素的质量分数，mg/kg；

ρ——由标准曲线查得试样中元素的质量浓度，μg/L；

f——试样稀释倍数；

ρ_0——空白试样中元素的质量浓度，μg/L；

V——沉积物样品消解后的定容体积，mL；

m——称取沉积物样品质量，g；

w_{H_2O}——沉积物样品含水率，%。

5.7.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

5.8 检出限测定

石英砂主要成分为二氧化硅，与土壤和沉积物成分相似，所以在检出限的测定可以用石英砂作为空白样进行试验。按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）要求，准确称取 0.2500 g 左右石英砂作为空白样于微波消解罐/聚四氟乙烯消解管中，分别按照上述微波、电热板消解的前处理过程对石英砂样品进行前处理，共进行 7 次平行测定，根据取样量、定容体积和浓度，按照下式计算出土壤和沉积物中镉、铬、铜、镍、铅的检出限和测定下限：

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad （3）$$

式中：*MDL*——方法检出限；

$t_{(n-1,0.99)}$——自由度为 $n-1$，置信度为 99%时，t 的分布（单侧）（当 n=7 时，t=3.143）；

S——7 次平行样品的标准偏差。

方法测定下限为 4 倍的方法检出限。

本方法涉及两个检出限，即微波消解法和电热板消解法两个检出限。结合仪器检出限（表 44）和微波消解法和电热板消解法的检出限，得出：当取样量为 0.2500 g，定容体积为 50 mL 时，铜、铅、铬、镉、镍微波消解法检出限为 0.3 mg/kg、0.2 mg/kg、0.3 mg/kg、0.007 mg/kg、0.2mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg、0.8 mg/kg、1.2 mg/kg、0.028 mg/kg、0.8 mg/kg；铜、铅、铬、镉、镍电热板消解法检出限为 0.2 mg/kg、0.2 mg/kg、0.3 mg/kg、0.005 mg/kg、0.2 mg/kg，测定下限为 0.8 mg/kg、0.8 mg/kg、1.2 mg/kg、0.02 mg/kg、0.8 mg/kg。

表 44 仪器检出限

样品		Cu	Pb	Cr	Cd	Ni
测定结果（μg/L）	1	3.601	0.9838	7.545	0.188	7.87
	2	3.607	0.9643	7.483	0.1858	7.564
	3	3.644	0.9113	7.492	0.1901	7.159
	4	3.679	0.9493	7.596	0.1943	7.744
	5	3.611	0.9843	7.513	0.188	7.611
	6	3.699	1.151	7.427	0.1887	7.715
	7	3.691	1.11	7.449	0.1856	7.352
	8	3.619	1.041	7.415	0.1917	7.569
	9	3.731	1.154	7.453	0.1801	7.904
	10	3.665	1.086	7.42	0.1949	8.099
	11	3.642	1.052	7.493	0.1912	7.583
	平均值	3.65	1.04	7.48	0.19	7.65
标准偏差		0.043	0.083	0.056	0.004	0.260
t		2.764	2.764	2.764	2.764	2.764
仪器检出限μg/L		0.12	0.23	0.15	0.01	0.72
仪器检出限 mg/kg		0.02	0.05	0.03	0.002	0.2

表 45　微波消解法检出限和测定下限数据

微波消解法		铜	铅	铬	镉	镍
测定结果（mg/kg）	1	0.178	0.277	1.43	0.0063	0.058
	2	0.215	0.312	1.60	0.0002	0.095
	3	0.230	0.249	1.60	0.0012	0.058
	4	0.379	0.220	1.50	0.0002	0.056
	5	0.214	0.232	1.67	0.0013	0.071
	6	0.203	0.352	1.47	0.0012	0.075
	7	0.200	0.306	1.44	0.0016	0.044
平均值（mg/kg）		0.231	0.278	1.530	0.002	0.065
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.067	0.048	0.093	0.0021	0.017
计算结果（mg/kg）		0.3	0.2	0.3	0.007	0.06
仪器检出限（mg/kg）		0.02	0.05	0.03	0.002	0.2
方法检出限（mg/kg）		0.3	0.2	0.3	0.007	0.2
测定下限（mg/kg）		1.2	0.8	1.2	0.028	0.8

表 46　电热板消解法检出限和测定下限数据

电热板消解法		铜	铅	铬	镉	镍
测定结果（mg/kg）	1	0.253	0.345	1.52	0.0022	0.259
	2	0.346	0.301	1.42	0.0041	0.233
	3	0.232	0.392	1.59	0.0004	0.214
	4	0.236	0.333	1.32	0.0009	0.240
	5	0.334	0.326	1.45	0.0030	0.235
	6	0.275	0.275	1.40	0.0031	0.228
	7	0.215	0.375	1.52	0.0045	0.227
平均值（mg/kg）		0.270	0.335	1.460	0.003	0.234
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.051	0.040	0.090	0.002	0.014
计算结果（mg/kg）		0.2	0.2	0.3	0.005	0.05
仪器检出限（mg/kg）		0.02	0.05	0.03	0.002	0.2
方法检出限（mg/kg）		0.2	0.2	0.3	0.005	0.2
测定下限（mg/kg）		0.8	0.8	1.2	0.02	0.8

《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录 A.1 中规定“任意测定值之间可允许的差异范围为空白试验测定值的均值（估计检出限的 1/2）以内”。经判定，方法检出限试验满足标准要求。

5.9 方法精密度测试数据

5.9.1 不同消解方法的精密度实验

选择 3 种实际土壤样品，经由微波消解法和电热板消解法消解后用石墨炉原子吸收分光光度仪平行测定 6 次，进行精密度检测实验，计算实际样品的精密度。

表 47 Cu 精密度测定结果

		样品 1		样品 2		样品 3	
		微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法
测定结果（mg/kg）	1	29.00	31.49	22.04	24.12	27.56	28.73
	2	29.81	31.43	22.29	24.24	28.40	28.42
	3	30.77	32.81	22.32	21.69	29.42	26.46
	4	31.43	32.09	21.80	21.77	29.25	29.36
	5	31.76	31.11	22.12	21.81	27.26	25.57
	6	31.29	31.23	22.14	21.41	27.07	25.34
稀释倍数		15		10		5	
平均值（mg/kg）		30.68	31.69	22.12	22.51	28.16	27.31
标准偏差 *S*（mg/kg）		1.1	0.64	0.19	1.3	1.0	1.7
相对标准偏差（*RSD%*）		3.5	2.0	0.85	5.8	3.6	6.4

表 48 Pb 精密度测定结果

		样品 1		样品 2		样品 3	
		微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法
测定结果（mg/kg）	1	14.19	14.26	44.43	44.28	12.23	12.54
	2	14.15	14.08	44.82	44.24	12.42	12.33
	3	14.76	14.52	43.81	42.89	12.91	11.94
	4	14.06	15.25	45.15	43.31	12.50	11.73
	5	14.51	14.25	43.67	43.46	11.64	11.33
	6	14.18	14.29	43.40	44.55	11.67	11.15
稀释倍数		15		10		5	
平均值（mg/kg）		14.31	14.44	44.21	43.79	12.23	11.84
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.27	0.42	0.69	0.66	0.50	0.55
相对标准偏差（*RSD%*）		1.9	2.9	1.6	1.5	4.1	4.6

表 49　Cr 精密度测定结果

		样品 1		样品 2		样品 3	
		微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法
测定结果（mg/kg）	1	47.49	47.04	156.50	167.93	86.51	95.28
	2	44.56	46.56	179.75	172.91	86.58	88.92
	3	44.77	48.82	171.68	170.40	72.00	79.78
	4	44.74	48.44	165.37	173.69	70.10	79.29
	5	44.90	49.19	161.00	177.04	79.68	76.98
	6	45.75	48.38	164.94	166.34	87.89	76.03
稀释倍数		15		50		20	
平均值（mg/kg）		45.37	48.07	166.54	171.38	80.46	82.72
标准偏差 *S*（mg/kg）		1.1	1.0	8.2	3.9	7.9	7.7
相对标准偏差（*RSD%*）		2.5	2.2	4.9	2.3	9.8	9.3

表 50　Cd 精密度测定结果

		样品 1		样品 2		样品 3	
		微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法
测定结果（mg/kg）	1	0.111	0.136	3.10	2.76	0.158	0.159
	2	0.112	0.138	3.04	2.80	0.160	0.160
	3	0.118	0.133	3.00	2.76	0.145	0.164
	4	0.124	0.139	2.98	2.76	0.158	0.168
	5	0.119	0.138	2.79	2.76	0.160	0.164
	6	0.120	0.140	2.74	2.88	0.164	0.157
稀释倍数		—		10		—	
平均值（mg/kg）		0.117	0.137	2.94	2.79	0.157	0.162
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.0050	0.0025	0.14	0.048	0.0065	0.0040
相对标准偏差（*RSD%*）		4.2	1.8	4.9	1.7	4.1	2.5

表 51　Ni 精密度测定结果

		样品 1		样品 2		样品 3	
		微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法
测定结果	1	23.39	19.38	43.80	40.48	23.81	25.27

		样品 1		样品 2		样品 3	
		微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法
（mg/kg）	2	22.33	18.95	46.60	39.08	25.06	24.17
	3	23.56	23.47	40.20	41.71	26.85	25.30
	4	23.27	23.74	41.30	41.53	26.91	25.06
	5	22.41	20.10	44.10	38.52	25.28	23.80
	6	21.15	21.32	44.60	38.89	25.82	22.93
稀释倍数		15		10		5	
平均值（mg/kg）		22.69	21.16	43.40	40.04	25.62	24.42
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.91	2.1	2.3	1.4	1.2	0.96
RSD%		4.0	9.7	5.4	3.5	4.6	3.9

铜微波消解法的实验室内相对标准偏差在 0.85%～3.6%，电热板消解法实验室内相对标准偏差在 2.0%～6.4%；铅微波消解法的实验室内相对标准偏差在 1.6%～4.1%，电热板消解法实验室内相对标准偏差在 1.5%～4.6%；铬微波消解法的实验室内相对标准偏差在 2.5%～9.8%，电热板消解法实验室内相对标准偏差在 2.2%～9.3%；镉微波消解法的实验室内相对标准偏差在 4.1%～4.9%，电热板消解法实验室内相对标准偏差在 1.7%～2.5%；镍微波消解法的实验室内相对标准偏差在 4.0%～5.4%，电热板消解法实验室内相对标准偏差在 3.5%～9.7%。两种方法的精密度均在可接受范围内，且两种消解方法精密度没有明显的差异。

5.9.2 土壤和沉积物精密度试验

选择 3 种实际土壤和 3 种实际沉积物样品，经由电热板消解法消解后用石墨炉原子吸收平行测定 6 次，所得样品计算实际样品的精密度。结果表明，土壤样品的铜实验室内相对标准偏差在 2.0%～6.4%，沉积物样品的铜实验室内相对标准偏差在 1.9%～5.5%；土壤样品的铅实验室内相对标准偏差在 1.5%～4.6%，沉积物样品的铅实验室内相对标准偏差在 2.2%～6.0%；土壤样品的铬实验室内相对标准偏差在 2.2%～9.3%，沉积物样品的铬实验室内相对标准偏差在 0.93%～2.6%；土壤样品的镉实验室内相对标准偏差在 1.7%～2.5%，沉积物样品的镉实验室内相对标准偏差在 3.3%～4.0%；土壤样品的镍实验室内相对标准偏差在 3.5%～9.7%，沉积物样品的镍实验室内相对标准偏差在 1.9%～5.5%。两种介质的精密度均在可接受范围内。

表 52　Cu 精密度测定结果

		土壤样品			沉积物样品		
		1	2	3	1	2	3
测定结果（mg/kg）	1	31.49	24.12	28.73	42.0	25.8	35.6
	2	31.43	24.24	28.42	40.9	26.1	34.5

		土壤样品			沉积物样品		
		1	2	3	1	2	3
	3	32.81	21.69	26.46	40.7	26.6	33.5
	4	32.09	21.77	29.36	40.2	26.7	31.1
	5	31.11	21.81	25.57	41.0	25.7	32.2
	6	31.23	21.41	25.34	39.8	24.9	31.3
平均值（mg/kg）		31.69	22.51	27.31	40.8	26.0	33.0
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.64	1.3	1.7	0.76	0.66	1.8
RSD%		2.0	5.8	6.4	1.9	2.6	5.5

表 53　Pb 精密度测定结果

		土壤样品			沉积物样品		
		1	2	3	1	2	3
测定结果（mg/kg）	1	14.26	44.28	12.54	27.4	14.3	14.0
	2	14.08	44.24	12.33	26.7	15.5	14.6
	3	14.52	42.89	11.94	25.8	15.5	15.2
	4	15.25	43.31	11.73	26.9	14.2	14.3
	5	14.25	43.46	11.33	26.6	13.5	13.1
	6	14.26	44.55	11.15	26.0	13.7	14.1
平均值（mg/kg）		14.44	43.79	11.84	26.6	14.5	14.2
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.42	0.66	0.55	0.59	0.87	0.70
RSD%		2.9	1.5	4.6	2.2	6.0	4.9

表 54　Cr 精密度测定结果

		土壤样品			沉积物样品		
		1	2	3	1	2	3
测定结果（mg/kg）	1	47.04	167.93	95.28	84.2	50.6	79.9
	2	46.56	172.91	88.92	84.6	51.0	80.5
	3	48.82	170.40	79.78	83.7	51.4	75.0
	4	48.44	173.69	79.29	85.8	49.7	77.2
	5	49.19	177.04	76.98	83.7	50.8	78.9
	6	48.38	166.34	76.03	84.6	51.7	77.9
平均值（mg/kg）		48.07	171.38	82.72	84.4	50.9	78.2
标准偏差 *S*		1.0	3.9	7.7	0.78	0.70	2.0

	土壤样品			沉积物样品		
	1	2	3	1	2	3
（mg/kg）						
RSD%	2.2	2.3	9.3	0.93	1.4	2.6

表 55　Cd 精密度测定结果

		土壤样品			沉积物样品		
		1	2	3	1	2	3
测定结果（mg/kg）	1	0.136	2.76	0.159	0.36	0.19	0.19
	2	0.138	2.80	0.160	0.39	0.19	0.21
	3	0.133	2.76	0.164	0.39	0.18	0.20
	4	0.139	2.76	0.168	0.38	0.19	0.20
	5	0.138	2.76	0.164	0.40	0.19	0.21
	6	0.140	2.88	0.157	0.40	0.20	0.21
平均值（mg/kg）		0.137	2.79	0.162	0.39	0.19	0.20
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.0025	0.048	0.0040	0.015	0.0063	0.0082
RSD%		1.8	1.7	2.5	3.9	3.3	4.0

表 56　Ni 精密度测定结果

		土壤样品			沉积物样品		
		1	2	3	1	2	3
测定结果（mg/kg）	1	19.38	40.48	25.27	42.0	25.8	35.6
	2	18.95	39.08	24.17	40.9	26.1	34.5
	3	23.47	41.71	25.30	40.7	26.6	33.5
	4	23.74	41.53	25.06	40.2	26.7	31.1
	5	20.10	38.52	23.80	41.0	25.7	32.2
	6	21.32	38.89	22.93	39.8	24.9	31.3
平均值（mg/kg）		21.16	40.04	24.42	40.8	26.0	33.0
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.1	1.4	0.96	0.76	0.66	1.8
RSD%		9.7	3.5	3.9	1.9	2.6	5.5

5.10 方法正确度测试数据

选择 3 种土壤标准物质和 3 种沉积物标准物质，经由电热板消解法消解后用石墨炉原子吸收平行测定 6 次，所得样品计算实际样品的精密度。其结果如下：

表 57 Cu 正确度测定结果

		GSS-7	GSS-16	GSS-25	GSD-18	GSD-15	GSD-7a
测定结果（mg/kg）	1	98	31	22.4	4.4	138	22
	2	91	30	23.9	4.3	141	23
	3	91	29	24.2	4.3	144	23
	4	92	30	21.9	4.3	145	22
	5	92	29	23.3	3.7	147	21
	6	93	32	24.7	3.7	139	22
平均值（mg/kg）		93	30	23.4	4.2	142	22
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.7	1.1	1.08	0.23	3.55	0.78
RSD（%）		2.9	3.8	4.3	5.5	2.5	3.5
标准值（mg/kg）		97±6	32±2	23.6±1.0	3.9±0.6	132±5	22.5±0.6
相对误差（%）		−4.1	−6.3	−0.8	7.5	7.9	−1.3

对含量范围为 3.9 mg/kg～132 mg/kg 的土壤和沉积物标准样品中的铜进行测试，结果表明相对误差在−4.1%～7.9%，满足农用地土壤污染状况详查正确度允许范围。

表 58 Pb 正确度测定结果

		GSS-7	GSS-11	GSS-16	GSD-5a	GSD-15	GSD-7a
测定结果（mg/kg）	1	15.8	24.6	60.1	97.6	188	527
	2	12.4	25.8	61.6	95.3	185	535
	3	11.8	23.9	63.6	107	193	508
	4	13.7	24.1	63.8	101	192	576
	5	15.0	25.9	62.7	99.7	199	513
	6	14.2	23.7	63.3	103	193	563
平均值（mg/kg）		13.8	24.7	62.5	101	192	537
标准偏差 *S*（mg/kg）		1.52	0.965	1.4	4.118	4.92	27.4
RSD（%）		11.00	3.91	2.24	4.08	2.57	5.10
标准值（mg/kg）		14±3	24.7±1.4	61±2	102±4	210±6	555±19
相对误差（%）		−1.4	0	2.2	−1.0	−8.8	−3.3

对含量范围为 14 mg/kg～555 mg/kg 的土壤和沉积物标准样品中的铅进行测试，结果表明相对误差在−8.8%～2.2%，满足农用地土壤污染状况详查正确度允许范围。

表 59　Cr 正确度测定结果

		GSS-5	GSS-7	GSS-16	GSD-18	GSD-19	GSD-7a
测定结果（mg/kg）	1	104	407	62	8.3	72	41
	2	105	407	61	8.0	73	41
	3	106	409	61	7.6	73	40
	4	109	404	65	7.7	74	40
	5	111	393	59	7.4	73	40
	6	107	392	60	7.7	73	39
平均值（mg/kg）		107	402	61	7.8	73	40
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.3	7.7	2	0.298	0.623	0.735
RSD（%）		2.1	1.9	3.3	3.84	0.86	1.83
标准值（mg/kg）		118±7	410±23	67±3	8.4±1.2	79±3	43±1
相对误差（%）		−9.3	−2.0	−9.0	−7.5	−7.9	−6.5

对含量范围为 7.8 mg/kg～410 mg/kg 的土壤和沉积物标准样品中的铬进行测试，结果表明相对误差在−9.3%～−2.0%，满足农用地土壤污染状况详查正确度允许范围。

表 60　Cd 正确度测定结果

		GSS-7	GSS-11	GSS-16	GSD-18	GSD-15	GSD-7a
测定结果（mg/kg）	1	0.078	0.133	0.26	0.095	0.33	5.9
	2	0.067	0.121	0.27	0.087	0.35	5.7
	3	0.076	0.114	0.26	0.090	0.33	6.2
	4	0.064	0.128	0.26	0.096	0.33	6.1
	5	0.083	0.139	0.25	0.089	0.34	6.0
	6	0.091	0.122	0.25	0.090	0.33	5.7
平均值（mg/kg）		0.077	0.126	0.26	0.091	0.34	5.9
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.01	0.009	0.01	0.004	0.009	0.18
RSD（%）		12.99	7.14	3.85	4.09	2.78	2.99
标准值（mg/kg）		0.08±0.02	0.125±0.012	0.25±0.02	0.095±0.010	0.34±0.02	5.6±0.6
相对误差（%）		-0.2	0.1	4	−4.1	−1.2	5.7

对含量范围为 0.08 mg/kg～5.6 mg/kg 的土壤和沉积物标准样品中的镉进行测试，结果表明相对误差在−4.1%～5.7%，满足农用地土壤污染状况详查正确度允许范围。

表 61　Ni 正确度测定结果

		GSS-5	GSS-7	GSS-16	GSD-18	GSD-19	GSD-15
测定结果	1	39	270	24	4.5	71	19.4

		GSS-5	GSS-7	GSS-16	GSD-18	GSD-19	GSD-15
（mg/kg）	2	40	263	28	4.3	68	18.0
	3	44	274	24	4.5	68	18.3
	4	40	270	28	4.5	72	17.7
	5	61	272	23	4.5	72	17.9
	6	40	264	25	4.4	71	18.2
平均值（mg/kg）		44	269	25	4.4	70	18.2
标准偏差 *S*（mg/kg）		8.6	4.4	2	0.09	1.94	0.599
RSD（%）		19.7	1.6	7.8	2.07	2.75	3.29
标准值（mg/kg）		40±4	276±15	27.4±0.9	4.7±0.010	70±0.01	19±0.04
相对误差（%）		10	−2.5	−8.8	−5.61	0.55	−3.53

对含量范围为 4.7 mg/kg～276 mg/kg 的土壤和沉积物标准样品中的镍进行测试，结果表明相对误差在−10%～0.55%，满足农用地土壤污染状况详查正确度允许范围。

5.11 质量控制

5.11.1 质量控制总体要求

本方法参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）和《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465—2015）中的相关规定，根据编制组和 7 家实验室验证结果进行统计，制定质量保证和质量控制相关措施中的“针对环境监测分析方法的特点，说明质量保证和质量控制的措施和要求，以及当过程失控时，应采取的措施”。质量控制措施可以包括但不限于以下内容：a）仪器性能的检查方法和控制指标；b）校准的控制指标要求；c）空白试验的具体要求和具体目标；d）准确性测量的控制方法和结果的控制范围；e）重复性测量的控制方法和结果的控制范围；f）质量控制图的绘制。本标准根据石墨炉原子吸收分光光度法的特点和分析过程技术要求，在空白试验、标准曲线检查、平行样测定、试剂和实验用水、仪器等方面制定了质量保证和质量控制的建议和要求。

5.11.2 空白试验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少分析 2 个空白试样（8.4），各元素测定结果均应低于测定下限。

5.11.3 校准

由于仪器状态、环境温度、湿度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性，每次测定应绘制标准曲线，其相关系数应≥0.995。

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）分析结束后，需 1 次进行标准系列中间浓度点核查，中间浓度点测定值与标准值的相对误差应控制在±10%以内。否则，应重新绘制校准曲线。

5.11.4 精密度

七家验证实验室共获取 870 组样品的相对标准偏差数据。对这些数据进行统计分析，按≤2%、2%～5%、5%～10%、10%～15%、15%～20%、＞20%划分为 6 个区间。统计结果显示，各区间数据占比分别为 27%、48%、18%、5%、2%和 0。频次分析表明，99%的相对标准偏差值处于 15%以内。由于石墨炉原子吸收分光光度法常用于土壤和沉积物中低含量元素的测定，浓度低时相对偏差易出现一定程度的升高，参考《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》（HJ 491—2019）及《土壤和沉积物　金属元素总量的测定　电感耦合等离子体质谱法》（HJ 1315—2023）中相对偏差允许范围为±25%的技术要求，将本标准的相对偏差允许范围定为±25%。每 20 个样品或每批次（样品数量少于 20 个时）需测定 1 个平行样，且平行样测定结果的相对偏差应控制在±25%以内。

5.11.5 正确度

七家验证实验室对 8 种有证标准物质开展重复测定，共获取了 560 个均值的相对误差数据。将均值的相对误差数据划分为 8 个区间：≤-20%、-20%～-10%、-10%～-5%、-5%～0%、0%～5%、5%～10%、10%～20%、＞20%。统计结果显示，各区间数据占比分别为 1%、5%、12%、34%、38%、6%、4%、0%。频次分析表明，99%分位值分布于-23%~18%区间。鉴于石墨炉原子吸收分光光度法常用于土壤和沉积物中低含量元素的测定，浓度低时相对误差易出现一定程度的升高，参考《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》（HJ 491—2019）及《土壤和沉积物　金属元素总量的测定　电感耦合等离子体质谱法》（HJ 1315—2023）中对相对误差的要求（均限定在±25%以内），将本标准的相对误差允许范围定为±25%。每 20 个样品或每批次（样品数量少于 20 个/批）需测定 1 个标准物质，且有证标准物质测定结果的相对误差应控制在±25%以内。

5.12 增删条款及增删内容原因说明

表 62　修订前后主要内容对照表

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
1	1.主题内容与适用范围	1.1 本标准规定了测定土壤中铅、镉的石墨炉原子吸收分光光度法。	1　适用范围	本标准规定了测定土壤和沉积物中铜、铅、铬、镉和镍总量的石墨炉原子吸收分光光度法。	修改，新增了铜、铬、镍三种重金属
2	无	/	2　规范性引用文件	本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。 GB 17378.3　海洋监测规范　第 3 部分：样品采集、贮存与运输 GB 17378.5　海洋监测规范　第 5 部分：沉积物分析 GB/T 32722 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南 HJ/T 166　土壤环境监测技术规范 HJ 442.4 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 494　水质采样技术指导 HJ 613　土壤　干物质和水分的测定　重量法	新增
3	2　原理	采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解方法，彻底破坏土壤的矿物晶格，使试样中的待测元素全部进入试液。然后，将试液注入石墨炉中。经过预先设定的干燥、灰化、原子化等升温程序使共存基体成分蒸发除去，同时在原子化阶段的高温下铅、镉化合物离解为基态原子蒸气、并对空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下，通过背景扣除，测定试液中的铅、镉的吸光度。	3　方法原理	土壤或沉积物样品经酸消解后，注入石墨炉原子化器中，经过干燥、灰化和原子化，铜、铅、铬、镉和镍及其化合物形成基态原子蒸气，并对相应元素空心阴极灯或其他光源发射的特征谱线产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与待测元素浓度成正比	修改，简化了方法原理。

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
4	无	使用塞曼法、自吸收法和氘灯法扣除背景，并在磷酸氢二铵或氯化铵灯基体改进剂存在下，直接测定试液中的痕量铅、镉未见干扰。	4 干扰和消除	钾、钠、镁的质量浓度高于 500 mg/L 对镉的测定产生正干扰；钙的质量浓度高于 100 mg/L 对铬的测定产生正干扰；大于 2000 mg/L 的氯离子对铜、铅测定产生负干扰，大于 2000 mg/L 的氯离子对镉、镍测定产生正干扰，氯离子的质量浓度低于 15000 mg/L 对铬测定不产生干扰。可采用背景扣除（如塞曼效应扣背景、自吸收扣背景、氘灯扣背景）、加入基体改进剂（如磷酸氢二铵）等手段消除或降低干扰。	增加干扰来源。
5	3 试剂	本标准所使用的试剂除另有说明外，均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水或等同纯度的水。 3.1 盐酸：ρ(HCl)=1.19 g/mL，优级纯。 3.2 硝酸：ρ(HNO_3)=1.42 g/mL，优级纯。 3.3 硝酸溶液：1+5，用 3.2 配制。 3.4 硝酸溶液，体积分数为 0.2%，用 3.2 配制。 3.5 氢氟酸(HF)：ρ=1.49 g/mL。 3.6 高氯酸($HClO_4$)：ρ=1.68 g/mL，优级酸。 3.7 磷酸氢二铵溶液（$(NH_4)_2HPO_4$）（优级纯）水溶液，重量分数为 5%。 3.8 铅标准贮备液：ρ（铅）=0.500 mg/mL。准确称取 0.5000 g（精确到 0.0002 g）金属铅于 50mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（3.3），微热溶解。冷却后转移到 1000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。 3.9 镉标准贮备液：ρ（镉）= 0.500mg/mL。准确称取 0.5000 g（精确到 0.0002 g）金属镉于 50 mL 烧杯中，加入 20 mL	5 试剂和材料	除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。实验用水为新制备的不含目标元素的纯水。 5.1 盐酸：ρ(HCl)=1.19 g/mL。 5.2 硝酸：ρ(HNO_3)=1.42 g/mL。 5.3 氢氟酸：ρ(HF)=1.16 g/mL。 5.4 高氯酸：ρ($HClO_4$)=1.67 g/mL。 5.5 硫酸：ρ(H_2SO_4)=1.84 g/mL。 5.6 金属铜：光谱纯。 5.7 金属铅：光谱纯。 5.8 重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）：基准试剂，130 ℃下干燥 24 h。 5.9 金属镉：光谱纯。 5.10 金属镍：光谱纯。 5.11 磷酸氢二铵（$(NH_4)_2HPO_4$）。 5.12 硝酸溶液I：硝酸（5.2）和水以 1:3 的体积比混合。	增加铜、铬、镍 3 种金属的配制溶液。

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
		硝酸溶液（3.3），微热溶解。冷却后转移到 1000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。 3.10　铅、镉混合标准使用液，铅 250 μg/L，镉 50 μg/L。临用前将铅、镉标准储备液（3.8）（3.9），用硝酸溶液（3.4）经逐级稀释配制。		5.13　硝酸溶液II：硝酸（5.2）和水以 1:99 的体积比混合。 5.14　铜标准贮备液：ρ(Cu)=1000 mg/L。 称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属铜（5.6），溶解在 40 mL 硝酸溶液I（5.12）中，再加入 100 mL 水，加热至氮氧化物排尽，冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。 5.15　铅标准贮备液：ρ(Pb)=1000 mg/L。 称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属铅（5.7），溶解在 40 mL 硝酸溶液I（5.12）中，再加入 100 mL 水，加热至氮氧化物排尽，冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。 5.16　铬标准贮备液：ρ(Cr)=1000 mg/L。 称取 2.829 g（精确到 0.1 mg）重铬酸钾（5.8）溶解在 40 mL 水中，加入 5 mL 硫酸（5.5），冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。 5.17　镉标准贮备液：ρ(Cd)=1000 mg/L。 称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属镉（5.9），溶解在 40 mL 硝酸溶液I（5.12）中，再加入 100 mL 水，加热至氮氧化物排尽，冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶	

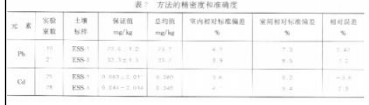
序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
				中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。 5.18　镍标准贮备液：ρ(Ni)=1000 mg/L。 称取 1 g（精确到 0.1mg）金属镍（5.10），溶解在 10 mL 盐酸（5.1）和 10 mL 硝酸溶液I（5.12）中，再加入 100 mL 水加热至氮氧化物排尽，冷却后，用水定容至 1 L。贮备液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存，4 ℃以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。 5.19　铜、铅、铬、镉和镍标准使用液，铜 100 μg/L、铅 100 μg/L、铬 100 μg/L、镉 10 μg/L 和镍 100 μg/L：用硝酸溶液II（5.13）逐级稀释铜、铅、铬、镉和镍标准贮备液（5.14、5.15、5.16、5.17 和 5.18）配制成目标浓度的使用液。使用液配制后在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶，临用现配。 5.20　磷酸氢二铵溶液：$\rho((NH_4)_2HPO_4)$=50 g/L。 称取 5 g 磷酸氢二铵（5.11）用水稀释至 100 mL。也可使用市售有证标准溶液。 5.21　氩气：纯度≥99.99%。	
6	4　仪器	4.1　一般实验室仪器和以下仪器。 4.2　石墨炉原子吸收分光光度计（带有背景扣除装置）。 4.3　铅空心阴极灯。 4.4　镉空心阴极灯。 4.5　氩气钢瓶。	6　仪器和设备	6.1　石墨炉原子吸收分光光度计，具有背景校正功能。 6.2　铜、铅、铬、镉和镍元素的空心阴极灯或连续光源。 6.3　石墨管：热解涂层石墨管。 6.4　电热板或石墨消解仪：具有温控功能，最高温度不低于 200 ℃，温控精度±5 ℃。	修改：增加新增 3 种重金属的空心阴极灯，增加消解

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
		4.6　50μL 手动进样器。 4.7　仪器参数 不同型号仪器最佳测试条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。		6.5　微波消解装置：由具有温度控制和程序升温功能的微波消解仪、聚四氟乙烯或同级材质的微波消解容器和旋转盘等组成。 6.6　坩埚：聚四氟乙烯材质，50 mL，带盖。 6.7　尼龙筛：2 mm（10 目），0.15 mm（100 目）。。 6.8　分析天平：分度值为 0.1 mg。 6.9　一般实验室常用仪器和设备。	仪器。
7	5 样品	将采集的土壤样品（一般不少于 500 g）混匀后用四分法塑封至 100 g，缩分后的土壤经风干（自然风干或冷冻干燥）后，除去土样中石子和动植物残体等异物，用木棒（或玛瑙棒）研压，通过 2 mm 尼龙筛（除去 2 mm 以上的砂砾），混匀。用玛瑙研钵将通过 2 mm 尼龙筛的土样研磨至全部通过 100 目（孔径 0.149 mm）尼龙筛，混匀后备用。	7　样品 7.1 和 7.2	7.1　样品采集与保存 土壤样品按照 HJ/T 166 和 GB/T 32722 的相关规定采集和保存，沉积物样品按照 HJ 494、GB 17378.3 和 HJ 442.4 的相关规定采集和保存。 7.2　样品制备 除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），分别按照 HJ/T 166 和 GB 17378.5 的相关要求制备土壤及沉积物样品。土壤样品一份用于测定干物质含量，另一份用于制备试样；沉积物样品一份用于测定含水率，另一份用于制备试样。	修订，引用了 HJ 166，新增了沉积物的采集和制样
8	6.1 和 6.3	6.1 试剂的制备 准确称取 0.1～0.3 g（精确至 0.0002 g）试样于 50 mL 四聚氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入 5 mL 盐酸，于通风橱内的电热板上低温加热，使样品初步分解，当蒸发至约 2～3 mL 时，取下稍冷，然后加入 5 mL 硝酸，4 mL 氢氟酸，2 mL 高氯酸，加盖厚于电热板上中温加热 1 小时左右，然后开盖，继续加热除硅。为达到良好的飞硅效果应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时，加盖，使黑色有机碳化物充分	7　样品 7.3、7.4 和 7.5	7.4　试样的制备 7.4.1　微波消解法 准确称取 0.1 g～0.5 g（精确至 0.1 mg）样品（7.2）置于消解罐（6.5）中。用少许水润湿后，依次加入 9 mL 硝酸（5.2）、3 mL 盐酸（5.1）和 2 mL 氢氟酸（5.3），充分混匀、反应平稳后，加盖拧紧，将消解罐装入微波消解仪（6.5）中。参照表 1 的升温程序进行微波消解，消解结束后冷却至室温。从微波消解仪（6.5）中取出消解罐，在通风橱中缓缓泄压放气，打开消解罐，将消解	改土壤水分测定为测定干物质，新增沉积物水分测定方法。对电热板消解法参

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
		分解。待坩埚上的黑色有机物消失后，开盖，驱赶白烟并蒸至近干（或呈不流动状态的液珠状）。视消解情况，可再加入 2.0 mL 硝酸、2.0 mL 氢氟酸和 1.0 mL 高氯酸（5.4），重复上述消解过程至全部消解。当白烟再次基本冒尽且内容物呈粘稠状时，取下坩埚稍冷，用水冲洗坩埚盖和内壁，并加入 1 mL 硝酸溶液，温热溶解残渣。		罐内的内容物全部转移至坩埚（6.6）中，用少许水洗涤消解罐及盖子，一并转移至坩埚中。将坩埚置于电热板（6.4）上，160 ℃～180 ℃加热，为达到良好的飞硅效果应经常摇动坩埚。蒸发至 2 mL～3 mL 时，取下坩埚，冷却至室温。加入 1 mL 高氯酸（5.4），160 ℃～180 ℃继续加热至白烟几乎冒尽，内容物呈不流动的液珠状。若黑色物质较多可再补加 2 mL 硝酸（5.2）和 0.5 mL 高氯酸（5.4），重复上述消解过程至黑色物质全部消解。当白烟再次基本冒尽且内容物呈不流动的液珠状时，取下坩埚稍冷，用硝酸溶液Ⅱ（5.13）冲洗坩埚内壁，温热溶解残渣，冷却后转入 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液Ⅱ（5.13）定容至标线，摇匀，保存于聚乙烯瓶中，于 28 d 内完成分析。 7.4.2　电热板消解法 准确称取 0.1 g～0.5 g（精确至 0.1 mg）样品（7.2）于坩埚（6.6）中，用少量水润湿后，分别加入 9 mL 硝酸（5.2）和 3 mL 盐酸（5.1），于通风橱内的电热板上 120 ℃加热使样品初步消解。蒸发至 2 mL～3 mL 时，取下稍冷，加入 5 mL 硝酸（5.2）、2 mL 氢氟酸（5.3）和 2 mL 高氯酸（5.4），加盖于 160 ℃（消解液温度）消解 1 h 后，开盖赶酸。继续加热（160 ℃～180 ℃）除硅，为达到良好的飞硅效果应经常摇动坩埚。待坩埚上的黑色有机物消失后，驱赶白烟并蒸至呈不流动的液珠状。若黑色物质较多可再补加 2 mL 硝酸（5.2）、0.5 mL 高氯酸（5.4），重复上述消解过程至黑色物质全部消解。当白烟再次基本冒尽且内容物呈不流动的液珠状时，取下坩埚稍冷，用硝酸溶液Ⅱ（5.13）冲	数微调，增加微波消解方法

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
				洗坩埚内壁，温热溶解残渣，冷却后转入 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液Ⅱ（5.13）定容至标线，摇匀，保存于聚乙烯瓶中，于 28 d 内完成分析。 注 1：石墨消解仪消解方法可以参考电热板消解法。 注 2：土壤和沉积物样品种类复杂，基体差异较大，在消解时各种酸的用量、消解温度和时间可视消解情况酌情增减。 7.5　空白试样的制备 不称取样品，按照与试样的制备（7.4）相同的步骤制备空白试样。	
9	4.7	4.7　仪器参数 不同型号仪器的最佳测试条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。通常本标准采用的测试条件见表 1.	8.1　仪器参考测量条件	8.1　仪器参考测量条件 不同型号原子吸收分光光度计的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作，仪器参考测量条件见表 2。	增加铜、铬、镍的测试条件。
10	6.4	6.4　校准曲线 准确移取铅、镉混合标准使用液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL 于 25 mL 容量瓶中。加入 2.0 mL 磷酸氢二铵溶液，用硝酸溶液定容。按（6.2）中条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度。 用减去空白的吸光度与响应元素含量分别绘制铅、镉的校准曲线。	8.2　标准曲线的绘制 8.3　试样测定	8.2　标准曲线的绘制 分别准确移取铜、铅、铬和镍标准使用液（5.20）0 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL、20.00 mL 置于一组 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液II（5.14）定容并摇匀。分别配制成质量浓度为 0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L 的铜、铅、铬和镍的标准系列。 准确移取镉标准使用液（5.19）0 mL、1.50 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.0 mL 置于一组 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液II（5.14）定容并摇匀。配制成质量浓度为 0 μg/L、0.30 μg/L、0.60 μg/L、1.00 μg/L、1.50 μg/L、2.00 μg/L 的镉的标准系列。 按照仪器测量条件（8.1），由低到高浓度顺次向石墨管内	绘制铜、铅、铬、镉、镍五种金属的标准曲线。

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
				加入 20 μL 标准溶液和 5 μL 基体改进剂（5.20）（铬和镍无需加入基体改进剂），测量吸光度。其他加入基改方式经验证合格后亦可使用。以待测元素的质量浓度（μg/L）为横坐标，对应的吸光度值为纵坐标，建立铜、铅、铬、镉和镍的标准曲线。 注：可根据仪器灵敏度和试样的浓度范围配制成其他浓度水平的标准系列。	
11	7 结果的表示	土壤样品中铅、镉的含量 W（Pd、Cd， mg/kg）按下式计算 $$W=\frac{cV}{m(1-f)}$$ 式中：c——试液的吸光度减去空白试验的吸光度，然后在校准曲线上查得铅、镉的含量，μg/L； V——试液定容的体积，mL； m——称取试样的重量，g； f——试样中水分的含量，%。	9 结果计算与表示	9.1 结果计算 土壤中铜、铅、铬、镉、镍的含量按照公式（1）计算： $$w_1=\frac{(\rho\times f-\rho_0)\times V}{m\times w_{dm}}\times 10^{-3}$$ （1） 式中：w_1——土壤中铜、铅、铬、镉、镍的质量分数，mg/kg； ρ——由标准曲线查得试样中铜、铅、铬、镉、镍的质量浓度，μg/L； f——试样稀释倍数； ρ_0——空白试样中铜、铅、铬、镉、镍的质量浓度，μg/L； V——土壤样品消解后的定容体积，mL； m——称取土壤样品质量，g； w_{dm}——土壤样品干物质含量，%。。 9.1.2 沉积物样品的结果计算	修改，土壤的计算方法采用干物质计算。新增，新增沉积物计算方法。

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
				沉积物中铜、铅、铬、镉、镍的含量按照公式（2）计算： $w_2 = \frac{(\rho \times f - \rho_0) \times V}{m \times (1 - w_{H_2O})} \times 10^{-3}$ （2） 式中：w_2——沉积物中铜、铅、铬、镉、镍的质量分数，mg/kg； ρ——由标准曲线查得试样中铜、铅、铬、镉、镍的质量浓度，μg/L； f——试样稀释倍数； ρ_0——空白试样中铜、铅、铬、镉、镍的质量浓度，μg/L； V——沉积物样品消解后的定容体积，mL； m——称取沉积物样品质量，g； w_{H_2O}——沉积物样品含水率，%。	
12	8　精密度和正确度	多个实验室用本方法分析 ESS 系列土壤标样中的铅、镉的精密度和准确度见表 2。 表 2　方法的精密度和准确度 	10　准确度	10.1　精密度 七家实验室分别对 4 种土壤有证标准物质和 4 种沉积物有证标准物质重复测定 6 次，其中六家实验室分别对 5 种实际土壤样品重复测定 6 次：采用微波消解法时，实验室内相对标准偏差为 0.42%～17%，实验室间相对标准偏差为 1.1%～23%，重复性限为 0.02 mg/kg～73 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～82 mg/kg；采	明确精密度和正确度的研究过程，确定五种金属的精密度

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
				用电热板消解法时，实验室内相对标准偏差为 0.050%～16%，实验室间相对标准偏差为 1.8%～30%，重复性限为 0.01 mg/kg～27 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～57 mg/kg。 精密度数据参见附录 B 中表 B.1 和表 B.2。 10.2　正确度 七家实验室分别对 4 种土壤有证标准物质和 4 种沉积物有证标准物质重复测定 6 次：采用微波消解法时，相对误差范围为-22%～19%，相对误差最终值范围为-24%～25%；采用电热板消解法时，相对误差范围为-27%～25%，相对误差最终值范围为-26%～31%。 正确度数据参见附录 B 表 B.3 和 B.4。	和正确度。精密度和正确度研究过程使用了标样和实际样品。
13	无	/	11　质量保证和质量控制	11.1　每 20 个样品或每批样品至少分析 2 个实验室空白，空白中目标元素的浓度应低于方法测定下限。 11.2　每次分析应绘制标准曲线，其相关系数应≥0.995。 11.3　每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析结束后，需进行标准系列零浓度点和中间浓度点核查。中间浓度测定值与该点浓度的相对误差应在±10%以内，否则，应重新绘制校准曲线。 11.4　每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析 1 个平行样，平行样测定结果相对偏差应在±25%以内。 11.5　每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应同时测定 1 个有证标准物质，其测定结果与保证值的相对误差应在±25%以内。	新增质量保证和质量控制

序号	原标准条款号	原标准主要内容	修订后标准条款号	修订后标准主要内容	修改情况
14	无	/	13　注意事项	每 20 个或每批次样品（少于 20 个）分析结束后，需进行标准系列零浓度点和中间浓度点核查，中间浓度点测定值与标准值的相对误差应控制在±10%以内。否则，应重新绘制校准曲线。	新增注意事项章节
15	1.2	本标准的检出限（按称取 0.5g 试样消解定容至 50ml 计算）为：铅 0.1mg/kg，镉 0.01mg/kg。	附录	当取样量为 0.25 g，消解后定容体积为 50 mL 时，5 种金属元素的方法检出限为 0.02 mg/kg～0.5 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg～2.0 mg/kg。 附录 A（规范性附录）　方法的检出限和测定下限 附录 B（资料性附录）　方法的正确度	增加了铜、铅、铬、镉、镍检出限、测定下限、精密度和正确度的信息
16	附录 A	水分含量测定 A1 称取通过 100 目筛的风干土样 5～10 g（准确至 0.01 g）置于铝盒或称量瓶中，在 105℃烘箱中烘 4～5 h，烘干至衡中。 A2 以百分数表示的风格土样水分含量按下式计算。 f（%）=$\frac{W_1-W_2}{W_1}\times 100$		7.3　样品干物质含量和含水率的测定 按照 HJ 613 测定土壤样品中的干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品的含水率。	修改，土壤采用干物质核算，增加沉积物水分计算方法

6 方法比对

6.1 方法比对方案

HJ 168 中 5.6 提出方法比对的要求，新方法标准的目标物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。同时，修订标准的，还应与原标准进行比对。为此，本标准分 2 步完成方法比对。

与原标准的比对。原标准为 GB/T 17141—1997，该方法适用于土壤铅和镉的测定，使用的消解方法为电热板消解法。本次比对采用土壤实际样品，用微波消解法消解后与原标准进行比对，比对元素为铅和镉。

与现行标准的比对。本标准的目标元素为铜、铅、铬、镉、镍，现行的和本标准相关的标准方法有《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》（HJ 491—2019）、《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）、《土壤和沉积物　12 种金属元素的测定　王水提取-电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803—2016）和《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》（HJ 1315—2023）。由于《土壤和沉积物　12 种金属元素的测定　王水提取-电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803—2016）是王水消解体系，属于不完全消解，因此本研究仅开展了本方法与其他三种方法的比对。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 与原标准的比对

原方法仅是土壤样品分析的方法，课题组采集云南省土壤实际样品开展与原方法的比对工作。结果如下：

表 63　本标准微波前处理法与 GB/T 17141—1997 配对测定结果（单位：mg/kg）

序号	镉			铅		
	本标准	GB/T 17141—1997	配对差值	本标准	GB/T 17141—1997	配对差值
1	0.37	0.34	0.03	40.2	36.9	3.3
2	0.31	0.33	−0.02	43.6	44.8	−1.2
3	0.27	0.25	0.02	41.1	43.5	−2.4
4	0.43	0.46	−0.03	52.1	54.7	−2.6
5	0.46	0.45	0.01	42.3	46.1	−3.8
6	0.29	0.26	0.03	60.2	58.4	1.8
7	0.35	0.37	−0.02	46.6	45.2	1.4
t 值	0.295			−0.496		
P 值	0.778			0.638		
是否显著性差异	否			否		

t 检验结果显示，p 均大于 0.05，说明采用本标准微波前处理法与 GB/T 17141—1997 在土壤铅和镉的测定中与原标准无显著性差异（表 63）。

6.2.2 与现有标准的比对

（1） 与火焰原子吸收分光光度法的比对

采用云南省土壤实际样品，开展本标准与《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》（HJ 491—2019）比对实验，t 检验结果显示，p 均大于 0.05，本标准与《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》（HJ 491—2019）测定结果无显著性差异（表 64）。

表 64 本标准与《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》（HJ 491—2019）配对测定结果（单位：mg/kg）

序号	铜			铅		
	本标准	HJ 491—2019	配对差值	本标准	HJ 491—2019	配对差值
1	36.9	36.4	0.5	40.3	39.8	0.5
2	37.6	36.5	1.1	39.2	40.1	−0.9
3	36.7	37.5	−0.8	39.9	37.6	2.3
4	65.3	63.5	1.8	34.2	33.0	1.2
5	64.7	64.8	−0.1	33.6	31.3	2.3
6	63.6	65.2	−1.6	32.4	34.7	−2.3
7	57.5	55.4	2.1	43.8	45.7	2.1
P 值	0.435			0.820		
是否显著性差异	否			否		
序号	镍			铬		
	本标准	HJ 491—2019	配对差值	本标准	HJ 491—2019	配对差值
1	20.5	19.6	0.9	39.7	40.7	−1.0
2	19.2	19.4	−0.2	39.0	38.8	0.2
3	19.3	19.7	−0.4	38.5	37.2	1.3
4	51.6	51.2	0.4	97.4	101	−3.6
5	52.3	51.7	0.6	100	98.3	1.7
6	51.3	51.4	−0.1	99.2	97.8	1.4
7	35.8	36.3	−0.5	78.6	75.4	3.2
P 值	0.639			0.604		
是否显著性差异	否			否		

（2） 与波长色散 X 射线荧光光谱法的比对

采用云南省实际土壤样品和天津于桥水库的实际沉积物样品，开展本标准与《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）比对，比对项目为铜、铅、铬、镍（表 65、66）。

1） 土壤实际样品

表 65　本标准与《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）配对测定结果（单位：mg/kg）

序号	铜			铅		
	本标准	HJ 780—2015	配对差值	本标准	HJ 780—2015	配对差值
1	17.5	18.6	−1.1	59.6	58.8	0.8
2	10.4	12.4	−2.0	40.8	40.0	0.8
3	11.4	13.8	−2.4	30.7	33.7	−3
4	14.6	16.9	−2.3	51.3	47.8	3.5
5	16.4	17.8	−1.4	47.1	47.7	−0.6
6	15.7	18.1	−2.4	34.6	36.5	−1.9
7	15.3	17.4	−2.1	51.0	50.8	0.2
P 值	0.000			0.972		
是否显著性差异	是			否		
序号	镍			铬		
	本标准	HJ 780—2015	配对差值	本标准	HJ 780—2015	配对差值
1	12.2	13.5	−1.3	24.8	23.7	1.1
2	13.1	14.2	−1.1	30.4	32.4	−2
3	15.8	17.2	−1.4	35.1	38.0	−2.9
4	16.0	17.3	−1.3	33.7	37.6	−3.9
5	18.6	20.9	−2.3	43.4	45.9	−2.5
6	17.4	19.4	−2	39.4	43.6	−4.2
7	17.0	17.4	−0.4	38.9	40.1	−1.2
P 值	0.001			0.017		
是否显著性差异	是			是		

2） 沉积物实际样品

表 66 本标准与《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）配对测定结果（单位：mg/kg）

序号	铜			铅		
	本标准	HJ 780—2015	配对差值	本标准	HJ 780—2015	配对差值
1	30.8	32.8	−2	28.6	35.3	−6.7
2	31.2	31.8	−0.6	30.9	36.7	−5.8
3	30.3	33.3	−3	31.1	37.9	−6.8
4	30.9	32.5	−1.6	28.5	36.7	−8.2
5	31.0	32.7	−1.7	26.9	38.8	−11.9
6	31.6	33.4	−1.8	27.5	36.8	−9.3
P 值	0.093			0.007		
是否显著性差异	否			是		
序号	镍			铬		
	本标准	HJ 780—2015	配对差值	本标准	HJ 780—2015	配对差值
1	30.5	34.5	−4.0	59.2	69.8	−10.6
2	30.3	35.2	−4.9	59.9	70.1	−10.2
3	32.1	35.2	−3.1	58.5	72.1	−13.6
4	32.0	35.2	−3.2	58.2	70.0	−11.8
5	30.5	35.1	−4.6	59.0	69.3	−10.3
6	31.2	34.9	−3.7	60.2	71.6	−11.4
P 值	0.014			0.003		
是否显著性差异	是			是		

测试结果显示，本标准与《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）测定土壤铜、铅、镍和铬元素结果存在显著性差异，主要原因是本标准灵敏度高、线性范围窄，样品量小，适用于测定低浓度样品，而 HJ 780 线性范围宽，检出限高，样品量高，适用于测定高浓度样品；另外，两者在测定原理上存在较大差异，本标准是使用酸对土壤进行消解，消解后的溶液上机测定，而 HJ 780 是对土壤样品压片后直接上机测定，由于以上等原因，两种方法之间存在系统性偏差，从而导致比对结果出现显著性差异（表 64、表 65）。为考察两种方法偏差是否在可接受范围内，本研究对比了两种不同分析方法的实验室内相对偏差。结果表明，土壤和沉积物中四种金属检测的实验室内相对偏差绝对值均不高于 10%，满足《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166—2004）和详查允许的精密度范围，说明两种方法之间的偏差范围可以接受（表 15、表 67、表 68）。

表 67　土壤样品采用本标准与《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）配对测定结果的相对偏差

序号	铜			铅		
	本标准（mg/kg）	HJ 780—2015（mg/kg）	相对偏差	本标准（mg/kg）	HJ 780—2015（mg/kg）	相对偏差
1	17.5	18.6	3%	59.6	58.8	1%
2	10.4	12.4	9%	40.8	40.0	1%
3	11.4	13.8	10%	30.7	33.7	5%
4	14.6	16.9	7%	51.3	47.8	4%
5	16.4	17.8	4%	47.1	47.7	1%
6	15.7	18.1	7%	34.6	36.5	3%
7	15.3	17.4	6%	51.0	50.8	0%
序号	镍			铬		
	本标准（mg/kg）	HJ 780—2015（mg/kg）	相对偏差	本标准（mg/kg）	HJ 780—2015（mg/kg）	相对偏差
1	12.2	13.5	5%	24.8	23.7	2%
2	13.1	14.2	4%	30.4	32.4	3%
3	15.8	17.2	4%	35.1	38.0	4%
4	16.0	17.3	4%	33.7	37.6	5%
5	18.6	20.9	6%	43.4	45.9	3%
6	17.4	19.4	5%	39.4	43.6	5%
7	17.0	17.4	1%	38.9	40.1	2%

表 68　沉积物样品采用本标准与《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）配对测定结果的相对偏差

序号	铜			铅		
	本标准（mg/kg）	HJ 780—2015（mg/kg）	相对偏差	本标准（mg/kg）	HJ 780—2015（mg/kg）	相对偏差
1	30.8	32.8	3%	28.6	35.3	10%
2	31.2	31.8	1%	30.9	36.7	9%
3	30.3	33.3	5%	31.1	37.9	10%
4	30.9	32.5	3%	28.5	36.7	13%
5	31.0	32.7	3%	26.9	38.8	18%
6	31.6	33.4	3%	27.5	36.8	14%
序号	镍			铬		
	本标准	HJ 780—2015	相对偏差	本标准	HJ 780—2015	相对偏差

	（mg/kg）	（mg/kg）		（mg/kg）	（mg/kg）	
1	30.5	34.5	6%	59.2	69.8	8%
2	30.3	35.2	7%	59.9	70.1	8%
3	32.1	35.2	5%	58.5	72.1	10%
4	32.0	35.2	5%	58.2	70.0	9%
5	30.5	35.1	7%	59.0	69.3	8%
6	31.2	34.9	6%	60.2	71.6	9%

（3） 与电感耦合等离子体质谱法的比对

采用云南省实际土壤样品，开展本标准与《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》（HJ 1315—2023）比对实验，比对元素为铜、铅、铬、镉、镍。比对结果显示，本标准与《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》（HJ 1315—2023）测定结果无显著性差异（表 69）。

表 69 本标准与《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》（HJ 1315—2023）配对测定结果（单位：mg/kg）

序号	铜			铅		
	本标准	HJ 1315—2023	配对差值	本标准	HJ 1315—2023	配对差值
1	36.9	37.6	−0.7	39.0	37.1	1.9
2	37.6	38.0	−0.4	40.2	42.0	−1.8
3	36.7	40.4	−3.7	39.4	44.3	−4.9
4	36.8	40.5	−3.7	34.2	38.4	−4.2
5	65.5	59.9	5.6	32.4	35.1	−2.7
6	65.3	58.5	6.8	33.6	32.7	0.9
7	64.7	62.4	2.3	32.7	39.1	−6.4
t 值	0.559			−2.141		
P 值	0.596			0.076		
是否显著性差异	否			否		
序号	镍			铬		
	本标准	HJ 1315—2023	配对差值	本标准	HJ 1315—2023	配对差值
1	20.5	16.9	3.6	39.7	42.8	−3.1
2	19.2	17.5	1.7	39.0	43.7	−4.7
3	19.3	18.6	0.7	40.7	46.5	−5.8
4	19.0	16.7	2.3	39.5	44.3	−4.8
5	52.3	48.9	3.4	97.4	103	−5.6
6	51.1	54.3	−3.2	99.0	95.6	3.4

7	50.7	45.6	5.1	102	98.9	3.1
t 值	1.920			-1.644		
P 值	0.103			0.151		
是否显著性差异	否			否		
序号	镉			——		
	本标准	HJ 1315—2023	配对差值			
1	0.31	0.275	0.035			
2	0.30	0.249	0.051			
3	0.28	0.268	0.012			
4	0.29	0.232	0.058			
5	0.72	0.807	−0.087			
6	0.68	0.771	−0.091			
7	0.70	0.741	−0.041			
t 值	−0.374					
P 值	0.721					
是否显著性差异	否					

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 方法验证实验室和人员

共有七家单位参加了方法验证工作，分别是湖北省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、江西省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、宁夏回族自治区生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、天津华勘检验测试有限公司。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 70。

表 70 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
湖北省生态环境监测中心	田文娟	女	33	工程师	环境监测	7 年
	贺小敏	女	36	高级工程师	食品科学	10 年
	杜维	女	35	工程师	分析化学	9 年
湖南省生态环境监测中心	林海兰	女	33	工程师	分析化学	8 年
	于磊	男	34	工程师	环境监测	11 年
	刘沛	男	33	高级工程师	分析化学	4 年
	朱瑞瑞	女	33	工程师	分析化学	6 年
	朱日龙	男	40	正高级工程师	应用化学	10 年
江西省生态环境监测中心	曾芳发	男	31	工程师	生物化学与分子生物学	5 年
辽宁省生态环境监测中心	付友生	男	38	高级工程师	环境工程	13 年
	张雷	男	30	工程师	应用化学	6 年
宁夏回族自治区生态环境监测中心	陈浩	男	35	工程师	环境科学	11 年
青海省生态环境监测中心	陈珂	女	31	工程师	分析化学	5 年
	文生仓	男	40	高级工程师	环境科学	12 年
	李继莲	女	31	助理工程师	化学工程与工艺	10 年
	杨玉婷	女	27	助理工程师	环境工程	2 年
	丁梅梅	女	39	高级工程师	农业资源与环境	15 年
	马伟	男	35	高级工程师	环境工程	11 年
天津华勘检验测试有限公司	熊英	女	27	助理工程师	食品科学与工程	6 年

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准修订导则》（HJ 168—2020）的规定，组织七家有资质的

实验室进行方法验证，对参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况以及所使用的相关仪器设备情况、所用试剂情况进行登记，方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

（1） 验证样品

验证样品选取时，考虑土壤和沉积物类型以及各元素含量分布，采用以下 8 种标准物质和 5 种实际样品：编号为 GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25 的 4 种土壤标准物质，编号为 GSD-7a、GSD-15、GSD-18 和 GSD-19 的 4 种沉积物标准物质，并选取不同含量并具有一定代表性的 5 个实际样品。实际样品涵盖水稻土、红壤、黄壤、灰钙土和棕壤，土地利用类型涵盖耕地和未利用地，样品来源为湖南、广东、贵州、宁夏和江苏。以上标准物质和实际样品，类型多、分布广，且各元素含量有高有低，具有一定代表性。

（2） 检出限和测定下限

验证实验室按照《土壤和沉积物铜、铅、铬、镉、镍的测定石墨炉原子吸收光度法（草案）》中样品分析的全部步骤和《环境监测分析方法标准修订导则》（HJ 168—2020）附录 A 中规定的方法确定方法检出限和测定下限。根据专家建议，考虑到石英砂可能含有少量杂质，本次实验以试剂水作为空白，重复＞7 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的含量，计算各元素的检出限，根据统计结果中最大者作为本标准检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。

（3） 精密度

由编制组统一发放 4 种土壤标准样品、4 种沉积物标准样品和 5 种土壤实际样品，平行测定 6 次，分别计算不同含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。再对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R。

（4） 正确度

由编制组统一发放 4 种土壤标准样品和 4 种沉积物标准样品，平行测定 6 次，分别计算不同含量水平标准物质的平均值、相对误差等参数。再对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间误差。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

按照《环境监测分析方法标准修订导则》（HJ 168—2020）的规定，组织 7 家有资质的实验室进行对《土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法》进行方法验证。

（1） 首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位商定验证时间。

（2） 在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程，能独立完成整个实验。对于验证中所用仪器设备必须能熟练掌握，必要时应组织培训。

（3） 方法验证过程中所用的试剂、材料、仪器设备及分析步骤应符合方法相关要求。实验室基本情况需如实填写。

（4） 参加验证的操作人员应按照要求如实填写原始测试数据表，测试数据仪器生成文

件需要归纳保存，以备随时核查。

（5） 对方法验证数据进行整理，去除离群值，计算检出限、精密度和正确度。

7.2.2 方法验证结论

本验证方法采用石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物的铜、铅、铬、镉、镍，现将 7 家实验室方法验证结果归纳如下：

（1） 检出限与测定下限

通过对 7 家验证实验室对本标准中目标物检出限数据进行汇总，使用试剂水做空白样，当称样量为 0.25 g、定容体积为 50 mL 时，前处理方法为微波消解法时，检出限分别为：铜 0.4 mg/kg、铅 0.3 mg/kg、铬 0.4 mg/kg、镉 0.02 mg/kg、镍 0.3 mg/kg；测定下限分别为：铜 1.6 mg/kg、铅 1.2 mg/kg、铬 1.6 mg/kg、镉 0.08 mg/kg、镍 1.2 mg/kg；前处理方法为电热板消解法时，检出限分别为：铜 0.3 mg/kg、铅 0.4 mg/kg、铬 0.5 mg/kg、镉 0.02 mg/kg、镍 0.2 mg/kg；测定下限分别为：铜 1.2 mg/kg、铅 1.6 mg/kg、铬 2.0 mg/kg、镉 0.08 mg/kg、镍 0.8 mg/kg。

表 71 方法检出限、测定下限汇总表 （单位：mg/kg）

实验室编号	Cu				Pb			
	微波消解法		电热板消解法		微波消解法		电热板消解法	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.1	0.4	0.1	0.4	0.2	0.8	0.1	0.4
2	0.08	0.32	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8
3	0.4	1.6	0.3	1.2	0.3	1.2	0.3	1.2
4	0.2	0.8	0.3	1.2	0.2	0.8	0.06	0.24
5	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8
6	0.2	0.8	0.1	0.4	0.3	1.2	0.4	1.6
7	0.06	0.24	0.04	0.16	0.05	0.20	0.05	0.20
最大值	0.4	1.6	0.3	1.2	0.3	1.2	0.4	1.6
实验室编号	Cr				Cd			
	微波消解法		电热板消解法		微波消解法		电热板消解法	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.06	0.24	0.009	0.036	0.004	0.016	0.004	0.016
2	0.2	0.8	0.2	0.8	0.02	0.08	0.02	0.08
3	0.4	1.6	0.5	2.0	0.02	0.08	0.02	0.08
4	0.8**	3.2	0.5	2.0	0.007	0.028	0.007	0.028
5	0.3	1.2	0.3	1.2	0.004	0.016	0.003	0.012
6	0.3	1.2	0.3	1.2	0.008	0.032	0.006	0.024
7	0.2	0.8	0.2	0.8	0.01	0.04	0.01	0.04

最大值	0.3	1.2	0.5	2.0	0.02	0.08	0.02	0.08
实验室编号	Ni							
	微波消解法		电热板消解法					
	检出限	测定下限	检出限	测定下限				
1	0.04	0.16	0.02	0.16				
2	0.1	0.4	0.2	0.8				
3	0.09	0.36	0.08	0.32				
4	0.3	1.2	0.2	0.8				
5	0.05	0.20	0.05	0.20				
6	0.06	0.24	0.07	0.28				
7	0.07	0.28	0.1	0.4				
最大值	0.3	1.2	0.2	0.8				
注：**为采用离群值分数法（Z-score 的方法）剔除的异常值。当 Z 值低于-3 或高于 3 时，判定为异常值。								

（2） 方法精密度测定

1） Cu 精密度

七家实验室分别对铜含量为 19.5 mg/kg～144 mg/kg 的 4 种土壤标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.60%～9.3%；实验室间相对标准偏差为 3.6%～6.7%，重复性限为 2.4 mg/kg～13 mg/kg，再现性限为 3.0 mg/kg～22 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.52%～7.6%;实验室间相对标准偏差为 1.8%～5.8%,重复性限为 1.9 mg/kg～14 mg/kg，再现性限为 2.0 mg/kg～24 mg/kg。

七家实验室分别对铜.含量为 3.9 mg/kg～132 mg/kg 的 4 种沉积物标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.88%～9.9%；实验室间相对标准偏差为 2.9%～10%，重复性限为 0.6 mg/kg～7.1 mg/kg，再现性限为 1.3 mg/kg～13 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.52%～7.6%；实验室间相对标准偏差为 2.0%～5.9%，重复性限为 0.6 mg/kg～16 mg/kg，再现性限为 0.8 mg/kg～19 mg/kg。

六家实验室分别对铜含量测试均值为 12.4 mg/kg～171 mg/kg 的 5 种土壤实际样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.88%～9.9%；实验室间相对标准偏差为 5.1%～12%，重复性限为 2.0 mg/kg～8.4 mg/kg，再现性限为 3.0 mg/kg～51 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.50%～7.0%；实验室间相对标准偏差为 6.8%～20%，重复性限为 1.7 mg/kg～6.7 mg/kg，再现性限为 3.5 mg/kg～39 mg/kg。

2） Pb 精密度

七家实验室分别对铅元素含量为 14 mg/kg～552 mg/kg 的 4 种土壤标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.72%～14%；实验室间相对标准偏差为 2.5%～9.1%，重复性限为 3.0 mg/kg～66 mg/kg，再现性限为 4.7 mg/kg～72 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.69%～12%；实验室间相对标准偏差为 2.3%～11%，重复性限为 1.6

mg/kg～27 mg/kg，再现性限为 4.5 mg/kg～42 mg/kg。

七家实验室分别对铅含量为 19 mg/kg～555 mg/kg 的 4 种沉积物标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.49%～13%；实验室间相对标准偏差为 2.1%～8.7%，重复性限为 3.2 mg/kg～27 mg/kg，再现性限为 3.5 mg/kg～41 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.69%～9.4%；实验室间相对标准偏差为 2.3%～9.0%，重复性限为 1.2 mg/kg～27 mg/kg，再现性限为 4.7 mg/kg～45 mg/kg。

六家实验室分别对铅含量测试均值为 15.8 mg/kg～67.5 mg/kg 的 5 种土壤实际样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.49%～13%；实验室间相对标准偏差为 6.3%～23%，重复性限为 3.1 mg/kg～8.6 mg/kg，再现性限为 10 mg/kg～25 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.82%～16%；实验室间相对标准偏差为 5.3%～29%，重复性限为 3.2 mg/kg～9.7 mg/kg，再现性限为 9.2 mg/kg～25 mg/kg。

3） Cr 精密度

七家实验室分别对铬含量为 55 mg/kg～410 mg/kg 的 4 种土壤标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.42%～10%；实验室间相对标准偏差为 1.9%～3.9%，重复性限为 4.9 mg/kg～32 mg/kg，再现性限为 7.4 mg/kg～37 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.61%～9.3%；实验室间相对标准偏差为 2.4%～6.8%，重复性限为 5.8 mg/kg～23 mg/kg，再现性限为 13 mg/kg～48 mg/kg。

七家实验室分别对铬含量为 8.4 mg/kg～79 mg/kg 的 4 种沉积物标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.73%～15%；实验室间相对标准偏差为 2.9%～9.0%，重复性限为 0.9 mg/kg～9.0 mg/kg，再现性限为 2.3 mg/kg～15 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.87%～12%；实验室间相对标准偏差为 2.1%～8.7%，重复性限为 1.4 mg/kg～9.1 mg/kg，再现性限为 2.4 mg/kg～9.1 mg/kg。

六家实验室分别对铬含量测试均值为 46.2 mg/kg～91 mg/kg 的 5 种土壤实际样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.73%～15%；实验室间相对标准偏差为 6.9%～20%，重复性限为 5.1 mg/kg～11 mg/kg，再现性限为 12 mg/kg～43 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.91%～12%；实验室间相对标准偏差为 9.7%～20%，重复性限为 4.5 mg/kg～8.6 mg/kg，再现性限为 13 mg/kg～37 mg/kg。

4） Cd 精密度

七家实验室分别对镉含量为 0.08 mg/kg～0.45 mg/kg 的 4 种土壤标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 1.4%～17%；实验室间相对标准偏差为 2.4%～10%，重复性限为 0.02 mg/kg～0.07 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～0.13 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.94%～15%；实验室间相对标准偏差为 5.6%～13%，重复性限为 0.02 mg/kg～0.08 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～0.14 mg/kg。

七家实验室分别对镉含量为 0.095 mg/kg～5.6 mg/kg 的 4 种沉积物标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 1.3%～11%；实验室间相对标准偏差为 7.7%～10%，重复性限为 0.01 mg/kg～0.69 mg/kg，再现性限为 0.02 mg/kg～1.3 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.67%～15%；实验室间相对标准偏差为 5.2%～12%，重复性限为 0.02 mg/kg～0.66 mg/kg，再现性限为 0.04 mg/kg～0.98 mg/kg。

六家实验室分别对镉含量测试均值为 0.13 mg/kg～1.23 mg/kg 的 5 种土壤实际样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.88%～15%；实验室间相对标准偏差为 7.8%～21%，重复性限为 0.03 mg/kg～0.20 mg/kg，再现性限为 0.04 mg/kg～0.74 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.67%～15%；实验室间相对标准偏差为 9.6%～30%，重复性限为 0.02 mg/kg～0.19 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～0.62 mg/kg。

5） Ni 精密度

七家实验室分别对镍含量为 25 mg/kg～276 mg/kg 的 4 种土壤标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.94%～6.0%；实验室间相对标准偏差为 1.7%～3.5%，重复性限为 1.5 mg/kg～19 mg/kg，再现性限为 2.4 mg/kg～22 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 0.9%～15%；实验室间相对标准偏差为 2.6%～4.8%，重复性限为 2.2 mg/kg～30 mg/kg，再现性限为 3.4 mg/kg～33.9 mg/kg。

七家实验室分别对镍含量为 4.7 mg/kg～70 mg/kg 的 4 种沉积物标准样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.57%～15%；实验室间相对标准偏差为 1.1%～8.1%，重复性限为 0.9 mg/kg～3.5 mg/kg，再现性限为 1.3 mg/kg～6.5 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 1.0%～16%；实验室间相对标准偏差为 3.0%～10%，重复性限为 1.2 mg/kg～7.1 mg/kg，再现性限为 1.7 mg/kg～9.1 mg/kg。

六家实验室分别对镍含量测试均值为 13.9 mg/kg～33.3 mg/kg 的 5 种土壤实际样品重复测定 6 次：微波消解法实验室内相对标准偏差为 0.57%～14%；实验室间相对标准偏差为 5.0%～17%，重复性限为 2.0 mg/kg～3.2 mg/kg，再现性限为 2.7 mg/kg～15.1 mg/kg。电热板消解法实验室内相对偏差为 1.0%～16%；实验室间相对标准偏差为 3.2%～15%，重复性限为 1.5 mg/kg～3.9 mg/kg，再现性限为 2.8 mg/kg～13.4 mg/kg。

（3）方法正确度测定

1） Cu 正确度

七家实验室分别对铜含量为 144±6 mg/kg、97±6 mg/kg、19.5±0.5 mg/kg、54±2 mg/kg 的 4 种土壤标准样品（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为−8.3%～7.5%、−3.6%～16%、−2.5%～8.5%、−6.8%～11%；相对误差最终值分别为−9.4%～9.5%、−11.6%～17.2%、−5.7%～8.5%、−11.0%～11.1%。电热板消解法相对误差分别为−9.1%～6.2%、−5.5%～13%、−2.5%～3.1%、−3.6%～1.3%相对误差最终值分别为−8.7%～11.3%、−8.4%～14.2%、−3.2%～4.4%、−4.7%～2.8%。

七家实验室分别对铜含量为 22.5±1.0 mg/kg、132±5 mg/kg、3.9±0.6 mg/kg、43±1 mg/kg 的 4 种沉积物（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）标准样品重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为−2.2%～8.7%、−1.5%～7.8%、−14%～15%、−1.3%～6.0%；相对误差最终值分别为−6.4%～8.4%、−4.3%～7.9%、−18.9%～24.6%、−4.0%～7.9%。电热板消解法相对误差分别为−6.7%～3.6%、−6.1%～2.9%、−15%～1.3%、−1.7%～4.7%，相对误差最终值分别为−7.8%～7%、−7.3%～6.6%、−15.2%～6%、−3.4%～4.9%。

2） Pb 正确度

七家实验室分别对铅含量为 552±29 mg/kg、14±3 mg/kg、20±1 mg/kg、22±1 mg/kg 的 4 种土壤标准样品（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）重复测定 6 次：微波消解法相对

误差分别为-3.9%～4.1%、-8.7%～17%、-16%～4.3%、-15%～1.6%；相对误差最终值分别为-4.6%～5.5%、-16.2%～23.5%、-18.3%～12.2%、-17.3%～7.8%。电热板消解法相对误差分别为-4.2%～2.4%、-14%～11%、-23%～2.4%、-27%～1.7%相对误差最终值分别为-5.3%～3.7%、-23.3%～19.6%、-23.5%～9.2%、-26%～12.7%。

七家实验室分别对铅含量为 555±19 mg/kg、210±6 mg/kg、22±1 mg/kg、19±1 mg/kg 的 4 种沉积物（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）标准样品重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为-4.7%～1.4%、-3.8%～2.9%、-22%～0.68%、-6.8%～2%；相对误差最终值分别为-4.3%～4.1%、-4.0%～5.0%、-21.3%～11.7%、-8.1%～6.1%。电热板消解法相对误差分别为-1.4%～1.6%、-7.7%～15%、-20%～4.1%、-23%～2.5%，相对误差最终值分别为-5.5%～4.1%、-12.5%～14.8%、-18.8%～14.6%、-21.7%～13.2%。

3） Cr 正确度

七家实验室分别对铬含量为 118±7 mg/kg、410±23 mg/kg、55±2 mg/kg、66±4 mg/kg 的 4 种土壤标准样品（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为-2.6%～3%、-0.49%～5.2%、-3.2%～4.3%、-8.4%～3.8%；相对误差最终值分别为-3.9%～4.8%、-2.0%～5.9%、-4.2%～5.0%、-9.1%～6.3%。电热板消解法相对误差分别为-4.3%～2.1%、-6.2%～4.6%、-13%～1.8%、-16%～5.1%相对误差最终值分别为-6.1%～3.8%、-8.9%～5.9%、-14%～8.8%、-17.5%～8.6%。

七家实验室分别对铬含量为 43±1 mg/kg、61±4 mg/kg、8.4±1.2 mg/kg、79±3 mg/kg 的 4 种沉积物（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）标准样品重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为-6.5%～2.3%、-19%～3.9%、-12%～16%、-6.3%～6.3%；相对误差最终值分别为-6.2%～5.2%、-17.9%～12.5%、-14.1%～23.3%、-7.6%～8.5%。电热板消解法相对误差分别为-9.3%～9.3%、-3%～2.4%、-16%～7.2%、-2.4%～3.8%，相对误差最终值分别为-13.5%～11.1%、-4.3%～4.4%、-19.4%～15.4%、-4.3%～4.2%。

4） Cd 正确度

七家实验室分别对镉含量为 0.45±0.06 mg/kg、0.08±0.02 mg/kg、0.15±0.01 mg/kg、0.175±0.010 mg/kg 的 4 种土壤标准样品（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为-14%～8.0%、-19%～13%、-8.2%～2.9%、-2.6%～3.7%；相对误差最终值分别为-19.1%～17.3%、-24.4%～17.8%、-10.6%～4.9%、-5.1%～3.7%。电热板消解法相对误差分别为-14%～11%、-15%～25%、-9%～6.7%、-20%～4.6%，相对误差最终值分别为-17%～20.4%、-25.4%～30.8%、-11.4%～11.5%、-18.5%～13.6%。

七家实验室分别对镉含量为 5.6±0.6 mg/kg、0.34±0.02 mg/kg、0.095±0.010 mg/kg、0.12±0.01 mg/kg 的 4 种沉积物（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）标准样品重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为 8.7%～7.1%、-16%～12%、-19%～5.7%、-12%～19%；相对误差最终值分别为-12.5%～10.7%、-16%～20.8%、-18.7%～12.6%、-22.1%～19.0%。电热板消解法相对误差分别为-15%～-0.17%、-16%～5.9%、-22%～18%、-15%～9%，相对误差最终值分别为-15.9%～4.2%、-15.5%～11.7%、-24.6%～25.6%、-20.3%～13.9%。

5） Ni 正确度

七家实验室分别对镍含量为 40±4 mg/kg、276±15 mg/kg、25±1 mg/kg、30±1 mg/kg

的 4 种土壤标准样品（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为−7.1%～2.7%、−1.1%～3.5%、−1.9%～8.2%、−2.1%～4.3%；相对误差最终值分别为−6.9%～7.1%、−2.4%～4.3%、−5.4%～8.0%、−3.6%～6.1%。电热板消解法相对误差分别为−8.0%～2.8%、−2.9%～4.1%、−3.5%～7.2%、−5.1%～4%，相对误差最终值分别为−12.1%～6.4%、−5.7%～4.8%、−8.1%～8.1%、−6.9%～7%。

七家实验室分别对镍含量为 22.0±0.6 mg/kg、18.9±0.7 mg/kg、4.7±0.5 mg/kg、70±2 mg/kg 的 4 种沉积物（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）标准样品重复测定 6 次：微波消解法相对误差分别为−1.4%～1.6%、−3.7%～0.70%、−15%～10%、−2.6%～6.2%；相对误差最终值分别为−1.2%～2.9%、−5.1%～2.7%、−18.1%～13.5%、−5.0%～6.5%。电热板消解法相对误差分别为−4.4%～2.7%、−7.4%～0.35%、−24%～4.3%、−4.6%～6.2%，相对误差最终值分别为−6.5%～4.9%、−8.8%～3.2%、−24%～16.9%、−6.5%～6.7%。

8　与开题报告的差异说明

8.1 关于锌可行性分析

8.1.1 锌的性质

锌元素属于低原子化温度金属，原子化温度小于 1500℃，这一特性致使其在原子化阶段尚未充分分解，便已逸出石墨管。另外，铝、钛、硅等元素阳离子与之容易形成难熔混晶体，从而产生阳离子干扰，增加了锌测定的难度。同时，锌的特征谱线 213.856 nm，与铁的次灵敏线 213.859 nm 非常接近（见表 72）。在自然界里，土壤与沉积物中往往含有较高含量的铁元素，这对锌的测定会造成干扰。特别是当土壤和沉积物中的锌含量较低时，铁元素引发的干扰效应将显著增强，严重影响检测数据的准确性与可靠性。

表 72　部分元素原子吸收干扰谱线表

目标元素	光谱线 (nm)	干扰元素	光谱线 (nm)
Al	308.215	V	308.211
Ca	422.673	Ge	422.657
Cd	228.802	As	228.812
Co	252.136	In	252.137
Cu	324.754	Eu	324.753
Fe	271.903	Pt	271.904
Ga	403.298	Mn	403.307
Hg	253.652	Co	253.649
Mn	403.307	Ga	403.298
Sb	217.023	Pb	216.999
Si	250.690	V	250.690
Zn	213.856	Fe	213.859

8.1.2 土壤环境中锌的含量

根据《中国土壤元素背景值》[12]，土壤中背景点锌含量范围 2.6 mg/kg～593 mg/kg。若采用石墨炉原子吸收进行检测，其稀释倍数可达 100 倍，因稀释倍数导致的稀释误差已严重影响检测结果的准确性，且样品含量越高，因稀释倍数过大导致的误差越显著。此外，现行《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》（HJ 491—2019）中，锌的方法检出限为 1 mg/kg，远低于土壤环境质量标准中锌最低 100 mg/kg 的限值要求，既能满足环境管理需求，也可兼顾实际检测工作的适用性。

8.1.3 国内外分析方法

此次标准修订所参考的主要国外标准 Method 3050B- Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils 使用石墨炉原子吸收法测定土壤中的 As、Be、Cd、Cr、Co、Fe、Pb、Mo、Se、Tl 含量；以及 ISO/TS 17073-2013 Soil quality -Determination of trace elements in aqua regia and nitric acid digests - Graphite furnace atomic absorption spectrometry method (GFAAS)则使用石墨炉原子吸收光度法测定土壤中 As、Cd、Co、Pb、Sb、Tl、V 金属的含量，也不建议用石墨炉测定土壤中的 Zn 含量。

综上，因此本标准不把锌作为石墨炉原子吸收测定土壤中金属元素的目标物。

8.2 关于银的可行性分析

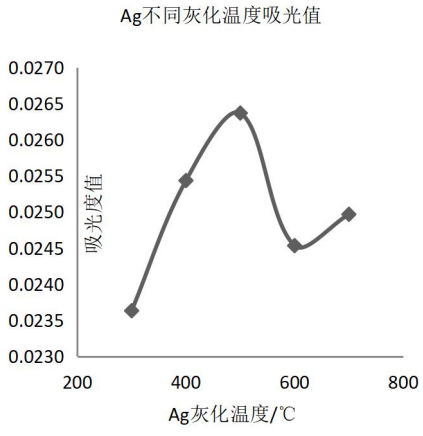
8.2.1 银的实验条件优化与确定

开题报告中计划测定的元素专家建议除铜、铅、铬、镉、镍外，将银元素也列入本次石墨炉原子吸收分光光度法的研究。

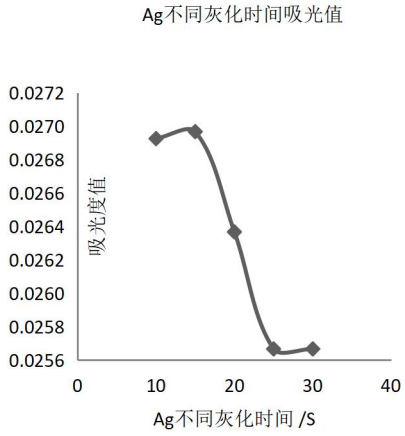
编制组开展了石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中总银的条件优化试验得出，灰化时间在 10 s、15 s 时，背景峰较大，峰高的吸光度分别达 0.0037、0.0051，所以将灰化时间调整为 20 s。通过条件优化，确定测定总银的实验条件：灰化温度 500 ℃，灰化时间 20 s，原子化温度为 1900 ℃，原子化时间为 5 s（图 12）。

8.2.2 标准样品的测定

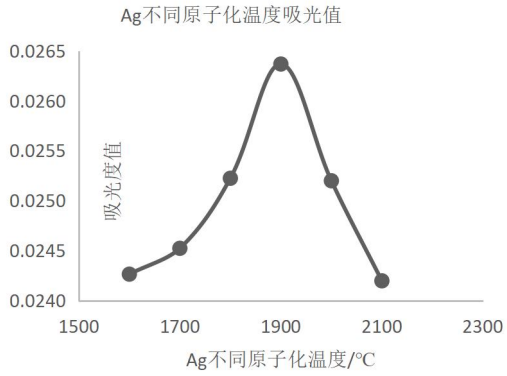
按照优化后的实验条件对四种土壤标准样品和两种沉积物样品中的总银进行测定，测定结果如表 73 所示。只有 GSD-5 与 GSS-16 的测定结果在标准值范围内，其他标准样品的误差都比较大，具体数据见表 73。



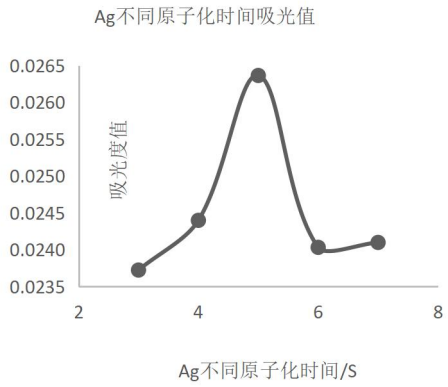
（a）



（b）



（c）



（d）

图 12　总银的实验条件优化与确定

表 73　测定标准样品中总银的数据汇总表

平行样编号	GSS-7	GSS-3	GSD-5	GSD-22	GSS-3	GSS-16
	微波法	微波法	微波法	微波法	电热板法	电热板法
1	0.10	−0.20	4.39	−0.21	0.163	0.155
2	0.11	−0.21	4.21	−0.22	0.158	0.155
3	0.07	−0.20	4.11	−0.21	0.118	0.153
4	0.12	−2.29	4.96	−0.22	0.115	0.15
5	0.11	−0.21	4.26	−0.21	0.115	0.115
6	0.05	−0.22	5.03	−0.21	0.109	0.115
标准值（mg/kg）	0.35±0.05	0.091±0.007	4.4±0.4	0.074±0.006	0.091±0.007	0.14±0.02
平均值（mg/kg）	0.0933	−0.555	4.49	−0.213	0.130	0.141
相对误差%	−73	−710	2.12	−388	42	0.36
标准偏差 *S*（mg/kg）	0.03	0.85	0.40	0.00	0.02	0.02
RSD%	29	−153	8.9	−2.4	19	14

8.2.3　验证实验室对总银的测定

为明确总银的实验效果，编制组组织了六家实验室开展总银测定的实验室验证，结果显示 4 家实验室利用该方法分析出了总银结果，但湖北省生态环境监测中心未能做出标准曲线；青海省生态环境监测中心银测定结果稳定性较差：微波法相对标准偏差范围是 0.83%～47.8%，相对误差范围是−88.3%～53.6%；电热板法相对标准偏差范围是 1.94%～47.5%，相对误差范围是−53.3%～87.9%，且 GSD-15、GSD-19、实际样品 4 和实际样品 5 部分平行样品未检出，没有得到测定结果。

验证结果表明，使用现有的石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中总银的技术不够稳定，还存在诸多问题，编制组建议应专门针对总银元素开展标准方法的研究立项。

9 参考文献

[1]杨金燕, 杨肖娥, 何振立. 土壤中铅的来源及生物有效性[J]. 土壤通报, 2005, 36(5): 765-772.

[2]曾咏梅, 毛昆明, 李永梅. 土壤中镉污染的危害及其防治对策[J]. 云南农业大学学报, 2005,20(3): 360-365.

[3]罗绪强, 王世杰, 张桂玲. 土壤镉污染及其生物修复研究进展[J]. 山东农业生物学报, 2008, 27(4): 357-361.

[4]生态环境部，国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）:HJ 15618—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, （2018-06-22） [2018-08-01].

[5]生态环境部，国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）:HJ 36600—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, （2018-06-22） [2018-08-01].

[6]国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 农用污泥中污染物控制标准: GB 4284—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, （2018-05-14） [2019-06-01].

[7]原国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S]. 北京: 中国环境出版社, （2004-12-09） [2004-12-09].

[8]原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 海洋沉积物质量: GB 18668—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, （2002-04-15） [2002-10-01].

[9]原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 原中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范, GB 17378.5—2007[S]. 北京: 海洋出版社, （2007-10-18） [2008-05-01].

[10]原国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准: HJ/T332—2006 [S]. 北京: .中国环境科学出版社, （2006-11-17） [2007-02-01].

[11]原国家环境保护总局. 温室蔬菜产地环境质量评价标准: HJ/T333—2006 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, （2006-11-17） [2007-02-01].

[12]中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990，[1990-8].

[13]生态环境部, 土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法: HJ 1081—2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团, （2019-12-31） [2020-06-30].

[14]原环境保护部, 土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: HJ737—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, （2015-02-07） [2015-04-01].

[15]生态环境部, 土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: HJ 1080—2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团, （2019-12-31） [2020-06-30].

[16]生态环境部, 土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度: HJ 491—2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团, （2019-5-12） [2020-09-01].

[17]生态环境部, 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: HJ 1315—2023 [S]. 北京: 中国环境出版集团, （2023-11-27） [2024-06-01].

[18]原国家环境保护总局, 原国家质量监督检验检疫总局.《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》: HJ350—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社,（2007-06-15）[2007-08-01].

[19]原环境保护部. 土壤和沉积物　汞、砷、硒、铋、锑的测定　微波消解/原子荧光法, HJ 680—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, （2013-11-21） [2014-02-01].

[20]EPA. Acid digestion of sediments, sludges, and soils, part of test methods for evaluating solid waste: EPA Method 3050B[S].Washington, DC:EPA, Revision 0[1996-12].

[21]EPA. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, part of test methods for evaluating solid waste :EPA Method 3052[S].Washington, DC: EPA, Revision 0[1996-12].

[22]国际标准化组织（ISO）. 土壤质量　溶解法测定总元素含量　第 1 部分:用氢氟酸和高氯酸溶解: ISO 14869-1:2001[S]. 欧洲标准化学会[2001-04].

[23]EPA. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, part of test methods for evaluating solid waste: EPA Method 3051A[S].Washington, DC: EPA, Revision 1[2007-02].

[24]EPA Method 200.2:Sample preparation procedure for petrochemical determination of total recoverable elements[S].Washington, DC: EPA, Revision 2.8[1994].

[25]美国材料与试验协会（ASTM）. 使用封闭式微波炉加热法从沉淀物中酸萃取元素的标准实施规程: ASTM D5258-2002[S]: 美国材料与试验协会[2002].

[26]国际标准化组织（ISO）. 土壤质量 溶解于王水中的痕量元素的提取: ISO 11466-1995[S]. 欧洲标准化学会[1995-03].

[27] 国际标准化组织（ISO）. 土质 溶解于硝酸的痕量元素萃取: ISO 16729-2013[S]. 欧洲标准化学会[2013-03].

[28]国际标准化组织（ISO）. 土质.王水和硝酸消解中痕量元素的测定.石墨炉原子吸收光谱法（GFAAS） : ISO 17073-2013[S]. 欧洲标准学会[2013-10].

[29]EPA. Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, part of test methods for evaluating solid waste, physical chemical methods: EPA Method 7010[S]. Washington, DC: EPA, Revision 0[2007-02].

[30] EPA. Field portable X-Ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment: EPA Method 6200[S].Washington, DC: EPA, Revision 0[2007-02].

[31]EPA. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: EPA Method 6010D[S]. Washington, DC:EPA, Revision 5[2018-07] .

[32]EPA. Inductively coupled plasma-mass spectrometry, part of test methods for evaluating solid waste, physical chemical methods: EPA Method 6020B[S]. Washington, DC: EPA, Revision 2[2014-07].

[33]EPA. Elemental and molecular speciated isotope dilution mass spectrometry: EPA Method 6800[S]. Washington, DC: EPA, Revision 1[2014-07].

[34]EPA. Flame atomic absorption spectrophotometry, part of test methods for evaluating solid waste, physical chemical methods: EPA Method 7000B[S]. Washington, DC: EPA, Revision 2[2007-02].

[35]国际标准化组织（ISO）. 土质.化学方法.土壤的王水萃取物中镉、铬、钴、铜、铅、锰、镍和锌含量测定.火焰和电热原子吸收光谱测定法: ISO 7755-3-13-1998[S]. 欧洲标准学会[1998-07].

[36]国际标准化组织（ISO）. 土壤质量　土壤的王水萃取物中镉、铬、钴、铜、铅、锰、镍和锌的测定　火焰和电热原子吸收光谱法: ISO 11047-1998[S]. 欧洲标准学会[1998-05].

[37]原环境保护部. 土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法: HJ832—2017 [S]. 北京: 中国环境出版社, （2017-07-18） [2017-09-01].

[38]原国家环境保护总局. 土壤质量铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法: GB/T 17140—1997 [S]. 北京: 中国环境出版社, （1997-07-30） [2018-05-01].

[39]原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 原中国国家标准化管理委员会. 土壤质量总汞、总砷、铅测定原子荧光法第 3 部分：土壤中总铅的测定: GB/T 22105.3—2008 [S]. 北京: 中国环境出版社, （2008-06-27） [2008-10-01].

[40]原环境保护部. 土壤和沉积物　12 种金属元素的测定　王水提取—电感耦合等离子体质谱法: HJ/T 803—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, （2016-06-24） [2016-08-01].

[41]原中华人民共和国农业部. 土壤质量重金属的测定王水回流消解原子吸收法: NY/T 1613—2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, （2008-05-16） [2008-07-01].

[42]原环境保护部. 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, （2015-12-14） [2016-02-01].

[43]原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 原中国国家标准化管理委员会. 土壤质量_总汞、总砷、总铅的测定原子荧光第 2 部分：土壤中总砷的测定: GB/T 22105.2—2008 [S]. 北京: 中国环境出版社, （2008-06-27） [2008-10-01].

[44]原环境保护部. 土壤和沉积物　汞、砷、硒、铋、锑的测定　微波消解/原子荧光法: HJ 680-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, （2013-11-21） [2014-02-01].

[45]原中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 原中国国家标准化管理委员会. 海底沉积物化学分析方法 北京: 中国环境科学出版社, （2006-06-02） [2006-12-01].

[46]况辉, 卢邦俊.微波消解-原子吸收分光光度法测定土壤中的 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 和 Ni[J].分析仪器, 2007, 4:29-31.

[47]王霞, 陈素兰, 张祥志, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的银[J]. 环境监测管理与技术, 2007,19(4):32-33.

[48]谢焱鑫, 刘可. 石墨炉原子吸收分光光度法测定环境土壤中的钼[J]. 低碳世界, 2020, 8: 42-43.

[49]肖开题•阿不力孜, 沙尼亚•托乎提, 阿不力孜•伊米提,等. GF-AAS 法测定处理污水灌溉土壤中铅最佳基体改进剂的选择及应用[J].光谱学与光谱分析, 2008,28(6):1410-1414.

[50] 毛志瑛. 石墨炉法测定铅的基体改进剂的选择[J]. 干旱环境监测, 2001,15(3):139-141.

[51]彭瑞兴. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤和底泥中的铅、镉[J].光谱实验室, 2003,20(5):739-741.

[52]季天委, 张琴. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法在土壤铅、镉含量分析中的应用[J].

浙江农业学报, 2009,21(2):364-167.

[53]刘善江, 田野, 姚志东. 石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中 Cd 的实验条件和基改剂选择[J]. 中国农学通报, 2010,26(21):172-176.

[54]陈金花. 石墨炉原子吸收中胶体钯基改剂消除土壤样品复杂基质干扰的研究[J]. 福建分析测试, 2016,25(4):59-62.

[55]孙汉文, 温晓华, 梁淑轩. 悬浮进样-基体改进效应石墨炉原子吸收光谱法直接测定土壤中的铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析, 2006,26(5):950-954.

[56]刁小东. 微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中钴[J]. 环境科学导刊, 2014,33(3):76-77.

[57]张艳, 罗岳平, 黄钟霆, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中铊[J]. 中国环境监测, 2016,32(3):110-114.

[58]王龙山, 高登峰, 牟乃仓, 等. 聚氨酯泡塑富集-石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤样品中的痕量铊[J]. 陕西地质, 2008,26(2):103-108.

[59]赵秀宏, 王鑫焱, 郭沛, 等. 硝酸镧为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定媒样中的铍[J]. 盐矿测试, 2015,34(1):60-66.

[60]姚朝英, 任兰. 氯化钯作基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铍[J]. 岩矿测试, 2012,31(6):975-979.

附件

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物　总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定　石墨炉原子吸收分光光度法

项目承担单位： 中国环境监测总站

验证单位： 湖北省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、江西省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、宁夏回族自治区生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心和天津华勘检验测试有限公司

项目负责人及职称： 周笑白（高级工程师）

通讯地址及电话： 北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院　电话：010-89656834

报告编写人及职称： 周笑白（高级工程师）、于勇（正高级工程师）

报告日期： 2024 年 3 月 10 日

1. 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）的规定，组织 7 家有资质的实验室进行对《土壤和沉积物 总铜、总铅、总铬、总镉、总镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》进行方法验证，参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1 至附表 1-3。其中实验室 1 为湖北省生态环境监测中心、2 为湖南省生态环境监测中心、3 为江西省生态环境监测中心、4 为辽宁省生态环境监测中心、5 为宁夏回族自治区生态环境监测中心、6 为青海省生态环境监测中心、7 为天津华勘检验测试有限公司。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
湖北省生态环境监测中心	田文娟	女	33	工程师	环境监测	7 年
	贺小敏	女	36	主任/高工	食品科学	10 年
	杜维	女	35	工程师	分析化学	9 年
湖南省生态环境监测中心	林海兰	女	33	工程师	分析化学	8 年
	于磊	男	34	工程师	环境监测	11 年
	刘沛	男	33	高工	分析化学	4 年
	朱瑞瑞	女	33	工程师	分析化学	6 年
	朱日龙	男	40	教高	应用化学	10 年
江西省生态环境监测中心	曾芳发	男	31	工程师	生物化学与分子生物学	5 年
辽宁省生态环境监测中心	付友生	男	38	高工	环境工程	13 年
	张雷	男	30	工程师	应用化学	6 年
宁夏回族自治区生态环境监测中心	陈浩	男	35	工程师	环境科学	11 年
青海省生态环境监测中心	陈珂	女	31	工程师	分析化学	5 年
	文生仓	男	40	高工	环境科学	12 年
	李继莲	女	31	助工	化学工程与工艺	10 年
	杨玉婷	女	27	助工	环境工程	2 年
	丁梅梅	女	39	高工	农业资源与环境	15 年
	马伟	男	35	高工	环境工程	11 年
天津华勘检验测试有限公司	熊英	女	27	助工	食品科学与工程	6 年

附表 1-2　使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
湖北省生态环境监测中心	原子吸收分光光度计	Pin AAcle 900T	PTD15020302	正常
湖南省生态环境监测中心	石墨炉原子吸收分光光度计	AA240Z	AA1011M020	正常
	微波消解仪	MARS	HNSZ-FZ-143	正常
	石墨消解器	HD-X30	HNSZ-FZ-045	正常
江西省生态环境监测中心	Perkin Elmer 石墨炉原子吸收仪	PinAAcle900Z	N3160060	正常
	Thermo Fisher 石墨炉原子吸收仪	ICE3500	AA59130604	正常
辽宁省生态环境监测中心	原子吸收分光光度计	PinAAcle900T	PTDC17111701	正常
宁夏回族自治区生态环境监测中心	火焰石墨炉原子吸收仪	ZEENIT700	15020465	正常
	微波消解器	MARSX Press	MD1322	正常
	全自动石墨消解仪	DEENA 60	111301D	正常
青海省生态环境监测中心	Perkin Elmer 石墨炉原子吸收仪	PE700	70056120303	正常
	Thermo Fisher 石墨炉原子吸收仪	ICE3500	CNCMD20131125E01	正常
天津华勘检验测试有限公司	石墨炉原子吸收分光光度计	GGX-920	YS-107	正常

附表 1-3　使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	生产厂家	规格/型号	备注
湖北省生态环境监测中心	硝酸	默克	1 L/瓶	
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司	500 mL/瓶	
	氢氟酸	广东省化学试剂工程技术研究开发中心	500 mL/瓶	
	高氯酸	天津市北辰区昌茂化学试剂厂	500 mL/瓶	
湖南省生态环境监测中心	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
	氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
	高氯酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
	硝酸钯	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
江西省生态环境监测中心	硝酸	北京化学试剂研究院	BV-III级	
	氢氟酸	西陇化工股份有限公司	优级	
	高氯酸	天津鑫源化工有限公司	优级	
	硝酸钯	西亚试剂	优级	
辽宁省生态环境监测中心	硝酸	默克	分析纯 2500 mL	
	盐酸	默克	分析纯 2500 mL	
	氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 500 mL	
	高氯酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 500 mL	
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 500 mL	
	硝酸镁	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 500 mL	
	硝酸钯	西亚试剂	分析纯 5 g	
宁夏回族自治区生态环境监测中心	硝酸	北京化工厂	500 mL 优级纯	
	盐酸	北京化工厂	500 mL 优级纯	
	氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司	500 mL 优级纯	
	高氯酸	天津市东方化工厂	500 mL 优级纯	
	32 元素标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	100 μg/mL	
	磷酸二氢铵	天津市科密欧化学试剂开发中心	优级纯	
青海省生态环境监测中心	硝酸	Merck	EMSURE	
	氢氟酸	Merck	EMSURE	
	高氯酸	Amresco	GR	
	盐酸	Amresco	GR	
	胶体钯醇溶液	成都微检，ρ（$PdCl_2$）=0.60 mg/mL		
	磷酸二氢铵	Amresco	GR	

续附表 1-3　使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	生产厂家	规格/型号	备注
天津华勘检验测试有限公司	硝酸	天津风船化学试剂科技公司	优级纯	
	盐酸	天津市大茂化学试剂厂	优级纯	
	氢氟酸	天津风船化学试剂科技公司	优级纯	
	高氯酸	天津风船化学试剂科技公司	优级纯	
	铅贮备液	坛墨质检 B1906159	1000 mg/L	
	镉贮备液	坛墨质检 B1904148	1000 mg/L	
	铜贮备液	坛墨质检 B1911051	1000 mg/L	
	镍贮备液	坛墨质检 B2004079	1000 mg/L	
	铬贮备液	坛墨质检 B1905082	1000 mg/L	
	磷酸二氢铵		优级纯	

1.2　方法检出限、测定下限测试数据

7 家单位采用不同的消解方法测定了不同元素的检出限和测定下限。

附表 1-4　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.27～2018.7.25

平行样编号		Cu		Pb		Cr		Cd		Ni	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.863	3.65	0.224	0.030	0.009	0.0024	0.0034	0.002	0.097	0.43
	2	0.859	3.65	0.202	0.023	0.036	0.0022	0.0018	0.0034	0.110	0.44
	3	0.837	3.64	0.178	0.036	0.023	0.0034	0.0022	0.0026	0.109	0.43
	4	0.851	3.69	0.224	0.004	0.045	0.0026	0.0022	0.0032	0.107	0.43
	5	0.840	3.64	0.167	0.052	0.046	0.0052	0.0026	0.0026	0.114	0.43
	6	0.867	3.58	0.129	0.032	0.051	0.0074	0.0038	0.0034	0.117	0.43
	7	0.911	3.65	0.157	0.014	0.053	0.0088	0.0038	0.0038	0.113	0.42
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.861	3.64	0.183	0.027	0.038	0.0046	0.0028	0.0030	0.110	0.43
标准偏差 S		0.025	0.033	0.036	0.016	0.016	0.0026	0.0008	0.0006	0.0065	0.0058
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
仪器检出限（mg/kg）		0.1	0.1	0.1	0.1	0.02	0.02	0.004	0.004	0.04	0.04
计算结果（mg/kg）		0.08	0.1	0.2	0.05	0.06	0.009	0.003	0.002	0.03	0.02
方法检出限		0.1	0.1	0.2	0.1	0.06	0.02	0.004	0.004	0.04	0.04
测定下限（mg/kg）		0.4	0.4	0.8	0.4	0.24	0.08	0.016	0.016	0.16	0.16

附表 1-5　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1～2018.7.25

平行样编号		Cu		Pb		Cr		Cd		Ni	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.05	0.04	0.24	0.10	0.10	0.08	0.011	0.02	0.08	0.12
	2	0.11	0.11	0.2	0.23	0.08	0.17	0.002	0.007	0.12	0.12
	3	0.06	0.06	0.24	0.14	0.12	0.10	0.013	0.014	0.04	0.05
	4	0.03	0.08	0.3	0.13	0.14	0.18	0.007	0.019	0.04	0.06
	5	0.09	0.12	0.22	0.08	0.08	0.09	0.016	0.008	0.05	0.11
	6	0.09	0.06	0.25	0.20	0.04	0.11	0.008	0.01	0.08	0.07
	7	0.08	0.14	0.37	0.10	0.04	0.14	0.02	0.015	0.09	0.03
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.07	0.09	0.26	0.14	0.09	0.13	0.011	0.013	0.07	0.08
标准偏差 S		0.03	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04·	0.006	0.005	0.03	0.04
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
仪器检出限（mg/kg）		0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.05	0.05
计算结果（mg/kg）		0.08	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.1	0.2
方法检出限（mg/kg）		0.08	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.1	0.2
测定下限（mg/kg）		0.32	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.08	0.08	0.4	0.8

附表 1-6　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.4～2018.9.7

平行样编号		Cu		Pb		Cr		Cd		Ni	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.260	0.258	0.180	0.296	0.610	0.422	0.012	0.0058	0.158	0.159
	2	0.506	0.168	0.304	0.254	0.364	0.212	0.012	0.014	0.172	0.108
	3	0.408	0.216	0.178	0.386	0.500	0.376	0.0074	0.0086	0.146	0.108
	4	0.224	0.062	0.320	0.274	0.326	0.232	0.011	0.011	0.118	0.139
	5	0.260	0.094	0.328	0.242	0.426	0.122	0.010	0.0092	0.192	0.135
	6	0.412	0.038	0.352	0.378	0.610	0.094	0.014	0.012	0.122	0.156
	7	0.364	0.158	0.224	0.430	0.444	0.090	0.017	0.015	0.164	0.104
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.348	0.142	0.269	0.323	0.469	0.221	0.012	0.011	0.153	0.130
标准偏差 S		0.10	0.081	0.074	0.074	0.11	0.13	0.0030	0.0032	0.027	0.023
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
仪器检出限（mg/kg）		0.0035	0.0035	0.0058	0.0058	0.0072	0.0072	0.0003	0.0003	0.0016	0.0016
计算结果（mg/kg）		0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.02	0.02	0.09	0.08
方法检出限（mg/kg）		0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.02	0.02	0.09	0.08
测定下限（mg/kg）		1.6	1.2	1.2	1.2	1.6	2.0	0.08	0.08	0.36	0.32

附表 1-7　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018.5.30～2018.6.6

平行样编号		Cu		Pb		Cr		Cd		Ni	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.343	0.314	0.238	0.242	0.237	0.284	0.0054	0.0062	0.250	0.268
	2	0.208	0.1866	0.304	0.247	0.799	0.087	0.011	0.0048	0.395	0.327
	3	0.227	0.171	0.236	0.237	0.176	0.426	0.011	0.0032	0.319	0.313
	4	0.214	0.218	0.372	0.282	0.192	0.442	0.0068	0.0026	0.257	0.254
	5	0.248	0.176	0.204	0.255	0.046	0.299	0.0062	0.0030	0.489	0.274
	6	0.251	0.180	0.226	0.271	0.134	0.373	0.0078	0.0066	0.395	0.214
	7	0.292	0.319	0.324	0.242	0.339	0.088	0.0080	0.0026	0.394	0.164
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.255	0.224	0.272	0.254	0.275	0.286	0.008	0.0041	0.357	0.259
标准偏差 S		0.048	0.065	0.062	0.017	0.25	0.15	0.0022	0.0017	0.086	0.056
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
仪器检出限（mg/kg）		0.044	0.044	0.061	0.061	0.013	0.013	0.007	0.007	0.057	0.057
计算结果（mg/kg）		0.2	0.3	0.2	0.06	0.8	0.5	0.007	0.006	0.3	0.2
方法检出限（mg/kg）		0.2	0.3	0.2	0.06	0.8	0.5	0.007	0.007	0.3	0.2
测定下限（mg/kg）		0.8	1.2	0.8	0.24	3.2	2.0	0.028	0.028	1.2	0.8

附表 1-8　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.6.25～2018.7.10

平行样编号		Cu		Pb		Cr		Cd		Ni	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.432	0.231	0.425	0.509	0.189	0.335	0.0044	0.0036	0.197	0.163
	2	0.373	0.282	0.401	0.480	0.332	0.232	0.0065	0.0033	0.216	0.176
	3	0.333	0.280	0.449	0.533	0.136	0.136	0.0035	0.0029	0.234	0.194
	4	0.294	0.275	0.533	0.449	0.314	0.234	0.0063	0.0045	0.239	0.200
	5	0.271	0.292	0.509	0.522	0.089	0.152	0.0057	0.0055	0.214	0.174
	6	0.393	0.386	0.465	0.549	0.191	0.324	0.0041	0.0045	0.221	0.194
	7	0.309	0.324	0.473	0.494	0.169	0.309	0.0040	0.0038	0.235	0.195
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.344	0.296	0.465	0.505	0.203	0.246	0.0049	0.0040	0.222	0.185
标准偏差 S		0.058	0.048	0.046	0.034	0.089	0.081	0.0012	0.00088	0.015	0.014
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
仪器检出限（mg/kg）		0.074	0.074	0.1	0.1	0.054	0.054	0.003	0.003	0.042	0.042
计算结果（mg/kg）		0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.004	0.003	0.05	0.05
方法检出限（mg/kg）		0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.004	0.003	0.05	0.05
测定下限（mg/kg）		0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.2	0.016	0.012	0.20	0.20

附表 1-9　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2018.8.2～2018.8.20

平行样编号		Cu		Pb		Cr		Cd		Ni	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.147	0.198	0.272	0.274	0.449	0.443	0.0074	0.0068	0.061	0.063
	2	0.137	0.200	0.276	0.428	0.381	0.505	0.0068	0.0064	0.067	0.066
	3	0.233	0.158	0.418	0.376	0.365	0.604	0.0024	0.0028	0.099	0.066
	4	0.222	0.174	0.438	0.167	0.297	0.384	0.0046	0.0070	0.058	0.080
	5	0.166	0.133	0.396	0.167	0.367	0.583	0.0056	0.0046	0.055	0.090
	6	0.178	0.122	0.356	0.214	0.508	0.494	0.0016	0.0078	0.052	0.110
	7	0.171	0.166	0.185	0.206	0.331	0.516	0.0030	0.0076	0.073	0.052
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.179	0.164	0.334	0.262	0.385	0.504	0.0045	0.0061	0.066	0.075
标准偏差 S		0.036	0.030	0.093	0.10	0.071	0.076	0.0022	0.0018	0.016	0.020
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
仪器检出限（mg/kg）		0.029	0.029	0.074	0.074	0.066	0.066	0.002	0.002	0.059	0.059
计算结果（mg/kg）		0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.3	0.008	0.006	0.06	0.07
检出限（mg/kg）		0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.3	0.008	0.006	0.06	0.07
测定下限（mg/kg）		0.8	0.4	1.2	1.6	1.2	1.2	0.032	0.024	0.24	0.28

附表 1-10　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

平行样编号		Cu		Pb		Cr		Cd		Ni	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.19	0.11	0.13	0.10	0.61	0.107	0.011	0.016	0.11	0.100
	2	0.18	0.08	0.15	0.12	0.59	0.158	0.009	0.017	0.15	0.075
	3	0.18	0.07	0.16	0.08	0.54	0.165	0.010	0.018	0.12	0.115
	4	0.16	0.07	0.15	0.11	0.70	0.185	0.007	0.016	0.11	0.116
	5	0.15	0.09	0.13	0.09	0.64	0.209	0.011	0.019	0.12	0.099
	6	0.17	0.08	0.17	0.07	0.61	0.128	0.011	0.018	0.08	0.100
	7	0.18	0.08	0.17	0.10	0.62	0.108	0.013	0.016	0.10	0.159
	8	0.14	0.09	0.14	0.09	0.58	0.168	0.012	0.019	0.13	0.171
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.17	0.08	0.15	0.10	0.61	0.154	0.010	0.017	0.12	0.117
标准偏差 S		0.017	0.013	0.016	0.016	0.047	0.036	0.0019	0.0013	0.021	0.032
t 值		2.998	2.998	2.998	2.998	2.998	2.998	2.998	2.998	2.998	2.998
仪器检出限（mg/kg）		0.022	0.022	0.03	0.03	0.032	0.032	0.01	0.01	0.04	0.04
计算结果（mg/kg）		0.06	0.04	0.05	0.05	0.2	0.2	0.006	0.004	0.07	0.1
方法检出限（mg/kg）		0.06	0.04	0.05	0.05	0.2	0.2	0.01	0.01	0.07	0.1
测定下限（mg/kg）		0.24	0.16	0.20	0.20	0.8	0.8	0.04	0.04	0.28	0.4

1.3 方法精密度测试数据

7 家单位采用不同的消解方法测定了不同元素的方法标准偏差和相对标准偏差。

附表 1-11　Cu 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.28

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	139	100	20.3	23.6	23.5	132	4.30	42.6	144	16.6	25.4	24.2	12.8
	2	149	99.2	21.5	23.2	23.0	129	4.34	43.9	143	17.1	27.2	24.6	13.0
	3	146	92.8	19.4	22.5	23.0	135	4.16	43.2	150	17.0	26.9	35.0	12.3
	4	144	92.0	19.4	24.4	22.9	131	4.34	43.2	146	15.8	25.9	24.6	11.7
	5	142	92.8	19.5	21.0	21.7	134	4.34	44.5	144	17.7	27.0	22.8	12.7
	6	144	92.8	19.1	23.4	22.8	132	4.26	42.0	141	16.6	26.5	22.2	14.8
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		144	95.2	20.0	23.0	22.8	132	4.29	43.2	144	16.7	26.5	25.6	12.9
标准偏差 S（mg/kg）		3.4	3.6	0.90	1.2	0.60	2.1	0.071	0.89	3.1	0.64	0.70	4.7	1.0
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.4	3.8	4.5	5.1	2.6	1.6	1.7	2.1	2.1	3.8	2.7	18	8.1
稀释倍数		40	20	20	20	20	20	2	10	40	20	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		3.47	4.17	5.91	7.49	3.98	2.27	2.12	2.89	3.09	5.67	3.42	22.38	11.70

附表 1-12　Cu 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.27

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	143	98.1	20.0	24.3	22.6	137	3.52	42.6	153	16.8	26.7	28.2	11.5
	2	147	101	20.5	23.5	23.2	106	3.96	43.2	154	16.8	24.9	27.8	11.2
	3	144	99.0	20.6	24.4	23.0	112	3.87	43.7	152	16.2	23.4	27.7	11.1
	4	172	103	19.2	24.2	23.0	131	4.25	42.5	156	16.2	23.2	27.0	11.3
	5	145	101	18.3	23.0	21.6	134	4.36	43.1	156	16.2	24.3	27.0	11.0
	6	143	102	18.6	24.0	21.8	138	3.75	42.3	155	16.0	24.3	27.3	13.1
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		149	101	19.5	23.9	22.5	126	3.95	42.9	154	16.3	24.5	27.5	11.6
标准偏差 S（mg/kg）		11	1.8	0.98	0.54	0.68	13.8	0.31	0.53	1.6	0.34	1.3	0.48	0.79
相对标准偏差 （*RSD%*）		7.6	1.8	5.0	2.3	3.0	10.9	7.9	1.2	1.1	2.1	5.2	1.8	6.8
稀释倍数		40	20	20	20	20	20	2	10	40	20	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		9.21	2.44	5.91	2.95	3.57	13.11	10.66	1.63	1.30	2.44	7.01	2.17	8.71

附表 1-13　Pb 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.16

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	551	16.3	20.2	22.6	541	213	22.0	19.9	66.0	52.0	30.2	16.2	13.3
	2	567	15.8	20.2	22.5	570	212	21.2	18.3	66.4	55.0	31.2	15.6	13.3
	3	562	15.7	20.2	21.8	570	213	21.9	18.5	66.2	53.5	29.9	15.4	13.0
	4	563	15.6	20.2	21.8	562	214	22.0	19.1	65.4	55.0	30.2	15.5	13.3
	5	570	15.8	20.8	21.2	569	215	23.4	19.0	67.7	52.0	31.0	15.5	13.3
	6	558	15.3	19.4	21.3	551.	214	22.4	18.9	69.8	52.0	30.0	15.7	13.3
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		562	15.7	20.2	21.9	560	214	22.1	18.9	66.9	53.2	30.4	15.6	13.2
标准偏差 S（mg/kg）		6.7	0.33	0.45	0.59	12	1.0	0.73	0.56	1.6	1.5	0.55	0.29	0.12
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.2	2.1	2.2	2.7	2.1	0.49	3.3	2.9	2.4	2.8	1.8	1.8	0.92
稀释倍数		100	5	2	2	100	40	2	2	40	10	20	2	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.69	3.16	3.48	3.20	2.61	0.70	4.93	4.19	3.25	2.80	2.13	2.53	1.14

附表 1-14　Pb 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.15

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	532	15.7	22.0	23.6	569	206	21.8	19.9	63.7	48.7	62.4	11.2	15.6
	2	535	15.2	21.3	23.9	540	211	21.8	19.0	67.6	51.0	60.4	9.28	14.8
	3	550	15.4	20.5	21.4	551	212	21.6	17.9	67.2	51.3	65.3	10.2	14.4
	4	556	15.0	18.3	21.5	558	218	21.9	18.9	67.1	49.0	63.3	9.12	14.3
	5	556	14.9	17.2	21.1	558	207	22.8	19.4	69.5	49.0	62.7	11.4	14.3
	6	552	15.0	23.6	22.8	546	202	22.5	18.6	67.9	49.0	63.3	10.7	14.0
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		547	15.2	20.5	22.4	554	209	22.0	19.0	67.2	49.7	62.9	10.3	14.6
标准偏差 S（mg/kg）		11	0.30	2.4	1.2	10	5.6	0.47	0.68	1.9	1.2	1.6	0.96	0.57
相对标准偏差（*RSD%*）		1.9	2.0	12	5.4	1.9	2.7	2.1	3.6	2.8	2.3	2.5	9.3	3.9
稀释倍数		100	5	2	2	100	40	2	2	40	10	20	2	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.21	2.61	15.69	6.22	2.61	3.81	2.70	5.29	4.35	2.60	3.90	11.11	5.41

附表 1-15　Cr 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.3

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	116	417	54.1	68.9	43.6	58.6	8.44	81.4	69.0	41.8	63.0	62.3	70.0
	2	121	422	54.5	68.3	45.3	59.9	8.84	79.8	75.2	42.9	64.8	65.8	72.3
	3	122	419	54.9	68.2	42.2	64.8	8.84	77.4	73.7	43.1	66.4	66.5	66.3
	4	117	426	53.6	68.8	43.4	60.6	9.04	77.4	76.3	42.6	68.7	67.1	74.5
	5	120	417	55.1	68.3	42.2	60.9	9.38	76.5	73.7	42.5	68.7	67.8	72.6
	6	121	415	54.6	68.5	44.4	62.9	8.98	79.0	70.0	42.6	68.7	66.5	69.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		120	419	54.5	68.5	43.5	61.3	8.92	78.6	73.0	42.6	66.7	66.0	70.8
标准偏差 S（mg/kg）		2.4	4.0	0.55	0.29	1.2	2.2	0.31	1.8	2.9	0.44	2.4	1.9	2.9
相对标准偏差（*RSD%*）		2.0	1.0	1.0	0.42	2.8	3.6	3.4	2.3	4.0	1.0	3.6	2.9	4.1
稀释倍数		40	20	20	20	20	20	4	20	20	20	20	20	20
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.52	1.31	1.38	0.51	3.54	5.02	5.27	3.10	5.02	1.53	4.33	4.23	5.82

附表 1-16　Cr 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.29

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	115	423	56.6	65.1	42.9	60.9	9.17	81.7	61.7	41.0	67.9	64.1	73.3
	2	114	410	54.4	65.1	43.6	60.7	9.03	76.7	64.9	39.7	67.9	64.3	73.7
	3	117	424	54.3	65.0	43.8	58.2	9.10	79.5	64.9	41.0	68.2	64.4	70.7
	4	117	424	56.9	62.6	42.9	57.6	8.75	77.2	63.5	40.6	71.3	64.5	73.9
	5	117	409	56.6	65.5	43.5	58.0	8.89	81.6	64.4	41.1	64.7	62.8	71.5
	6	114	410	56.6	66.0	43.2	60.8	8.75	81.7	64.8	41.5	65.8	62.1	74.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		116	417	55.9	64.9	43.3	59.4	8.95	79.7	64.1	40.9	67.6	63.7	72.9
标准偏差 S（mg/kg）		1.5	7.7	1.2	1.2	0.38	1.6	0.18	2.3	1.3	0.62	2.3	1.0	1.4
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.3	1.8	2.2	1.8	0.87	2.7	2.0	2.9	2.0	1.5	3.4	1.6	2.0
稀释倍数		40	20	20	20	20	20	4	20	20	20	20	20	20
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.30	1.80	2.34	2.64	1.04	2.78	2.34	3.16	2.53	2.22	4.85	1.90	2.42

附表 1-17　Cd 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：　湖北省生态环境监测中心

测试日期：　2018.7.2

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.509	0.091	0.146	0.177	5.01	0.334	0.091	0.126	1.61	0.143	0.265	0.156	0.117
	2	0.403	0.081	0.145	0.169	5.96	0.351	0.097	0.116	1.64	0.113	0.259	0.159	0.126
	3	0.398	0.074	0.145	0.177	5.81	0.349	0.095	0.123	1.67	0.134	0.267	0.147	0.124
	4	0.392	0.080	0.153	0.172	6.18	0.352	0.092	0.130	1.61	0.141	0.274	0.153	0.132
	5	0.403	0.073	0.147	0.167	6.05	0.355	0.095	0.124	1.72	0.116	0.257	0.161	0.091
	6	0.408	0.060	0.145	0.173	5.98	0.357	0.097	0.113	1.60	0.140	0.259	0.172	0.119
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.419	0.076	0.147	0.172	5.83	0.350	0.094	0.122	1.64	0.131	0.264	0.158	0.119
标准偏差 S（mg/kg）		0.045	0.010	0.0031	0.0041	0.42	0.0082	0.0025	0.0064	0.046	0.013	0.0064	0.0084	0.014
相对标准偏差 （*RSD%*）		11	14	2.1	2.4	7.2	2.3	2.7	5.2	2.8	10	2.4	5.3	12
稀释倍数		5	1	1	1	20	1	1	1	10	1	1	1	1
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		12.99	20.53	2.68	2.91	10.46	3.33	3.19	7.00	3.61	11.72	3.20	7.84	18.39

附表 1-18　Cd 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.29

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.424	0.087	0.150	0.168	5.56	0.345	0.111	0.118	1.52	0.131	0.280	0.158	0.129
	2	0.473	0.078	0.155	0.179	5.50	0.333	0.105	0.122	1.54	0.135	0.288	0.167	0.136
	3	0.440	0.076	0.154	0.181	5.66	0.349	0.099	0.120	1.46	0.131	0.283	0.161	0.134
	4	0.478	0.068	0.154	0.182	5.72	0.346	0.099	0.114	1.51	0.130	0.282	0.166	0.134
	5	0.412	0.063	0.153	0.177	5.36	0.341	0.087	0.125	1.56	0.130	0.270	0.157	0.128
	6	0.429	0.070	0.148	0.174	5.28	0.344	0.088	0.118	1.46	0.134	0.275	0.157	0.138
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.443	0.074	0.152	0.177	5.51	0.343	0.098	0.120	1.51	0.132	0.279	0.161	0.133
标准偏差 S（mg/kg）		0.027	0.0085	0.0027	0.0052	0.17	0.0055	0.0094	0.0038	0.041	0.0021	0.0063	0.0045	0.0039
相对标准偏差 （*RSD%*）		6.1	12	1.8	2.9	3.1	1.6	9.6	3.2	2.7	1.6	2.3	2.8	2.9
稀释倍数		5	1	1	1	20	1	1	1	10	1	1	1	1
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		7.42	16.00	2.31	4.00	4.00	2.35	12.12	4.60	3.31	1.89	3.23	3.09	3.76

附表 1-19　Ni 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.27

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	38.8	265	24.2	29.8	21.4	18.3	4.77	69.9	28.6	13.2	21.9	32.1	19.6
	2	40.0	284	24.7	29.3	22.1	18.5	4.82	70.6	31.2	13.8	22.8	32.2	20.9
	3	40.9	276	26.1	29.6	22.4	19.5	4.75	70.3	30.0	14.0	21.9	32.8	22.4
	4	42.2	278	24.3	30.4	22.8	19.2	4.49	70.1	30.9	13.5	21.3	32.8	23.2
	5	42.8	280	25.7	30.2	22.0	19.3	5.17	70.6	29.6	12.9	22.4	33.6	21.2
	6	41.7	284	26.0	30.1	22.3	19.1	4.51	69.6	28.7	12.7	21.4	32.3	22.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		41.1	278	25.2	29.9	22.2	19.0	4.75	70.2	29.8	13.4	21.9	32.6	21.6
标准偏差 S（mg/kg）		1.5	7.1	0.87	0.41	0.47	0.48	0.25	0.40	1.1	0.51	0.58	0.56	1.3
相对标准偏差 （*RSD%*）		3.6	2.5	3.4	1.4	2.1	2.5	5.2	0.57	3.6	3.8	2.6	1.7	5.9
稀释倍数		10	40	5	10	5	5	1	10	10	5	10	10	5
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		4.90	3.46	3.78	1.84	3.17	3.17	7.04	0.71	4.35	4.87	3.40	2.28	8.41

附表 1-20　Ni 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.27

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	38.7	262	24.5	30.6	20.6	18.5	3.95	65.6	27.5	11.9	21.6	32.2	19.4
	2	39.9	271	24.4	30.5	21.1	18.9	4.00	68.1	26.8	11.6	21.8	31.4	20.9
	3	42.0	272	24.6	30.4	22.3	19.5	5.36	69.1	30.0	11.0	22.4	33.2	22.6
	4	41.0	279	24.6	29.6	22.0	19.2	5.81	70.4	29.6	11.7	22.2	32.2	22.2
	5	41.9	278	25.0	29.8	22.5	19.3	5.12	72.1	27.8	12.1	22.0	32.1	22.2
	6	41.7	283	25.0	30.2	21.4	18.4	4.53	75.8	29.4	11.4	22.9	32.2	22.7
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		40.9	274	24.7	30.2	21.6	19.0	4.80	70.2	28.5	11.6	22.2	32.2	21.7
标准偏差 S（mg/kg）		1.3	7.5	0.26	0.40	0.74	0.45	0.76	3.5	1.3	0.39	0.46	0.57	1.3
相对标准偏差 （*RSD%*）		3.2	2.7	1.0	1.3	3.4	2.4	16	5.0	4.6	3.3	2.1	1.8	5.9
稀释倍数		10	40	5	10	5	5	1	10	10	5	10	10	5
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		4.09	3.85	1.21	1.66	4.41	2.90	19.06	7.21	5.63	4.76	2.92	2.79	7.84

附表 1-21　Cu 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	155	105	21.4	25.4	24.1	135	4.2	45.7	181	17.7	38.2	27.7	12.9
	2	151	107	21.2	28.1	24.5	135	4.1	45.3	186	18.1	34.2	27.8	11.9
	3	154	106	21.4	25.7	24.1	137	4.5	45.6	179	18.9	34.2	28.0	14.2
	4	157	109	21.5	25.4	24.9	139	5.0	45.0	183	15.0	34.7	27.8	11.7
	5	153	105	20.8	25.9	24.5	137	4.3	45.9	184	18.2	33.9	27.6	11.0
	6	158	106	20.7	26.3	24.7	136	4.8	46.1	184	17.6	34.2	27.1	13.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		155	106	21.2	26.1	24.4	136	4.5	45.6	183	17.6	34.9	27.7	12.5
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.6	1.5	0.34	1.0	0.32	1.5	0.35	0.40	2.5	1.3	1.6	0.31	1.2
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.7	1.4	1.6	3.9	1.3	1.1	7.9	0.88	1.4	7.7	4.7	1.1	9.3
稀释倍数		50	50	10	10	10	50	1	10	50	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.27	1.87	1.90	5.05	1.63	1.46	9.89	1.21	1.92	11.50	5.96	1.63	12.70

附表 1-22　Cu 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	150	101	19.8	23.6	22.6	132	4.0	42.3	178	18.0	33.4	27.6	9.8
	2	149	102	19.6	23.8	22.8	136	3.6	43.7	182	18.0	32.7	27.6	12.1
	3	151	102	20.2	23.8	22.8	133	3.6	43.9	184	18.2	34.3	26.7	14.4
	4	150	101	19.8	23.9	23.0	135	3.8	43.9	184	17.9	32.7	26.7	14.6
	5	149	103	20.5	23.8	22.7	134	3.6	43.6	179	18.0	33.2	27.2	12.0
	6	152	102	19.4	23.6	22.5	135	3.6	42.4	180	18.4	34.1	27.4	13.0
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		150	102	19.9	23.7	22.7	134	3.7	43.3	181	18.1	33.4	27.2	12.6
标准偏差 S（mg/kg）		1.2	0.75	0.40	0.12	0.18	1.5	0.17	0.75	2.6	0.18	0.68	0.41	1.8
相对标准偏差 （*RSD%*）		0.78	0.74	2.0	0.52	0.77	1.1	4.5	1.72	1.4	1.0	2.0	1.5	14
稀释倍数		50	50	10	10	10	50	1	10	50	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.00	0.98	2.76	0.63	1.10	1.49	5.26	1.86	1.66	1.38	2.39	1.66	19.67

附表 1-23　Pb 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位 湖南省生态环境监测中心

测试日期： 2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	498	15.4	16.2	17.7	552	206	15.7	17.3	62.0	42.4	52.4	18.0	12.9
	2	563	15.8	13.8	21.2	563	205	15.9	16.2	56.5	43.8	47.2	16.7	11.9
	3	553	16.5	19.0	18.0	552	196	19.8	16.5	56.7	46.9	46.8	19.1	14.2
	4	523	16.3	18.4	18.3	543	203	19.5	18.5	72.4	34.2	44.6	20.0	11.7
	5	604	13.0	18.6	19.9	564	205	14.3	17.5	60.7	47.4	48.8	18.9	11.0
	6	441	14.9	15.3	17.8	561	197	17.7	20.3	58.2	43.3	51.4	20.4	13.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		530	15.3	16.9	18.8	556	202	17.1	17.7	61.1	43.0	48.5	18.8	12.5
标准偏差 S（mg/kg）		57	1.3	2.1	1.4	8.4	4.4	2.2	1.5	6.0	4.8	3.0	1.3	1.2
相对标准偏差 （*RSD%*）		11	8.3	12.4	7.5	1.5	2.2	12.8	8.5	9.8	11.1	6.1	7.1	9.3
稀释倍数		100	10	10	10	100	50	10	10	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		15.60	11.86	15.85	9.00	1.90	2.49	16.13	11.23	12.34	16.18	8.04	9.97	12.70

附表 1-24　Pb 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	541	13.2	15.6	15.4	523	189	17.4	14.8	64.9	47.3	45.7	19.4	9.8
	2	529	12.8	14.8	16.6	531	198	17.6	14.6	62.8	43.3	44.5	17.3	12.1
	3	542	12.4	15.4	16.4	527	194	17.6	14.8	57.2	61.7	49.6	16.6	14.4
	4	536	12.0	15.2	16.4	520	196	17.8	14.0	62.3	41.3	45.5	17.0	14.6
	5	536	12.0	15.9	16.0	521	196	17.9	14.6	64.0	46.4	49.4	16.4	12.0
	6	546	10.4	15.0	16.2	520	189	17.3	14.9	57.0	54.2	57.0	18.8	13.0
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		538	12.1	15.3	16.1	524	194	17.6	14.6	61.4	49.0	48.6	17.6	12.6
标准偏差 S（mg/kg）		6.0	0.97	0.40	0.43	4.5	3.8	0.23	0.33	3.4	7.6	4.6	1.2	1.8
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.1	8.0	2.6	2.6	0.85	2.0	1.3	2.2	5.6	16	9.5	7.0	14
稀释倍数		100	10	10	10	100	50	10	10	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.58	11.86	3.58	3.75	1.05	2.33	1.70	3.11	6.48	19.81	12.32	8.38	19.67

附表 1-25　Cr 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	122	400	55.1	59.6	38.4	58.0	9.8	74.1	65.2	41.2	94.8	73.3	52.7
	2	120	422	54.1	59.7	41.2	58.3	9.7	73.6	66.3	42.4	84.3	71.5	53.5
	3	122	410	54.6	63.9	39.8	58.2	9.8	73.8	64.2	41.9	84.9	75.5	55.7
	4	122	420	53.7	59.7	40.4	59.4	9.9	73.9	66.4	33.4	84.1	73.7	53.9
	5	120	409	51.5	60.3	41.5	58.7	9.9	75.1	67.2	41.9	84.4	73.2	54.5
	6	123	407	50.4	59.6	39.9	59.2	9.1	73.8	66.1	40.0	87.6	70.1	54.5
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		121	411	53.2	60.5	40.2	58.6	9.7	74.0	65.9	40.1	86.7	72.9	54.1
标准偏差 S（mg/kg）		1.2	8.3	1.9	1.7	1.1	0.57	0.3	0.54	1.1	3.4	4.2	1.9	1.0
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.0	2.0	3.5	2.8	2.8	0.97	3.1	0.73	1.6	8.5	4.8	2.6	1.9
稀释倍数		50	100	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.23	2.68	4.45	3.48	3.88	1.19	4.21	1.01	2.28	11.87	5.98	3.71	2.77

附表 1-26　Cr 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	113	379	48.4	55.0	36.2	61.0	7.4	75.6	72.7	42.1	80.7	71.7	49.8
	2	112	385	46.9	55.5	36.8	63.4	7.3	78.8	68.4	42.5	78.5	68.6	52.8
	3	114	384	47.9	55.9	37.1	62.4	8.2	79.2	68.0	42.7	82.5	66.7	49.8
	4	113	383	48.6	55.7	36.5	63.5	9.6	76.5	68.9	42.2	78.0	67.8	52.6
	5	112	390	48.4	55.7	43.7	63.4	7.4	76.9	66.6	42.4	80.5	67.9	50.2
	6	114	385	46.6	55.2	43.7	61.3	7.4	75.3	66.9	45.8	81.1	67.9	51.1
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		113	384	47.8	55.5	39.0	62.5	7.9	77.1	68.6	43.0	80.2	68.4	51.0
标准偏差 S（mg/kg）		0.89	3.6	0.85	0.34	3.7	1.1	0.90	1.6	2.2	1.4	1.7	1.7	1.4
相对标准偏差 （*RSD%*）		0.79	0.93	1.8	0.61	9.4	1.8	11	2.1	3.2	3.3	2.1	2.5	2.7
稀释倍数		50	100	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		0.88	1.43	2.10	0.81	9.39	2.01	13.61	2.52	4.38	4.21	2.80	3.61	2.92

附表 1-27　Cd 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.382	0.090	0.127	0.152	4.50	0.278	0.108	0.150	0.873	0.096	0.129	0.194	0.126
	2	0.406	0.065	0.132	0.224	4.99	0.261	0.092	0.148	0.933	0.115	0.168	0.147	0.127
	3	0.394	0.067	0.161	0.152	4.23	0.277	0.101	0.140	0.679	0.125	0.169	0.179	0.135
	4	0.398	0.087	0.151	0.158	4.69	0.327	0.105	0.150	0.813	0.083	0.159	0.138	0.133
	5	0.404	0.089	0.134	0.182	5.12	0.276	0.093	0.128	1.066	0.099	0.169	0.149	0.130
	6	0.441	0.087	0.121	0.154	5.24	0.296	0.080	0.140	0.836	0.106	0.192	0.138	0.133
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.404	0.081	0.138	0.170	4.80	0.286	0.097	0.143	0.867	0.104	0.164	0.158	0.131
标准偏差 S（mg/kg）		0.020	0.012	0.015	0.029	0.39	0.023	0.010	0.0085	0.13	0.015	0.020	0.023	0.0036
相对标准偏差 （*RSD%*）		4.9	14	11	17	8.1	8.1	11	6.0	15	14	12	15	2.8
稀释倍数		1	1	1	1	20	1	1	1	1	1	1	1	1
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		7.17	16.13	14.18	19.15	10.67	11.22	14.89	7.91	22.18	20.19	19.63	16.87	3.45

附表 1-28　Cd 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.412	0.077	0.119	0.135	4.53	0.338	0.096	0.112	1.049	0.129	0.133	0.157	0.127
	2	0.345	0.072	0.180	0.149	5.42	0.290	0.102	0.096	0.801	0.133	0.141	0.132	0.102
	3	0.399	0.091	0.175	0.134	4.96	0.276	0.116	0.142	0.871	0.118	0.124	0.142	0.113
	4	0.541	0.087	0.169	0.152	4.47	0.269	0.135	0.124	0.870	0.134	0.110	0.164	0.113
	5	0.403	0.070	0.144	0.125	4.39	0.279	0.121	0.097	0.997	0.135	0.110	0.160	0.103
	6	0.437	0.090	0.151	0.149	4.86	0.262	0.101	0.109	0.769	0.143	0.118	0.116	0.108
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.423	0.081	0.156	0.140	4.77	0.286	0.112	0.113	0.893	0.132	0.123	0.145	0.111
标准偏差 S（mg/kg）		0.065	0.0093	0.023	0.011	0.39	0.027	0.015	0.017	0.11	0.0082	0.013	0.019	0.0091
相对标准偏差 （*RSD%*）		15	11	15	7.7	8.2	9.6	13	15	12	6.2	10	13	8.2
稀释倍数		1	1	1	1	20	1	1	1	1	1	1	1	1
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		22.12	13.04	20.40	9.75	10.50	12.67	16.88	19.33	15.40	9.58	12.35	17.14	10.92

附表 1-29　Ni 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	40.2	270	25.4	29.6	22.2	18.3	5.4	69.3	27.9	14.3	37.2	34.1	20.9
	2	39.6	273	24.8	29.3	22.5	17.9	5.8	67.8	28.7	15.3	33.4	34.9	21.5
	3	40.2	272	24.6	29.3	21.7	18.1	3.8	67.1	28.0	15.3	32.8	35.5	21.3
	4	41.1	281	24.5	29.4	21.9	18.3	5.6	67.8	27.7	12.6	34.5	34.6	21.2
	5	39.4	271	24.2	29.9	22.5	18.0	5.2	68.9	29.1	15.0	33.7	34.4	21.4
	6	41.6	273	23.7	28.8	22.7	18.6	5.4	68.4	28.5	15.0	34.4	33.3	21.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		40.4	274	24.5	29.4	22.2	18.2	5.2	68.2	28.3	14.6	34.3	34.5	21.3
标准偏差 S（mg/kg）		0.85	3.9	0.57	0.37	0.39	0.25	0.72	0.81	0.54	1.0	1.5	0.74	0.21
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.1	1.4	2.3	1.2	1.7	1.4	14	1.2	1.9	7.1	4.5	2.2	0.98
稀释倍数		10	100	10	10	10	10	1	10	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.72	2.00	3.46	1.87	2.25	1.92	20.83	1.61	2.46	9.68	6.29	3.20	1.42

附表 1-30　Ni 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1-2018.7.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	38.8	264	24.4	28.2	21.2	16.9	4.4	65.2	28.2	15.0	33.4	33.3	20.0
	2	38.4	268	23.8	28.1	21.4	17.8	4.4	68.7	27.9	15.4	32.5	32.6	21.0
	3	39.3	268	24.1	28.7	21.4	17.5	4.2	68.8	27.9	15.6	33.7	31.9	19.9
	4	40.7	270	23.8	28.3	21.4	17.8	4.4	66.3	28.2	15.1	32.3	32.1	21.4
	5	38.6	271	25.9	29.2	20.7	17.7	4.4	66.7	27.2	15.0	33.0	32.9	20.4
	6	39.2	269	23.6	28.2	20.5	17.2	4.4	65.0	27.2	15.6	33.3	33.2	21.1
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		39.2	268	24.3	28.5	21.1	17.5	4.4	66.8	27.7	15.3	33.0	32.7	20.6
标准偏差 S（mg/kg）		0.83	2.4	0.85	0.42	0.40	0.37	0.082	1.7	0.46	0.29	0.54	0.58	0.62
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.1	0.90	3.5	1.5	1.9	2.1	1.9	2.5	1.7	1.9	1.6	1.8	3.0
稀释倍数		10	100	10	10	10	10	1	10	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.91	1.31	4.65	1.92	2.15	2.59	2.33	2.84	1.81	1.96	2.12	2.15	3.63

附表 1-31　Cu 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.9.5

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	143	104	20.3	24.0	23.0	127	4.2	45	175	17.3	28.1	23.7	10.6
	2	147	119	19.5	23.8	22.8	133	4.1	46	172	17.5	27.7	24.0	11.9
	3	145	112	21.0	24.3	22.6	130	4.5	43	168	18.0	28.6	23.9	11.0
	4	144	123	18.8	23.0	21.9	127	4.5	45	172	16.8	27.9	22.8	9.8
	5	140	107	20.6	24.2	20.5	129	4.4	45	178	18.4	29.8	24.5	10.7
	6	147	106	19.5	20.5	21.2	131	4.2	44	174	17.1	26.9	23.8	12.3
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		144	112	20.0	23.3	22.0	130	4.3	45	173	17.5	28.2	23.8	11.0
标准偏差 S（mg/kg）		2.7	7.7	0.82	1.4	0.99	2.3	0.17	1.0	3.4	0.59	0.98	0.56	0.91
相对标准偏差（*RSD%*）		1.8	6.9	4.1	6.2	4.5	1.8	4.0	2.3	1.9	3.4	3.5	2.3	8.3
稀释倍数		50	50	10	10	10	50	5	20	100	10	10	10	5
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.44	8.37	5.53	8.48	5.75	2.31	4.65	3.37	2.89	4.55	5.11	3.59	11.31

附表 1-32　Cu 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	148	114	18.9	23.6	22.8	124	3.7	43	167	19.3	27.1	26.9	11.1
	2	151	110	20.3	24.0	23.3	123	3.5	43	170	16.8	27.2	23.6	11.1
	3	156	108	20.0	24.2	23.8	123	3.6	47	172	16.6	27.0	23.4	11.7
	4	152	111	20.6	23.0	23.6	125	3.6	47	173	16.8	26.6	24.1	11.7
	5	155	108	20.4	24.1	24.3	125	3.8	47	164	17.0	27.0	23.9	11.9
	6	155	108	20.1	20.6	21.9	124	3.8	43	167	16.9	26.6	24.3	12.0
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		153	110	20.1	23.2	23.3	124	3.7	45	169	17.2	26.9	24.4	11.6
标准偏差 S（mg/kg）		3.1	2.4	0.6	1.4	0.84	0.89	0.12	2.2	3.4	1.0	0.26	1.3	0.39
相对标准偏差（*RSD%*）		2.0	2.2	3.0	5.9	3.6	0.72	3.3	4.9	2.0	5.9	0.95	5.3	3.4
稀释倍数		40	40	10	10	10	40	3	20	100	10	10	10	5
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.63	2.70	4.30	8.04	5.19	0.81	4.11	4.44	2.67	7.52	1.12	6.96	3.90

附表 1-33　Pb 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.9.7

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	546	14	18	20	570	216	21	18	68.6	46.7	39.6	17.9	15.6
	2	553	14	18	19	552	225	20	18	71.7	45.8	45.4	20.6	16.1
	3	559	14	18	20	547	212	21	18	73.4	51.2	46.7	19.5	13.3
	4	545	14	17	20	562	204	21	19	67.0	48.4	39.7	20.6	14.1
	5	558	13	17	19	559	222	20	18	66.7	47.4	38.9	18.6	12.3
	6	551	14	17	23	574	219	20	18	69.3	46.9	44.5	17.4	14.3
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		552	14	18	20	561	216	21	18	69.4	47.7	42.5	19.1	14.3
标准偏差 S（mg/kg）		5.9	0.41	0.55	1.5	10	7.6	0.55	0.41	2.6	1.9	3.4	1.4	1.4
相对标准偏差（*RSD%*）		1.1	3	3.1	7.3	1.8	3.5	2.7	2.2	3.8	4	8.1	7.1	9.9
稀释倍数		100	2	5	5	100	50	5	5	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.27	3.70	2.86	9.52	2.41	4.90	2.44	2.70	4.78	5.57	9.11	8.42	13.38

附表 1-34　Pb 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.29

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	553	13	19	20	565	258	19	18	79.6	47.2	34.1	19.8	18.8
	2	556	13	18	19	570	237	23	18	80.3	47.8	33.5	19.3	16.1
	3	550	13	19	20	514	233	23	17	67.2	49.9	42.2	21.7	13.3
	4	592	13	17	20	593	247	21	17	72.0	47.2	32.0	19.3	14.0
	5	581	13	18	19	551	224	19	18	75.0	48.2	39.1	22.6	11.6
	6	556	14	18	23	516	255	19	18	70.8	51.5	35.2	17.9	14.3
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		565	13	18	20	552	242	21	18	74.2	48.6	36.0	20.1	14.7
标准偏差 S（mg/kg）		17	0.41	0.75	1.5	31	13	2.0	0.52	5.1	1.7	3.9	1.7	2.5
相对标准偏差（*RSD%*）		3.1	3.1	4.2	7.4	5.7	5.5	9.4	2.9	6.9	3.5	11	8.6	17
稀释倍数		100	2	6	5	150	40	5	6	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		3.68	3.70	5.56	9.52	7.14	7.05	9.52	2.86	8.88	4.36	13.75	11.60	23.68

附表 1-35　Cr 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.8.31

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	120	418	54	65	44	61	9.6	79	77.9	41.5	95.0	78.8	51.5
	2	116	422	57	64	43	62	9.3	73	71.1	49.2	87.8	76.0	49.5
	3	121	429	53	65	45	58	9.3	74	68.3	48.2	85.4	80.1	53.9
	4	116	418	54	67	45	59	9.5	77	57.3	44.8	91.7	78.8	51.0
	5	118	426	56	63	43	58	9.7	80	62.9	47.6	89.0	80.7	54.3
	6	120	428	53	66	44	59	9.4	79	73.1	46.2	93.4	79.0	51.9
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		119	423	55	65	44	60	9.5	77	68.4	46.2	90.4	78.9	52.0
标准偏差 S（mg/kg）		2.2	4.9	1.6	1.4	0.89	1.6	0.16	2.9	7.4	2.8	3.6	1.6	1.8
相对标准偏差（*RSD%*）		1.8	1.2	3.0	2.2	2.0	2.8	1.7	3.8	11	6.0	4.0	2.1	3.5
稀释倍数		100	100	50	50	20	50	5	50	50	50	50	50	25
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.11	1.30	3.64	3.08	2.27	3.33	2.11	4.58	15.24	8.49	5.32	3.00	4.62

附表 1-36　Cr 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.7

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	118	398	56	60	47	59	9.2	84	70.9	52.3	90.4	67.5	43.8
	2	112	396	56	61	44	60	9.0	79	71.3	53.1	89.3	68.0	44.5
	3	121	389	56	62	50	61	8.6	84	70.2	53.0	89.3	67.7	43.6
	4	116	393	56	62	46	60	8.7	81	69.5	54.4	94.2	67.6	47.9
	5	113	377	56	62	48	63	8.6	81	70.1	52.1	89.3	67.0	45.9
	6	123	387	58	63	45	63	8.9	82	70.7	53.5	90.8	68.3	49.4
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		117	390	56	62	47	61	8.8	82	70.5	53.1	90.6	67.7	45.9
标准偏差 S（mg/kg）		4.4	7.6	0.82	1.0	2.2	1.7	0.24	1.9	0.64	0.84	1.9	0.44	2.4
相对标准偏差（*RSD%*）		3.7	1.9	1.4	1.7	4.6	2.7	2.7	2.4	0.91	1.6	2.1	0.66	5.2
稀释倍数		100	100	50	50	20	50	5	50	50	40	50	50	25
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		4.68	2.71	1.75	2.44	6.38	3.28	3.37	3.07	1.28	2.16	2.67	0.96	6.24

附表 1-37　Cd 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.8.28

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.49	0.10	0.14	0.175	5.4	0.37	0.093	0.10	1.05	0.086	0.143	0.140	0.136
	2	0.49	0.09	0.15	0.179	5.3	0.40	0.100	0.12	1.13	0.085	0.160	0.125	0.112
	3	0.49	0.09	0.14	0.180	5.1	0.39	0.095	0.12	1.03	0.085	0.155	0.133	0.140
	4	0.50	0.09	0.14	0.170	5.5	0.38	0.089	0.10	1.05	0.084	0.148	0.150	0.133
	5	0.50	0.08	0.15	0.168	5.3	0.40	0.089	0.11	1.11	0.086	0.150	0.142	0.108
	6	0.48	0.08	0.14	0.180	5.1	0.37	0.091	0.12	1.08	0.085	0.147	0.132	0.121
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.49	0.09	0.14	0.175	5.3	0.38	0.093	0.11	1.18	0.085	0.151	0.137	0.125
标准偏差 S（mg/kg）		0.0075	0.0075	0.0052	0.0053	0.16	0.014	0.0042	0.0098	0.039	0.00075	0.0061	0.0088	0.013
相对标准偏差（*RSD%*）		1.5	8.5	3.6	3.0	3.0	3.6	4.5	8.8	3.6	0.88	4.0	6.4	11
稀释倍数		5	1	1	1	15	1	1	1	1	1	1	1	1
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.04	11.11	3.45	3.45	3.77	3.90	5.82	9.09	4.63	1.18	5.61	9.09	12.90

附表 1-38　Cd 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.28

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.51	0.10	0.15	0.185	5.1	0.37	0.088	0.11	1.16	0.086	0.154	0.126	0.130
	2	0.53	0.11	0.15	0.184	5.2	0.36	0.091	0.11	1.14	0.085	0.151	0.130	0.128
	3	0.50	0.11	0.14	0.180	5.1	0.37	0.090	0.12	1.17	0.084	0.135	0.132	0.113
	4	0.50	0.10	0.14	0.183	5.2	0.36	0.087	0.11	1.17	0.080	0.132	0.134	0.120
	5	0.50	0.10	0.14	0.183	5.0	0.36	0.087	0.12	0.98	0.084	0.133	0.130	0.122
	6	0.48	0.10	0.14	0.184	5.1	0.36	0.087	0.11	1.01	0.087	0.150	0.140	0.117
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.50	0.10	0.14	0.183	5.1	0.36	0.088	0.11	1.11	0.084	0.143	0.132	0.122
标准偏差 S（mg/kg）		0.016	0.0052	0.0052	0.0017	0.075	0.0052	0.0018	0.0052	0.086	0.0024	0.01	0.0047	0.0065
相对标准偏差（*RSD%*）		3.2	5.0	3.6	0.94	1.5	1.4	2.0	4.6	7.8	2.9	7.1	3.6	5.3
稀释倍数		5	1	1	1	15	1	1	1	1	1	1	1	1
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		4.95	4.76	3.45	1.37	1.96	1.37	2.25	4.35	8.84	4.19	7.69	5.26	7.00

附表 1-39　Ni 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.9.3

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	38	271	25	30	22.3	18.3	4.6	72	22.0	14.5	38.0	35.5	21.8
	2	39	279	24	32	22.0	18.6	4.8	70	22.1	15.0	36.5	37.3	22.5
	3	40	269	25	32	23.1	19.0	4.7	75	21.8	15.2	35.8	34.8	22.4
	4	38	279	26	32	22.6	18.1	4.7	69	21.4	14.3	36.0	35.0	23.0
	5	40	269	26	31	21.8	17.9	4.7	71	23.0	13.9	37.4	35.9	22.8
	6	38	273	25	31	21.6	18.2	4.7	72	22.3	14.6	35.9	35.2	22.3
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		39	273	25	31	22.3	18.4	4.7	71	22.1	14.6	36.6	35.6	22.5
标准偏差 S（mg/kg）		0.98	4.6	0.75	0.82	0.55	0.39	0.063	2.1	0.54	0.47	0.91	0.91	0.42
相对标准偏差（*RSD%*）		2.5	1.7	3.0	2.6	2.5	2.1	1.3	2.9	2.4	3.2	2.5	2.6	1.9
稀释倍数		10	80	5	10	10	10	1	50	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.56	1.82	4.00	3.23	3.36	2.98	2.13	4.17	3.60	4.47	2.98	3.47	2.68

附表 1-40　Ni 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：　2018.7.11

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	36	275	26	31	22.1	19.0	5.7	67	19.5	13.1	40.1	36.2	22.6
	2	38	281	27	31	21.9	17.8	5.6	72	21.5	14.9	39.0	34.7	21.3
	3	36	282	27	31	23.8	18.3	5.2	74	22.2	13.8	34.4	31.7	22.6
	4	37	288	26	32	23.1	18.2	4.5	62	21.4	15.1	33.7	33.5	20.2
	5	40	282	26	31	22.8	17.8	4.3	73	23.1	13.7	33.1	33.8	21.3
	6	36	262	25	28	21.7	18.1	4.1	65	23.2	14.8	33.5	36.1	22.3
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		37	278	26	31	22.6	18.2	4.9	69	21.8	14.2	35.6	34.3	21.7
标准偏差 S（mg/kg）		1.6	9.0	0.75	1.4	0.81	0.44	0.69	4.9	1.4	0.81	3.1	1.7	0.95
相对标准偏差（*RSD%*）		4.3	3.2	2.9	4.5	3.6	2.4	14	7.1	6.3	5.7	8.7	5.0	4.4
稀释倍数		10	80	5	10	10	10	2	50	10	10	10	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		5.26	4.73	3.85	6.67	4.62	3.26	16.33	8.82	8.67	7.09	9.56	6.63	5.61

附表 1-41　Cu 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	128	86.3	18.9	21.5	24.3	138	3.83	43.2	179	17.3	32.6	27.6	13.4
	2	124	100	21.0	22.1	22.9	142	3.42	47.9	193	17.0	33.2	27.1	13.0
	3	134	90.1	17.9	23.6	21.6	145	3.50	44.0	184	16.8	34.3	27.1	12.1
	4	138	107	17.3	20.9	21.9	140	4.21	47.0	186	16.7	33.5	26.4	12.7
	5	134	88.8	17.5	21.8	21.2	144	4.31	41.6	182	17.2	34.1	26.6	12.5
	6	132	88.0	21.3	22.0	21.3	144	3.58	45.4	185	16.3	34.2	26.2	12.1
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		132	93.5	19.0	22.0	22.2	142	3.81	44.8	185	16.9	33.6	26.8	12.6
标准偏差 S（mg/kg）		5.0	8.2	1.8	0.9	1.2	2.7	0.38	2.4	4.7	0.37	0.67	0.52	0.51
相对标准偏差（*RSD%*）		3.8	8.8	9.3	4.1	5.4	1.9	9.9	5.3	2.5	2.2	2.0	2.0	4.1
稀释倍数		20	20	5	5	5	20	/	10	50	5	10	10	5
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		5.34	10.71	10.36	6.07	6.81	2.47	11.51	7.04	3.76	2.98	2.54	2.60	5.10

附表 1-42　Cu 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	127	95.4	18.7	22.8	21.8	140	3.68	45.7	187	16.7	31.5	22.7	8.25
	2	126	87.3	17.8	26.1	24.6	137	4.23	44.3	189	16.0	31.8	22.3	7.98
	3	131	92.6	20.8	21.6	19.9	136	3.86	44.2	191	15.1	30.6	23.2	8.10
	4	131	95.5	18.5	22.2	20.0	136	3.65	46.5	185	15.4	31.6	22.4	7.72
	5	139	91.6	18.8	22.1	19.6	134	3.62	41.5	184	15.1	30.1	22.3	7.65
	6	131	87.4	19.4	23.2	20.2	132	3.68	40.8	182	14.9	31.9	22.6	7.73
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		131	91.6	19.0	23.0	21.0	136	3.79	43.8	186	15.5	31.3	22.6	7.90
标准偏差 S（mg/kg）		4.6	3.7	1.0	1.6	1.9	2.7	0.23	2.3	3.3	0.69	0.73	0.34	0.24
相对标准偏差（*RSD%*）		3.5	4.0	5.4	7.0	9.1	2.0	6.1	5.2	1.8	4.4	2.3	1.5	3.1
稀释倍数		20	20	5	5	5	20	/	10	50	5	10	10	5
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		4.91	4.49	7.77	9.43	11.31	2.94	7.77	6.53	2.41	5.70	2.90	1.98	3.77

附表 1-43　Pb 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	562	11.2	18.4	20.2	555	210	22.4	16.9	73.2	53.7	54.8	27.2	23.4
	2	572	13.0	18.8	21.7	548	219	19.8	20.1	73.5	49.6	51.3	30.6	24.2
	3	586	11.2	17.9	19.1	552	215	18.8	17.7	76.3	55.0	55.2	26.0	21.6
	4	580	15.4	18.6	19.8	555	211	22.4	20.9	74.3	52.9	58.1	25.7	24.6
	5	576	13.6	18.1	19.8	570	209	19.1	17.1	73.8	51.0	57.4	26.7	21.3
	6	572	13.5	22.1	19.7	568	218	19.0	21.8	73.1	54.9	54.4	26.2	19.8
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		575	13.0	19.0	20.0	558	214	20.3	19.1	74.0	52.8	55.2	27.1	22.5
标准偏差 *S*（mg/kg）		8.2	1.6	1.6	0.88	8.9	4.3	1.7	2.1	1.2	2.2	2.4	1.8	1.9
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.4	12	8.2	4.4	1.6	2.0	8.4	11	1.6	4.1	4.4	6.7	8.4
稀释倍数		100	5	5	5	100	50	5	5	20	20	20	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.09	15.79	10.50	6.37	1.97	2.34	8.74	12.66	2.14	5.16	6.22	8.70	10.81

附表 1-44　Pb 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	556	12.2	19.3	21.0	568	214	22.7	19.7	69.9	54.0	51.4	26.8	22.2
	2	566	12.9	19.3	20.8	535	210	24.9	19.5	72.4	56.0	54.2	28.2	21.2
	3	559	12.5	20.1	21.2	567	210	22.5	19.4	73.6	53.0	54.8	26.6	21.4
	4	558	12.3	19.2	21.1	567	216	22.3	19.6	72.3	52.2	54.4	29.2	20.6
	5	563	11.5	18.9	20.9	585	220	21.8	19.2	73.8	52.0	52.1	27.3	21.0
	6	557	11.6	19.0	21.2	561	216	23.2	19.4	77.2	49.4	56.7	25.3	21.8
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		560	12.2	19.3	21.0	564	214	22.9	19.5	73.2	52.8	54.0	27.2	21.4
标准偏差 *S*（mg/kg）		3.9	0.54	0.42	0.16	16	3.9	1.1	0.18	2.4	2.2	1.9	1.4	0.57
相对标准偏差 （*RSD%*）		0.69	4.4	2.2	0.78	2.9	1.8	4.7	0.90	3.3	4.2	3.6	5.0	2.7
稀释倍数		100	5	5	5	100	50	5	5	20	20	20	10	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		0.89	5.74	3.08	0.95	4.46	2.33	6.64	1.29	4.96	6.26	4.90	7.16	3.74

附表 1-45　Cr 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	116	389	60.8	67.8	40.5	62.6	8.09	84.4	71.2	46.1	103	95.7	62.7
	2	121	454	62.2	67.7	42.2	54.0	8.42	82.3	74.8	46.1	104	95.8	66.5
	3	102	440	55.7	68.9	44.2	46.1	7.78	80.9	73.8	43.2	112	93.6	63.8
	4	127	430	58.2	66.6	43.7	45.8	8.66	84.6	73.5	44.6	107	94.1	69.6
	5	124	431	46.5	68.2	43.9	44.7	7.70	83.9	71.4	42.2	102	91.8	65.5
	6	128	443	60.9	61.9	44.2	44.8	8.67	87.8	75.3	44.1	107	95.6	65.5
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		120	431	57.4	66.8	43.1	49.7	8.22	84.0	73.3	44.4	106	94.4	65.6
标准偏差 *S*（mg/kg）		9.7	22	5.8	2.5	1.5	7.2	0.43	2.3	1.7	1.6	3.7	1.6	2.4
相对标准偏差 （*RSD%*）		8.1	5.2	10	3.8	3.4	15	5.2	2.8	2.3	3.5	3.5	1.7	3.6
稀释倍数		20	50	10	10	5	20	/	20	10	10	20	20	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		11.30	7.71	14.44	5.35	4.37	16.68	5.93	4.09	2.80	4.42	4.67	2.13	5.22

附表 1-46　Cr 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	110	433	54.0	68.0	39.1	72.6	6.92	83.7	64.2	44.1	95.5	83.1	61.3
	2	105	408	47.1	65.8	40.4	62.4	7.76	74.7	66.4	44.2	99.4	83.2	56.6
	3	102	429	56.1	60.8	37.0	56.3	6.70	82.3	64.2	45.0	104	83.3	58.6
	4	109	421	48.8	58.2	44.0	51.9	6.85	71.6	72.3	44.3	96.9	87.9	60.6
	5	129	435	45.3	56.0	38.2	55.9	6.67	83.2	69.6	46.9	105	86.8	55.2
	6	122	448	52.3	59.5	39.1	55.9	7.65	79.1	70.6	46.7	97.7	81.3	60.4
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		113	429	50.6	61.4	39.6	59.2	7.09	79.1	67.9	45.2	100	84.3	58.8
标准偏差 *S*（mg/kg）		10	14	4.2	4.6	2.4	7.4	0.49	5.0	3.4	1.3	3.9	2.5	2.4
相对标准偏差 （*RSD%*）		9.3	3.2	8.3	7.5	6.1	12	6.8	6.3	5.1	2.8	3.9	3.0	4.2
稀释倍数		20	50	10	10	5	20	/	20	10	10	20	20	10
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		11.69	4.67	10.65	9.68	8.64	16.63	7.55	7.79	5.93	3.08	4.74	3.90	5.24

附表 1-47　Cd 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.505	0.062	0.140	0.174	5.60	0.343	0.080	0.105	1.13	0.132	0.201	0.135	0.126
	2	0.454	0.064	0.152	0.175	5.67	0.355	0.073	0.109	1.17	0.129	0.203	0.145	0.121
	3	0.468	0.062	0.140	0.171	5.34	0.336	0.077	0.099	1.23	0.124	0.200	0.138	0.116
	4	0.486	0.067	0.137	0.170	5.59	0.341	0.080	0.107	1.23	0.137	0.202	0.137	0.130
	5	0.466	0.071	0.138	0.169	5.60	0.340	0.075	0.105	1.23	0.129	0.190	0.145	0.127
	6	0.484	0.066	0.154	0.170	5.64	0.336	0.078	0.110	1.18	0.128	0.201	0.142	0.123
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.477	0.065	0.143	0.171	5.57	0.342	0.077	0.106	1.20	0.130	0.200	0.140	0.124
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.018	0.0034	0.0075	0.0024	0.12	0.007	0.0028	0.0039	0.042	0.0044	0.0048	0.0043	0.005
相对标准偏差 （*RSD%*）		3.8	5.3	5.2	1.4	2.1	2.1	3.6	3.7	3.5	3.4	2.4	3.0	4.0
稀释倍数		2	—	—	—	20	—	—	—	5	—	—	—	—
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		5.32	6.77	5.84	1.74	3.00	2.75	4.58	5.26	4.24	4.98	3.31	3.57	5.69

附表 1-48　Cd 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.494	0.075	0.135	0.183	5.59	0.340	0.081	0.102	1.13	0.131	0.196	0.137	0.121
	2	0.511	0.072	0.132	0.167	5.41	0.341	0.072	0.101	1.17	0.132	0.188	0.140	0.126
	3	0.478	0.077	0.136	0.170	5.63	0.337	0.075	0.103	1.13	0.128	0.196	0.137	0.125
	4	0.508	0.072	0.139	0.170	5.61	0.336	0.073	0.099	1.18	0.129	0.187	0.143	0.118
	5	0.486	0.073	0.144	0.172	5.44	0.336	0.072	0.103	1.13	0.131	0.192	0.132	0.126
	6	0.504	0.076	0.134	0.167	5.86	0.340	0.074	0.102	1.19	0.130	0.185	0.137	0.128
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.497	0.074	0.137	0.171	5.59	0.338	0.074	0.101	1.16	0.130	0.191	0.138	0.124
标准偏差 S（mg/kg）		0.013	0.0021	0.0043	0.0060	0.16	0.0023	0.0034	0.0015	0.028	0.0015	0.0047	0.0037	0.0037
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.6	2.9	3.1	3.5	2.9	0.67	4.6	1.5	2.4	1.1	2.5	2.7	3.0
稀释倍数		2	—	—	—	20	—	—	—	5	—	—	—	—
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		3.34	3.36	4.35	4.57	3.99	0.74	5.88	1.98	2.59	1.54	2.89	4.00	4.07

附表 1-49　Ni 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	38.4	279	27.6	30.4	21.4	18.6	4.08	72.7	30.4	14.3	33.2	35.7	22.4
	2	38.7	283	27.2	32.2	22.0	18.9	4.13	73.2	30.0	13.0	34.0	36.1	21.3
	3	39.8	279	25.4	30.8	22.6	18.1	3.87	74.6	30.5	13.3	34.5	35.8	20.9
	4	39.6	283	26.9	31.7	22.4	19.0	4.22	75.3	30.4	12.6	34.7	35.7	21.1
	5	36.4	296	27.4	31.1	22.5	20.4	3.85	75.8	30.2	13.6	35.1	35.4	21.2
	6	43.5	277	27.8	31.7	22.7	18.7	3.88	74.6	29.6	13.3	34.8	35.5	20.3
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		39.4	283	27.0	31.3	22.3	18.9	4.01	74.4	30.2	13.3	34.4	35.7	21.2
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.3	6.9	0.87	0.67	0.49	0.78	0.16	1.2	0.34	0.58	0.69	0.24	0.69
相对标准偏差 （*RSD%*）		6.0	2.4	3.2	2.1	2.2	4.1	4.0	1.6	1.1	4.3	2.0	0.69	3.2
稀释倍数		5	50	5	5	5	5	—	10	10	2	20	20	5
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		8.89	3.32	4.51	2.88	2.95	5.97	4.58	2.09	1.50	6.32	2.78	0.98	4.92

附表 1-50　Ni 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.8～2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	39.8	278	28.1	31.0	19.6	19.1	3.38	73.7	27.0	14.3	31.1	35.2	21.5
	2	41.7	285	27.5	31.5	20.8	18.0	3.45	73.7	27.9	12.7	33.1	36.0	20.5
	3	41.1	283	26.0	30.5	21.3	17.7	3.67	74.1	27.9	12.4	31.9	35.4	20.6
	4	41.0	281	25.9	32.9	21.1	17.3	3.62	74.3	27.0	12.6	32.7	35.2	20.4
	5	42.5	274	25.6	30.8	21.8	18.0	3.62	74.4	27.8	13.6	32.5	34.3	20.2
	6	40.6	272	27.6	30.4	21.6	17.1	3.74	75.9	27.4	12.3	32.7	34.8	20.8
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		41.1	279	26.8	31.2	21.0	17.9	3.58	74.3	27.5	13.0	32.3	35.1	20.7
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.92	5.1	1.1	0.93	0.79	0.71	0.14	0.81	0.43	0.79	0.72	0.57	0.45
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.2	1.8	4.0	3.0	3.7	4.0	3.8	1.1	1.6	6.1	2.2	1.6	2.2
稀释倍数		5	50	5	5	5	5	/	10	10	2	20	20	5
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		3.28	2.33	4.66	3.95	5.31	5.52	5.06	1.47	1.64	7.52	3.12	2.42	3.12

附表 1-51　Cu 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.6.28

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	149	100	19.9	23.9	23.1	137	4.40	43.9	155	16.0	33.5	23.9	14.4
	2	147	102	19.6	24.2	22.9	136	4.33	43.2	152	16.5	36.9	25.0	14.2
	3	147	101	19.4	24.6	22.8	134	4.46	41.4	155	15.6	34.0	23.8	14.0
	4	149	102	19.7	23.2	21.7	132	4.07	42.7	152	15.3	36.6	24.7	14.3
	5	148	101	19.0	23.3	21.3	133	4.20	41.8	152	15.9	35.8	23.9	13.9
	6	148	100	19.3	22.6	21.6	127	4.02	41.7	156	16.3	32.4	23.7	14.4
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		148	101	19.5	23.6	22.2	133	4.25	42.4	154	15.9	34.9	24.2	14.2
标准偏差 S（mg/kg）		0.89	0.89	0.32	0.73	0.78	3.5	0.18	0.98	1.9	0.44	1.8	0.54	0.21
相对标准偏差 （*RSD%*）		0.6	0.89	1.6	3.1	3.5	2.7	4.2	2.3	1.2	2.8	5.2	2.2	1.5
稀释倍数		10	10	/	2	2	10	/	4	10	/	2	2	/
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		0.68	0.99	2.31	4.24	4.05	3.79	5.19	2.93	1.30	3.77	6.49	2.67	1.77

附表 1-52　Cu 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.6.27

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	148	96.3	18.9	23.6	20.8	135	3.32	42.9	154	16.6	33.6	24.9	13.7
	2	150	96.4	19.0	23.3	21.1	136	3.28	42.7	154	17.0	33.7	25.7	14.3
	3	146	95.6	19.7	24.2	21.5	138	3.20	40.7	157	15.8	34.0	25.9	14.7
	4	149	95.2	19.3	22.21	21.7	134	3.33	41.9	155	16.1	34.2	26.1	13.2
	5	148	94.6	19.5	22.7	21.9	135	3.36	42.9	153	15.3	33.4	25.0	14.4
	6	149	94.4	19.4	23.1	22.5	133	3.32	42.4	156	16.0	33.2	25.2	13.9
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		148	95.41	19.3	23.2	21.6	135	3.30	42.3	155	16.1	33.7	25.5	14.0
标准偏差 S（mg/kg）		1.4	0.84	0.3	0.69	0.6	1.7	0.056	0.85	1.5	0.6	0.37	0.5	0.54
相对标准偏差 （*RSD%*）		0.92	0.88	1.6	3.0	2.8	1.3	1.7	2.0	0.95	3.7	1.1	2.0	3.9
稀释倍数		10	10	/	2	2	10	/	4	10	/	2	2	/
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.35	1.05	2.07	4.54	3.93	1.85	2.44	2.63	1.29	5.26	1.48	2.35	5.38

附表 1-53　Pb 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.10

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	553	16.5	20.7	22.0	568	216	22.6	20.0	69.1	48.6	51.8	18.6	14.9
	2	557	16.7	21.3	23.2	570	212	22.5	19.6	66.3	48.3	50.5	18.9	15.6
	3	568	16.1	20.4	22.8	562	214	22.1	19.4	65.6	43.4	49.7	19.1	15.9
	4	558	16.5	20.0	22.0	557	204	21.8	18.7	63.8	45.2	47.7	20.0	16.3
	5	564	16.6	21.1	21.5	559	209	21.5	19.1	64.8	47.0	48.8	21.0	16.6
	6	567	16.2	20.8	22.7	561	211	20.7	19.5	65.9	44.0	49.8	20.9	16.9
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		561	16.4	20.7	22.4	563	211	21.9	19.4	65.9	46.1	49.7	19.7	16.0
标准偏差 *S*（mg/kg）		6.0	0.23	0.47	0.63	5.1	4.2	0.71	0.44	1.8	2.2	1.4	1.0	0.73
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.1	1.4	2.3	2.8	0.91	2.0	3.2	2.3	2.7	4.8	2.8	5.3	4.5
稀释倍数		40	/	2	2	40	20	2	/	4	4	4	2	/
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.34	1.83	3.15	3.80	1.15	2.86	4.39	3.36	3.99	5.65	4.12	6.06	6.29

附表 1-54　Pb 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.9

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	529	15.7	20.1	21.7	539	209	21.8	18.9	63.9	44.1	48.0	20.8	16.1
	2	528	15.4	19.5	22.4	540	207	22.1	18.4	65.0	45.5	49.1	20.1	16.4
	3	524	15.0	18.9	21.3	561	215	21.3	18.4	67.6	47.9	50.4	21.2	17.1
	4	526	16.1	19.1	21.8	552	204	22.2	18.6	67.0	49.1	49.7	20.2	16.3
	5	533	15.7	19.1	21.2	546	211	22.7	18.5	67.7	48.1	50.2	19.8	16.2
	6	534	15.5	19.7	20.7	546	205	23.1	18.7	65.5	46.4	50.0	19.3	17.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		529	15.6	19.4	21.5	547	208	22.2	18.6	66.1	46.9	49.6	20.2	16.6
标准偏差 *S*（mg/kg）		3.9	0.37	0.45	0.58	8.2	4.1	0.64	0.19	1.6	1.9	0.89	0.68	0.48
相对标准偏差 （*RSD%*）		0.74	2.4	2.3	2.7	1.5	2	2.9	1	2.3	4	1.8	3.4	2.9
稀释倍数		40	/	2	2	40	20	2	/	4	4	4	2	/
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		0.95	3.54	3.08	3.94	2.00	2.63	4.05	1.34	2.89	5.36	2.44	4.69	3.30

附表 1-55　Cr 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.5

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	120	429	56.9	64.7	43.8	65.3	7.68	80.0	72.4	50.2	99.8	85.4	63.5
	2	117	411	55.3	66.5	44.5	63.9	6.93	82.9	74.5	51.1	102	83.2	60.8
	3	116	432	56.8	62.9	42.4	64.2	7.50	81.3	75.5	49.2	103	85.7	62.2
	4	114	421	57.5	69.2	41.7	62.3	7.07	80.6	76.5	48.5	100	86.5	61.5
	5	111	418	53.9	65.1	42.0	61.9	7.14	79.8	77.6	49.9	96.6	85.3	61.7
	6	113	416	54.9	61.9	42.7	62.5	7.90	81.8	75.4	50.8	97.7	82.5	62.7
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		115	421	55.9	65.0	42.9	63.4	7.37	81.1	75.3	49.9	99.9	84.8	62.1
标准偏差 S（mg/kg）		3.2	8	1.4	2.6	1.1	1.3	0.38	1.2	1.8	0.98	2.4	1.6	0.95
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.8	1.9	2.5	4.0	2.5	2.1	5.2	1.5	2.4	2.0	2.4	1.8	1.5
稀释倍数		40	100	20	20	10	20	2	20	20	20	40	20	20
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		3.90	2.49	3.23	5.57	3.25	2.67	6.54	1.91	3.47	2.61	3.21	2.37	2.17

附表 1-56　Cr 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	121	398	52.7	69.2	41.4	61.9	7.33	76.3	75.9	47.9	93.4	82.7	61.5
	2	123	388	53.3	68.8	42.6	62.4	7.15	75.8	78.2	48.7	95.3	81.9	61.7
	3	117	399	53.6	68.2	41.7	61.2	7.95	78.5	77.5	51.8	98.6	85.8	63.0
	4	118	409	53.9	70.0	44.3	65.2	7.71	79.3	76.0	50.7	97.9	84.0	59.9
	5	121	405	53.9	70.1	43.3	63.7	8.05	81.2	76.4	48.8	98.4	85.6	58.8
	6	123	404	59.2	69.9	42.6	59.1	8.24	82.3	75.3	49.9	96.5	85.0	63.9
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		120	400	54.4	69.4	42.7	62.3	7.74	78.9	76.6	49.6	96.7	84.2	61.5
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.5	7.3	2.4	0.77	1.1	2.1	0.43	2.6	1.1	1.4	2.0	1.6	1.9
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.1	1.8	4.4	1.1	2.5	3.4	5.5	3.3	1.4	2.9	2.1	1.9	3.1
稀释倍数		40	100	20	20	10	20	2	20	20	20	40	20	20
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.50	2.63	5.81	1.37	3.38	4.91	7.08	4.11	1.89	3.91	2.71	2.33	4.16

附表 1-57　Cd 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.6

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.431	0.077	0.141	0.166	5.07	0.348	0.100	0.117	1.33	0.145	0.220	0.160	0.147
	2	0.468	0.075	0.160	0.169	5.03	0.362	0.108	0.111	1.49	0.147	0.238	0.157	0.146
	3	0.481	0.085	0.155	0.180	5.22	0.349	0.101	0.110	1.27	0.150	0.217	0.156	0.158
	4	0.437	0.089	0.148	0.183	5.01	0.349	0.105	0.110	1.39	0.158	0.229	0.171	0.141
	5	0.510	0.076	0.160	0.178	5.43	0.346	0.097	0.107	1.31	0.165	0.244	0.164	0.137
	6	0.471	0.078	0.162	0.173	4.90	0.359	0.092	0.109	1.43	0.169	0.242	0.165	0.142
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.466	0.080	0.154	0.175	5.11	0.352	0.100	0.110	1.37	0.156	0.232	0.162	0.145
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.029	0.0057	0.0083	0.0066	0.19	0.0066	0.0057	0.0034	0.082	0.0099	0.011	0.0056	0.0073
相对标准偏差 （*RSD%*）		6.3	7.1	5.4	3.8	3.7	1.9	5.7	3.1	6.0	6.4	4.9	3.5	5.0
稀释倍数		4	/	/	/	40	2	/	/	10	/	2	/	/
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		8.40	8.54	6.93	4.87	5.13	2.26	8.00	4.46	7.97	7.64	5.86	4.59	7.12

附表 1-58　Cd 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.4

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.499	0.094	0.160	0.181	5.68	0.351	0.099	0.133	1.31	0.153	0.225	0.170	0.137
	2	0.473	0.090	0.147	0.168	4.98	0.326	0.097	0.136	1.25	0.167	0.244	0.168	0.138
	3	0.508	0.092	0.149	0.169	5.31	0.333	0.103	0.127	1.37	0.158	0.235	0.167	0.141
	4	0.492	0.087	0.159	0.177	4.87	0.338	0.102	0.121	1.39	0.159	0.222	0.163	0.142
	5	0.452	0.087	0.153	0.175	5.55	0.345	0.101	0.122	1.36	0.152	0.211	0.167	0.141
	6	0.499	0.083	0.151	0.180	5.46	0.353	0.093	0.125	1.35	0.153	0.254	0.165	0.135
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.487	0.089	0.153	0.175	5.31	0.341	0.099	0.127	1.34	0.157	0.232	0.167	0.139
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.021	0.004	0.0053	0.0055	0.32	0.011	0.0037	0.0060	0.051	0.0057	0.016	0.0024	0.0028
相对标准偏差 （*RSD%*）		4.3	4.5	3.5	3.1	6.1	3.1	3.7	4.7	3.8	3.6	6.8	1.5	2.0
稀释倍数		4	/	/	/	40	2	/	/	10	/	2	/	/
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		5.83	6.21	4.23	3.72	7.68	3.98	5.10	5.84	5.30	4.70	9.25	2.10	2.53

附表 1-59　Ni 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.6.26

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	37.4	268	25.4	30.0	22.9	19.2	4.90	72.6	26.1	15.7	28.8	31.0	18.1
	2	37.9	276	25.6	31.0	22.7	19.5	4.72	70.3	25.3	15.2	30.4	31.4	18.5
	3	38.2	287	25.6	30.2	21.6	19.1	4.64	71.6	25.7	14.4	29.1	29.6	18.9
	4	36.4	261	24.2	29.4	21.9	19.6	4.48	72.4	25.1	14.8	29.7	29.8	18.7
	5	36.2	290	24.0	30.4	22.5	18.7	5.02	69.8	25.6	14.9	28.7	30.3	20.7
	6	36.9	283	23.8	30.6	22.5	18.2	4.29	67.8	25.9	15.1	29.4	30.6	19.9
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		37.2	277	24.8	30.3	22.4	19.0	4.68	70.7	25.6	15.0	29.3	30.5	19.1
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.81	11	0.85	0.55	0.50	0.52	0.27	1.8	0.37	0.44	0.63	0.69	0.98
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.2	4.1	3.4	1.8	2.2	2.8	5.7	2.6	1.4	2.9	2.2	2.3	5.1
稀释倍数		2	20	2	2	2	/	/	4	2	/	2	2	2
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.69	5.26	3.64	2.65	2.92	3.70	7.84	3.42	1.95	4.32	2.88	2.95	6.70

附表 1-60　Ni 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.6.25

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	36.4	262	25.1	30.2	21.4	18.3	5.00	69.7	26.7	14.7	29.4	30.2	20.1
	2	36.7	264	25.0	30.9	23.0	18.1	4.72	69.2	27.1	15.5	30.1	31.9	20.6
	3	36.9	267	23.7	30.2	21.8	17.9	4.94	71.2	26.1	15.3	29.7	31.5	20.2
	4	38.8	266	23.8	30.6	22.0	18.6	4.32	70.1	26.5	15.3	28.6	30.5	19.3
	5	37.7	280	23.8	30.3	21.5	18.5	5.11	69.8	26.3	14.5	29.0	30.2	19.7
	6	37.3	273	24.5	30.7	22.2	18.9	4.82	70.6	26.8	14.7	30.9	30.7	20.3
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		37.3	269	24.3	30.5	22.0	18.4	4.82	70.1	26.6	15.0	29.6	30.8	20.0
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.86	6.7	0.64	0.29	0.58	0.36	0.28	0.71	0.36	0.41	0.82	0.71	0.46
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.3	2.5	2.6	0.96	2.6	2.0	5.8	1.0	1.4	2.8	2.8	2.3	2.3
稀释倍数		2	20	2	2	2	/	/	4	2	/	2	2	2
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		3.19	3.32	2.87	1.15	3.60	2.72	8.38	1.42	1.88	3.33	3.87	2.74	3.26

附表 1-61　Cu 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.2-2018.8.7

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	139	93.3	20.3	24.2	22.9	134	3.54	42.8	188	15.3	30.6	25.2	11.1
	2	138	97.9	18.9	24.6	21.9	133	3.43	42.0	187	15.8	31.2	25.1	11.0
	3	140	98.3	19.6	22.5	23.5	136	3.35	41.8	184	15.1	23.4	25.0	11.3
	4	143	97.2	19.2	23.8	23.5	128	3.34	41.2	185	15.6	30.0	25.0	11.1
	5	148	93.3	19.6	24.3	23.7	130	3.34	44.5	188	15.5	29.8	25.3	11.8
	6	148	95.0	19.3	24.7	21.9	134	3.21	44.0	190	15.9	29.6	24.6	11.5
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		143	95.8	19.5	24.0	22.9	133	3.4	42.7	187	15.5	29.1	25.0	11.3
标准偏差 *S*（mg/kg）		4.5	2.3	0.48	0.81	0.82	2.9	0.11	1.3	2.2	0.30	2.9	0.24	0.30
相对标准偏差 （*RSD%*）		3.1	2.4	2.5	3.4	3.6	2.2	3.3	3.1	1.2	1.9	9.8	0.97	2.7
稀释倍数		25	20	5	5	5	25	1	10	25	5	5	5	2
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		3.50	2.61	3.57	4.66	3.95	3.03	4.89	3.85	1.60	2.58	14.29	1.40	3.51

附表 1-62　Cu 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2018.8.2-2018.8.7

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	140	98	20.6	23.2	23.6	128	3.89	42	178	16.0	29.9	25.5	9.56
	2	148	97	20.2	21.6	24.0	127	3.76	42.0	179	15.1	29.2	24.9	9.19
	3	143	101	19.6	23.8	22.6	130	3.98	42.0	179	15.2	29.3	25.2	9.28
	4	145	104	19.8	23.5	19.5	135	3.93	44.0	180	15.0	29.9	25.8	9.54
	5	144	101	19.5	23.2	25.1	137	3.42	42.0	178	14.6	29.4	24.6	9.46
	6	146	101	18.5	21.2	24.0	134	4.42	44.0	180	14.8	30.4	24.7	9.38
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		144	100	19.7	22.8	23.1	132	3.9	43.0	179	15.1	29.7	25.1	9.40
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.7	2.5	0.72	1.1	2.0	4.1	0.32	1.0	0.89	0.48	0.46	0.47	0.15
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.9	2.5	3.6	4.7	8.4	3.1	8.3	2.4	0.50	3.2	1.6	1.9	1.6
稀释倍数		25	20	5	5	5	25	2	10	25	5	5	5	2
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.78	3.48	5.37	5.78	12.56	3.79	12.76	2.33	0.56	4.58	2.01	2.38	1.97

附表 1-63　Pb 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.15-2018.8.22

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	546	12	20.3	19.6	521	212	21.7	19.4	66.8	47.2	49.4	17.6	15.9
	2	596	11.5	21.5	22.8	522	216	21.6	18.8	72.2	46.3	48.5	17.7	16.0
	3	532	16	21.8	19.7	539	205	21.6	21.3	65.7	40.8	51.4	20.4	16.2
	4	547	11.3	21.7	23.6	549	198	21.5	19.4	68.1	46.1	51.6	17.2	16.1
	5	553	13.3	20.2	21	524	209	23.8	17.4	67.0	45.2	50.1	19.6	15.9
	6	548	12.6	19.7	23.2	519	208	22.1	19.1	65.5	42.2	49.8	18.8	16.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		554	12.8	20.9	21.7	529	208	22.1	19.2	67.6	44.6	50.1	18.6	16.1
标准偏差 *S*（mg/kg）		22	1.7	0.90	1.8	12	6.2	0.88	1.3	2.5	2.5	1.2	1.3	0.14
相对标准偏差 （*RSD%*）		4.0	14	4.3	8.3	2.3	3.0	4.0	6.5	3.7	5.7	2.4	6.8	0.86
稀释倍数		100	8	4	4	100	50	4	4	20	10	10	4	4
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		5.67	17.22	5.06	9.26	2.81	4.35	5.08	10.08	4.87	7.27	3.10	8.51	0.93

附表 1-64　Pb 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.15-2018.8.22

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	548	14.3	16.8	20.5	576	218	22.7	19.6	75.5	54.3	49.5	19.0	13.9
	2	541	13.4	17.2	20.6	573	204	22.8	19.1	73.9	55.4	49.7	18.3	14.1
	3	526	12.6	20.7	20.6	519	204	23.0	18.8	77.4	53.0	49.5	19.3	14.3
	4	554	13.3	20.4	20.7	580	211	22.9	19.3	76.1	54.1	51.0	18.2	14.9
	5	556	12.0	16.8	21.4	559	211	22.6	19.8	72.7	53.4	49.0	18.0	14.7
	6	541	13.0	16.7	21.0	574	213	22.5	19.4	74.3	52.5	49.2	19.4	14.5
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		544	13	18	21	564	210	23	19	75.0	53.8	49.7	18.7	14.4
标准偏差 *S*（mg/kg）		11	0.78	1.9	0.34	23	5.4	0.19	0.36	1.7	1.0	0.71	0.61	0.37
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.0	6.0	11	1.6	4.1	2.6	0.82	1.8	2.2	1.9	1.4	3.2	2.6
稀释倍数		100	4	4	4	100	50	4	4	20	10	10	4	4
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.77	8.75	10.70	2.15	5.55	3.32	1.10	2.59	3.13	2.69	2.00	3.74	3.47

附表 1-65　Cr 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2018.8.13-2018.8.18

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	122	390	54	65	44	61	9.10	76.0	78.5	55.0	108	59.6	41.2
	2	124	392	56	66	44	63	9.05	80.0	86.3	48.4	107	62.0	37.5
	3	114	418	54	67	42	64	8.80	81.0	73.2	50.4	103	60.1	38.4
	4	123	416	55	68	42	58	8.97	81.0	82.1	47.3	106	61.7	38.2
	5	124	408	55	67	42	58	8.88	82.0	77.2	48.2	106	59.2	40.0
	6	114	424	57	63	42	59	8.08	83.0	81.4	47.8	107	65.4	40.0
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		120	408	55	66	43	61	8.8	81	80	49.5	106.2	61.3	39.2
标准偏差 S（mg/kg）		4.8	14	1.2	1.8	1.0	2.6	0.38	2.4	4.5	2.9	1.7	2.3	1.4
相对标准偏差 （*RSD%*）		4.0	3.5	2.1	2.7	2.4	4.3	4.3	3.0	5.7	5.8	1.6	3.7	3.6
稀释倍数		20	100	10	10	10	10	2	20	20	10	20	20	20
Xmax 和 Xmin 相对偏差（%）		4.20	4.18	2.70	3.82	2.33	4.92	5.94	4.40	8.21	7.53	2.37	4.98	4.70

附表 1-66　Cr 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.13-2018.8.18

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	120	405	54.4	65.9	44.5	64.6	8.67	72.8	86.5	46.4	102	71.3	51.8
	2	121	400	57.2	63.0	43.6	63.7	8.72	77.2	85.3	47.5	101	69.0	51.8
	3	117	412	57.5	62.1	41.7	57.8	9.89	80.7	97.1	48.5	105	62.2	39.3
	4	115	400	53.2	63.5	42.2	59.9	9.15	78.7	84.5	50.0	103	70.4	39.0
	5	116	418	54.5	62.8	42.4	60.9	8.79	78.0	95.7	47.1	95	65.7	41.1
	6	126	397	53.3	60.2	45.3	63.5	8.82	75.1	85.6	54.6	102	70.8	41.0
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		119	405	55.0	62.9	43.3	61.7	9.0	77.1	89.1	49.0	101	68.2	44.0
标准偏差 *S*（mg/kg）		4.1	8.1	1.9	1.9	1.4	2.6	0.46	2.8	5.7	3.0	3.4	3.6	6.1
相对标准偏差 （*RSD%*）		3.4	2.0	3.4	3.0	3.3	4.3	5.2	3.6	6.4	6.1	3.3	5.2	14
稀释倍数		20	100	10	10	10	10	2	20	20	10	20	20	20
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		4.56	2.58	3.88	4.52	4.14	5.56	6.57	5.15	6.94	8.12	5.00	6.82	14.10

附表 1-67　Cd 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.20-2018.8.22

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.409	0.071	0.140	0.174	5.085	0.372	0.093	0.114	1.13	0.143	0.177	0.160	0.142
	2	0.385	0.071	0.141	0.178	5.222	0.381	0.091	0.106	1.13	0.132	0.179	0.236	0.134
	3	0.394	0.067	0.154	0.182	5.283	0.377	0.088	0.111	1.16	0.145	0.199	0.207	0.152
	4	0.39	0.066	0.153	0.187	5.405	0.373	0.086	0.122	1.17	0.126	0.195	0.165	0.137
	5	0.379	0.066	0.151	0.182	5.341	0.383	0.091	0.121	1.17	0.168	0.194	0.170	0.139
	6	0.375	0.07	0.15	0.186	5.491	0.383	0.092	0.121	1.17	0.176	0.196	0.178	0.139
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.39	0.07	0.15	0.18	5.30	0.38	0.09	0.12	1.15	0.15	0.19	0.19	0.14
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.012	0.0024	0.0061	0.0049	0.14	0.0049	0.0026	0.0066	0.020	0.020	0.0095	0.030	0.0062
相对标准偏差 （*RSD%*）		3.1	3.5	4.1	2.7	2.7	1.3	2.9	5.7	1.7	13	5.0	16	4.4
稀释倍数		1	1	1	1	20	1	1	1	5	1	1	1	1
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		4.34	3.65	4.76	3.60	3.84	1.46	3.91	7.02	1.74	16.56	5.85	19.19	6.29

附表 1-68　Cd 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.20-2018.8.22

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	0.380	0.065	0.151	0.170	5.466	0.337	0.103	0.137	1.36	0.143	0.191	0.155	0.156
	2	0.384	0.069	0.150	0.172	5.436	0.312	0.108	0.134	1.32	0.134	0.192	0.156	0.146
	3	0.393	0.066	0.150	0.178	5.170	0.325	0.100	0.131	1.28	0.163	0.193	0.168	0.153
	4	0.393	0.064	0.146	0.178	5.169	0.356	0.092	0.113	1.28	0.144	0.184	0.175	0.151
	5	0.390	0.081	0.160	0.173	4.967	0.348	0.107	0.135	1.31	0.132	0.189	0.157	0.152
	6	0.395	0.063	0.155	0.173	5.189	0.345	0.102	0.135	1.17	0.149	0.198	0.163	0.154
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.39	0.07	0.15	0.174	5.23	0.34	0.102	0.13	1.29	0.144	0.191	0.162	0.152
标准偏差 S（mg/kg）		0.0059	0.0067	0.0049	0.0033	0.19	0.016	0.0058	0.009	0.064	0.011	0.0046	0.0079	0.0034
相对标准偏差（*RSD%*）		1.5	9.8	3.2	1.9	3.6	4.8	5.6	6.8	5.0	7.8	2.4	4.9	2.2
稀释倍数		1	1	1	1	20	1	1	1	5	1	1	1	1
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.94	12.50	4.58	2.30	4.78	6.59	8.00	9.60	7.51	10.51	3.66	6.06	3.31

附表 1-69　Ni 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.7-2018.8.10

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	39.7	288	25.0	30.5	21.0	18.5	4.31	68.2	28.0	13.9	33.3	33.5	21.5
	2	42.0	280	25.1	31.3	23.1	18.0	4.21	69.4	28.4	13.2	34.1	33.4	22.1
	3	38.5	285	25.6	31.1	23.1	18.2	4.22	70.1	28.1	14.3	31.5	33.1	21.3
	4	41.1	290	26.4	31.0	23.4	18.0	4.38	67.7	29.6	15.1	28.6	33.7	21.7
	5	41.2	284	25.4	30.8	21.8	17.8	4.23	68.2	29.0	16.0	32.0	33.9	21.2
	6	41.7	287	26.4	31.2	21.6	19.1	4.34	67.7	30.5	14.3	31.3	33.4	21.8
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		40.7	286	25.7	31.0	22.3	18.3	4.3	68.6	29.0	14.5	31.8	33.5	21.6
标准偏差 *S*（mg/kg）		1.3	3.5	0.62	0.29	0.99	0.47	0.071	0.98	0.98	0.97	1.9	0.28	0.33
相对标准偏差 （*RSD%*）		3.3	1.2	2.4	0.94	4.4	2.6	1.7	1.4	3.4	6.7	6.0	0.82	1.5
稀释倍数		10	50	5	5	5	3	1	15	5	1	5	5	2
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		4.35	1.75	2.72	1.29	5.41	3.52	1.98	1.74	4.27	9.59	8.77	1.19	2.08

附表 1-70　Ni 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.7-2018.8.10

编号		土壤				沉积物				实际土壤样品				
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果（mg/kg）	1	40.3	286	23.7	29.3	22.7	18.1	4.83	67.8	29.5	11.9	31.9	31.3	21.4
	2	43.3	332	25.2	28.5	22.1	18.1	4.23	66.8	29.5	12.8	31.8	34.2	22.3
	3	37.3	290	24.0	28.8	23.0	19.7	4.36	71.8	28.2	12.4	32.1	32.0	21.9
	4	37.9	278	23.4	29.9	23.1	18.1	4.14	69.4	28.7	12.3	30.4	31.6	19.9
	5	42.4	268	23.9	27.1	22.2	19.5	4.24	68.3	29.4	12.8	30.3	32.9	21.0
	6	38.0	270	24.6	29.0	22.3	19.0	4.65	70.0	28.5	12.8	31.4	32.3	21.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		39.9	287	24.1	28.8	22.6	18.8	4.4	69.0	29.0	12.5	31.3	32.4	21.3
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.5	24	0.66	0.95	0.43	0.75	0.27	1.8	0.57	0.37	0.78	1.0	0.83
相对标准偏差 （*RSD%*）		6.4	8.2	2.7	3.3	1.9	4.0	6.2	2.6	2.0	3.0	2.5	3.2	3.9
稀释倍数		10	50	5	5	5	3	/	15	5	1	5	5	2
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		7.44	10.67	3.70	4.91	2.21	4.23	7.69	3.61	2.25	3.64	2.88	4.43	5.69

附表 1-71　Cu 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物			
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19
测定结果（mg/kg）	1	146	99.8	19.5	22.8	21.7	130	3.6	42.4
	2	143	99.1	19.7	23.4	22.2	134	3.5	42.6
	3	144	97.9	19.6	23.1	22.3	136	3.4	42.6
	4	143	96.2	19.1	23.2	22.2	135	3.6	43.3
	5	141	97.3	19.5	23.5	22.9	134	3.6	43.4
	6	142	98.2	19.2	22.7	23.2	132	3.9	43.6
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		143	98.1	19.4	23.1	22.4	134	3.6	43.0
标准偏差 S（mg/kg）		1.7	1.3	0.23	0.32	0.54	2.2	0.17	0.51
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.2	1.3	1.2	1.4	2.4	1.6	4.6	1.2
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.7	1.8	1.5	1.7	3.3	2.3	6.8	1.4

附表 1-72　Cu 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物				海洋沉积物
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	GBW07314
测定结果（mg/kg）	1	147	99.4	19.4	23.2	22.7	132	3.7	42.2	27.8
	2	147	98.1	19.9	23.7	22.6	136	3.5	42.5	31.1
	3	145	98.4	20.0	23.9	21.8	134	3.7	42.9	29.1
	4	144	96.8	19.9	24.2	22.5	133	3.6	43.4	30.8
	5	146	96.3	19.7	23.1	23.3	134	3.7	43.6	33.4
	6	140	97.6	19.6	24.4	22.8	129	4.0	43.2	28.8
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		145	97.8	19.8	23.8	22.6	133	3.7	43.0	30.2
标准偏差 S（mg/kg）		2.6	1.1	0.23	0.52	0.49	2.4	0.17	0.54	2.0
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.8	1.1	1.1	2.2	2.2	1.8	4.5	1.3	6.7
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.4	1.6	1.5	2.7	3.3	2.6	6.7	1.6	9.2

附表 1-73　Pb 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物			
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19
测定结果（mg/kg）	1	543	13.7	20.2	22.0	570	213	22.6	18.5
	2	550	15.1	20.0	22.5	557	215	22.3	19.6
	3	546	14.8	20.0	21.6	548	209	22.6	19.1
	4	546	14.4	20.7	22.2	551	213	21.6	19.8
	5	540	13.9	20.6	21.5	552	213	21.9	19.8
	6	550	13.9	19.7	22.8	541	215	21.4	19.1
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		546	14.3	20.2	22.1	553	213	22.1	19.3
标准偏差 S（mg/kg）		3.9	0.56	0.38	0.51	9.8	2.2	0.51	0.51
相对标准偏差 （*RSD%*）		0.72	3.9	1.9	2.3	1.8	1.0	2.3	2.6
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		0.9	4.9	2.5	2.9	2.6	1.4	2.7	3.4

附表 1-74　Pb 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物				海洋沉积物
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	GBW07314
测定结果（mg/kg）	1	543	15.8	19.4	22.2	545	210	22.8	19.2	29.7
	2	546	15.3	19.3	21.5	548	209	22.6	18.2	29.3
	3	558	15.2	19.0	22.2	567	213	22.2	18.6	31.8
	4	551	14.9	19.6	22.0	565	210	21.9	18.1	29.2
	5	552	14.9	19.3	22.3	552	208	21.5	18.1	28.3
	6	555	14.5	19.4	22.0	548	211	22.5	18.3	29.2
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		551	15.1	19.3	22.0	554	210	22.2	18.4	29.6
标准偏差 S（mg/kg）		5.6	0.44	0.20	0.29	9.5	1.7	0.48	0.43	1.2
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.0	2.9	1.0	1.3	1.7	0.82	2.2	2.3	4.0
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.4	4.3	1.6	1.8	2.0	1.2	2.9	2.9	5.8

附表 1-75　Cr 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物			
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19
测定结果（mg/kg）	1	115	423	54.9	63.6	42.9	59.9	8.70	81.0
	2	119	407	56.7	64.5	43.1	59.0	9.04	80.7
	3	113	416	54.6	63.5	43.8	63.6	9.19	81.8
	4	115	409	55.9	62.8	43.1	64.3	8.99	78.7
	5	114	420	53.4	64.9	43.0	63.8	8.82	79.8
	6	116	399	56.6	63.6	43.4	62.3	8.66	79.4
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		115	412	55.4	63.8	43.2	62.2	8.90	80.2
标准偏差 *S*（mg/kg）		2.1	9.0	1.3	0.76	0.33	2.2	0.21	1.1
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.8	2.2	2.3	1.2	0.77	3.6	2.3	1.4
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.6	2.9	3.0	1.6	1.0	4.3	3.0	1.9

附表 1-76　Cr 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物				海洋沉积物
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	GBW07314
测定结果（mg/kg）	1	117	400	55.3	65.1	43.4	59.4	8.19	79.3	71.4
	2	115	412	56.8	64.2	42.5	59.6	8.32	79.1	70.6
	3	123	404	54.3	64.5	42.5	62.2	7.88	78.0	69.6
	4	115	394	54.4	64.5	42.3	62.2	7.57	78.0	67.9
	5	118	398	56.0	67.1	42.5	62.3	8.80	80.2	70.1
	6	118	396	55.9	68.0	42.7	61.2	8.73	79.2	66.6
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		118	401	55.4	65.6	42.6	61.2	8.25	79.0	69.4
标准偏差 S（mg/kg）		2.9	6.5	0.98	1.6	0.39	1.3	0.48	0.85	1.8
相对标准偏差 （*RSD%*）		2.5	1.6	1.8	2.4	0.91	2.2	5.8	1.1	2.6
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		3.4	2.2	2.3	2.9	1.3	2.4	7.5	1.4	3.5

附表 1-77　Cd 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物			
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19
测定结果（mg/kg）	1	0.50	0.09	0.14	0.174	6.0	0.34	0.094	0.13
	2	0.48	0.08	0.15	0.170	5.9	0.33	0.089	0.12
	3	0.45	0.08	0.16	0.174	5.9	0.34	0.100	0.11
	4	0.47	0.09	0.14	0.172	6.1	0.36	0.094	0.12
	5	0.48	0.08	0.15	0.167	6.0	0.36	0.090	0.12
	6	0.48	0.08	0.15	0.167	5.9	0.36	0.091	0.11
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.48	0.08	0.15	0.171	6.0	0.35	0.093	0.12
标准偏差 S（mg/kg）		0.016	0.0052	0.0075	0.0032	0.082	0.013	0.0040	0.0075
相对标准偏差 （*RSD%*）		3.4	6.2	5.1	1.9	1.4	3.8	4.3	6.4
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		5.3	5.9	6.7	2.1	1.7	4.3	5.8	8.3

附表 1-78　Cd 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物				海洋沉积物
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	GBW07314
测定结果（mg/kg）	1	0.50	0.08	0.15	0.171	5.4	0.33	0.099	0.11	0.13
	2	0.48	0.09	0.16	0.182	5.2	0.33	0.088	0.11	0.13
	3	0.46	0.09	0.16	0.177	5.2	0.33	0.095	0.12	0.15
	4	0.47	0.09	0.15	0.175	5.3	0.33	0.088	0.11	0.15
	5	0.48	0.08	0.16	0.175	5.3	0.33	0.097	0.11	0.16
	6	0.44	0.10	0.15	0.171	5.7	0.35	0.104	0.11	0.16
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.47	0.09	0.16	0.175	5.4	0.33	0.095	0.11	0.15
标准偏差 S（mg/kg）		0.020	0.0075	0.0055	0.0041	0.19	0.0082	0.0063	0.0041	0.014
相对标准偏差 （*RSD%*）		4.3	8.5	3.5	2.4	3.5	2.4	6.6	3.7	9.3
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		6.4	11	3.2	3.1	4.6	2.9	8.3	4.3	10

附表 1-79　Ni 方法精密度测试数据表（微波法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物			
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19
测定结果（mg/kg）	1	41.1	273	24.6	30.0	21.7	19.0	4.60	70.8
	2	39.5	269	25.4	29.6	21.8	18.8	4.58	70.5
	3	40.8	278	24.8	30.2	21.5	18.7	4.56	71.3
	4	40.1	288	25.8	30.2	21.6	19.0	4.46	71.1
	5	40.9	287	24.9	29.4	21.5	18.6	4.56	70.1
	6	41.1	282	25.3	29.7	22.0	19.4	4.66	70.8
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		40.6	280	25.1	29.8	21.7	18.9	4.57	70.8
标准偏差 *S*（mg/kg）		0.65	7.6	0.45	0.33	0.19	0.29	0.065	0.43
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.6	2.7	1.8	1.1	0.90	1.5	1.4	0.60
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		2.0	3.4	1.6	1.3	1.1	2.1	2.2	0.8

附表 1-80　Ni 方法精密度测试数据表（电热板法）

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤				沉积物				海洋沉积物
		GSS-5	GSS-7	GSS-18	GSS-25	GSD-7a	GSD-15	GSD-18	GSD-19	GBW07314
测定结果（mg/kg）	1	37.2	273	24.9	30.9	21.5	19.3	4.62	71.2	27.7
	2	36.6	266	24.2	29.5	21.8	19.4	4.75	71.4	29.2
	3	37.3	263	24.2	30.2	22.1	19.1	5.08	70.4	27.7
	4	37.2	271	24.6	29.2	21.7	18.7	5.07	71.7	27.3
	5	36.3	265	25.3	30.1	22.3	18.7	4.85	69.7	26.0
	6	36.4	272	25.7	30.2	22.2	18.8	4.99	71.3	26.8
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		36.8	268	24.8	30.0	21.9	19.0	4.89	71.0	27.4
标准偏差 S（mg/kg）		0.45	4.2	0.60	0.60	0.31	0.31	0.19	0.75	1.1
相对标准偏差 （*RSD%*）		1.2	1.6	2.4	2.0	1.4	1.6	3.8	1.1	3.9
*X*max 和 *X*min 相对偏差（%）		1.4	1.9	3.0	2.8	1.8	1.8	4.7	1.4	5.8

1.4 方法正确度测试数据

7 家单位采用不同的消解方法测定了不同元素的相对误差（*RE*）。

附表 1-81　Cu 方法正确度测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.27～2018.6.28

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	139	143	100	98.1	20.3	20.0	23.6	24.3	23.5	22.6	132	137	4.30	3.52	42.6	42.6
	2	149	147	99.2	101	21.5	20.5	23.2	23.5	23.0	23.2	129	106	4.34	3.96	43.9	43.2
	3	146	144	92.8	99.0	19.4	20.6	22.5	24.4	23.0	23.0	135	112	4.16	3.87	43.2	43.7
	4	144	172	92.0	103	19.4	19.2	24.4	24.2	22.9	23.0	131	131	4.34	4.25	43.2	42.5
	5	142	145	92.8	101	19.5	18.3	21.0	23.0	21.7	21.6	134	134	4.34	4.36	44.5	43.1
	6	144	143	92.8	102	19.1	18.6	23.4	24.0	22.8	21.8	132	138	4.26	3.75	42.0	42.3
平均值（mg/kg）		144	149	94.9	101	19.9	19.5	23.0	23.9	22.8	22.5	132	126	4.30	4.00	43.2	42.9
标准值（mg/kg）		144±6		97±6		19.5±0.5		23.6±1.0		22.5±1.0		132±5		3.9±0.6		43±1	
RE（%）		0.0	3.5	−2.1	3.8	1.9	0.17	−2.5	1.3	1.4	0.15	0.13	−4.3	10	1.3	0.54	−0.23

附表 1-82　Pb 方法正确度测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.14～2018.7.15

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	551	532	16.3	15.7	20.2	22.0	22.6	23.6	541	569	213	206	22.0	21.8	19.9	19.9
	2	567	535	15.8	15.2	20.2	21.3	22.5	23.9	570	540	212	211	21.2	21.8	18.3	19.0
	3	562	550	15.7	15.4	20.2	20.5	21.8	21.4	570	551	213	212	21.9	21.6	18.5	17.9
	4	563	556	15.6	15.0	20.2	18.3	21.8	21.5	562	558	214	218	22.0	21.9	19.1	18.9
	5	570	556	15.8	14.9	20.8	17.2	21.2	21.1	569	558	215	207	23.4	22.8	19.0	19.4
	6	558	552	15.3	15.0	19.4	23.6	21.3	22.8	551.	546	214	202	22.4	22.5	18.9	18.6
平均值（mg/kg）		562	547	15.8	15.2	20.2	20.5	21.9	22.4	561	554	214	209	22.2	22.1	19.0	19.0
标准值（mg/kg）		552±29		14±3		20±1		22±1		555±19		210±10		22±1		19±1	
RE（%）		1.8	−0.94	12.5	8.6	0.83	2.4	−0.61	1.7	1.0	−0.24	1.7	−0.32	0.68	0.30	−0.26	−0.26

附表 1-83　Cr 方法正确度测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.29～2018.7.3

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	116	115	417	423	54.1	56.6	68.9	65.1	43.6	42.9	58.6	60.9	8.44	9.17	81.4	81.7
	2	121	114	422	410	54.5	54.4	68.3	65.1	45.3	43.6	59.9	60.7	8.84	9.03	79.8	76.7
	3	122	117	419	424	54.9	54.3	68.2	65.0	42.2	43.8	64.8	58.2	8.84	9.10	77.4	79.5
	4	117	117	426	424	53.6	56.9	68.8	62.6	43.4	42.9	60.6	57.6	9.04	8.75	77.4	77.2
	5	120	117	417	409	55.1	56.6	68.3	65.5	42.2	43.5	60.9	58.0	9.38	8.89	76.5	81.6
	6	121	114	415	410	54.6	56.6	68.5	66.0	44.4	43.2	62.9	60.8	8.98	8.75	79.0	81.7
平均值（mg/kg）		120	116	419	417	54.5	55.9	68.5	64.9	43.5	43.3	61.3	59.4	8.92	8.95	78.6	79.7
标准值（mg/kg）		118±7		410±23		55±2		66±4		43±1		61±4		8.4±1.2		79±3	
RE（%）		1.3	−2.0	2.3	1.6	−1.0	1.6	3.8	−1.7	1.2	0.74	0.46	−2.7	6.2	6.5	−0.53	0.93

附表 1-84　Cd 方法正确度测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.29～2018.7.2

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.509	0.424	0.091	0.087	0.146	0.150	0.177	0.168	5.01	5.56	0.334	0.345	0.091	0.111	0.126	0.118
	2	0.403	0.473	0.081	0.078	0.145	0.155	0.169	0.179	5.96	5.50	0.351	0.333	0.097	0.105	0.116	0.122
	3	0.398	0.440	0.074	0.076	0.145	0.154	0.177	0.181	5.81	5.66	0.349	0.349	0.095	0.099	0.123	0.120
	4	0.392	0.478	0.080	0.068	0.153	0.154	0.172	0.182	6.18	5.72	0.352	0.346	0.092	0.099	0.130	0.114
	5	0.403	0.412	0.073	0.063	0.147	0.153	0.167	0.177	6.05	5.36	0.355	0.341	0.095	0.087	0.124	0.125
	6	0.408	0.429	0.060	0.070	0.145	0.148	0.173	0.174	5.98	5.28	0.357	0.344	0.097	0.088	0.113	0.118
平均值（mg/kg）		0.419	0.443	0.076	0.074	0.147	0.152	0.172	0.177	5.83	5.51	0.350	0.343	0.094	0.098	0.122	0.120
标准值（mg/kg）		0.45±0.06		0.08±0.02		0.15±0.01		0.175±0.01		5.6±0.6		0.34±0.02		0.095±0.01		0.12±0.01	
RE（%）		−6.9	−1.6	−4.4	−7.9	−2.1	1.6	−1.4	1.0	4.1	−1.5	2.8	0.88	−0.53	3.3	1.7	−0.42

附表 1-85　Ni 方法正确度测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.27

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	38.8	38.7	265	262	24.2	24.5	29.8	30.6	21.4	20.6	18.3	18.5	4.77	3.95	69.9	65.6
	2	40.0	39.9	284	271	24.7	24.4	29.3	30.5	22.1	21.1	18.5	18.9	4.82	4.00	70.6	68.1
	3	40.9	42.0	276	272	26.1	24.6	29.6	30.4	22.4	22.3	19.5	19.5	4.75	5.36	70.3	69.1
	4	42.2	41.0	278	279	24.3	24.6	30.4	29.6	22.8	22.0	19.2	19.2	4.49	5.81	70.1	70.4
	5	42.8	41.9	280	278	25.7	25.0	30.2	29.8	22.0	22.5	19.3	19.3	5.17	5.12	70.6	72.1
	6	41.7	41.7	284	283	26.0	25.0	30.1	30.2	22.3	21.4	19.1	18.4	4.51	4.53	69.6	75.8
平均值（mg/kg）		41.1	40.9	278	274	25.2	24.7	29.9	30.2	22.2	21.6	19.0	19.0	4.75	4.80	70.2	70.2
标准值（mg/kg）		40±4		276±15		25±1		30±1		22.0±0.6		18.9±0.7		4.7±0.5		70±2	
RE（%）		2.7	2.2	0.66	−0.66	0.67	−1.3	−0.33	0.61	0.76	−1.6	0.44	0.35	1.1	2.0	0.26	0.26

附表 1-86　Cu 方法正确度测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1～2018.7.25

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	155	150	105	101	21.4	19.8	25.4	23.6	24.1	22.6	135	132	4.2	4.0	45.7	42.3
	2	151	149	107	102	21.2	19.6	28.1	23.8	24.5	22.8	135	136	4.1	3.6	45.3	43.7
	3	154	151	106	102	21.4	20.2	25.7	23.8	24.1	22.8	137	133	4.5	3.6	45.6	43.9
	4	157	150	109	101	21.5	19.8	25.4	23.9	24.9	23.0	139	135	5.0	3.8	45.0	43.9
	5	153	149	105	103	20.8	20.5	25.9	23.8	24.5	22.7	137	134	4.3	3.6	45.9	43.6
	6	158	152	106	102	20.7	19.4	26.3	23.6	24.7	22.5	136	135	4.8	3.6	46.1	42.4
平均值（mg/kg）		155	150	106	102	21.2	19.9	26.1	23.7	24.4	22.7	136	134	4.5	3.7	45.6	43.3
标准值（mg/kg）		144±6		97±6		19.5±0.5		23.6±1.0		22.5±1.0		132±5		3.9±0.6		43±1	
RE（%）		7.5	4.3	9.5	5.0	8.5	1.9	10.7	0.6	8.7	1.0	3.4	1.7	14.7	−5.3	6.0	0.7

附表 1-87　Pb 方法正确度测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1～2018.7.25

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	498	541	15.4	13.2	16.2	15.6	17.7	15.4	552	523	206	189	15.7	17.4	17.3	14.8
	2	563	529	15.8	12.8	13.8	14.8	21.2	16.6	563	531	205	198	15.9	17.6	16.2	14.6
	3	553	542	16.5	12.4	19.0	15.4	18.0	16.4	552	527	196	194	19.8	17.6	16.5	14.8
	4	523	536	16.3	12.0	18.4	15.2	18.3	16.4	543	520	203	196	19.5	17.8	18.5	14.0
	5	604	536	13.0	12.0	18.6	15.9	19.9	16.0	564	521	205	196	14.3	17.9	17.5	14.6
	6	441	546	14.9	10.4	15.3	15.0	17.8	16.2	561	520	197	189	17.7	17.3	20.3	14.9
平均值（mg/kg）		530	538	15.3	12.1	16.9	15.3	18.8	16.1	556	524	202	194	17.1	17.6	17.7	14.6
标准值（mg/kg）		552±29		14±3		20±1		22±1		555±19		210±10		22±1		19±1	
RE（%）		−3.9	−2.5	9.5	−13.5	−15.6	−23.4	−14.5	−26.6	0.2	−5.6	−3.8	−7.7	−22.1	−20.0	−6.8	−23.1

附表 1-88　Cr 方法正确度测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1～2018.7.25

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	122	113	400	379	55.1	48.4	59.6	55.0	38.4	36.2	58.0	61.0	9.8	7.4	74.1	75.6
	2	120	112	422	385	54.1	46.9	59.7	55.5	41.2	36.8	58.3	63.4	9.7	7.3	73.6	78.8
	3	122	114	410	384	54.6	47.9	63.9	55.9	39.8	37.1	58.2	62.4	9.8	8.2	73.8	79.2
	4	122	113	420	383	53.7	48.6	59.7	55.7	40.4	36.5	59.4	63.5	9.9	9.6	73.9	76.5
	5	120	112	409	390	51.5	48.4	60.3	55.7	41.5	43.7	58.7	63.4	9.9	7.4	75.1	76.9
	6	123	114	407	385	50.4	46.6	59.6	55.2	39.9	43.7	59.2	61.3	9.1	7.4	73.8	75.3
平均值（mg/kg）		121	113	411	384	53.2	47.8	60.5	55.5	40.2	39.0	58.6	62.5	9.7	7.9	74.0	77.1
标准值（mg/kg）		118±7		410±23		55±2		66±4		43±1		61±4		8.4±1.2		79±3	
RE（%）		3.0	−4.2	0.3	−6.2	−3.2	−13.1	−8.4	−15.9	−6.5	−9.3	−3.9	2.4	15.6	−6.3	−6.3	−2.4

附表 1-89　Cd 方法正确度测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1～2018.7.25

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.382	0.412	0.090	0.077	0.127	0.119	0.152	0.135	4.50	4.53	0.278	0.338	0.108	0.096	0.150	0.112
	2	0.406	0.345	0.065	0.072	0.132	0.180	0.224	0.149	4.99	5.42	0.261	0.290	0.092	0.102	0.148	0.096
	3	0.394	0.399	0.067	0.091	0.161	0.175	0.152	0.134	4.23	4.96	0.277	0.276	0.101	0.116	0.140	0.142
	4	0.398	0.541	0.087	0.087	0.151	0.169	0.158	0.152	4.69	4.47	0.327	0.269	0.105	0.135	0.150	0.124
	5	0.404	0.403	0.089	0.070	0.134	0.144	0.182	0.125	5.12	4.39	0.276	0.279	0.093	0.121	0.128	0.097
	6	0.441	0.437	0.087	0.090	0.121	0.151	0.154	0.149	5.24	4.86	0.296	0.262	0.080	0.101	0.140	0.109
平均值（mg/kg）		0.404	0.423	0.081	0.081	0.138	0.156	0.170	0.140	4.80	4.77	0.286	0.286	0.097	0.112	0.143	0.113
标准值（mg/kg）		0.45±0.06		0.08±0.02		0.15±0.01		0.175±0.01		5.6±0.6		0.34±0.02		0.095±0.01		0.12±0.01	
RE（%）		−10.2	−6.1	1.0	1.3	−8.2	4.2	−2.6	−19.7	2.5	−14.8	−15.9	−16.0	1.7	17.7	18.9	−5.5

附表 1-90　Ni 方法正确度测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.1～2018.7.25

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	40.2	38.8	270	264	25.4	24.4	29.6	28.2	22.2	21.2	18.3	16.9	5.4	4.4	69.3	65.2
	2	39.6	38.4	273	268	24.8	23.8	29.3	28.1	22.5	21.4	17.9	17.8	5.8	4.4	67.8	68.7
	3	40.2	39.3	272	268	24.6	24.1	29.3	28.7	21.7	21.4	18.1	17.5	3.8	4.2	67.1	68.8
	4	41.1	40.7	281	270	24.5	23.8	29.4	28.3	21.9	21.4	18.3	17.8	5.6	4.4	67.8	66.3
	5	39.4	38.6	271	271	24.2	25.9	29.9	29.2	22.5	20.7	18.0	17.7	5.2	4.4	68.9	66.7
	6	41.6	39.2	273	269	23.7	23.6	28.8	28.2	22.7	20.5	18.6	17.2	5.4	4.4	68.4	65.0
平均值（mg/kg）		40.4	39.2	274	268	24.5	24.3	29.4	28.5	22.2	21.1	18.2	17.5	5.2	4.4	68.2	66.8
标准值（mg/kg）		40±4		276±15		25±1		30±1		22.0±0.6		18.9±0.7		4.7±0.5		70±2	
RE（%）		0.9	−2.1	−0.8	−2.8	−1.9	−2.9	−2.1	−5.1	1.0	−4.1	−3.7	−7.4	10.0	−7.3	−2.6	−4.6

附表 1-91　Cu 方法正确度测试数据表

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.4～2018.9.5

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	143	148	104	114	20.3	18.9	24	23.6	23	22.8	127	124	4.2	3.7	45	43
	2	147	151	119	110	19.5	20.3	23.8	24	22.8	23.3	133	123	4.1	3.5	46	43
	3	145	156	112	108	21	20	24.3	24.2	22.6	23.8	130	123	4.5	3.6	43	47
	4	144	152	123	111	18.8	20.6	23	23	21.9	23.6	127	125	4.5	3.6	45	47
	5	140	155	107	108	20.6	20.4	24.2	24.1	20.5	24.3	129	125	4.4	3.8	45	47
	6	147	155	106	108	19.5	20.1	20.5	20.6	21.2	21.9	131	124	4.2	3.8	44	43
平均值（mg/kg）		144	153	112	110	20	20.1	23.3	23.2	22	23.3	130	124	4.3	3.7	45	45
标准值（mg/kg）		144±6		97±6		19.5±0.5		23.6±1.0		22.5±1.0		132±5		3.9±0.6		43±1	
RE（%）		0	6.25	15.5	13.4	2.56	3.08	−1.27	−1.69	−2.22	3.56	−1.52	−6.06	10.3	−5.13	4.65	4.65

附表 1-92　Pb 方法正确度测试数据表

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.29～2018.9.5

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	546	553	14	13	18	19	20	20	570	565	216	258	21	19	18	18
	2	553	556	14	13	18	18	19	19	552	570	225	237	20	23	18	18
	3	559	550	14	13	18	19	20	20	547	514	212	233	21	23	18	17
	4	545	592	14	13	17	17	20	20	562	593	204	247	21	21	19	17
	5	558	581	13	13	17	18	19	19	559	551	222	224	20	19	18	18
	6	551	556	14	14	17	18	23	23	574	516	219	255	20	19	18	18
平均值（mg/kg）		552	565	14	13	18	18	20	20	561	552	216	242	21	21	18	18
标准值（mg/kg）		552±29		14±3		20±1		22±1		555±19		210±10		22±1		19±1	
RE（%）		0	2.36	0	−7.14	−10	−10	−9.09	−9.09	1.08	−0.541	2.86	15.2	−4.55	−4.55	−5.26	−5.26

附表 1-93　Cr 方法正确度测试数据表

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.6.7～2018.8.31

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	120	118	418	398	54	56	65	60	44	47	61	59	9.6	9.2	79	84
	2	116	112	422	396	57	56	64	61	43	44	62	60	9.3	9	73	79
	3	121	121	429	389	53	56	65	62	45	50	58	61	9.3	8.6	74	84
	4	116	116	418	393	54	56	67	62	45	46	59	60	9.5	8.7	77	81
	5	118	113	426	377	56	56	63	62	43	48	58	63	9.7	8.6	80	81
	6	120	123	428	387	53	58	66	63	44	45	59	63	9.4	8.9	79	82
平均值（mg/kg）		119	117	423	390	55	56	65	62	44	47	60	61	9.5	8.8	77	82
标准值（mg/kg）		118±7		410±23		55±2		66±4		43±1		61±4		8.4±1.2		79±3	
RE（%）		0.85	−0.847	3.17	−4.88	0	1.82	−1.52	−6.06	2.33	9.3	−1.64	0	13.1	4.76	−2.53	3.8

附表 1-94　Cd 方法正确度测试数据表

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.06.28～2018.8.28

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.49	0.51	0.1	0.1	0.14	0.15	0.175	0.185	5.4	5.1	0.37	0.37	0.093	0.088	0.1	0.11
	2	0.49	0.53	0.09	0.11	0.15	0.15	0.179	0.184	5.3	5.2	0.4	0.36	0.1	0.091	0.12	0.11
	3	0.49	0.5	0.09	0.11	0.14	0.14	0.18	0.18	5.1	5.1	0.39	0.37	0.095	0.09	0.12	0.12
	4	0.5	0.5	0.09	0.1	0.14	0.14	0.17	0.183	5.5	5.2	0.38	0.36	0.089	0.087	0.1	0.11
	5	0.5	0.5	0.08	0.1	0.15	0.14	0.168	0.183	53	5	0.4	0.36	0.089	0.087	0.11	0.12
	6	0.48	0.48	0.08	0.1	0.14	0.14	0.18	0.184	5.1	5.1	0.37	0.36	0.091	0.087	0.12	0.11
平均值（mg/kg）		0.49	0.5	0.09	0.1	0.14	0.14	0.175	0.183	5.3	5.1	0.38	0.36	0.093	0.088	0.11	0.11
标准值（mg/kg）		0.45±0.06		0.08±0.02		0.15±0.01		0.175±0.01		5.6±0.6		0.34±0.02		0.095±0.01		0.12±0.01	
RE（%）		8	11.1	12.5	25	−6.67	−6.67	0	4.57	−5.36	−8.93	11.8	5.88	−2.11	−7.37	−8.33	−8.33

附表 1-95　Ni 方法正确度测试数据表

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2018.7.11～2018.9.3

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	38	36	271	275	25	26	30	31	22.3	22.1	18.3	19	4.6	5.7	72	67
	2	39	38	279	281	24	27	32	31	22	21.9	18.6	17.8	4.8	5.6	70	72
	3	40	36	269	282	25	27	32	31	23.1	23.8	19	18.3	4.7	5.2	75	74
	4	38	37	279	288	26	26	32	32	22.6	23.1	18.1	18.2	4.7	4.5	69	62
	5	40	40	269	282	26	26	31	31	21.8	22.8	17.9	17.87	4.7	4.3	71	73
	6	38	36	273	262	25	25	31	28	21.6	21.7	18.2	18.1	4.7	4.1	72	65
平均值（mg/kg）		39	37	273	278	25	26	31	31	22.3	22.6	18.4	18.2	4.7	4.9	71	69
标准值（mg/kg）		40±4		276±15		25±1		30±1		22.0±0.6		18.9±0.7		4.7±0.05		70±2	
RE（%）		2.5	−7.5	−1.09	0.725	0	4	3.33	3.33	1.36	2.73	−2.65	−3.7	0	4.26	1.43	−1.43

附表 1-96　Cu 方法正确度测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.5.30～2018.7.4

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	128	127	86.3	95.4	18.9	18.7	21.5	22.8	24.3	21.8	138	140	3.83	3.68	43.2	45.7
	2	124	126	100	87.3	21.0	17.8	22.1	26.1	22.9	24.6	142	137	3.42	4.23	47.9	44.3
	3	134	131	90.1	92.6	17.9	20.8	23.6	21.6	21.6	19.9	145	136	3.50	3.86	44.0	44.2
	4	138	131	107	95.5	17.3	18.5	20.9	22.2	21.9	20.0	140	136	4.21	3.65	47.0	46.5
	5	134	139	88.8	91.6	17.5	18.8	21.8	22.1	21.2	19.6	144	134	4.31	3.62	41.6	41.5
	6	132	131	88.0	87.4	21.3	19.4	22.0	23.2	21.3	20.2	144	132	3.58	3.68	45.4	40.8
平均值（mg/kg）		132	131	93.5	91.6	19.0	19.0	22.0	23.0	22.2	21.0	142	136	3.81	3.79	44.8	43.8
标准值（mg/kg）		144±6		97±6		19.5±0.5		23.6±1.0		22.5±1.0		132±5		3.9±0.6		43±1	
RE（%）		−8.32	−9.10	−3.62	−5.53	−2.53	−2.48	−6.80	−2.55	−1.26	−6.68	7.85	2.91	−2.35	−2.90	4.29	1.94

附表 1-97　Pb 方法正确度测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.5.30～2018.7.4

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	562	556	11.2	12.2	18.4	19.3	20.2	21.0	555	568	210	214	22.4	22.7	16.9	19.7
	2	572	566	13.0	12.9	18.8	19.3	21.7	20.8	548	535	219	210	19.8	24.9	20.1	19.5
	3	586	559	11.2	12.5	17.9	20.1	19.1	21.2	552	567	215	210	18.8	22.5	17.7	19.4
	4	580	558	15.4	12.3	18.6	19.2	19.8	21.1	555	567	211	216	22.4	22.3	20.9	19.6
	5	576	563	13.6	11.5	18.1	18.9	19.8	20.9	570	585	209	220	19.1	21.8	17.1	19.2
	6	572	557	13.5	11.6	22.1	19.0	19.7	21.2	568	561	218	216	19.0	23.2	21.8	19.4
平均值（mg/kg）		575	560	13.0	12.2	19.0	19.3	20.0	21.0	558	564	214	214	20.3	22.9	19.1	19.5
标准值（mg/kg）		552±29		14±3		20±1		22±1		555±19		210±10		22±1		19±1	
RE（%）		4.12	1.42	−7.42	−13.01	−5.07	−3.50	−8.90	−4.42	0.58	1.61	1.77	1.98	−7.95	4.08	0.38	2.51

附表 1-98　Cr 方法正确度测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.5.30～2018.7.4

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	116	110	389	433	60.8	54.0	67.8	68.0	40.5	39.1	62.6	72.6	8.09	6.92	84.4	83.7
	2	121	105	454	408	62.2	47.1	67.7	65.8	42.2	40.4	54.0	62.4	8.42	7.76	82.3	74.7
	3	102	102	440	429	55.7	56.1	68.9	60.8	44.2	37.0	46.1	56.3	7.78	6.70	80.9	82.3
	4	127	109	430	421	58.2	48.8	66.6	58.2	43.7	44.0	45.8	51.9	8.66	6.85	84.6	71.6
	5	124	129	431	435	46.5	45.3	68.2	56.0	43.9	38.2	44.7	55.9	7.70	6.67	83.9	83.2
	6	128	122	443	448	60.9	52.3	61.9	59.5	44.2	39.1	44.8	55.9	8.67	7.65	87.8	79.1
平均值（mg/kg）		120	113	431	429	57.4	50.6	66.8	61.4	43.1	39.6	49.7	59.2	8.22	7.09	84.0	79.1
标准值（mg/kg）		118±7		410±23		55±2		66±4		43±1		61±4		8.4±1.2		79±3	
RE（%）		1.49	−4.27	5.16	4.62	4.31	−7.99	1.28	−6.98	0.25	−7.84	−18.60	−2.99	−2.15	−15.57	6.32	0.12

附表 1-99　Cd 方法正确度测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.5.30～2018.7.4

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.505	0.494	0.062	0.075	0.140	0.135	0.174	0.183	5.60	5.59	0.343	0.340	0.080	0.081	0.105	0.102
	2	0.454	0.511	0.064	0.072	0.152	0.132	0.175	0.167	5.67	5.41	0.355	0.341	0.073	0.072	0.109	0.101
	3	0.468	0.478	0.062	0.077	0.140	0.136	0.171	0.170	5.34	5.63	0.336	0.337	0.077	0.075	0.099	0.103
	4	0.486	0.508	0.067	0.072	0.137	0.139	0.170	0.170	5.59	5.61	0.341	0.336	0.080	0.073	0.107	0.099
	5	0.466	0.486	0.071	0.073	0.138	0.144	0.169	0.172	5.60	5.44	0.340	0.336	0.075	0.072	0.105	0.103
	6	0.484	0.504	0.066	0.076	0.154	0.134	0.170	0.167	5.64	5.86	0.336	0.340	0.078	0.074	0.110	0.102
平均值（mg/kg）		0.477	0.497	0.065	0.074	0.143	0.137	0.171	0.171	5.57	5.59	0.342	0.338	0.077	0.074	0.106	0.101
标准值（mg/kg）		0.45±0.06		0.08±0.02		0.15±0.01		0.175±0.01		5.6±0.6		0.34±0.02		0.095±0.01		0.12±0.01	
RE（%）		6.08	10.39	−18.60	−7.40	−4.43	−8.98	−2.06	−-2.08	−0.51	−0.17	0.51	−0.56	−18.79	−21.70	−11.66	−15.42

附表 1-100　Ni 方法正确度测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：　2018.5.30～2018.7.4

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	38.4	39.8	279	278	27.6	28.1	30.4	31.0	21.4	19.6	18.6	19.1	4.08	3.38	72.7	73.7
	2	38.7	41.7	283	285	27.2	27.5	32.2	31.5	22.0	20.8	18.9	18.0	4.13	3.45	73.2	73.7
	3	39.8	41.1	279	283	25.4	26.0	30.8	30.5	22.6	21.3	18.1	17.7	3.87	3.67	74.6	74.1
	4	39.6	41.0	283	281	26.9	25.9	31.7	32.9	22.4	21.1	19.0	17.3	4.22	3.62	75.3	74.3
	5	36.4	42.5	296	274	27.4	25.6	31.1	30.8	22.5	21.8	20.4	18.0	3.85	3.62	75.8	74.4
	6	43.5	40.6	277	272	27.8	27.6	31.7	30.4	22.7	21.6	18.7	17.1	3.88	3.74	74.6	75.9
平均值（mg/kg）		39.4	41.1	283	279	27.0	26.8	31.3	31.2	22.3	21.0	18.9	17.9	4.01	3.58	74.4	74.3
标准值（mg/kg）		40±4		276±15		25±1		30±1		22.0±0.6		18.9±0.7		4.7±0.05		70±2	
RE（%）		−1.55	2.78	2.47	1.02	8.17	7.19	4.35	4.03	1.16	−4.41	0.19	−5.49	−14.75	−23.82	6.23	6.18

附表 1-101　Cu 方法正确度测试数据表

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：　2018.6.27～2018.6.28

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	149	148	100	96.3	19.9	18.9	23.9	23.6	23.1	20.8	137	135	4.40	3.32	43.9	42.9
	2	147	150	102	96.4	19.6	19.0	24.2	23.3	22.9	21.1	136	136	4.33	3.28	43.2	42.7
	3	147	146	101	95.6	19.4	19.7	24.6	24.2	22.8	21.5	134	138	4.46	3.20	41.4	40.7
	4	149	149	102	95.2	19.7	19.3	23.2	22.1	21.7	21.7	132	134	4.07	3.33	42.7	41.9
	5	148	148	101	94.6	19.0	19.5	23.3	22.7	21.3	21.9	133	135	4.20	3.36	41.8	42.9
	6	148	149	100	94.4	19.3	19.4	22.6	23.1	21.6	22.5	127	133	4.02	3.32	41.7	42.4
平均值（mg/kg）		148	148	101	95.41	19.5	19.3	23.6	23.2	22.2	21.6	133	135	4.25	3.30	42.4	42.3
标准值（mg/kg）		144±6		97±6		19.5±0.5		23.6±1.0		22.5±1.0		132±5		3.9±0.6		43±1	
RE（%）		2.8	3.1	0.04	−0.02	−0.1	−1.0	0.1	−1.8	−1.2	−4.1	0.8	2.5	8.9	−15.4	−1.3	−1.7

附表 1-102　Pb 方法正确度测试数据表

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.10

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	553	529	16.5	15.7	20.7	20.1	22.0	21.7	568	539	216	209	22.6	21.8	20.0	18.9
	2	557	528	16.7	15.4	21.3	19.5	23.2	22.4	570	540	212	207	22.5	22.1	19.6	18.4
	3	568	524	16.1	15.0	20.4	18.9	22.8	21.3	562	561	214	215	22.1	21.3	19.4	18.4
	4	558	526	16.5	16.1	20.0	19.1	22.0	21.8	557	552	204	204	21.8	22.2	18.7	18.6
	5	564	533	16.6	15.7	21.1	19.1	21.5	21.2	559	546	209	211	21.5	22.7	19.1	18.5
	6	567	534	16.2	15.5	20.8	19.7	22.7	20.7	561	546	211	205	20.7	23.1	19.5	18.7
平均值（mg/kg）		561	529	16.4	15.6	20.7	19.4	22.4	21.5	563	547	211	208	21.9	22.2	19.4	18.6
标准值（mg/kg）		552±29		14±3		20±1		22±1		555±19		210±10		22±1		19±1	
RE（%）		1.7	−4.2	17.2	11.1	3.6	−3.0	1.6	−2.2	1.4	−1.4	0.5	−0.8	−0.6	0.9	2.0	−2.1

附表 1-103　Cr 方法正确度测试数据表

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.4～2018.7.5

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	120	121	429	398	56.9	52.7	64.7	69.2	43.8	41.4	65.3	61.9	7.68	7.33	80.0	76.3
	2	117	123	411	388	55.3	53.3	66.5	68.8	44.5	42.6	63.9	62.4	6.93	7.15	82.9	75.8
	3	116	117	432	399	56.8	53.6	62.9	68.2	42.4	41.7	64.2	61.2	7.50	7.95	81.3	78.5
	4	114	118	421	409	57.5	53.9	69.2	70.0	41.7	44.3	62.3	65.2	7.07	7.71	80.6	79.3
	5	111	121	418	405	53.9	53.9	65.1	70.1	42.0	43.3	61.9	63.7	7.14	8.05	79.8	81.2
	6	113	123	416	404	54.9	59.2	61.9	69.9	42.7	42.6	62.5	59.1	7.90	8.24	81.8	82.3
平均值（mg/kg）		115	120	421	400	55.9	54.4	65.0	69.4	42.9	42.7	63.4	62.3	7.37	7.74	81.1	78.9
标准值（mg/kg）		118±7		410±23		55±2		66±4		43±1		61±4		8.4±1.2		79±3	
RE（%）		−2.6	2.1	2.7	−2.4	1.6	−1.1	−1.5	5.1	−0.3	−0.8	3.9	2.1	−12.2	−7.9	2.6	−0.2

附表 1-104　Cd 方法正确度测试数据表

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.7.4～2018.7.6

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.431	0.499	0.077	0.094	0.141	0.160	0.166	0.181	5.07	5.68	0.348	0.351	0.100	0.099	0.117	0.133
	2	0.468	0.473	0.075	0.090	0.160	0.147	0.169	0.168	5.03	4.98	0.362	0.326	0.108	0.097	0.111	0.136
	3	0.481	0.508	0.085	0.092	0.155	0.149	0.180	0.169	5.22	5.31	0.349	0.333	0.101	0.103	0.110	0.127
	4	0.437	0.492	0.089	0.087	0.148	0.159	0.183	0.177	5.01	4.87	0.349	0.338	0.105	0.102	0.110	0.121
	5	0.510	0.452	0.076	0.087	0.160	0.153	0.178	0.175	5.43	5.55	0.346	0.345	0.097	0.101	0.107	0.122
	6	0.471	0.499	0.078	0.083	0.162	0.151	0.173	0.180	4.90	5.46	0.359	0.353	0.092	0.093	0.109	0.125
平均值（mg/kg）		0.466	0.487	0.080	0.089	0.154	0.153	0.175	0.175	5.11	5.31	0.352	0.341	0.100	0.099	0.110	0.127
标准值（mg/kg）		0.45±0.06		0.08±0.02		0.15±0.01		0.175±0.01		5.6±0.6		0.34±0.02		0.095±0.01		0.12±0.01	
RE（%）		3.7	8.3	0.1	11.1	2.9	2.2	−0.1	−0.1	−8.7	−5.2	3.6	0.3	5.7	4.3	−7.9	6.0

附表 1-105　Ni 方法正确度测试数据表

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2018.6.25～2018.6.26

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	37.4	36.4	268	262	25.4	25.1	30.0	30.2	22.9	21.4	19.2	18.3	4.90	5.00	72.6	69.7
	2	37.9	36.7	276	264	25.6	25.0	31.0	30.9	22.7	23.0	19.5	18.1	4.72	4.72	70.3	69.2
	3	38.2	36.9	287	267	25.6	23.7	30.2	30.2	21.6	21.8	19.1	17.9	4.64	4.94	71.6	71.2
	4	36.4	38.8	261	266	24.2	23.8	29.4	30.6	21.9	22.0	19.6	18.6	4.48	4.32	72.4	70.1
	5	36.2	37.7	290	280	24.0	23.8	30.4	30.3	22.5	21.5	18.7	18.5	5.02	5.11	69.8	69.8
	6	36.9	37.3	283	273	23.8	24.5	30.6	30.7	22.5	22.2	18.2	18.9	4.29	4.82	67.8	70.6
平均值（mg/kg）		37.2	37.3	277	269	24.8	24.3	30.3	30.5	22.4	22.0	19.0	18.4	4.68	4.82	70.7	70.1
标准值（mg/kg）		40±4		276±15		25±1		30±1		22.0±0.6		18.9±0.7		4.7±0.5		70±2	
RE（%）		−7.1	−6.8	0.5	−2.7	−0.9	−2.7	0.9	1.6	1.6	−0.1	0.7	−2.8	−0.5	2.6	1.1	0.2

附表 1-106　Cu 方法正确度测试数据表

验证单位：　青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.2～2018.8.7

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	139	140	93.3	98	20.3	20.6	24.2	23.2	22.9	23.6	134	128	3.54	3.89	42.8	42
	2	138	148	97.9	97	18.9	20.2	24.6	21.6	21.9	24	133	127	3.43	3.76	42	42
	3	140	143	98.3	101	19.6	19.6	22.5	23.8	23.5	22.6	136	130	3.35	3.98	41.8	42
	4	143	145	97.2	104	19.2	19.8	23.8	23.5	23.5	19.5	128	135	3.34	3.93	41.2	44
	5	148	144	93.3	101	19.6	19.5	24.3	23.2	23.7	25.1	130	137	3.34	3.42	44.5	42
	6	148	146	95	101	19.3	18.5	24.7	21.2	21.9	24	134	134	3.21	4.42	44	44
平均值（mg/kg）		143	144	96	100	19.5	19.7	24	22.8	22.9	23.1	133	132	3.4	3.9	42.7	43
标准值（mg/kg）		144±6		97±6		19.5±0.5		23.6±1.0		22.5±1.0		132±5		3.9±0.6		43±1	
RE（%）		−0.96	0.231	−1.2	3.44	−0.085	1.0256	1.77	−3.6	1.78	2.81	0.379	−0.126	−13.6	0	−0.659	−0.388

附表 1-107　Pb 方法正确度测试数据表

验证单位：　青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.15～2018.8.22

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	546	548	12	14.3	20.3	16.8	19.6	20.5	521	576	212	218	21.7	22.7	19.4	19.6
	2	596	541	11.5	13.4	21.5	17.2	22.8	20.6	522	573	216	204	21.6	22.8	18.8	19.1
	3	532	526	16	12.6	21.8	20.7	19.7	20.6	539	519	205	204	21.6	23	21.3	18.8
	4	547	554	11.3	13.3	21.7	20.4	23.6	20.7	549	580	198	211	21.5	22.9	19.4	19.3
	5	553	556	13.3	12	20.2	16.8	21	21.4	524	559	209	211	23.8	22.6	17.4	19.8
	6	548	541	12.6	13	19.7	16.7	23.2	21	519	574	208	213	22.1	22.5	19.1	19.4
平均值（mg/kg）		554	544	13	13	21	18	22	21	529	564	208	210	22	23	19	19
标准值（mg/kg）		552±29		14±3		20±1		22±1		555±19		210±10		22±1		19±1	
RE（%）		0.302	−1.39	−8.69	−6.43	4.33	−9.5	−1.59	−5.45	−4.68	1.53	−0.952	0.0794	0.227	3.41	1.23	1.75

附表 1-108　Cr 方法正确度测试数据表

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试日期：2018.8.13～2018.8.18

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	122	120	390	405	54	54.4	65	65.9	44	44.5	61	64.6	9.1	8.67	76	72.8
	2	124	121	392	400	56	57.2	66	63	44	43.6	63	63.7	9.05	8.72	80	77.2
	3	114	117	418	412	54	57.5	67	62.1	42	41.7	64	57.8	8.8	9.89	81	80.7
	4	123	115	416	400	55	53.2	68	63.5	42	42.2	58	59.9	8.97	9.15	81	78.7
	5	124	116	408	418	55	54.5	67	62.8	42	42.4	58	60.9	8.88	8.79	82	78
	6	114	126	424	397	57	53.3	63	60.2	42	45.3	59	63.5	8.08	8.82	83	75.1
平均值（mg/kg）		120	119	408	405	55	55	66	63	43	43	61	62	8.8	9	81	77
标准值（mg/kg）		118±7		410±23		55±2		66±4		43±1		61±4		8.4±1.2		79±3	
RE（%）		1.84	0.989	−0.488	−1.14	0.303	0.0303	0	−4.67	−0.775	0.659	−0.82	1.205	4.92	7.22	1.9	−2.43

附表 1-109　Cd 方法正确度测试数据表

验证单位：　青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.20～2018.8.22

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.409	0.38	0.071	0.065	0.14	0.151	0.174	0.17	5.085	5.466	0.372	0.337	0.093	0.103	0.114	0.137
	2	0.385	0.384	0.071	0.069	0.141	0.15	0.178	0.172	5.222	5.436	0.381	0.312	0.091	0.108	0.106	0.134
	3	0.394	0.393	0.067	0.066	0.154	0.15	0.182	0.178	5.283	5.17	0.377	0.325	0.088	0.1	0.111	0.131
	4	0.39	0.393	0.066	0.064	0.153	0.146	0.187	0.178	5.405	5.169	0.373	0.356	0.086	0.092	0.122	0.113
	5	0.379	0.39	0.066	0.081	0.151	0.16	0.182	0.173	5.341	4.967	0.383	0.348	0.091	0.107	0.121	0.135
	6	0.375	0.395	0.07	0.063	0.15	0.155	0.186	0.173	5.491	5.189	0.383	0.345	0.092	0.102	0.121	0.135
平均值（mg/kg）		0.39	0.39	0.07	0.07	0.15	0.15	0.182	0.174	5.3	5.2	0.38	0.34	0.09	0.102	0.12	0.13
标准值（mg/kg）		0.45±0.06		0.08±0.02		0.15±0.01		0.175±0.01		5.6±0.6		0.34±0.02		0.095±0.01		0.12±0.01	
RE（%）		−13.6	−13.5	−14	−15	−1.22	1.33	3.71	−0.571	−5.28	−6.56	11.2	−0.83	−5.09	7.37	−3.47	9.03

附表 1-110　Ni 方法正确度测试数据表

验证单位：　青海省生态环境监测中心

测试日期：　2018.8.7～2018.8.10

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	39.7	40.3	288	286	25	23.7	30.5	29.3	21.0	22.7	18.5	18.1	4.31	4.83	68.2	67.8
	2	42	43.3	280	332	25.1	25.2	31.3	28.5	23.1	22.1	18	18.1	4.21	4.23	69.4	66.8
	3	38.5	37.3	285	290	25.6	24	31.1	28.8	23.1	23	18.2	19.7	4.22	4.36	70.1	71.8
	4	41.1	37.9	290	278	26.4	23.4	31	29.9	23.4	23.1	18	18.1	4.38	4.14	67.7	69.4
	5	41.2	42.4	284	268	25.4	23.9	30.8	27.1	21.8	22.2	17.8	19.5	4.23	4.24	68.2	68.3
	6	41.7	38	287	270	26.4	24.6	31.2	29	21.6	22.3	19.1	19	4.34	4.65	67.7	70
平均值（mg/kg）		40.7	39.9	285.7	287.3	25.7	24.1	31.0	28.8	22.3	22.6	18.3	18.8	4.3	4.4	68.6	69.0
标准值（mg/kg）		40±4		276±15		25±1		30±1		22.0±0.6		18.9±0.7		4.7±0.5		70±2	
RE（%）		1.75	−0.333	3.5	4.11	2.6	−3.47	3.28	−4.11	1.52	2.58	−3.35	−0.79	−8.9	−6.21	−2.07	−1.4

附表 1-111　Cu 方法正确度测试数据表

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	146	147	99.8	99.4	19.5	19.4	22.8	23.2	21.7	22.7	130	132	3.60	3.7	42.4	42.2
	2	143	147	99.1	98.1	19.7	19.9	23.4	23.7	22.2	22.6	134	136	3.54	3.5	42.6	42.5
	3	144	145	97.9	98.4	19.6	20.0	23.1	23.9	22.3	21.8	136	134	3.43	3.7	42.6	42.9
	4	143	144	96.2	96.8	19.1	19.9	23.2	24.2	22.2	22.5	135	133	3.56	3.6	43.3	43.4
	5	141	146	97.3	96.3	19.5	19.7	23.5	23.1	22.9	23.3	134	134	3.63	3.7	43.4	43.6
	6	142	140	98.2	97.6	19.2	19.6	22.7	24.4	23.2	22.8	132	129	3.87	4.0	43.6	43.2
平均值（mg/kg）		143	145	98.1	97.8	19.4	19.8	23.1	23.8	22.4	22.6	134	133	3.60	3.7	43.0	43.0
标准值（mg/kg）		144±6		97±6		19.5±0.5		23.6±1.0		22.5±1.0		132±5		3.9±0.6		43±1	
RE（%）		−0.7	0.7	1.1	0.8	−0.5	1.5	−2.1	0.8	−0.4	0.4	1.5	0.8	−7.7	−5.1	0	0

附表 1-112　Pb 方法正确度测试数据表

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	543	543	13.7	15.8	20.2	19.4	22.0	22.2	570	545	213	210	22.6	22.8	18.5	19.2
	2	550	546	15.1	15.3	20.0	19.3	22.5	21.5	557	548	215	209	22.3	22.6	19.6	18.2
	3	546	558	14.8	15.2	20.0	19.0	21.6	22.2	548	567	209	213	22.6	22.2	19.1	18.6
	4	546	551	14.4	14.9	20.7	19.6	22.2	22.0	551	565	213	210	21.6	21.9	19.8	18.1
	5	540	552	13.9	14.9	20.6	19.3	21.5	22.3	552	552	213	208	21.9	21.5	19.8	18.1
	6	550	555	13.9	14.5	19.7	19.4	22.8	22.0	541	548	215	211	21.4	22.5	19.1	18.3
平均值（mg/kg）		546	551	14.3	15.1	20.2	19.3	22.1	22.0	553	554	213	210	22.1	22.2	19.3	18.4
标准值（mg/kg）		552±29		14±3		20±1		22±1		555±19		210±10		22±1		19±1	
RE（%）		−1.1	−0.2	2.1	7.9	1.0	−3.5	0.5	0	−0.4	−0.2	1.4	0	0.5	0.9	1.6	−3.2

附表 1-113　Cr 方法正确度测试数据表

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	115	117	423	400	54.9	55.3	63.6	65.1	42.9	43.4	59.9	59.4	8.70	8.19	81.0	79.3
	2	119	115	407	412	56.7	56.8	64.5	64.2	43.1	42.5	59.0	59.6	9.04	8.32	80.7	79.1
	3	113	123	416	404	54.6	54.3	63.5	64.5	43.8	42.5	63.6	62.2	9.19	7.88	81.8	78.0
	4	115	115	409	394	55.9	54.4	62.8	64.5	43.1	42.3	64.3	62.2	8.99	7.57	78.7	78.0
	5	114	118	420	398	53.4	56.0	64.9	67.1	43.0	42.5	63.8	62.3	8.82	8.80	79.8	80.2
	6	116	118	399	396	56.6	55.9	63.6	68.0	43.4	42.7	62.3	61.2	8.66	8.73	79.4	79.2
平均值（mg/kg）		115	118	412	401	55.4	55.4	63.8	65.6	43.2	42.6	62.2	61.2	8.90	8.20	80.2	79.0
标准值（mg/kg）		118±7		410±23		55±2		66±4		43±1		61±4		8.4±1.2		79±3	
RE（%）		−2.5	0	0.5	−2.2	0.7	0.7	−3.3	−0.6	0.5	−0.9	2.0	0.3	6.0	−2.4	1.5	0

附表 1-114　Cd 方法正确度测试数据表

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	0.50	0.50	0.09	0.08	0.14	0.15	0.174	0.171	6.0	5.4	0.34	0.33	0.094	0.099	0.13	0.11
	2	0.48	0.48	0.08	0.09	0.15	0.16	0.170	0.182	5.9	5.2	0.33	0.33	0.089	0.088	0.12	0.11
	3	0.45	0.46	0.08	0.09	0.16	0.16	0.174	0.177	5.9	5.2	0.34	0.33	0.100	0.095	0.11	0.12
	4	0.47	0.47	0.09	0.09	0.14	0.15	0.172	0.175	6.1	5.3	0.36	0.33	0.094	0.088	0.12	0.11
	5	0.48	0.48	0.08	0.08	0.15	0.16	0.167	0.175	6.0	5.3	0.36	0.33	0.090	0.097	0.12	0.11
	6	0.48	0.44	0.08	0.09	0.15	0.15	0.167	0.171	5.9	5.7	0.36	0.35	0.091	0.104	0.11	0.11
平均值（mg/kg）		0.48	0.47	0.08	0.09	0.15	0.16	0.171	0.175	6.0	5.4	0.35	0.33	0.093	0.095	0.12	0.11
标准值（mg/kg）		0.45±0.06		0.08±0.02		0.15±0.01		0.175±0.01		5.6±0.6		0.34±0.02		0.095±0.01		0.12±0.01	
RE（%）		6.7	4.4	0	12	0	6.7	−2.3	0	7.1	−3.6	2.9	−2.9	−2.1	0	0	−8.3

附表 1-115　Ni 方法正确度测试数据表

验证单位：天津华勘检验测试有限公司

测试日期：　2023.1.13～2013.6.9

编号		土壤								沉积物							
		GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
		微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板	微波法	电热板
测定结果（mg/kg）	1	41.1	37.2	273	273	24.6	24.9	30.0	30.9	21.7	21.5	19.0	19.3	4.60	4.62	70.8	71.2
	2	39.5	36.6	269	266	25.4	24.2	29.6	29.5	21.8	21.8	18.8	19.4	4.58	4.75	70.5	71.4
	3	40.8	37.3	278	263	24.8	24.2	30.2	30.2	21.5	22.1	18.7	19.1	4.56	5.08	71.3	70.4
	4	40.1	37.2	288	271	25.8	24.6	30.2	29.2	21.6	21.7	19.0	18.7	4.46	5.07	71.1	71.7
	5	40.9	36.3	287	265	24.9	25.3	29.4	30.1	21.5	22.3	18.6	18.7	4.56	4.85	70.1	69.7
	6	41.1	36.4	282	272	25.3	25.7	29.7	30.2	22.0	22.2	19.4	18.8	4.66	4.99	70.8	71.3
平均值（mg/kg）		40.6	36.8	280	268	25.1	24.8	29.8	30.0	21.7	21.9	18.9	19.0	4.57	4.89	70.8	71.0
标准值（mg/kg）		40±4		276±15		25±1		30±1		22.0±0.6		18.9±0.7		4.7±0.5		70±2	
RE（%）		1.5	−8.0	1.4	−2.9	0.4	−0.8	−0.7	0	−1.4	−0.5	0	0.5	−2.8	4.0	1.1	1.4

1.5 其他需要说明的问题

为满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）相关要求，验证国产仪器效果实验，天津华勘检验测试有限公司采用国产石墨炉原子吸收分光光度计在 2023 年参与了该方法验证。但由于缺少 2018 年的土壤实际样品，因此仅开展标准样品的精密度和正确度的测定。

2　方法验证数据汇总

2.1　方法检出限、测定下限汇总

汇总方法检出限数据，其中实验室 1 为湖北省生态环境监测中心、2 为湖南省生态环境监测中心、3 为江西省生态环境监测中心、4 为辽宁省生态环境监测中心、5 为宁夏回族自治区生态环境监测中心、6 为青海省生态环境监测中心、7 为天津华勘检验测试有限公司，微波消解和电热板消解数据汇总见附表 2-1。

附表 2-1　方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号	Cu				Pb			
	微波法		电热板法		微波法		电热板法	
	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）
1	0.08	0.32	0.1	0.4	0.2	0.8	0.05	0.20
2	0.08	0.32	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8
3	0.4	1.6	0.3	1.2	0.3	1.2	0.3	1.2
4	0.2	0.8	0.3	1.2	0.2	0.8	0.06	0.24
5	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8
6	0.2	0.8	0.1	0.4	0.3	1.2	0.4	1.6
7	0.06	0.24	0.04	0.16	0.05	0.20	0.05	0.20

最大值	0.4	1.6	0.3	1.2	0.3	1.2	0.4	1.6
实验室编号	Cr				Cd			
	微波法		电热板法		微波法		电热板法	
	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）
1	0.06	0.24	0.009	0.036	0.003	0.012	0.002	0.008
2	0.2	0.8	0.2	0.8	0.02	0.08	0.02	0.08
3	0.4	1.6	0.5	2.0	0.02	0.08	0.02	0.08
4	0.8**	3.2	0.5	2.0	0.007	0.028	0.006	0.024
5	0.3	1.2	0.3	1.2	0.004	0.016	0.003	0.012
6	0.3	1.2	0.3	1.2	0.008	0.032	0.006	0.024
7	0.2	0.8	0.2	0.8	0.006	0.024	0.004	0.016
最大值	0.4	1.6	0.5	2.0	0.02	0.08	0.02	0.08
实验室编号	Ni							
	微波法		电热板法					
	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）				
1	0.03	0.12	0.02	0.08				
2	0.1	0.4	0.2	0.8				

3	0.09	0.36	0.08	0.32				
4	0.3	1.2	0.2	0.8				
5	0.05	0.20	0.05	0.20				
6	0.06	0.24	0.07	0.28				
7	0.07	0.28	0.1	0.4				
最大值	0.3	1.2	0.2	0.8				
注：**为采用离群值分数法（Z-score 的方法）剔除的异常值。当 Z 值低于−3 或高于 3 时，判定为异常值（下同）。								

结论：通过对 7 家验证实验室对本标准中目标物检出限数据进行汇总，当称样量为 0.25 g、定容体积为 50 mL 时，微波消解法的检出限分别为：铜 0.4 mg/kg、铅 0.3 mg/kg、铬 0.4 mg/kg、镉 0.02 mg/kg、镍 0.3 mg/kg；微波消解法的测定下限分别为：铜 1.6 mg/kg、铅 1.2 mg/kg、铬 1.6 mg/kg、镉 0.08 mg/kg、镍 1.2 mg/kg；电热板消解法的检出限分别为：铜 0.3 mg/kg、铅 0.4 mg/kg、铬 0.5 mg/kg、镉 0.02 mg/kg、镍 0.2 mg/kg；电热板消解法的测定下限分别为：铜 1.2 mg/kg、铅 1.6 mg/kg、铬 2.0 mg/kg、镉 0.08 mg/kg、镍 0.8 mg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

汇总方法精密度分析数据，7 家验证实验室微波消解和电热板消解数据汇总见附表 2-2～附表 2-11。

附表 2-2　Cu 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	144	3.4	2.4	95.2	3.6	3.8	20.0	0.90	4.5	23.0	1.2	5.1
2	155	2.6	1.7	106	1.5	1.4	21.2	0.34	1.6	26.1	1.0	3.9
3	144	2.7	1.8	112	7.7	6.9	20.0	0.82	4.1	23.3	1.4	6.2
4	132	5.0	3.8	93.5	8.2	8.8	19.0	1.8	9.3	22.0	0.90	4.1
5	148	0.89	0.60	101	0.89	0.89	19.5	0.32	1.6	23.6	0.73	3.1
6	143	4.5	3.1	95.8	2.3	2.4	19.5	0.48	2.5	24.0	0.81	3.4
7	143	1.7	1.2	98.1	1.3	1.3	19.4	0.23	1.2	23.1	0.32	1.4
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	144			100			19.8			23.6		
SD'（mg/kg）	6.9			6.7			0.71			1.3		
RSD'（%）	4.8			6.7			3.6			5.4		
重复性限 *r*	9.1			13			2.4			2.7		
再现性限 *R*	21			22			3.0			4.3		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	8.0			9.0			5.5			8.5		

续附表 2-2　Cu 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	22.8	0.60	2.6	132	2.1	1.6	4.3	0.071	1.7	43.2	0.89	2.1
2	24.4	0.32	1.3	136	1.5	1.1	4.5	0.35	7.9	45.6	0.4	0.88
3	22.0	0.99	4.5	130	2.3	1.8	4.3	0.17	4.0	45.0	1.0	2.3
4	22.2	1.2	5.4	142	2.7	1.9	3.8	0.38	9.9	44.8	2.4	5.3
5	22.2	0.78	3.5	133	3.5	2.7	4.3	0.18	4.2	42.4	0.98	2.3
6	22.9	0.82	3.6	133	2.9	2.2	3.4	0.11	3.3	42.7	1.3	3.1
7	22.4	0.54	2.4	134	2.2	1.6	3.6	0.17	4.6	43.0	0.51	1.2
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	22.7			134			4.0			43.8		
SD'（mg/kg）	0.82			3.9			0.42			1.3		
RSD'（%）	3.6			2.9			10			2.9		
重复性限 *r*	2.2			7.1			0.6			3.4		
再现性限 *R*	3.1			13			1.3			4.8		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	5.2			4.4			8.3			3.6		

续附表 2-2　Cu 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	144	3.1	2.1	16.7	0.58	3.5	26.5	0.70	2.6	25.6	4.7	19	12.9	1.0	8.1
2	183	2.3	1.2	17.6	1.4	7.7	34.9	1.6	4.7	27.7	0.30	1.1	12.5	1.2	9.3
3	173	3.5	2.0	17.5	0.60	3.5	28.2	0.97	3.5	23.8	0.56	2.3	11.0	0.92	8.3
4	185	4.4	2.4	16.9	0.35	2.1	33.6	0.67	2.0	26.8	0.53	2.0	12.6	0.52	4.1
5	154	2.0	1.3	15.9	0.42	2.7	34.9	1.8	5.2	24.2	0.57	2.3	14.2	0.22	1.6
6	187	1.9	1.0	15.5	0.32	2.1	29.1	2.9	9.8	25.0	0.25	1.0	11.3	0.33	2.9
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	171			16.7			31.2			25.5			12.4		
SD'（mg/kg）	18			0.84			3.7			1.5			1.2		
RSD'（%）	11			5.1			12			5.9			9.3		
重复性限 *r*	8.4			2.0			4.6			5.5			2.2		
再现性限 *R*	51			3.0			11			6.6			3.8		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	12			5.1			14			7.6			13		

附表 2-3　Cu 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	149	11	7.6	101	1.8	1.8	19.5	0.98	5.0	23.9	0.54	2.3
2	150	1.2	0.78	102	0.75	0.74	19.9	0.40	2.0	23.7	0.12	0.52
3	153	3.1	2.0	110	2.4	2.2	20.1	0.60	3.0	23.2	1.4	5.9
4	131	4.6	3.5	91.6	3.7	4.0	19.0	1.0	5.4	23.0	1.6	7.0
5	148	1.4	0.92	95.4	0.84	0.88	19.3	0.30	1.6	23.2	0.69	3.0
6	144	2.7	1.9	100	2.5	2.5	19.7	0.72	3.6	22.8	1.1	4.7
7	145	2.6	1.8	97.8	1.1	1.1	19.8	0.23	1.1	23.8	0.52	2.2
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	145.7			99.7			19.6			23.4		
SD’（mg/kg）	7.2			5.8			0.38			0.43		
RSD’（%）	4.9			5.8			1.9			1.8		
重复性限 *r*	14			5.9			1.9			2.8		
再现性限 *R*	24			17			2.0			2.8		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	7.7			9.1			2.8			1.9		

续附表 2-3　Cu 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	22.5	0.68	3.0	126	13.8	10.9	4.0	0.31	7.9	42.9	0.53	1.2
2	22.7	0.18	0.77	134	1.5	1.1	3.7	0.17	4.5	43.3	0.75	1.7
3	23.3	0.84	3.6	124	0.89	0.72	3.7	0.12	3.3	45.0	2.2	4.9
4	21.0	1.9	9.1	136	2.7	2.0	3.8	0.23	6.1	43.8	2.3	5.2
5	21.6	0.60	2.8	135	1.7	1.3	3.3	0.056	1.7	42.3	0.85	2.0
6	23.1	2.0	8.4	132	4.1	3.1	3.9	0.32	8.3	43.0	1.0	2.4
7	22.6	0.49	2.2	133	2.4	1.8	3.7	0.17	4.5	43.0	0.54	1.3
$\bar{\bar{X}}$（mg/kg）	22.4			131			3.7			43.3		
SD'（mg/kg）	0.82			4.6			0.22			0.86		
RSD'（%）	3.7			3.5			5.9			2.0		
重复性限 *r*	3.2			16			0.6			3.8		
再现性限 *R*	3.7			19			0.8			4.2		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	5.2			4.6			9.0			3.1		

续附表 2-3　Cu 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	154	1.6	1.1	16.3	0.34	2.1	24.5	1.3	5.2	27.5	0.48	1.8	11.6	0.79	6.8
2	181	2.6	1.4	18.1	0.18	1	33.4	0.68	2	27.2	0.41	1.5	12.6	1.8	14
3	169	3.4	2	17.2	1	5.9	26.9	0.26	0.95	24.4	1.3	5.3	11.6	0.39	3.4
4	186	3.3	1.8	15.5	0.69	4.4	31.3	0.73	2.3	22.6	0.34	1.5	7.9	0.24	3.1
5	155	1.5	0.95	16.1	0.6	3.7	33.7	0.37	1.1	25.5	0.5	2.0	14.0	0.54	3.9
6	179	0.89	0.5	15.1	0.48	3.2	29.7	0.46	1.6	25.1	0.47	1.9	9.4	0.15	1.6
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	171			16.4			29.9			25.4			11.2		
SD'（mg/kg）	14			1.1			3.7			1.8			2.2		
RSD'（%）	8.0			6.8			12			7.2			20		
重复性限 *r*	6.7			1.7			2.0			1.9			2.4		
再现性限 *R*	39			3.5			10			5.4			6.5		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	9.4			7.7			16			9.8			28		

附表 2-4　Pb 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	562	6.7	1.2	15.7	0.33	2.1	20.2	0.45	2.2	21.9	0.59	2.7
2	530	57	11	15.3	1.3	8.3	16.9	2.1	12	18.8	1.4	7.5
3	552	5.9	1.1	14	0.41	3.0	18	0.55	3.1	20	1.5	7.3
4	575	8.2	1.4	13.0	1.6	12	19.0	1.6	8.2	20.0	0.88	4.4
5	561	6.0	1.1	16.4	0.23	1.4	20.7	0.47	2.3	22.4	0.63	2.8
6	554	22	4.0	12.8	1.7	14	20.9	0.90	4.3	21.7	1.8	8.3
7	546	3.9	0.72	14.3	0.56	3.9	20.2	0.38	1.9	22.1	0.51	2.3
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	554			14.5			19.4			21.0		
SD'（mg/kg）	14			1.3			1.5			1.4		
RSD'（%）	2.5			9.1			7.8			6.7		
重复性限 *r*	66			3.0			3.1			3.2		
再现性限 *R*	72			4.7			5.1			4.8		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	4.1			12			10			8.7		

续附表 2-4　Pb 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	560	12	2.1	214	1.0	0.49	22.1	0.73	3.3	18.9	0.56	2.9
2	556	8.4	1.5	202	4.4	2.2	17.1	2.2	12.8	17.7	1.5	8.5
3	561	10	1.8	216	7.6	3.5	21	0.55	2.7	18	0.41	2.2
4	558	8.9	1.6	214	4.3	2.0	20.3	1.7	8.4	19.1	2.1	11
5	563	5.1	0.91	211	4.2	2.0	21.9	0.71	3.2	19.4	0.44	2.3
6	529	12	2.3	208	6.2	3.0	22.1	0.88	4.0	19.2	1.3	6.5
7	553	9.8	1.8	213	2.2	1.0	22.1	0.51	2.3	19.3	0.51	2.6
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	554			211			20.9			18.8		
SD'（mg/kg）	12			4.8			1.8			0.66		
RSD'（%）	2.1			2.3			8.7			3.5		
重复性限 *r*	27			13			3.4			3.2		
再现性限 *R*	41			18			6.0			3.5		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	3.1			3.3			13.0			4.6		

续附表 2-4　Pb 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	SD（mg/kg）	RSD（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	SD（mg/kg）	RSD（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	SD（mg/kg）	RSD（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	SD（mg/kg）	RSD（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	SD（mg/kg）	RSD（%）
1	66.9	1.6	2.4	53.2	1.5	2.8	30.4	0.55	1.8	15.6	0.29	1.8	13.2	0.12	0.92
2	61.1	6.0	9.8	43	4.8	11.1	48.5	3.0	6.1	18.8	1.3	7.1	12.5	1.2	9.3
3	69.4	2.6	3.8	47.7	1.9	4.0	42.5	3.4	8.1	19.1	1.4	7.1	14.3	1.4	9.9
4	74	1.2	1.6	52.8	2.2	4.1	55.2	2.4	4.4	27.1	1.8	6.7	22.5	1.9	8.4
5	65.9	1.8	2.7	46.1	2.2	4.8	49.7	1.4	2.8	19.7	1.0	5.3	16.0	0.73	4.5
6	67.6	2.5	3.7	44.6	2.5	5.7	50.1	1.2	2.4	18.6	1.3	6.8	16.1	0.14	0.86
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	67.5			47.9			46.1			19.8			15.8		
SD'（mg/kg）	4.2			4.2			8.7			3.8			3.6		
RSD'（%）	6.3			8.9			19			19			23		
重复性限 *r*	8.6			7.7			6.3			3.6			3.1		
再现性限 *R*	14			14			25			11			10		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	9.5			10.6			29.0			26.9			28.6		

附表 2-5　Pb 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	547	11	1.9	15.2	0.3	2.0	20.5	2.4	12	22.4	1.2	5.4
2	538	6.0	1.1	12.1	0.97	8.0	15.3	0.40	2.6	16.1	0.43	2.6
3	565	17	3.1	13.0	0.41	3.1	18	0.75	4.2	20	1.5	7.4
4	560	3.9	0.69	12.2	0.54	4.4	19.3	0.42	2.2	21	0.16	0.78
5	529	3.9	0.74	15.6	0.37	2.4	19.4	0.45	2.3	21.5	0.58	2.7
6	544	11	2.0	13	0.78	6.0	18	1.9	11	21	0.34	1.6
7	551	5.6	1.0	15.1	0.44	2.9	19.3	0.20	1.0	22	0.29	1.3
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	548			13.7			18.5			20.6		
SD'（mg/kg）	12			1.5			1.7			2.1		
RSD'（%）	2.3			11			9.0			10		
重复性限 *r*	27			1.6			3.4			2.2		
再现性限 *R*	42			4.5			5.6			6.3		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	3.3			13			15			16		

续附表 2-5　Pb 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	552	11	1.9	209	5.6	2.7	22	0.47	2.1	19	0.68	3.6
2	538	6	1.1	194	3.8	2	17.6	0.23	1.3	14.6	0.33	2.2
3	565	17	3.1	242	13	5.5	21	2	9.4	18	0.52	2.9
4	560	3.9	0.69	214	3.9	1.8	22.9	1.1	4.7	19.5	0.18	0.9
5	529	3.9	0.74	208	4.1	2	22.2	0.64	2.9	18.6	0.19	1
6	564	11	2	210	5.4	2.6	23	0.19	0.82	19	0.36	1.8
7	551	5.6	1	210	1.7	0.82	22.2	0.48	2.2	18.4	0.43	2.3
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	551			212			21.6			18.2		
SD’（mg/kg）	13.5			14			1.9			1.6		
RSD’（%）	2.5			6.8			8.7			9		
重复性限 r	27			18			2.6			1.2		
再现性限 R	45			44			5.7			4.7		
Xmax 与 Xmin 相对偏差（%）	3.3			11			13			14		

续附表 2-5　Pb 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	67.2	1.9	2.8	49.7	1.2	2.3	62.9	1.6	2.5	10.3	0.96	9.3	14.6	0.57	3.9
2	61.4	3.4	5.6	49.0	7.6	16	48.6	4.6	9.5	17.6	1.2	7.0	12.6	1.8	14
3	74.2	5.1	6.9	48.6	1.7	3.6	36.0	3.8	11	20.1	1.7	8.6	14.7	2.5	17
4	73.2	2.4	3.3	52.8	2.2	4.2	54.0	1.9	3.6	27.2	1.4	5.0	21.4	0.54	2.5
5	66.1	1.5	2.3	46.9	1.9	4.0	49.6	0.90	1.8	20.2	0.70	3.5	16.6	0.50	3.0
6	75.0	1.7	2.3	53.8	1.0	1.9	49.7	0.71	1.5	18.7	0.61	3.3	14.4	0.37	2.6
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	69.5			50.1			50.1			19.0			15.7		
SD’（mg/kg）	5.4			2.6			8.7			5.4			3.1		
RSD’（%）	7.8			5.3			17			29			19		
重复性限 r	8.2			9.7			7.5			3.2			3.7		
再现性限 R	17			12			25			16			9.2		
Xmax 与 Xmin 相对偏差（%）	10			6.9			27			45			26		

附表 2-6　Cr 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	120	2.4	2.0	419	4.0	0.96	54.5	0.50	1.0	68.5	0.26	0.42
2	121	1.4	1.1	411	8.2	2.0	53.2	1.9	3.5	60.5	1.7	2.8
3	119	2.2	1.9	423	4.6	1.1	55.0	1.4	2.7	65.0	1.3	2.0
4	120	9.8	8.2	431	22	5.2	57.4	5.8	10	66.8	2.5	3.8
5	115	3.2	2.8	421	8.0	1.9	55.9	1.4	2.5	65.0	2.6	4.0
6	120	4.8	4.0	408	14	3.5	55	1.2	2.1	66	1.8	2.7
7	115	2.1	1.8	412	9.0	2.2	55.4	1.3	2.3	63.8	0.76	1.2
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	119			418			55.2			65.1		
SD'（mg/kg）	2.5			8.1			1.3			2.5		
RSD'（%）	2.1			1.9			2.3			3.9		
重复性限 *r*	13			32			7.1			4.9		
再现性限 *R*	14			37			7.4			8.4		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	2.5			2.7			3.8			6.2		

续附表 2-6　Cr 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	43.5	1.2	2.8	61.3	2.2	3.6	8.92	0.31	3.4	78.6	1.8	2.3
2	40.2	1.1	2.8	58.6	0.57	0.97	9.7	0.30	3.1	74	0.54	0.73
3	44	0.89	2	60	1.6	2.8	9.5	0.16	1.7	77	2.9	3.8
4	43.1	1.5	3.4	49.7	7.2	15	8.22	0.43	5.2	84	2.3	2.8
5	42.9	1.1	2.5	63.4	1.3	2.1	7.37	0.38	5.2	81.1	1.2	1.5
6	43	1	2.4	61	2.6	4.3	8.8	0.38	4.3	81	2.4	3
7	43.2	0.33	0.77	62.2	2.2	3.6	8.9	0.21	2.3	80.2	1.1	1.4
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	42.8			59.5			8.8			79.4		
SD'（mg/kg）	1.2			4.6			0.79			3.2		
RSD'（%）	2.9			7.7			9.0			4.1		
重复性限 *r*	3.0			9.0			0.90			5.4		
再现性限 *R*	4.4			15			2.3			10		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	4.5			12			14			6.3		

续附表 2-6　Cr 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	73.0	2.9	4.0	42.6	0.44	1.0	66.7	2.4	3.6	66.0	1.9	2.9	70.8	2.9	4.1
2	65.9	1.1	1.6	40.1	3.4	8.5	86.7	4.2	4.8	72.9	1.9	2.6	54.1	1.0	1.9
3	68.4	7.4	11	46.2	2.8	6.0	90.4	3.6	4.0	78.9	1.6	2.1	52	1.8	3.5
4	73.3	1.7	2.3	44.4	1.6	3.5	106	3.7	3.5	94.4	1.6	1.7	65.6	2.4	3.6
5	75.3	1.8	2.4	49.9	0.98	2.0	99.9	2.4	2.4	84.8	1.6	1.8	62.1	0.95	1.5
6	80.0	4.5	5.7	49.5	2.9	5.8	106.2	1.7	1.6	61.3	2.3	3.7	39.2	1.4	3.6
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	72.7			45.5			92.7			76.4			57.3		
SD'（mg/kg）	5.0			3.9			15			12			11		
RSD'（%）	6.9			8.5			16			16			20		
重复性限 *r*	11			6.4			8.8			5.1			5.3		
再现性限 *R*	17			12			43			35			32		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	9.7			11			23			21			28		

附表 2-7　Cr 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	116	1.5	1.3	417	7.7	1.8	55.9	1.2	2.2	64.9	1.2	1.8
2	113	0.89	0.79	384	3.6	0.93	47.8	0.85	1.8	55.5	0.34	0.61
3	117	4.4	3.7	390	7.6	1.9	56	0.82	1.4	62	1.0	1.7
4	113	10	9.3	429	14	3.2	50.6	4.2	8.3	61.4	4.6	7.5
5	120	2.5	2.1	400	7.3	1.8	54.4	2.4	4.4	69.4	0.77	1.1
6	119	4.1	3.4	405	8.1	2.0	55.0	1.9	3.4	62.9	1.9	3.0
7	118	2.9	2.5	401	6.5	1.6	55.4	0.98	1.8	65.6	1.6	2.4
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	117			404			53.6			63.1		
SD'（mg/kg）	2.8			15			3.1			4.3		
RSD'（%）	2.4			3.8			5.9			6.8		
重复性限 *r*	13			23			5.9			5.8		
再现性限 *R*	14			48			10			13		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	3.0			5.5			7.9			11		

续附表 2-7　Cr 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	43.3	0.38	0.87	59.4	1.6	2.7	8.95	0.18	2.0	79.7	2.3	2.9
2	39.0	3.7	9.4	62.5	1.1	1.8	7.9	0.90	11	77.1	1.6	2.1
3	47.0	2.2	4.6	61.0	1.7	2.7	8.8	0.24	2.7	82.0	1.9	2.4
4	39.6	2.4	6.1	59.2	7.4	12	7.09	0.49	6.8	79.1	5.0	6.3
5	42.7	1.1	2.5	62.3	2.1	3.4	7.74	0.43	5.5	78.9	2.6	3.3
6	43.3	1.4	3.3	61.7	2.6	4.3	9.0	0.46	5.2	77.1	2.8	3.6
7	42.6	0.39	0.91	61.2	1.3	2.2	8.25	0.48	5.8	79.0	0.85	1.1
$\bar{\bar{X}}$（mg/kg）	42.5			61.0			8.2			79.0		
SD'（mg/kg）	2.7			1.3			0.72			1.7		
RSD'（%）	6.2			2.1			8.7			2.1		
重复性限 *r*	5.6			9.1			1.4			7.6		
再现性限 *R*	9.0			9.1			2.4			8.4		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	9.3			2.7			12			3.1		

续附表 2-7　Cr 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	64.1	1.3	2.0	40.9	0.62	1.5	67.6	2.3	3.4	63.7	1.0	1.6	72.9	1.4	2.0
2	68.6	2.2	3.2	43	1.4	3.3	80.2	1.7	2.1	68.4	1.7	2.5	51.0	1.4	2.7
3	70.5	0.64	0.91	53.1	0.84	1.6	90.6	1.9	2.1	67.7	0.44	0.66	45.9	2.4	5.2
4	67.9	3.4	5.1	45.2	1.3	2.8	100	3.9	3.9	84.3	2.5	3.0	58.8	2.4	4.2
5	76.6	1.1	1.4	49.6	1.4	2.9	96.7	2.0	2.1	84.2	1.6	1.9	61.5	1.9	3.1
6	89.1	5.7	6.4	49.0	3.0	6.1	101	3.4	3.3	68.2	3.6	5.2	44.0	6.1	14
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	72.8			46.8			89.4			72.8			55.7		
SD'（mg/kg）	9.0			4.6			13			9.1			11		
RSD'（%）	12			9.7			15			12			20		
重复性限 *r*	8.3			4.5			7.5			5.8			8.6		
再现性限 *R*	26			13			37			26			32		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	16			13			20			14			25		

附表 2-8　Cd 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	0.419	0.045	11	0.076	0.010	14	0.147	0.0031	2.1	0.172	0.0041	2.4
2	0.404	0.020	4.9	0.081	0.012	14	0.138	0.015	11	0.170	0.029	17
3	0.49	0.0075	1.5	0.090	0.0075	8.5	0.140	0.0052	3.6	0.175	0.0053	3.0
4	0.477	0.018	3.8	0.065	0.0034	5.3	0.143	0.0075	5.2	0.171	0.0024	1.4
5	0.466	0.029	6.3	0.080	0.0057	7.1	0.154	0.0083	5.4	0.175	0.0066	3.8
6	0.390	0.012	3.1	0.070	0.0024	3.5	0.150	0.0061	4.1	0.182	0.0049	2.7
7	0.480	0.016	3.4	0.080	0.0052	6.2	0.150	0.0075	5.1	0.171	0.0032	1.9
$\bar{\bar{X}}$（mg/kg）	0.45			0.08			0.15			0.17		
SD'（mg/kg）	0.041			0.0081			0.0059			0.0042		
RSD'（%）	9.2			10			4.0			2.4		
重复性限 *r*	0.07			0.02			0.02			0.03		
再现性限 *R*	0.13			0.03			0.03			0.03		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	11			16			5.5			3.4		

续附表 2-8　Cd 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\bar{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	5.83	0.42	7.2	0.350	0.0082	2.3	0.094	0.0025	2.7	0.122	0.0064	5.2
2	4.80	0.39	8.1	0.286	0.023	8.1	0.097	0.010	11	0.143	0.0085	6
3	5.3	0.16	3.0	0.380	0.014	3.6	0.093	0.0042	4.5	0.110	0.0098	8.8
4	5.57	0.12	2.1	0.342	0.0070	2.1	0.077	0.0028	3.6	0.106	0.0039	3.7
5	5.11	0.19	3.7	0.352	0.0066	1.9	0.100	0.0057	5.7	0.110	0.0034	3.1
6	5.30	0.14	2.7	0.380	0.0049	1.3	0.090	0.0026	2.9	0.120	0.0066	5.7
7	6.00	0.082	1.4	0.350	0.013	3.8	0.093	0.0040	4.3	0.120	0.0075	6.4
$\bar{\bar{X}}$（mg/kg）	5.42			0.35			0.09			0.12		
SD'（mg/kg）	0.42			0.031			0.0073			0.012		
RSD'（%）	7.7			9.0			8.0			10		
重复性限 *r*	0.69			0.03			0.01			0.02		
再现性限 *R*	1.3			0.09			0.02			0.04		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	11			14			13			15		

续附表 2-8　Cd 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	1.64	0.046	2.8	0.131	0.013	10	0.264	0.0064	2.4	0.158	0.0084	5.3	0.119	0.014	12
2	0.867	0.13	15	0.104	0.015	14	0.164	0.020	12	0.158	0.023	15	0.131	0.0036	2.8
3	1.18	0.039	3.6	0.085	0.00075	0.88	0.151	0.0061	4.0	0.137	0.0088	6.4	0.125	0.013	11
4	1.20	0.042	3.5	0.13	0.0044	3.4	0.20	0.0048	2.4	0.14	0.0043	3.0	0.124	0.0050	4.0
5	1.37	0.082	6.0	0.156	0.0099	6.4	0.232	0.011	4.9	0.162	0.0056	3.5	0.145	0.0073	5.0
6	1.15	0.020	1.7	0.148	0.020	13	0.19	0.0095	5.0	0.186	0.030	16	0.141	0.0062	4.4
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	1.23			0.13			0.20			0.16			0.13		
SD'（mg/kg）	0.26			0.027			0.042			0.018			0.010		
RSD'（%）	21			21			21			11			7.8		
重复性限 *r*	0.20			0.03			0.03			0.05			0.03		
再现性限 *R*	0.74			0.08			0.12			0.06			0.04		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	31			29			27			15			9.8		

附表 2-9　Cd 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	0.443	0.027	6.1	0.074	0.0085	12	0.152	0.0027	1.8	0.177	0.0052	2.9
2	0.423	0.065	15	0.081	0.0093	11	0.156	0.023	15	0.140	0.011	7.7
3	0.500	0.016	3.2	0.100	0.0052	5.0	0.140	0.0052	3.6	0.183	0.0017	0.94
4	0.497	0.013	2.6	0.074	0.0021	2.9	0.137	0.0043	3.1	0.171	0.0060	3.5
5	0.487	0.021	4.3	0.089	0.004	4.5	0.153	0.0053	3.5	0.175	0.0055	3.1
6	0.39	0.0059	1.5	0.070	0.0067	9.8	0.150	0.0049	3.2	0.174	0.0033	1.9
7	0.470	0.020	4.3	0.090	0.0075	8.5	0.160	0.0055	3.5	0.175	0.0041	2.4
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	0.46			0.08			0.15			0.17		
SD'（mg/kg）	0.042			0.011			0.0083			0.014		
RSD'（%）	9.1			13			5.6			8.2		
重复性限 *r*	0.08			0.02			0.03			0.02		
再现性限 *R*	0.14			0.03			0.03			0.04		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	12			18			7.7			13		

续附表 2-9　Cd 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	5.51	0.17	3.1	0.343	0.0055	1.6	0.098	0.0094	9.6	0.12	0.0038	3.2
2	4.77	0.39	8.2	0.286	0.027	9.6	0.112	0.015	13	0.113	0.017	15
3	5.1	0.075	1.5	0.360	0.0052	1.4	0.088	0.0018	2.0	0.110	0.0052	4.6
4	5.59	0.16	2.9	0.338	0.0023	0.67	0.074	0.0034	4.6	0.101	0.0015	1.5
5	5.31	0.32	6.1	0.341	0.011	3.1	0.099	0.0037	3.7	0.127	0.0060	4.7
6	5.23	0.19	3.6	0.340	0.016	4.8	0.102	0.0058	5.6	0.13	0.0090	6.8
7	5.40	0.19	3.5	0.33	0.0082	2.4	0.095	0.0063	6.6	0.11	0.0041	3.7
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	5.27			0.33			0.10			0.12		
SD'（mg/kg）	0.28			0.023			0.012			0.010		
RSD'（%）	5.2			6.9			12			8.9		
重复性限 *r*	0.66			0.04			0.02			0.02		
再现性限 *R*	0.98			0.07			0.04			0.04		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	7.9			11			20			13		

续附表 2-9　Cd 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	1.51	0.041	2.7	0.132	0.0021	1.6	0.279	0.0063	2.3	0.161	0.0045	2.8	0.133	0.0039	2.9
2	0.893	0.11	12	0.132	0.0082	6.2	0.123	0.013	10	0.145	0.019	13	0.111	0.0091	8.2
3	1.11	0.086	7.8	0.084	0.0024	2.9	0.143	0.010	7.1	0.132	0.0047	3.6	0.122	0.0065	5.3
4	1.16	0.028	2.4	0.13	0.0015	1.1	0.191	0.0047	2.5	0.138	0.0037	2.7	0.124	0.0037	3.0
5	1.34	0.051	3.8	0.157	0.0057	3.6	0.232	0.016	6.8	0.167	0.0024	1.5	0.139	0.0028	2.0
6	1.29	0.064	5.0	0.144	0.011	7.8	0.191	0.0046	2.4	0.162	0.0079	4.9	0.152	0.0034	2.2
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	1.22			0.13			0.19			0.15			0.13		
SD'（mg/kg）	0.21			0.025			0.057			0.014			0.014		
RSD'（%）	17			19			30			9.6			11		
重复性限 *r*	0.19			0.02			0.03			0.03			0.02		
再现性限 *R*	0.62			0.07			0.16			0.05			0.03		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	26			30			39			12			16		

附表 2-10　Ni 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	41.1	1.5	3.6	278	7.1	2.5	25.2	0.87	3.4	29.9	0.41	1.4
2	40.4	0.85	2.1	274	3.9	1.4	24.5	0.57	2.3	29.4	0.37	1.2
3	39.0	0.98	2.5	273	4.6	1.7	25.0	0.75	3.0	31.0	0.82	2.6
4	39.4	2.3	6	283	6.9	2.4	27.0	0.87	3.2	31.3	0.67	2.1
5	37.2	0.81	2.2	277	11	4.1	24.8	0.85	3.4	30.3	0.55	1.8
6	40.7	1.3	3.3	286	3.5	1.2	25.7	0.62	2.4	31.0	0.29	0.94
7	40.6	0.65	1.6	280	7.6	2.7	25.1	0.45	1.8	29.8	0.33	1.1
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	39.8			279			25.3			30.4		
SD'（mg/kg）	1.4			4.7			0.82			0.72		
RSD'（%）	3.5			1.7			3.3			2.4		
重复性限 *r*	3.7			19			2.0			1.5		
再现性限 *R*	5.1			22			3.0			2.4		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	5.0			2.3			4.9			3.1		

续附表 2-10　Ni 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	22.2	0.47	2.1	19.0	0.48	2.5	4.75	0.25	5.2	70.2	0.40	0.57
2	22.2	0.39	1.7	18.2	0.25	1.4	5.20	0.72	14	68.2	0.81	1.2
3	22.3	0.55	2.5	18.4	0.39	2.1	4.70	0.063	1.3	71.0	2.1	2.9
4	22.3	0.49	2.2	18.9	0.78	4.1	4.01	0.16	4.0	74.4	1.2	1.6
5	22.4	0.50	2.2	19.0	0.52	2.8	4.68	0.27	5.7	70.7	1.8	2.6
6	22.3	0.99	4.4	18.3	0.47	2.6	4.30	0.071	1.7	68.6	0.98	1.4
7	21.7	0.19	0.9	18.9	0.29	1.5	4.57	0.065	1.4	70.8	0.43	0.60
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	22.2			18.7			4.60			70.6		
SD'（mg/kg）	0.24			0.35			0.37			2.0		
RSD'（%）	1.1			1.9			8.1			2.9		
重复性限 *r*	1.6			1.4			0.9			3.5		
再现性限 *R*	1.6			1.6			1.3			6.5		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	1.6			2.2			12.9			4.3		

续附表 2-10　Ni 精密度数据汇总表（微波法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	29.8	1.1	3.6	13.4	0.51	3.8	21.9	0.58	2.6	32.6	0.56	1.7	21.6	1.3	5.9
2	28.3	0.54	1.9	14.6	1.0	7.1	34.3	1.5	4.5	34.5	0.74	2.2	21.3	0.21	0.98
3	22.1	0.54	2.4	14.6	0.47	3.2	36.6	0.91	2.5	35.6	0.91	2.6	22.5	0.42	1.9
4	30.2	0.34	1.1	13.3	0.58	4.3	34.4	0.69	2.0	35.7	0.24	0.69	21.2	0.69	3.2
5	25.6	0.37	1.4	15.0	0.44	2.9	29.3	0.63	2.2	30.5	0.69	2.3	19.1	0.98	5.1
6	29.0	0.98	3.4	14.5	0.97	6.7	31.8	1.9	6.0	33.5	0.28	0.82	21.6	0.33	1.5
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	27.5			14.2			31.4			33.7			21.2		
SD'（mg/kg）	3.1			0.71			5.3			2.0			1.1		
RSD'（%）	11			5.0			17			5.9			5.3		
重复性限 *r*	2.0			2.0			3.2			1.7			2.1		
再现性限 *R*	8.9			2.7			15.1			5.8			3.7		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	16			6.0			25.			7.9			8.2		

附表 2-11　Ni 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSS-5			GSS-7			GSS-18			GSS-25		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	40.9	1.3	3.2	274	7.5	2.7	24.7	0.26	1.0	30.2	0.40	1.3
2	39.2	0.83	2.1	268	2.4	0.90	24.3	0.85	3.5	28.5	0.42	1.5
3	37.0	1.6	4.3	278	9.0	3.2	26.0	0.75	2.9	31.0	1.4	4.5
4	41.1	0.92	2.2	279	5.1	1.8	26.8	1.1	4.0	31.2	0.93	3.0
5	37.3	0.86	2.3	269	6.7	2.5	24.3	0.64	2.6	30.5	0.29	0.96
6	39.9	2.5	6.4	287	24	8.2	24.1	0.66	2.7	28.8	0.95	3.3
7	36.8	0.45	1.2	268	4.2	1.6	24.8	0.60	2.4	30.0	0.60	2.0
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	38.9			275			25.0			30.0		
SD'（mg/kg）	1.8			7.1			1.0			1.0		
RSD'（%）	4.8			2.6			4.1			3.4		
重复性限 *r*	3.8			30.1			2.1			2.2		
再现性限 *R*	6.2			33.9			3.4			3.5		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	5.5			3.4			5.3			4.5		

续附表 2-11　Ni 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	GSD-7a			GSD-15			GSD-18			GSD-19		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	21.6	0.74	3.4	19.0	0.45	2.4	4.8	0.76	16	70.2	3.5	5.0
2	21.1	0.40	1.9	17.5	0.37	2.1	4.4	0.082	1.9	66.8	1.7	2.5
3	22.6	0.81	3.6	18.2	0.44	2.4	4.9	0.69	14	69.0	4.9	7.1
4	21.0	0.79	3.7	17.9	0.71	4.0	3.6	0.14	3.8	74.3	0.81	1.1
5	22.0	0.58	2.6	18.4	0.36	2.0	4.8	0.28	5.8	70.1	0.71	1.0
6	22.6	0.43	1.9	18.8	0.75	4.0	4.4	0.27	6.2	69.0	1.8	2.6
7	21.9	0.31	1.4	19.0	0.31	1.6	4.9	0.19	3.8	71.0	0.75	1.1
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	21.8			18.4			4.5			70.1		
SD'（mg/kg）	0.64			0.57			0.47			2.3		
RSD'（%）	3.0			3.1			10			3.3		
重复性限 *r*	1.7			1.4			1.2			7.0		
再现性限 *R*	2.4			2.1			1.7			9.1		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	3.7			4.1			15			5.3		

续附表 2-11　Ni 精密度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）	$\overline{X}$（mg/kg）	*SD*（mg/kg）	*RSD*（%）
1	28.5	1.3	4.6	11.6	0.39	3.3	22.2	0.46	2.1	32.2	0.57	1.8	21.7	1.3	5.9
2	27.7	0.46	1.7	15.3	0.29	1.9	33.0	0.54	1.6	32.7	0.58	1.8	20.6	0.62	3.0
3	21.8	1.4	6.3	14.2	0.81	5.7	35.6	3.1	8.7	34.3	1.7	5.0	21.7	0.95	4.4
4	27.5	0.43	1.6	13.0	0.79	6.1	32.3	0.72	2.2	35.1	0.57	1.6	20.7	0.45	2.2
5	26.6	0.36	1.4	15.0	0.41	2.8	29.6	0.82	2.8	30.8	0.71	2.3	20.0	0.46	2.3
6	29.0	0.57	2.0	12.5	0.37	3.0	31.3	0.78	2.5	32.4	1.0	3.2	21.3	0.83	3.9
$\overline{\overline{X}}$（mg/kg）	26.9			13.6			30.7			32.9			21.0		
SD'（mg/kg）	2.6			1.5			4.6			1.5			0.68		
RSD'（%）	9.7			11			15			4.7			3.2		
重复性限 *r*	2.4			1.5			3.9			2.7			2.3		
再现性限 *R*	7.6			4.3			13.4			5.0			2.8		
*X*max 与 *X*min 相对偏差（%）	14.2			13.8			23.2			6.5			4.1		

结论：7 家实验室分别对 4 种土壤有证标准物质（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）和 4 种沉积物有证标准物质（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）重复测定 6 次，其中 6 家实验室分别对 5 种实际土壤样品（分别取自湖南、广东、贵州、宁夏和江苏，土壤类型涵盖水稻土、红壤、黄壤、灰钙土和棕壤，土地利用类型涵盖耕地和未利用地）重复测定 6 次。

结果表明，7 家实验室采用微波消解法对有证标准物质和实际样品测定，实验室内相对标准偏差为 0.42%～17%，实验室间相对标准偏差为 1.1%～23%，重复性限为 0.02mg/kg～73 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～82 mg/kg。样品的实验室内和实验室间相对标准偏差满足 HJ/T 166 的相应要求。

结果表明，7 家实验室采用电热板消解法对有证标准物质和实际样品测定，实验室内相对标准偏差为 0.50%～16%，实验室间相对标准偏差为 1.8%～30%，重复性限为 0.01 mg/kg～27 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～57 mg/kg。样品的实验室内和实验室间相对标准偏差满足 HJ/T 166 的相应要求。

附表 2-12　土壤和沉积物测量精密度汇总表（微波消解法）

元素	样品编号	测定均值（mg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限 r（mg/kg）	再现性限 R（mg/kg）
铜	GSS-5	144	0.60～3.8	4.8	9.1	21
	GSS-7	100	0.89～8.8	6.7	13	22
	GSS-18	19.8	1.2～9.3	3.6	2.4	3.0
	GSS-25	23.6	1.4～6.2	5.4	2.7	4.3
	GSD-7a	22.7	1.3～5.4	3.6	2.2	3.1
	GSD-15	134	1.1～2.7	2.9	7.1	13
	GSD-18	4.0	1.7～9.9	10	0.6	1.3
	GSD-19	43.8	0.88～5.3	2.9	3.4	4.8
	1#实际样品	171	1.0～2.4	11	8.4	51
	2#实际样品	16.7	2.1～7.7	5.1	2.0	3.0
	3#实际样品	31.2	1.1～2.7	12	4.6	11
	4#实际样品	25.5	1.7～9.9	5.9	5.5	6.6
	5#实际样品	12.4	0.88～5.3	9.3	2.2	3.8
铅	GSS-5	554	0.72～11	2.5	66	72
	GSS-7	14.5	1.4～14	9.1	3.0	4.7
	GSS-18	19.4	1.9～12	7.8	3.1	5.1
	GSS-25	21.0	2.3～8.3	6.7	3.2	4.8
	GSD-7a	554	0.91～2.3	2.1	27	41
	GSD-15	211	0.49～3.5	2.3	13	18
	GSD-18	20.9	2.3～13	8.7	3.4	6.0
	GSD-19	18.8	2.2～11	3.5	3.2	3.5
	1#实际样品	67.5	1.6～9.8	6.3	8.6	14
	2#实际样品	47.9	2.8～11	8.9	7.7	14
	3#实际样品	46.1	0.49～3.5	19	6.3	25
	4#实际样品	19.8	2.3～13	19	3.6	11

元素	样品编号	测定均值（mg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限 r（mg/kg）	再现性限 R（mg/kg）
	5#实际样品	15.8	2.2～11	23	3.1	10
铬	GSS-5	119	1.1～8.2	2.1	13	14
	GSS-7	418	0.96～5.2	1.9	32	37
	GSS-18	55.2	1.0～10	2.3	7.1	7.4
	GSS-25	65.1	0.42～4.0	3.9	4.9	8.4
	GSD-7a	42.8	0.77～3.4	2.9	3.0	4.4
	GSD-15	59.5	0.97～15	7.7	9.0	15
	GSD-18	8.8	1.7～5.2	9.0	0.9	2.3
	GSD-19	79.4	0.73～3.8	4.1	5.4	10
	1#实际样品	72.7	1.6～11	6.9	11	17
	2#实际样品	45.5	1.0～8.5	8.5	6.4	12
	3#实际样品	92.7	0.97～15	16	8.8	43
	4#实际样品	76.4	1.7～5.2	16	5.1	35
	5#实际样品	57.3	0.73～3.8	20	5.3	32
镉	GSS-5	0.45	1.5～11	9.2	0.07	0.13
	GSS-7	0.08	3.5～14	10	0.02	0.03
	GSS-18	0.15	2.1～11	4.0	0.02	0.03
	GSS-25	0.17	1.4～17	2.4	0.03	0.03
	GSD-7a	5.42	1.4～8.1	7.7	0.69	1.3
	GSD-15	0.35	1.3～8.1	9.0	0.03	0.09
	GSD-18	0.09	2.7～11	8.0	0.01	0.02
	GSD-19	0.12	3.1～8.8	10	0.02	0.04
	1#实际样品	1.23	1.7～15	21	0.20	0.74
	2#实际样品	0.13	0.88～14	21	0.03	0.08
	3#实际样品	0.20	1.3～8.1	21	0.03	0.12
	4#实际样品	0.16	2.7～11	11	0.05	0.06
	5#实际样品	0.13	3.1～8.8	7.8	0.03	0.04
镍	GSS-5	39.8	1.6～6.0	3.5	3.7	5.1
	GSS-7	279	1.2～4.1	1.7	19	22
	GSS-18	25.4	1.8～3.4	3.3	2	3
	GSS-25	30.4	0.94～2.6	2.4	1.5	2.4
	GSD-7a	22.2	0.90～4.4	1.1	1.6	1.6
	GSD-15	18.7	1.4～4.1	1.9	1.4	1.6
	GSD-18	4.6	1.3～14	8.1	0.9	1.3

元素	样品编号	测定均值（mg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限 r（mg/kg）	再现性限 R（mg/kg）
	GSD-19	70.6	0.57～2.9	2.9	3.5	6.5
	1#实际样品	27.5	1.1～3.6	11	2.0	8.9
	2#实际样品	14.2	2.9～7.1	5.0	2.0	2.7
	3#实际样品	31.4	2.0～6.0	17	3.2	15.1
	4#实际样品	33.7	0.69～2.6	5.9	1.7	5.8
	5#实际样品	21.2	0.98～5.9	5.3	2.1	3.7
注：1#样品为湖南水稻土、2#样品为广东红壤、3#样品为贵州黄壤、4#样品为宁夏灰钙土和 5#样品为江苏棕壤。						

附表 2-13　土壤和沉积物方法精密度汇总数据（电热板消解法）

元素	样品编号	测定均值（mg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限 r（mg/kg）	再现性限 R（mg/kg）
铜	GSS-5	146	0.78～7.6	4.9	14	24
	GSS-7	99.7	0.74～4.0	5.8	5.9	17
	GSS-18	19.6	1.1～5.4	1.9	1.9	2.0
	GSS-25	23.4	0.52～7.0	1.8	2.8	2.8
	GSD-7a	22.4	0.78～7.6	3.7	3.2	3.7
	GSD-15	131	0.74～4.0	3.5	16	19
	GSD-18	3.7	1.1～5.4	5.9	0.6	0.8
	GSD-19	43.3	0.52～7.0	2.0	3.8	4.2
	1#实际样品	171	0.50～2.0	8.0	6.7	39
	2#实际样品	16.4	1.0～5.9	6.8	1.7	3.5
	3#实际样品	29.9	0.74～4.0	12	2.0	10
	4#实际样品	25.4	1.1～5.4	7.2	1.9	5.4
	5#实际样品	11.2	0.52～7.0	20	2.4	6.5
铅	GSS-5	548	0.69～3.1	2.3	27	42
	GSS-7	13.7	2.0～8.0	11	1.6	4.5
	GSS-18	18.5	1.0～12	9.0	3.4	5.6
	GSS-25	20.6	0.78～7.4	10	2.2	6.3
	GSD-7a	551	0.69～3.1	2.5	27	45
	GSD-15	212	0.82～5.5	6.8	18	44
	GSD-18	21.6	0.82～9.4	8.7	2.6	5.7

元素	样品编号	测定均值（mg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限 r（mg/kg）	再现性限 R（mg/kg）
	GSD-19	18.2	0.90～3.6	9.0	1.2	4.7
	1#实际样品	69.5	2.3～6.9	7.8	8.2	17
	2#实际样品	50.1	1.9～16	5.3	9.7	12
	3#实际样品	50.1	0.82～5.5	17	7.5	25
	4#实际样品	19.0	0.82～9.4	29	3.2	16
	5#实际样品	15.7	0.90～3.6	19	3.7	9.2
铬	GSS-5	117	0.79～9.3	2.4	13	14
	GSS-7	404	0.93～3.2	3.8	23	48
	GSS-18	53.6	1.4～8.3	5.9	5.9	10
	GSS-25	63.1	0.61～7.5	6.8	5.8	13
	GSD-7a	42.5	0.87～9.4	6.2	5.6	9.0
	GSD-15	61.1	1.8～12	2.1	9.1	9.1
	GSD-18	8.2	2.0～11	8.7	1.4	2.4
	GSD-19	79.0	1.1～6.3	2.1	7.6	8.4
	1#实际样品	72.8	0.91～6.4	12	8.3	26
	2#实际样品	46.8	1.5～6.1	9.7	4.5	13
	3#实际样品	89.4	1.8～12	15	7.5	37
	4#实际样品	72.8	2.0～11	12	5.8	26
	5#实际样品	55.7	1.1～6.3	20	8.6	32
镉	GSS-5	0.46	1.5～15	9.1	0.08	0.14
	GSS-7	0.08	2.9～12	13	0.02	0.03
	GSS-18	0.15	1.8～15	5.6	0.03	0.03
	GSS-25	0.17	0.94～7.7	8.2	0.02	0.04
	GSD-7a	5.27	1.5～8.2	5.2	0.66	0.98
	GSD-15	0.33	0.67～9.6	6.9	0.04	0.07
	GSD-18	0.10	2.0～13	12	0.02	0.04
	GSD-19	0.12	1.5～15	8.9	0.02	0.04
	1#实际样品	1.22	2.4～12	17	0.19	0.62
	2#实际样品	0.13	1.1～7.8	19	0.02	0.07
	3#实际样品	0.19	0.67～9.6	30	0.03	0.16
	4#实际样品	0.15	2.0～13	9.6	0.03	0.05
	5#实际样品	0.13	1.5～15	11	0.02	0.03
镍	GSS-5	38.9	1.2～6.4	4.8	3.8	6.2
	GSS-7	275	0.90～8.2	2.6	30.1	33.9

元素	样品编号	测定均值（mg/kg）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限 r（mg/kg）	再现性限 R（mg/kg）
	GSS-18	25.0	1.0～4.0	4.1	2.1	3.4
	GSS-25	30.1	0.96～4.5	3.4	2.2	3.5
	GSD-7a	21.8	1.4～3.7	3.0	1.7	2.4
	GSD-15	18.4	1.6～4.0	3.1	1.4	2.1
	GSD-18	4.5	1.9～16	10	1.2	1.7
	GSD-19	70.1	1.0～7.1	3.3	7.0	9.1
	1#实际样品	26.9	1.4～6.3	9.7	2.4	7.6
	2#实际样品	13.6	1.9～6.1	11	1.5	4.3
	3#实际样品	30.7	1.6～8.7	15	3.9	13.4
	4#实际样品	32.9	1.6～5.0	4.7	2.7	5.0
	5#实际样品	21.0	2.2～5.9	3.2	2.3	2.8

注：1#样品为湖南水稻土、2#样品为广东红壤、3#样品为贵州黄壤、4#样品为宁夏灰钙土和 5#样品为江苏棕壤。

2.3 方法正确度数据汇总

7 家验证单位共对 8 种不同含量的国家标准样品（4 种土壤和 4 种水系沉积物）采用两种前处理方法进行了测定。正确度汇总结果见附表 2-14～附表 2-23。

附表 2-14 Cu 正确度数据汇总表（微波法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	144	0.000	95.2	−2.1	20.0	1.9	23.0	−2.5	22.8	1.4	132	0.13	4.29	10	43.2	0.54
2	155	7.5	106	9.5	21.2	8.5	26.1	11	24.4	8.7	136	3.4	4.50	15	45.6	6.0
3	144	0.000	112	16	20.0	2.6	23.3	−1.3	22.0	−2.2	130	−1.5	4.30	10	45.0	4.7
4	132	−8.3	93.5	−3.6	19.0	−2.5	22.0	−6.8	22.2	−1.3	142	7.8	3.81	−2.4	44.8	4.3
5	148	2.8	101	0.04	19.5	−0.10	23.6	0.10	22.2	−1.2	133	0.80	4.25	8.9	42.4	−1.3
6	143	−0.93	96.0	−1.2	19.5	−0.09	24.0	1.8	22.9	1.8	133	0.38	3.40	−14	43.0	−0.66
7	143	−0.7	98.1	1.1	19.4	−0.5	23.1	−2.1	22.4	−0.4	134	1.5	3.60	−7.7	43.0	0
$\overline{RE}$	0.053		2.820		1.401		0.029		0.971		1.787		2.829		1.940	
$S_{\overline{RE}}$	4.731		7.195		3.545		5.520		3.706		3.037		10.872		2.962	

附表 2-15　Cu 正确度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	149	3.5	101	3.8	19.5	0.17	23.9	1.3	22.5	0.15	126	−4.3	3.95	1.3	42.9	−0.23
2	150	4.3	102	5.0	19.9	1.9	23.7	0.60	22.7	1.0	134	1.7	3.70	−5.3	43.3	0.70
3	153	6.2	110	13	20.1	3.1	23.2	−1.7	23.3	3.6	124	−6.1	3.70	−5.1	45.0	4.7
4	131	−9.1	91.6	−5.5	19.0	−2.5	23.0	−2.5	21.0	−6.7	136	2.9	3.79	−2.9	43.8	1.9
5	148	3.1	95.4	−0.02	19.3	−1.0	23.2	−1.8	21.6	−4.1	135	2.5	3.30	−15	42.3	−1.7
6	144	0.23	100	3.4	19.7	1.0	22.8	−3.6	23.1	2.8	132	−0.13	3.90	0.00	43.0	−0.39
7	145	0.7	97.8	0.8	19.8	1.5	23.8	0.8	22.6	0.4	133	0.8	3.7	−5.1	43.0	0
$\overline{RE}$	1.276		2.926		0.596		−0.986		−0.407		−0.376		−4.586		0.711	
$S_{\overline{RE}}$	5.012		5.642		1.883		1.881		3.709		3.486		5.292		2.071	

附表 2-16　Pb 正确度数据汇总表（微波法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	562	1.8	15.7	13	20.2	0.83	21.9	−0.61	560	1.0	214	1.7	22.1	0.68	18.9	−0.26
2	530	−3.9	15.3	9.5	16.9	−16	18.8	−15	556	0.20	202	−3.8	17.1	−22	17.7	−6.8
3	552	0.00	14.0	0.00	18.0	−10	20.0	−9.1	561	1.1	216	2.9	21.0	−4.5	18.0	−5.3
4	575	4.1	13.0	−7.4	19.0	−5.1	20.0	−8.9	558	0.58	214	1.8	20.3	−8.0	19.1	0.38
5	561	1.7	16.4	17	20.7	3.6	22.4	1.6	563	1.4	211	0.50	21.9	−0.60	19.4	2.0
6	554	0.30	13.0	−8.7	21.0	4.3	22.0	−1.6	529	−4.7	208	−0.95	22.0	0.23	19.0	1.2
7	546	−1.1	14.3	2.1	20.2	1.0	22.1	0.5	553	−0.4	213	1.4	22.1	0.5	19.3	1.6
$\overline{RE}$	0.414		3.643		−3.053		−4.730		−0.117		0.507		−4.813		−1.026	
$S_{\overline{RE}}$	2.525		9.918		7.637		6.274		2.110		2.247		8.238		3.540	

附表 2-17　Pb 正确度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	547	−0.94	15.2	8.6	20.5	2.4	22.4	1.7	554	−0.24	209	−0.32	22.1	0.30	19.0	−0.26
2	538	−2.5	12.1	−14	15.3	−23	16.1	−27	524	−5.6	194	−7.7	17.6	−20	14.6	−23
3	565	2.4	13.0	−7.1	18.0	−10	20.0	−9.1	552	−0.54	242	15	21.0	−4.5	18.0	−5.3
4	560	1.4	12.2	−13	19.3	−3.5	21.0	−4.4	564	1.6	214	2.0	22.9	4.1	19.5	2.5
5	529	−4.2	15.6	11	19.4	−3.0	21.5	−2.2	547	−1.4	208	−0.80	22.2	0.90	18.6	−2.1
6	544	−1.4	13.0	−6.4	18.0	−9.5	21.0	−5.5	564	1.5	210	0.08	23.0	3.4	19.0	1.8
7	551	−0.2	15.1	7.9	19.3	−3.5	22.0	0	554	−0.2	210	0	22.2	0.9	18.4	−3.2
$\overline{RE}$	−0.777		−1.857		−7.157		−6.643		−0.697		1.180		−2.129		−4.223	
$S_{\overline{RE}}$	2.246		10.721		8.164		9.663		2.419		6.823		8.353		8.722	

附表 2-18　Cr 正确度数据汇总表（微波法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	120	1.3	419	2.3	54.5	−1.0	68.5	3.8	43.5	1.2	61.3	0.46	8.92	6.2	78.6	−0.53
2	121	3.0	411	0.30	53.2	−3.2	60.5	−8.4	40.2	−6.5	58.6	−3.9	9.70	16	74.0	−6.3
3	119	0.85	423	3.2	55.0	0.00	65.0	−1.5	44.0	2.3	60.0	−1.6	9.50	13	77.0	−2.5
4	120	1.5	431	5.2	57.4	4.3	66.8	1.3	43.1	0.25	49.7	−19	8.22	−2.1	84.0	6.3
5	115	−2.6	421	2.7	55.9	1.6	65.0	−1.5	42.9	−0.30	63.4	3.9	7.37	−12	81.1	2.6
6	120	1.8	408	−0.49	55.0	0.30	66.0	0.00	43.0	−0.78	61.0	−0.82	8.80	4.9	81.0	1.9
7	115	−2.5	412	0.5	55.4	0.7	63.8	−3.3	43.2	0.5	62.2	2.0	8.90	6.0	80.2	1.5
$\overline{RE}$	0.479		1.959		0.386		−1.371		−0.476		−2.709		4.571		0.424	
$S_{\overline{RE}}$	2.172		1.983		2.303		3.850		2.840		7.610		9.359		4.026	

附表 2-19　Cr 正确度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	116	−2.0	417	1.6	55.9	1.6	64.9	−1.7	43.3	0.74	59.4	−2.7	8.95	6.5	79.7	0.93
2	113	−4.2	384	−6.2	47.8	−13	55.5	−16	39.0	−9.3	62.5	2.4	7.90	−6.3	77.1	−2.4
3	117	−0.85	390	−4.9	56.0	1.8	62.0	−6.1	47.0	9.3	61.0	0.00	8.80	4.8	82.0	3.8
4	113	−4.3	429	4.6	50.6	−8.0	61.4	−7.0	39.6	−7.8	59.2	−3.0	7.09	−16	79.1	0.12
5	120	2.1	400	−2.4	54.4	−1.1	69.4	5.1	42.7	−0.80	62.3	2.1	7.74	−7.9	78.9	−0.20
6	119	0.99	405	−1.1	55.0	0.03	63.0	−4.7	43.0	0.66	62.0	1.2	9.00	7.2	77.0	−2.4
7	118	0	401	−2.2	55.4	0.7	65.6	−0.6	42.6	−0.9	61.2	0.3	8.20	−2.4	79.0	0
$\overline{RE}$	−1.180		−1.514		−2.567		−4.429		−1.157		0.043		−2.014		−0.021	
$S_{\overline{RE}}$	2.466		3.695		5.692		6.535		6.149		2.159		8.685		2.116	

附表 2-20　Cd 正确度数据汇总表（微波法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	0.419	−6.9	0.076	−4.4	0.147	−2.1	0.172	−1.4	5.83	4.1	0.350	2.8	0.094	−0.53	0.122	1.7
2	0.404	−10	0.081	1.0	0.138	−8.2	0.170	−2.6	4.80	2.5	0.286	−16	0.097	1.7	0.143	19
3	0.490	8.0	0.090	13	0.140	−6.7	0.175	0.00	5.30	−5.4	0.380	12	0.093	−2.1	0.110	−8.3
4	0.477	6.1	0.065	−19	0.143	−4.4	0.171	−2.1	5.57	−0.51	0.342	0.51	0.077	−19	0.106	−12
5	0.466	3.7	0.080	0.10	0.154	2.9	0.175	−0.10	5.11	−8.7	0.352	3.6	0.100	5.7	0.110	−7.9
6	0.390	−14	0.070	−14	0.150	−1.2	0.182	3.7	5.30	−5.3	0.380	11	0.090	−5.1	0.120	−3.5
7	0.480	6.7	0.080	0	0.150	0	0.171	−2.3	6.00	7.1	0.350	2.9	0.093	−2.1	0.120	0
$\overline{RE}$	−0.914		−3.329		−2.814		−0.686		−0.887		2.401		−3.061		−1.571	
$S_{\overline{RE}}$	9.106		10.558		3.880		2.192		5.790		9.220		7.809		10.281	

附表 2-21　Cd 正确度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	0.443	−1.6	0.074	−7.9	0.152	1.6	0.177	1.0	5.51	−1.5	0.343	0.88	0.098	3.3	0.120	−0.42
2	0.423	−6.1	0.081	1.3	0.156	4.2	0.140	−20	4.77	−15	0.286	−16	0.112	18	0.113	−5.5
3	0.500	11	0.100	25	0.140	-6.7	0.183	4.6	5.10	−8.9	0.360	5.9	0.088	−7.4	0.110	−8.3
4	0.497	10	0.074	−7.4	0.137	−9.0	0.171	−2.1	5.59	−0.17	0.338	−0.56	0.074	−22	0.101	−15
5	0.487	8.3	0.089	11	0.153	2.2	0.175	−0.10	5.31	−5.2	0.341	0.30	0.099	4.3	0.127	6.0
6	0.390	−14	0.070	−15	0.150	1.3	0.174	−0.57	5.20	−6.6	0.340	−0.83	0.102	7.4	0.130	9.0
7	0.470	4.4	0.090	12	0.160	6.7	0.175	0	5.40	−3.6	0.330	−2.9	0.095	0	0.110	−8.3
$\overline{RE}$	1.714		2.714		0.043		−2.453		−5.853		−1.887		0.514		−3.217	
$S_{\overline{RE}}$	9.349		14.037		5.737		8.008		5.004		6.784		12.550		8.542	

附表 2-22　Ni 正确度数据汇总表（微波法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	41.1	2.7	278	0.66	25.2	0.67	29.9	−0.33	22.2	0.76	19.0	0.44	4.75	1.1	70.2	0.26
2	40.4	0.90	274	−0.80	24.5	−1.9	29.4	−2.1	22.2	1.0	18.2	−3.7	5.20	10	68.2	−2.6
3	39.0	2.5	273	−1.1	25.0	0.00	31.0	3.3	22.3	1.4	18.4	−2.6	4.70	0.00	71.0	1.4
4	39.4	−1.6	283	2.5	27.0	8.2	31.3	4.3	22.3	1.2	18.9	0.19	4.01	−15	74.4	6.2
5	37.2	−7.1	277	0.50	24.8	−0.90	30.3	0.90	22.4	1.6	19.0	0.70	4.68	−0.50	70.7	1.1
6	41.0	1.8	286	3.5	26.0	2.6	31.0	3.3	22.0	1.5	18.3	−3.4	4.30	−8.9	69.0	−2.1
7	40.6	1.5	280	1.4	25.1	0.4	29.8	−0.7	21.7	−1.4	18.9	0	4.57	−2.8	70.8	1.1
$\overline{RE}$	0.100		0.951		1.296		1.239		0.866		−1.196		−2.300		0.766	
$S_{\overline{RE}}$	3.482		1.666		3.349		2.427		1.041		1.946		7.921		2.885	

附表 2-23　Ni 正确度数据汇总表（电热板法）

实验室编号	土壤								沉积物							
	GSS-5		GSS-7		GSS-18		GSS-25		GSD-7a		GSD-15		GSD-18		GSD-19	
	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE	$\overline{X}_i$	RE
1	40.9	2.2	274	−0.66	24.7	−1.3	30.2	0.61	21.6	−1.6	19.0	0.35	4.80	2.0	70.2	0.26
2	39.2	−2.1	268	−2.8	24.3	−2.9	28.5	−5.1	21.1	−4.1	17.5	−7.4	4.40	−7.3	66.8	−4.6
3	37.0	−7.5	278	0.72	26.0	4.0	31.0	3.3	22.6	2.7	18.2	−3.7	4.90	4.3	69.0	−1.4
4	41.1	2.8	279	1.0	26.8	7.2	31.2	4.0	21.0	−4.4	17.9	−5.5	3.58	−24	74.3	6.2
5	37.3	−6.8	269	−2.7	24.3	−2.7	30.5	1.6	22.0	−0.1	18.4	−2.8	4.82	2.6	70.1	0.20
6	40.0	−0.33	287	4.1	24.0	−3.5	29.0	−4.1	23.0	2.6	18.8	−0.79	4.40	−6.2	69.0	−1.4
7	36.8	−8.0	268	−2.9	24.8	−0.8	30.0	0	21.9	−0.5	19.0	0.5	4.89	4.0	71.0	1.4
$\overline{RE}$	−2.819		−0.463		0.000		0.044		−0.771		−2.763		−3.514		0.094	
$S_{\overline{RE}}$	4.620		2.608		4.044		3.479		2.854		3.003		10.219		3.305	

结论：7 家实验室分别选用 4 种土壤有证标准物质（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）和 4 种沉积物有证标准物质（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）进行了 6 次重复测定。结果表明，7 家实验室采用微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法对有证标准物质测定时，元素相对误差范围−22%～19%，相对误差最终值范围为−24%～25%；采用电热板消解-石墨炉原子吸收分光光度法对有证标准物质测定时，元素相对误差范围−27%～25%，相对误差最终值范围为−26%～31%。有证标准物质的相对标准误差满足 HJ/T 166 的相应要求。

附表 2-24　土壤和沉积物方法正确度数据汇总（微波消解法）

元素	标样编号	测定平均值（mg/kg）	相对误差范围 RE_i（%）	相对误差均值 $\overline{RE}$（%）	相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$（%）	相对误差终值（$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$）（%）
铜	GSS-5	144	−8.3～7.5	0.053	4.7	−9.4～9.5
	GSS-7	100	−3.6～16	2.8	7.2	−12～17
	GSS-18	19.8	−2.5～8.5	1.4	3.5	−5.7～8.5
	GSS-25	23.6	−6.8～11	0.029	5.5	−11～11
	GSD-7a	22.7	−2.2～8.7	0.97	3.7	−6.4～8.4
	GSD-15	134	−1.5～7.8	1.8	3.0	−4.3～7.9
	GSD-18	4.0	−14～15	2.8	11	−19～25
	GSD-19	43.8	−1.3～6.0	1.9	3.0	−4.0～7.9
铅	GSS-5	554	−3.9～4.1	0.41	2.5	−4.6～5.5
	GSS-7	14.5	−8.7～17	3.6	9.9	−16～24
	GSS-18	19.4	−16～4.3	−3.1	7.6	−18～12
	GSS-25	21.0	−15～1.6	−4.7	6.3	−17～7.8
	GSD-7a	554	−4.7～1.4	−0.12	2.1	−4.3～4.1
	GSD-15	211	−3.8～2.9	0.51	2.2	−4.0～5.0
	GSD-18	20.9	−22～0.68	−4.8	8.2	−21～12
	GSD-19	18.8	−6.8～2.0	−1.0	3.5	−8.1～6.1
铬	GSS-5	119	−2.6～3.0	0.48	2.2	−3.9～4.8
	GSS-7	418	−0.49～5.2	2.0	2.0	−2.0～5.9
	GSS-18	55.2	−3.2～4.3	0.39	2.3	−4.2～5.0
	GSS-25	65.1	−8.4～3.8	−1.4	3.9	−9.1～6.3
	GSD-7a	42.8	−6.5～2.3	−0.48	2.8	−6.2～5.2
	GSD-15	59.5	−19～3.9	−2.7	7.6	−18～13
	GSD-18	8.8	−12～16	4.6	9.4	−14～23
	GSD-19	79.4	−6.3～6.3	0.42	4.0	−7.6～8.5
镉	GSS-5	0.45	−14～8.0	−0.91	9.1	−19～17
	GSS-7	0.08	−19～13	−3.3	11	−24～18
	GSS-18	0.15	−8.2～2.9	−2.8	3.9	−11～4.9
	GSS-25	0.17	−2.6～3.7	−0.69	2.2	−5.1～3.7
	GSD-7a	5.42	−8.7～7.1	−0.89	5.8	−13～11
	GSD-15	0.35	−16～12	2.4	9.2	−16～21

元素	标样编号	测定平均值（mg/kg）	相对误差范围 RE_i（%）	相对误差均值 $\overline{RE}$（%）	相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$（%）	相对误差终值（$\overline{RE} \pm 2 S_{\overline{RE}}$）（%）
	GSD-18	0.09	−19～5.7	−3.1	7.8	−19～13
	GSD-19	0.12	−12～19	−1.6	10	−22～19
镍	GSS-5	39.8	−7.1～2.7	0.10	3.5	−6.9～7.1
	GSS-7	279	−1.1～3.5	0.95	1.7	−2.4～4.3
	GSS-18	25.4	−1.9～8.2	1.3	3.3	−5.4～8.0
	GSS-25	30.4	−2.1～4.3	1.2	2.4	−3.6～6.1
	GSD-7a	22.2	−1.4～1.6	0.87	1.0	−1.2～2.9
	GSD-15	18.7	−3.7～0.70	−1.2	1.9	−5.1～2.7
	GSD-18	4.6	−15～10	−2.3	7.9	−18～14
	GSD-19	70.6	−2.6～6.2	0.77	2.9	−5.0～6.5

附表 2-25 土壤和沉积物方法正确度数据汇总（电热板消解法）

元素	标样编号	测定平均值（mg/kg）	相对误差范围 RE_i（%）	相对误差均值 $\overline{RE}$（%）	相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$（%）	相对误差终值（$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$）（%）
铜	GSS-5	146	−9.1～6.2	1.3	5.0	−8.7～11
	GSS-7	99.7	−5.5～13	2.9	5.6	−8.4～14
	GSS-18	19.6	−2.5～3.1	0.60	1.9	−3.2～4.4
	GSS-25	23.4	−3.6～1.3	−0.99	1.9	−4.7～2.8
	GSD-7a	22.4	−6.7～3.6	−0.41	3.7	−7.8～7.0
	GSD-15	131	−6.1～2.9	−0.38	3.5	−7.3～6.6
	GSD-18	3.7	−15～1.3	−4.6	5.3	−15～6.0
	GSD-19	43.3	−1.7～4.7	0.71	2.1	−3.4～4.9
铅	GSS-5	548	−4.2～2.4	−0.78	2.2	−5.3～3.7
	GSS-7	13.7	−14～11	−1.9	11	−23～20
	GSS-18	18.5	−23～2.4	−7.2	8.2	−24～9.2
	GSS-25	20.6	−27～1.7	−6.6	9.7	−26～13
	GSD-7a	551	−1.4～1.6	−0.70	2.4	−5.5～4.1
	GSD-15	212	−7.7～15	1.2	6.8	−13～15
	GSD-18	21.6	−20～4.1	−2.1	8.4	−19～15
	GSD-19	18.2	−23～2.5	−4.2	8.7	−22～13
铬	GSS-5	117	−4.3～2.1	−1.2	2.5	−6.1～3.8
	GSS-7	404	−6.2～4.6	−1.5	3.7	−8.9～5.9
	GSS-18	53.6	−13～1.8	−2.6	5.7	−14～8.8
	GSS-25	63.1	−16～5.1	−4.4	6.5	−18～8.6
	GSD-7a	42.5	−9.3～9.3	−1.2	6.1	−14～11
	GSD-15	61.1	−3.0～2.4	0.043	2.2	−4.3～4.4
	GSD-18	8.2	−16～7.2	−2.0	8.7	−19～15
	GSD-19	79.0	−2.4～3.8	−0.021	2.1	−4.3～4.2
镉	GSS-5	0.46	−14～11	1.7	9.3	−17～20
	GSS-7	0.08	−15～25	2.7	14	−25～31
	GSS-18	0.15	−9.0～6.7	0.043	5.7	−11～12
	GSS-25	0.17	−20～4.6	0.047	8.0	−19～14
	GSD-7a	5.27	−15～-0.17	−5.9	5.0	−16～4.2
	GSD-15	0.33	−16～5.9	−1.9	6.8	−16～12

元素	标样编号	测定平均值（mg/kg）	相对误差范围 RE_i（%）	相对误差均值 $\overline{RE}$（%）	相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$（%）	相对误差终值（$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$）（%）
镉	GSD-18	0.10	−22～18	0.51	13	−25～26
	GSD-19	0.12	−15～9.0	−3.2	8.5	−20～14
镍	GSS-5	38.9	−8.0～2.8	−2.8	4.6	−12～6.4
	GSS-7	275	−2.9～4.1	−0.46	2.6	−5.7～4.8
	GSS-18	25.0	−3.5～7.2	0	4.0	−8.1～8.1
	GSS-25	30.1	−5.1～4.0	0.044	3.5	−6.9～7.0
	GSD-7a	21.8	−4.4～2.7	−0.77	2.9	−6.5～4.9
	GSD-15	18.4	−7.4～0.35	−2.8	3.0	−8.8～3.2
	GSD-18	4.5	−24～4.3	−3.5	10.	−24～17
	GSD-19	70.1	−4.6～6.2	0.094	3.3	−6.5～6.7

3　方法验证结论

本研究采用 Z-score 的方法确定异常值并进行了剔除。剔除后，数据经分析得到结论：当称样量为 0.25 g，消解后定容体积为 50 mL 时，微波法的无机元素方法检出限为 0.02 mg/kg～0.4 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg～1.6 mg/kg；电热板法的无机元素等方法检测出限为 0.02 mg/kg～0.5 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg～2.0 mg/kg。

7 家实验室分别对 4 种土壤有证标准物质（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）和 4 种沉积物有证标准物质（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）重复测定 6 次，其中 6 家实验室分别对 5 种实际土壤样品（分别取自湖南、广东、贵州、宁夏和江苏，土壤类型涵盖水稻土、红壤、黄壤、灰钙土和棕壤，土地利用类型涵盖耕地和未利用地）重复测定 6 次。

结果表明，7 家实验室采用微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法对有证标准物质和实际样品测定时，实验室内相对标准偏差为 0.42%～17%，实验室间相对标准偏差为 1.1%～23%，重复性限为 0.02 mg/kg～73 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～82 mg/kg。7 家实验室采用电热板消解-石墨炉原子吸收分光光度法对有证标准物质和实际样品测定时，实验室内相对标准偏差为 0.050%～16%，实验室间相对标准偏差为 1.8%～30%，重复性限为 0.01 mg/kg～27 mg/kg，再现性限为 0.03 mg/kg～57 mg/kg。

7 家实验室分别选用 4 种土壤有证标准物质（GSS-5、GSS-7、GSS-18、GSS-25）和 4 种沉积物有证标准物质（GSD-7a、GSD-15、GSD-18、GSD-19）进行了 6 次重复测定。结果表明，7 家实验室采用微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法对有证标准物质测定时，元素相对误差范围−22%～19%，相对误差最终值范围为−24%～25%；采用电热板消解-石墨炉原子吸收分光光度法对有证标准物质测定时，元素相对误差范围−27%～25%，相对误差最终值范围为−26%～31%。

7 家实验室的实验室内相对偏差、实验室间相对标准偏差和相对标准误差均满足 HJ/T 166 的要求，因此各验证实验室达到了方法质控指标范围。