

附件 15

《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔- 电感耦合等离子体原子发射光谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合

等离子体原子发射光谱法》标准编制组

二〇一五年十月

项目名称：土壤和沉积物 11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子
发射光谱法

项目统一编号：1058

项目承担单位：吉林省环境监测中心站

编制组主要成员：金 燕 张竹青 武中波 李广柱

标准所技术管理负责人：李 敏 王海燕

标准处项目负责人：张 朔

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 被测对象的环境影响.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3 国内外相关分析方法研究.....	2
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	3
3.3 与本标准的关系.....	4
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	4
4.1 标准制修订的基本原则.....	4
4.2 标准制修订的技术路线.....	4
5 方法研究报告.....	6
5.1 方法研究的目标.....	6
5.2 方法原理.....	6
5.3 试剂和材料.....	6
5.4 仪器和设备.....	6
5.5 样品.....	6
5.6 方法选择性试验.....	7
5.7 分析步骤.....	14
5.8 结果计算与表示.....	18
5.9 方法检出限的确定.....	19
5.10 密度试验结果.....	20
5.11 准确度试验结果.....	21
5.12 质量保证和质量控制.....	24
6 方法验证.....	24
6.1 方法验证方案.....	24
6.2 方法验证过程.....	25
6.3 方法验证结论.....	25
7 与开题报告的差异说明.....	25
8 参考文献.....	27
附一：方法验证报告.....	29

《土壤和沉积物 11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体 原子发射光谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年2月,原国家环境保护总局公布了《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2008]44号),下达了编制《土壤·沉积物 痕量金属元素的测定 碱熔/电感耦合等离子体原子发射光谱法》国家环保标准制修订计划,项目统一编号:1058,任务承担单位:吉林省环境监测中心站。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组,查询国内外相关标准和文献资料

吉林省环境监测中心站在接到任务后立即成立了标准编制组。2008年3月~2009年11月,查阅国内外有关资料,进行认真分析;购买实验用主要标准物质及标准样品:①环境土壤标准样品:ESS-1 黑钙土、ESS-2棕壤、ESS-4褐土(中国环境监测总站)、GBW07401(GSS-1)、GBW07404(GSS-4)、GBW07424(GSS-10);②镁(Mg)、钙(Ca)、钾(K)、钛(Ti)、锰(Mn)、铁(Fe)、铝(Al)、硅(Si)、钒(V)、钡(Ba)、锶(Sr)11种元素的标准溶液,浓度均为1000mg/L。

(2) 开题论证,确定标准制订的技术路线

2009年11月~2009年12月,制定总的技术路线,进行实验方法研究,确定出分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法,编写《土壤·沉积物 痕量金属元素的测定 碱熔/电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准开题论证报告。2010年7月,环境保护部科技标准司在北京组织召开了《土壤·沉积物 痕量金属元素的测定 碱熔/电感耦合等离子体原子发射光谱法》开题论证会,专家建议将方法名称改为《土壤和沉积物 无机元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》。

(3) 开展实验研究工作,组织方法验证

2010年8月~2010年12月,依据开题论证会的意见,进一步做补充实验,增加水系沉积物成分分析标准物质:GBW07301a(GSD-1a)、GBW07309(GSD-9)(地球物理地球化学勘查研究所,中国,廊坊);并进一步完善不够明确的环节、步骤。

2011年1月~2011年4月,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168)(征求意见稿)的要求,组织6家有资质的实验室进行实验方法的验证。

(4) 编写标准征求意见稿和编制说明(含方法验证报告)

2011年5月~11月,汇总统计验证数据,编写《土壤和沉积物 无机元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》的征求意见稿及编制说明。

(5) 2015年5月12日,环境保护部科技标准司在北京组织召开了《土壤和沉积物 无机元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿研讨会,建议标准名称改为《土壤和沉积物 11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》,建议补充

钠元素的实验室内验证数据，修改完善结果的计算公式和表示方法。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象的环境影响

金属元素中，重金属在土壤和沉积物中不能被微生物分解，可不断积累，并为生物所富集，通过食物链传递，对人类造成威胁，甚至有些重金属在土壤和底泥中可被微生物转化为毒性更大的化合物。锰（Mn）：锰为岩石和土壤组成部分，常与铁同时存在，但岩石中锰的丰度很小。锰的污染可能来自矿山、冶金、化工等工业废水。锰是人体必需的一种微量元素，在许多酶系统中起着重要的作用。在全国土壤污染状况调查中，锰是必测项目之一。硅（Si）：硅为岩石和土壤组成部分，能促进人体骨的代谢，从而起到强壮骨骼的作用，还可以防治心脑血管疾病，具有降压抗衰老功能，而游离SiO₂是引起矽肺的主要物质。铝（Al）：铝的生物地球化学行为对许多科学领域的研究有较大的影响，环境中铝的生态学效应是引人注目的课题。随着对环境酸化问题的深入研究，人们发现铝浓度的增加是造成鱼类和大量水生物死亡的致毒因子。微量铝与人体健康的关系已引起普遍关注，已发现铝化合物能引起皮炎、支气管哮喘及Alzheimers病，铝还累积在人体组织中引起老年痴呆症；钛（Ti）：钛是稀有金属，在地壳中丰度占0.42%，钛和钛合金广泛用于航空业、造船业、化学工业和机械制造业；钒（V）：钒的常见形态为五氧化二钒，外观为橙黄色或红棕色结晶粉末，属高毒类。高浓度含钒化合物的粉尘或烟雾吸入可导致急性结膜炎、鼻炎及支气管炎，较重者出现哮喘性支气管炎或支气管肺炎，可同时伴有皮肤损害。钡（Ba）、锶（Sr）、钙（Ca）和镁（Mg）同是碱土金属，也是地壳中含量较多的元素，锶是人体内必需的一种微量元素。但锶-90是一种放射性同位素，其放射性在空气中射程短，穿透力弱，如果放射性锶长时间积蓄的话，由于其很容易进入人体骨髓，因而会诱发白血病和骨癌。钡的化合物是有毒的（硫酸钡无毒），钡用于制钡盐、合金、焰火等，也是精制炼铜时的优良去氧剂。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前我国尚无土壤和沉积物无机元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法环境监测标准方法。环境系统分析土壤中金属多用原子吸收法，且前处理均采用酸熔法。中国环境监测总站编著的《土壤元素的近代分析方法》中，有用碳酸钠碱熔法处理土壤样品的处理方法。但酸熔法不能测定硅元素，本标准的制定是对酸溶法的补充，填补了我国对土壤和沉积物无机元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定标准方法的空白，是基础性研究工作。

国外土壤质量评价标准涉及到的相关金属元素，见表1。

表1 国外土壤评价标准值（无机类项目）

序号	评价项目	标准值（mg/kg）	参考值来源
1	锰*	1500	澳大利亚保护土壤及地下水调研值。
2	钒*	130	加拿大土壤环境质量标准农用地标准值。

注*的项目，表中所列为评价参考值。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外与本方法相关的标准如 EPA 和 ISO 标准，见表 2。

表2 国外相关分析方法研究

序号	1	2	3	4
标准号	EPA3050B	EPA3051A	EPA6010C	ISO 14869-2:2002
标准名称	酸消解沉积物、底泥和土壤	微波酸消解沉积物、底泥、土壤和石油	电感耦合等离子体原子发射光谱法	土壤质量-元素总量测定 溶出法第二部分: 碱熔法
使用范围	沉积物、底泥和土壤	沉积物、底泥、土壤和石油	地下水、酸消解处理过的水质、固体样品	土壤
测定项目	Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Mn、K、V、Sb、As、Be、Cd、Cr、Co、Cu、Zn、Pb、Mo、Ni、Se、Ag、Na、Tl	Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Mn、K、Sr、V、Sb、As、Be、B、Cd、Cr、Co、Cu、Zn、Pb、Hg、Mo、Ni、Se、Ag、Na、Tl	Al、K、Ca、Mg、Si、Ti、Ba、V、Sr、Mn、Mo、Hg、Li、Cr、Ag、Pb、Cd、Ni、Sb、Zn、As、Be、B、P、Cu、Co、Tl、Na、Sn、Se	Na、K、Mg、Ca、Ti、Mn、Fe、Al、Si
方法简介	用硝酸、盐酸和过氧化氢做溶剂加热回流提取环境可利用部分元素，消解后的样品用 FLAA、ICP-AES 或 GFAA、ICP-MS 测量。	硝酸、盐酸做溶剂用微波消解法提取沉积物、底泥、土壤和石油元素，非元素总量提取，消解后的样品用 FLAA、ICP-AES 或 GFAA、ICP-MS 测量。	该方法介绍了干扰消除方法，内标的选择原则、元素检出限、标准溶液的配制、加标、ICP 仪器条件的优化等。干扰消除方法有：1、玻璃仪器不含干扰物，试剂预蒸馏；2、物理干扰，含高盐或酸度高方法是稀释、用蠕动泵进样，使用耐高盐的雾化器、调整氩气流量；3、化学干扰，包括分子化合物形成，离子化和溶液蒸发干扰，此类干扰不明显，方法是加缓冲液，基体匹配，用标准加入法或加入内标等方法；4、对记忆效应的消除方法是在样品之间清洗系统。	称取 0.2 克样品，在 450℃ 中活化 3 小时，加 0.2 克四硼酸锂、0.8 克偏硼酸锂熔剂，在 1000~1100℃ 熔融半小时，取出倾倒入烧杯中，用 0.5mol/L HNO ₃ 提取。
检出限或回收率	Ba: 94%; V: 93%; Ni: 98%; Zn: 99%; Co: 94%; Cr: 97%; Cu: 94%; Pb: 91%		检出限 (ug/L) Al: 30、Ba: 0.87、Ca: 6.7、Fe: 4.1、Mn: 20、Mg: 0.93、Na: 19、Ti: 5.0、V: 5.0、Zn: 1.2、Pb: 28、SiO ₂ : 17、Cu: 3.6、Ni: 10	

3.2 国内相关分析方法研究

国内与本方法相关的标准，本文主要列举了农业和环保行业标准，见表 3。

表3 国内相关分析方法标准

序号	1	2	3
标准号	NY/T 296 — 1995	NY/T 1121.15 — 2006	HJ/T 166 -2004
标准名称	土壤全量钙、镁、钠的测定	土壤有效硅的测定	土壤环境监测技术规范
使用范围	适用于不具备氢氟酸/高氯酸消解法条件时土壤试样中全量钙、	适用于各种类型水稻土中二氧化硅含	碳酸锂-硼酸、石墨粉坩埚熔样法适合铝、硅、钛、钙、镁、钾、钠等元素

	镁、钠的测定。	量的测定。	分析
测定项目	钙、镁、钠	硅	铝、硅、钛、钙、镁、钾、钠
方法简介	0.5g样品与3.75g 碳酸锂/硼酸混合熔剂或3.75g 无水偏硼酸锂混匀,捏成小团放入瓷坩埚内衬石墨粉的空穴中,逐渐升温至950℃,保持20min趁热将熔块投入盛有100 mL4%硝酸溶液的烧杯中,搅拌到完全溶解后过滤到250ml容量瓶中,用4%硝酸溶液定容,测定钙、镁时,需加入氯化锶或氯化钡,以克服磷、铝及钛、硫的干扰,用原子吸收分光光度法测定钙、镁,用火焰光度法测定钠。	称 10g 样品到 250mL 塑料瓶中,加 0.025mol/L 柠檬酸溶液 100mL 于 30℃ 恒温箱中保温 5 小时,浸出的硅在一定酸度下与钼试剂生成硅钼酸,用草酸掩蔽磷,硅钼酸可被抗坏血酸还原硅钼蓝,用比色法测定。	土 样 0.2g 与 1.5g $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3(\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{H}_3\text{BO}_3=1:2)$ 混合试剂混匀捏成小团,放入瓷坩埚内衬石墨粉空穴中,放入已升温到 950℃ 的马福炉中,20min 后取出,趁热将熔块投入盛有 100mL4%硝酸溶液的 250mL 烧杯中,立即超声(或用磁力搅拌),直到熔块完全溶解;将溶液转移到 200mL 容量瓶中,用 4%硝酸定容。吸取 20mL 上述样品液移入 25mL 容量瓶中,并根据仪器的测量要求决定是否需要添加基体元素及添加浓度,最后用 4%硝酸定容,用光谱仪进行多元素同时测定。

3.3 与本标准的关系

本标准在方法选择性实验中前处理部分主要参考了 ISO 14869-2:2002和NY/T296—1995、HJ/T 166 -2004中的内容,对熔剂种类、熔剂/样品比例,熔融温度,提取酸种类和量等内容都做了参考,在实验过程中,由于氢氧化钠和过氧化钠对坩埚有很强的腐蚀作用,所以最后选择碳酸钠和偏硼酸锂/四硼酸锂做熔剂。在实验部分本标准参考了美国 EPA6010C方法,尤其内标的选择和质量控制方面都做了参考。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(1) 本标准方法的制定应符合《国家环境保护方法制修订工作管理办法》、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10号)的要求;

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

(3) 本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求;具有普遍适用性,易于推广应用。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 由于美国 EPA6010C无碱熔法内容的介绍,ISO 14869-2:2002方法只有前处理部分的内容,而且有些部分无法实施,本方法参考国内有关文献,做了大量的实验,对熔剂的选择、对熔出后样品怎样提取,提取酸的选择,内标的选择都做了很有效的尝试,最后根据实验结果得出的实验条件操作简单,实用而且测试效果理想。

4.2.2 本实验方法是对酸溶法的补充,酸溶法不能测定硅元素,用此方法是一个很好的尝试;用酸溶法做钛时,钛的溶出效率较低,但用本方法钛的检测结果较理想;本方法对于钾、钠、钙、镁、铁、铝的测定也比酸溶法要稳定、准确。

本标准制定的技术路线图,见图1。

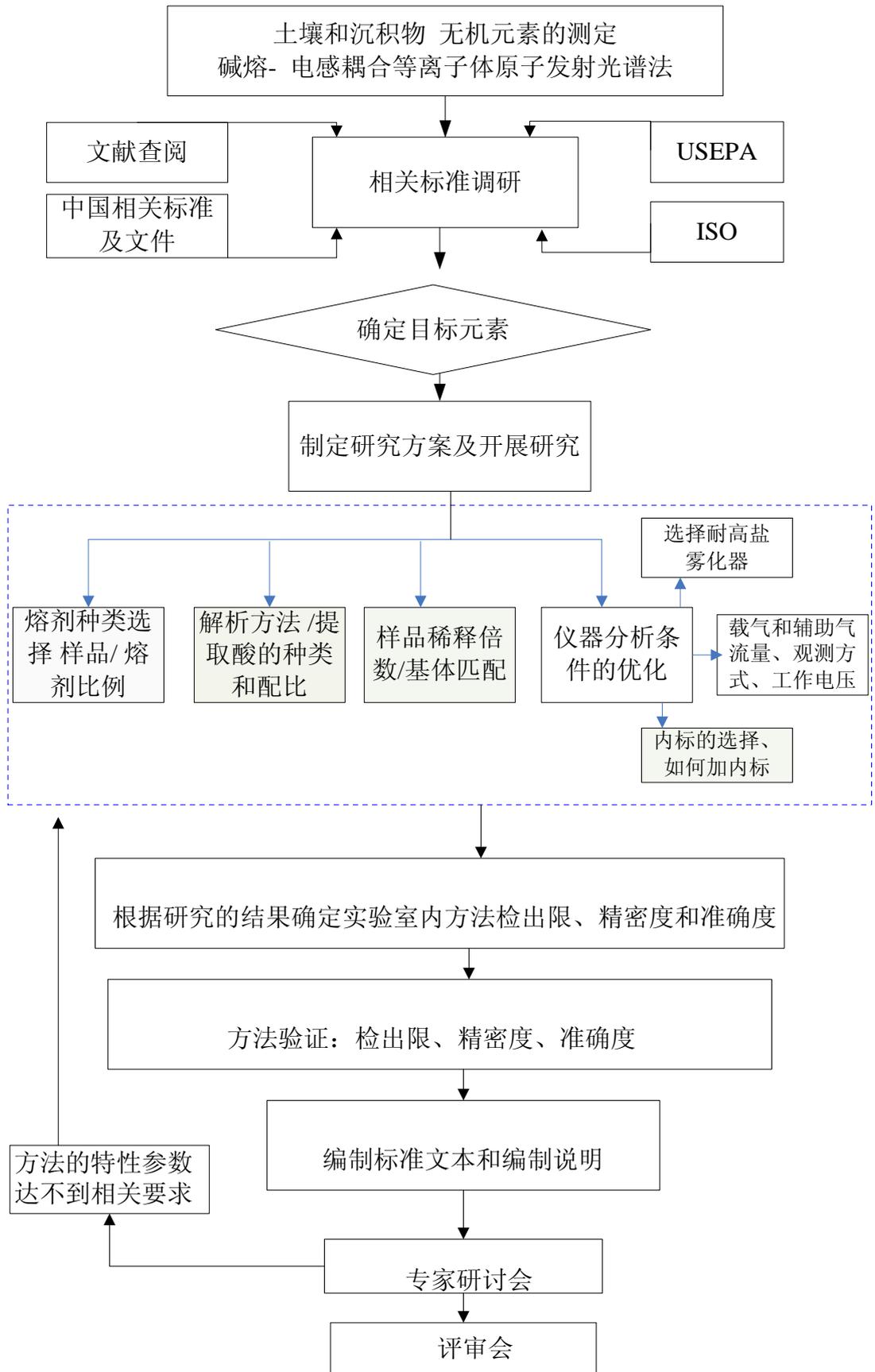


图1 本标准技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定土壤和沉积物中镁 (Mg)、钙 (Ca)、钾 (K)、钛 (Ti)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr)、铁 (Fe)、铝 (Al)、硅 (Si) 11 种元素的碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中镁 (Mg)、钙 (Ca)、钾 (K)、钛 (Ti)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr)、铁 (Fe)、铝 (Al)、硅 (Si) 11种元素的测定。本标准测定11种元素的方法检出限,当样品量为0.2g时,本标准测定锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr) 和钛 (Ti) 5种金属元素的方法检出限为10~19mg/kg、测定下限为40~76mg/kg; 测定钙 (CaO)、镁 (MgO)、铁 (Fe₂O₃)、铝 (Al₂O₃)、钾 (K₂O)、硅 (SiO₂) 6种金属氧化物的方法检出限为0.007 ~0.07%,测定下限为0.03~0.28%,

由六家实验室对土壤、沉积物样品中11种元素 (镁 (Mg)、钙 (Ca)、钾 (K)、钛 (Ti)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr)、铁 (Fe)、铝 (Al)、硅 (Si)) 的含量进行共同试验,求得精密度和准确度数据。

注1: 本文用元素或元素氧化物表述形式与土壤和沉积物标准样品表述形式一致。

5.2 方法原理

将土壤或沉积物样品与碱性熔剂 (碳酸钠、偏硼酸锂/四硼酸锂) 混合,在高温下熔融全分解,用酸 (硝酸/盐酸) 提取熔块。提取液在进样器中被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,目标元素在等离子炬中挥发、原子化、激发并辐射出特征谱线。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱,特征光谱的强弱与样品中待测元素含量在一定范围内呈正比。

5.3 试剂和材料

碳酸钠、四硼酸锂、偏硼酸锂是性质较温和的熔剂,选用优级纯的熔剂避免影响样品中待测物的含量。

盐酸和硝酸是提取碱熔后样品时用的溶剂,选用优级纯。

5.4 仪器和设备

5.4.1 马弗炉: 最高温度达 1200℃,具有良好的温控功能;马弗炉内加热均匀,保温效果好,炉内四周和中间样品融熔效果尽量一致。

5.4.2 电感耦合等离子原子发射光谱仪: 具耐高盐的雾化器,工作站能编辑内标元素的内容。

5.4.3 30ml 铂金坩埚, 铂金坩埚耐熔剂的腐蚀,空白较小,对待测物干扰最低。

5.5 样品

按照《土壤环境监测技术规范》和《海洋监测规范》的相关规定进行样品的采集和保存。将采集的样品 (一般不少于500g) 混匀后用四分法缩分至约100g自然风干或冷冻干燥,除去石子和动植物残体等异物,用木棒或玛瑙棒碾压,通过2mm尼龙筛除去砂砾。再用玛瑙研钵将其研磨至全部通过0.25毫米 (60目) 的尼龙筛,过筛后的样品再继续研磨至全部通过0.15

毫米的尼龙筛（100目），混匀后备用。

5.6 方法选择性试验

5.6.1 待测元素的选择

由于碱熔法引进大量的熔剂引起待测溶液盐分很高，雾化器效率易降低，所以大比例稀释待测溶液是最有效的做法，但大比例稀释后，土壤中一些痕量元素和在ICP仪器上检出限很高的元素就无法检出，所以考虑元素检出限和元素在土壤中的含量，选择下列元素做为待测元素：Mg、Ca、K、Ti、Mn、Ba、V、Sr、Fe、Al、Si、Zn、Zr和Mo，熔剂选碳酸钠，以GSD-1a为样品，经实验测定，前11元素测定结果还可以，Mo未检出，Zn（90±7 mg/Kg）7次测定结果为112, 113, 110, 113, 121, 109, 124mg/Kg, Zr（316±16 mg/Kg）7次测定结果为403, 405, 393, 365, 388, 379, 375, Zn和Zr结果偏高，最后选定Mg、Ca、K、Ti、Mn、Ba、V、Sr、Fe、Al、Si为待测元素（共11种）。

5.6.2 熔剂的选择^[1,2]

熔剂的选择主要参考了ISO 14869-2:2002前处理部分和《土壤元素的近代分析方法》碱熔法部分，首先选择熔融剂：碳酸钠、偏硼酸锂/四硼酸锂、过氧化钠，样品选择土壤ESS-2，通过试验发现，对三种熔剂的优缺点进行比较，见表4和图2、3、4、5、6、7、8、9。

表4 熔剂种类优缺点比较

熔剂类型	碳酸钠	偏硼酸锂/四硼酸锂	过氧化钠	碳酸钠+偏硼酸锂/四硼酸锂
对坩埚腐蚀程度	轻微	腐蚀最小	严重	轻微
解析难易程度	容易	结晶很硬，不好解析	容易	比较容易
对各种元素提取效率	1.对Ca、Mg、K效果不如偏硼酸锂/四硼酸锂； 2.对Mn、Ba、V、Sr效果较好，Fe、Ti可以，Al一般，Si结果偏高。	1.对Ca、Mg、K效果好； 2.对Mn、Ba、V、Sr效果较好； 3.对Fe、Ti可以，Al一般，Si结果偏低。	1.对Ca、Mg、K效果不如偏硼酸锂/四硼酸锂； 2.对Mn、Ba、V、Sr效果可以，Fe、Ti可以，Al一般 Si比前两种好。	做Si比前三种效果要好，其它元素效果也较好。

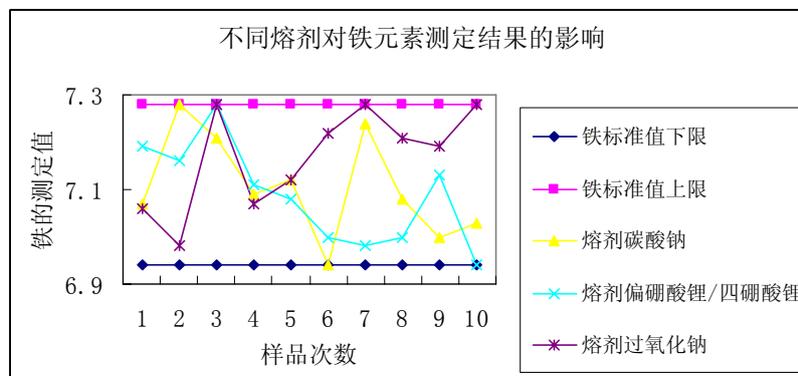


图2 不同熔剂对铁元素测定结果的影响

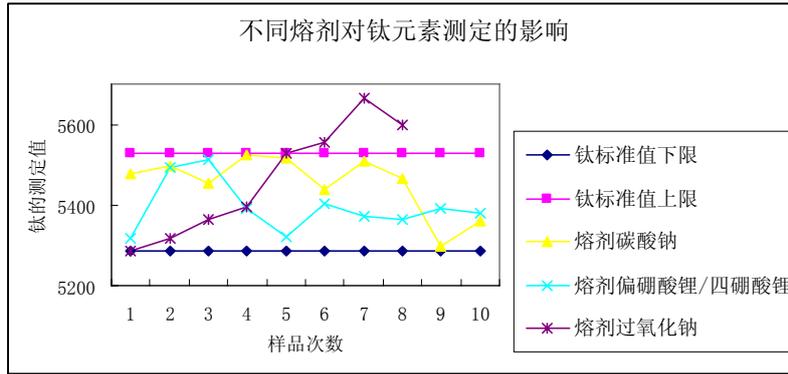


图3 不同熔剂对钛元素测定结果的影响

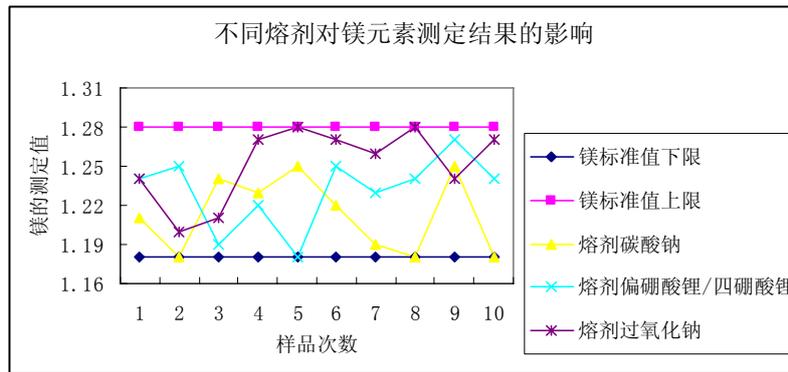


图4 不同熔剂对镁元素测定结果的影响

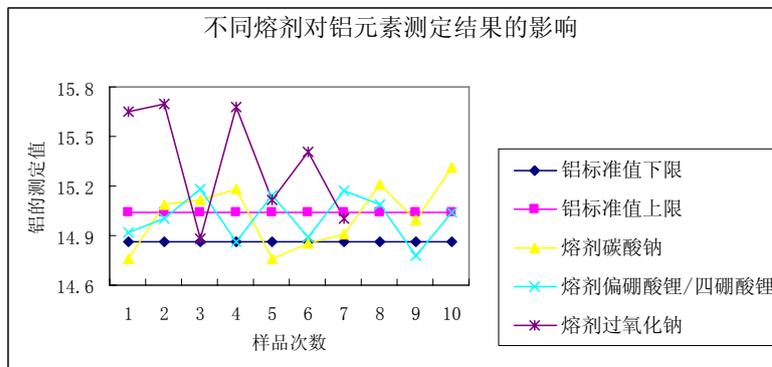


图5 不同熔剂对铝元素测定结果的影响

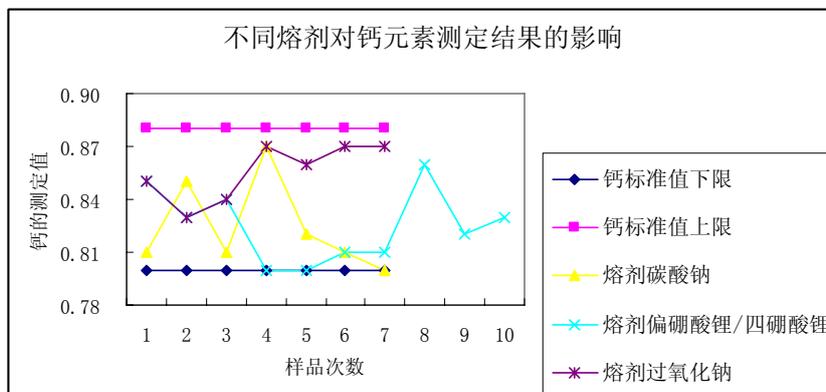


图6 不同熔剂对钙元素测定结果的影响

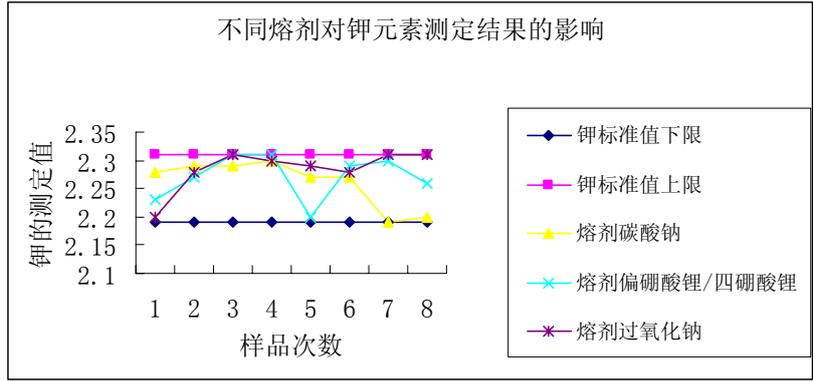


图7 不同熔剂对钾元素测定结果的影响

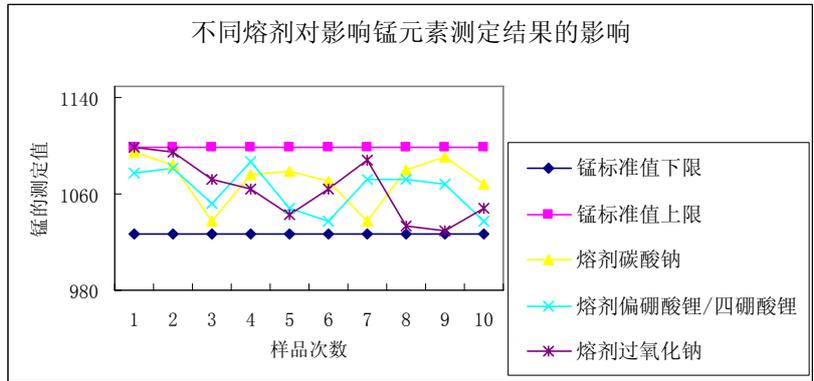


图8 不同熔剂对锰元素测定结果的影响

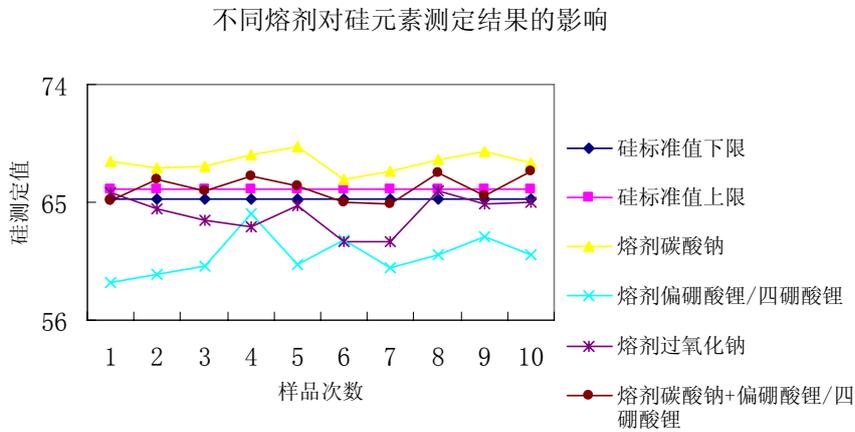


图9 不同熔剂对硅元素测定结果的影响

根据以上实验数据，几种熔剂对锰、铁、钾、镁、钙、钡、钒、锶八种元素测量效果均较好，对铝元素几种熔剂效果一般（改善提取酸的量和配比和选择仪器条件可改善铝测量效果）、硅用熔剂碳酸钠+偏硼酸锂/四硼酸锂效果最佳，钛除用过氧化钠效果不好外，其它熔剂均可。所以从一次融样角度和测量效果来看，选择熔剂为碳酸钠+偏硼酸锂/四硼酸锂。

5.6.3 熔剂/样品比例选择^[1,2,6]

ISO 14869-2:2002选偏硼酸锂/四硼酸锂为熔剂，称样品0.2000g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 LiBO_2 0.800g，本次实验用此前处理方法处理样品，效果较好。

对于碳酸钠与样品用量，由于可参考的文献少，故此项是本次实验主要研究的条件之一。

由于用碱熔法熔剂带来的高盐分容易堵塞雾化器，所以在保证提取效果好的前提下，熔剂尽量称样要少，同时提取后大比例稀释，同时要选择耐高盐的雾化器，对于熔剂量的选择，我们称样品0.15克，分别加入碳酸钠1.20克、1.50克、1.80克、2.0克，随着碱量的增加，除锶和钾元素外，其余元素净光强随着碱量的增加而减少，说明钠对易电离元素钾和锶的电离起抑制作用；我们用ESS-2为例，称ESS-2 0.15克，最后定容到250ml容量瓶中，四种碱量对应的测定的结果见图10~14和表5。

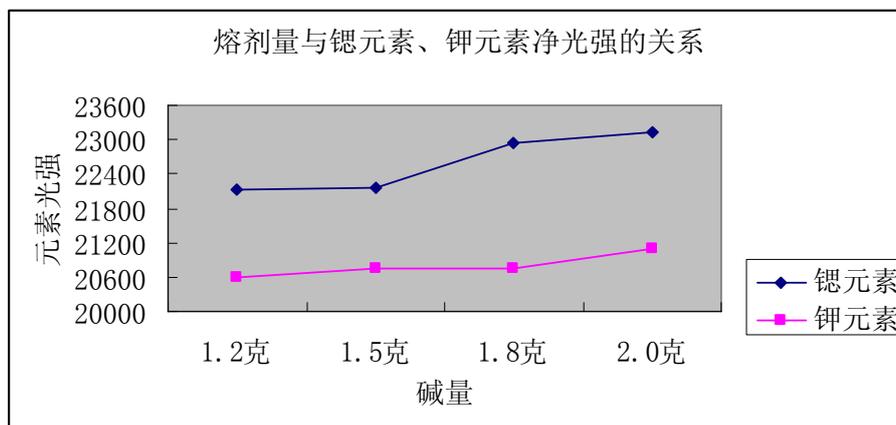


图10 熔剂量与元素锶和钾净光强的关系

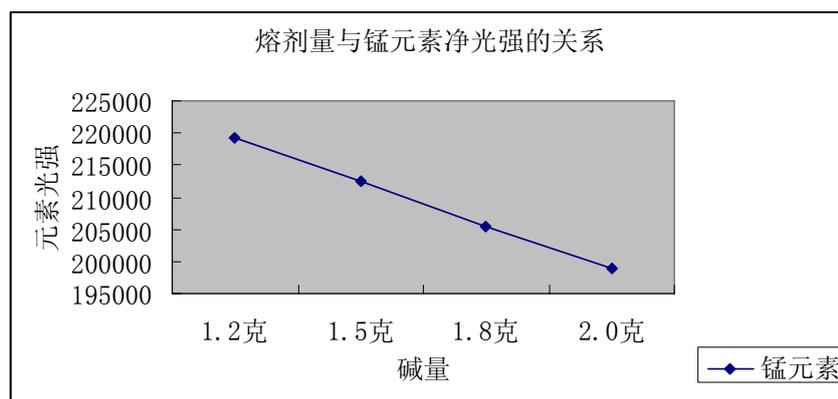


图11 熔剂量与元素锰净光强的关系

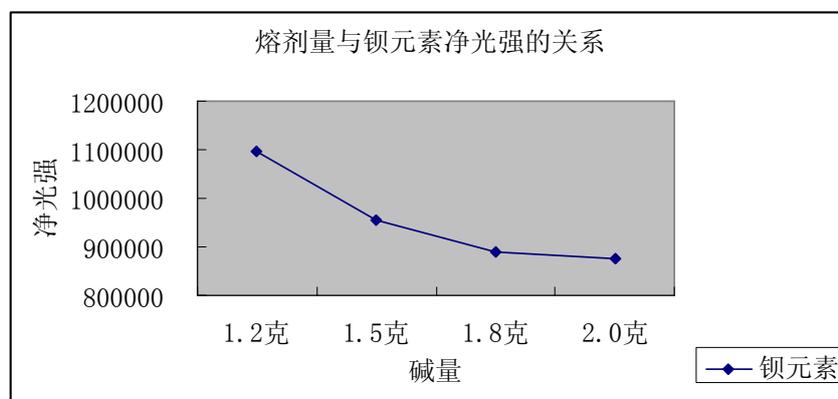


图12 熔剂量与元素钡净光强的关系

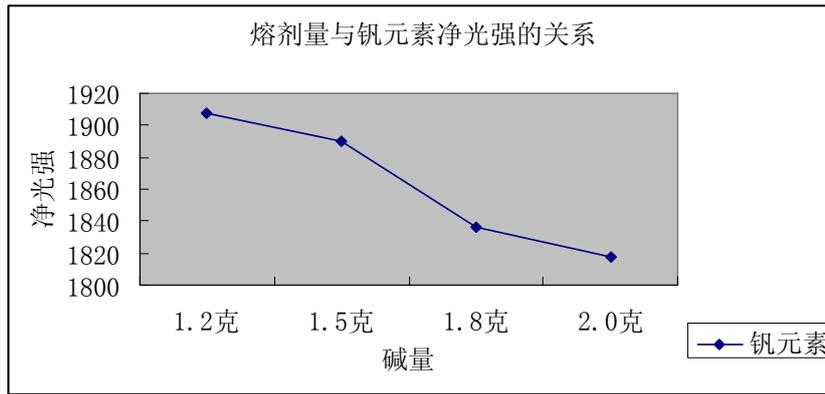


图13 熔剂量与元素钒净光强的关系

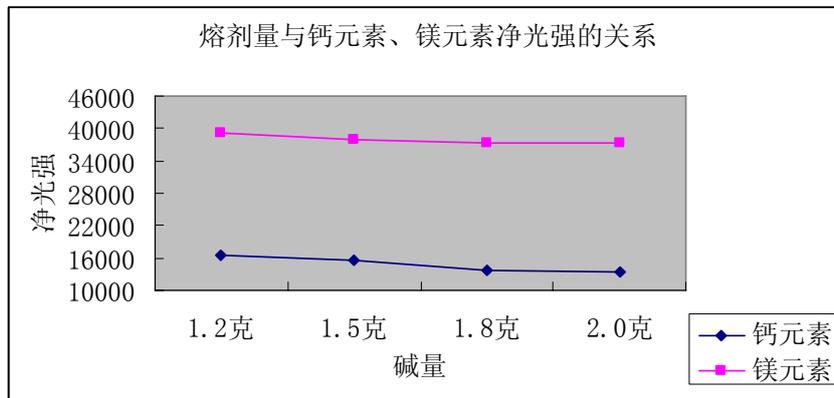


图14 熔剂量与钙元素、镁元素净光强的关系

表5 碳酸钠/样品不同比例不同元素测定结果

元素 \ 碱量	1.2克	1.5克	1.8克	2.0克
锰 1063±36	1100	1066	1031	998
钡 520±15	591	515	478	472
钒 105±4	106	105	102	101
锶 102±4	98	102	105	106
CaO 0.84±0.04	0.92	0.84	0.75	0.72
MgO 1.23±0.05	1.24	1.21	1.18	1.18
K ₂ O 2.25±0.06	2.26	2.28	2.28	2.32
Fe ₂ O ₃ 7.11±0.17	7.31	7.25	6.91	6.91
Al ₂ O ₃ 14.95±0.09	13.45	13.13	12.86	12.74
钛 5407±123	5371	5295	5098	5079

从上表中可以看出，除锶和钾外，大部分元素随着熔剂量的增加测量值减小，除铝元素外，熔剂/样品10: 1的比例对其它部分元素的测量效果都很好，所以对碳酸钠熔剂，选择熔剂/样品10: 1的比例较适合。

5.6.4 酸度的选择^[2,4,5,7,6]

配制4瓶溶液，每瓶中钠的浓度保持一致，酸度选择0.24、0.48、0.72、0.96mol/L的盐酸，对ESS-4进行测量，用碳酸钠做熔剂，结果见表6。

表6 酸度的影响

元素 \ 酸量	0.24mol/L 盐酸	0.48mol/L 盐酸	0.72mol/L 盐酸	0.96mol/L 盐酸
锰694±36	626	595	733	720
钡568±16	468	510	553	577
钒90.0±2.0	65	80	92	89
锶174±11	147	165	171	180
CaO 1.20±0.03	1.22	1.04	1.14	1.18
MgO 1.67±0.03	1.65	1.49	1.64	1.68
K ₂ O 2.53±0.08	2.68	2.43	2.70	2.54
Fe ₂ O ₃ 5.13±0.11	5.04	4.42	4.92	5.09
Al ₂ O ₃ 14.07±0.07	未检出	9.33	13.87	14.00
钛 4535±145	4222	3900	4550	4578

从以上结果可以看出，酸量低对大部分元素测量效果不好，尤其铝元素，酸量太低铝测不出来，盐酸0.96mol/L对大部分元素测量效果都很好，所以选盐酸0.96mol/L较适合。

如果用偏硼酸锂/四硼酸锂为熔剂，本文参考了ISO 14869-2:2002用0.5mol/l硝酸提取，效果较好。

在实验过程中，在一次融样中为硅元素测量准确性，最后采用的熔剂是碳酸钠和偏硼酸锂/四硼酸锂，所以用硝酸和盐酸的混合溶液提取，在实验过程中用三种比例对土壤GSS-4进行实验：盐酸25ml:硝酸15ml（体积比）、盐酸30ml:硝酸10ml（体积比）、盐酸32ml:硝酸8ml（体积比），经过实验发现，第一种提取酸钡、锶、钙、镁元素测试结果偏高，铁和铝，严重偏低，第二种王水提取液，对大多数元素都做得很好，硅测试的结果也有所改善，但铁、铝和钛偏低的几率大于第三种提取液，所以最后定下提取液为盐酸0.80mol/L/硝酸0.25 mol/L（盐酸32ml+硝酸8 ml）。测试结果见表7。

表7 硝酸/盐酸不同比例对测定结果的影响

单位：mg/Kg

元素 \ 酸量	HNO ₃ 25ml+HCl 15 ml	HNO ₃ 10 ml +HCl 30 ml	HNO ₃ 8 ml +HCl 32 ml
锰1420±75	1418、1437、1425、1422	1417、1434、1442、1440	1418、1412、1425、1437
钡213±20	243、240、237、237	205、210、210、210	225、225、231、231
钒247±14	247、247、240、242	240、250、245、245	247、247、245、245
锶77±6	98、97、90、93	73、73、73、71	78、75、77、77
钛 10800±310	10810、11009、10915、10897	10795、10722、10843、10785	10843、10897、10810、10797
CaO 0.26±0.04 (%)	0.59、0.71、0.63、0.67	0.24、0.25、0.25、0.25	0.25、0.25、0.25、0.25
MgO 0.49±0.05 (%)	0.55、0.55、0.55、0.58	0.46、0.47、0.44、0.47	0.47、0.48、0.48、0.48
K ₂ O 1.03±0.06 (%)	1.08、1.03、1.07、1.05	0.99、1.00、1.00、1.01	1.04、1.05、1.00、1.00
Fe ₂ O ₃ 10.30±0.11(%)	9.91、10.14、9.82、9.89	10.19、10.21、10.09、10.08	10.41、10.38、10.41、10.41
Al ₂ O ₃ 23.45±0.19(%)	21.67、20.99、21.52、21.04	23.02、23.14、23.61、23.61	23.61、23.32、23.30、23.36
SiO ₂ 50.95±0.14 (%)	47.89、49.89、50.60、49.82	50.20、50.43、49.88、50.24	50.60、52.40、53.36、49.42

5.6.5 基体匹配^[3,6]

标准溶液和样品的基体要基本保持一致，具体做法是：称取碳酸钠熔融剂2.0g，四硼酸锂0.2g、偏硼酸锂0.8 g到250ml烧杯中，加入约100ml水，然后沿杯壁缓缓加入 64毫升浓盐酸和16毫升浓硝酸，待溶剂完全溶解后定容到1000ml容量瓶中，用此溶液配制各元素标准溶液。

5.6.6 雾化器的选择、仪器的功率和冷却气、载气和辅助气的选择

由于熔融剂引进钠盐和锂盐，所以ICP要选择耐高盐的雾化器，由于雾化器的雾化效果、对硅的影响很大，所以雾化器洁净程度也很重要；仪器的功率、冷却气、载气和辅助气对样品的灵敏度也有影响，通过实验发现，硅的功率为1500W,其余元素为1200W，冷却气、载气、辅助气硅为15、0.5、1.0 L/min，其余元素为15、0.8、0.2L/min。

5.6.7 内标的选择^[3]

由于钠盐和锂盐的引入，容易引起雾化器的雾化效率下降，为了抑制进样过程的变化对分析所造成的影响，本标准在制定过程中引入了内标，内标可以在线加入，也可以在标准溶液和待测溶液和空白溶液中加入同等浓度的内标，从图表中可以看出，引入Rh内标之后对硅元素测试结果改善很多，同时内标的引入对低含量元素如Mn、Ba、V、Sr的测定结果也有所改善。但对高含量元素如钾、钙、镁、铁、铝等结果改善不明显。以GSS-4为样品，用碳酸钠做熔剂，内标铑对硅、锰、钡、钒、锶元素测定结果的影响见图15~19。

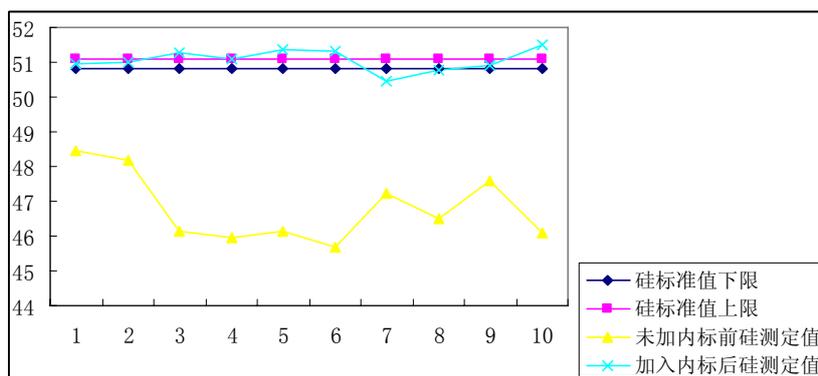


图15 内标铑对硅元素测定结果的影响

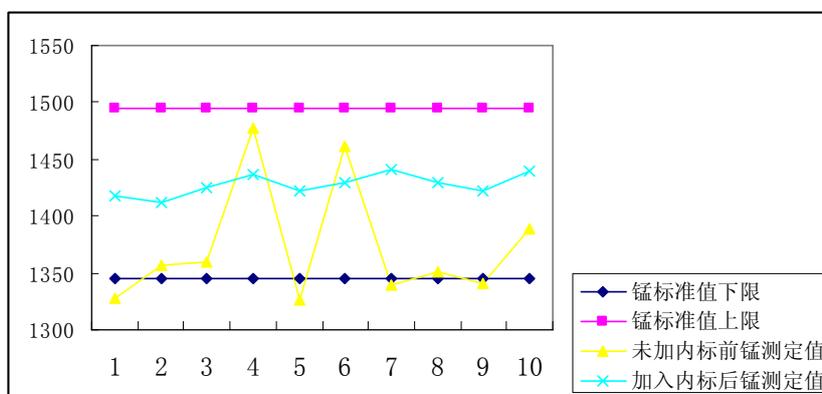


图16 内标铑对锰元素测定结果的影响

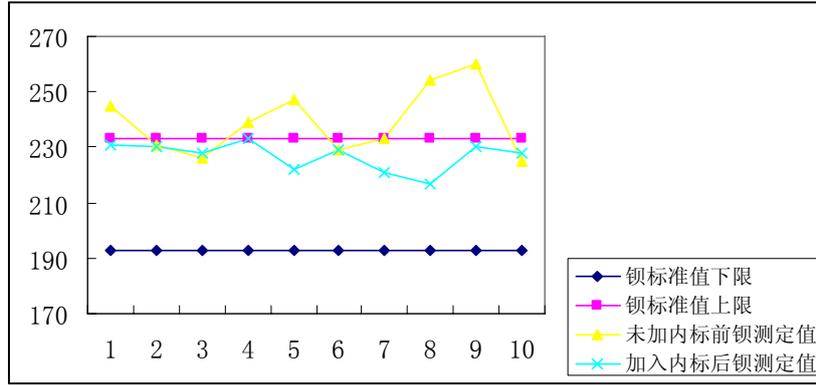


图17 内标钡对钡元素测定结果的影响

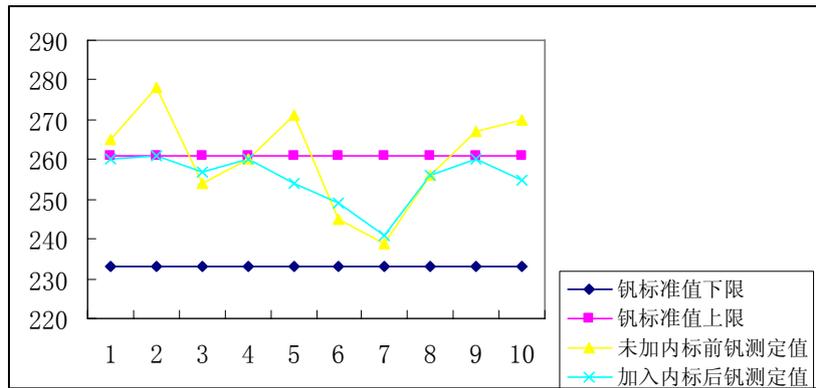


图18 内标钡对钒元素测定结果的影响

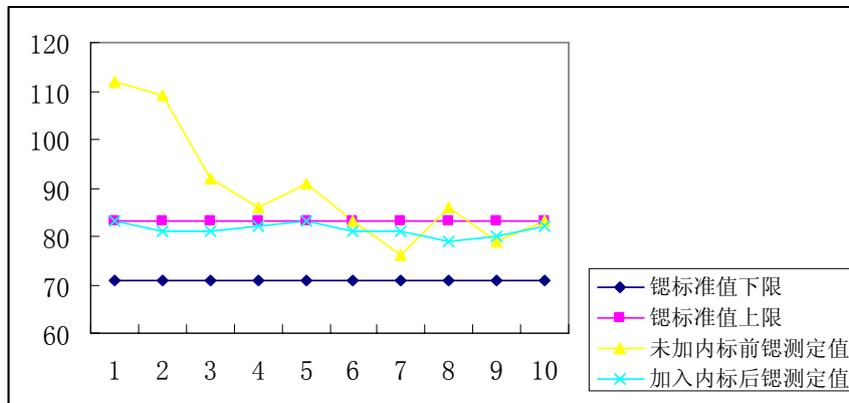


图19 内标钡对锑元素测定结果的影响

5.6.8 干扰消除

本方法由于熔剂引进了大量的盐分，对待测物的测定干扰很大，以下方法是针对干扰采取的方法。

物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致，尤其是当样品中含有大量可溶盐（0.1%以上）或样品酸度（盐酸或硝酸 20%以上，硫酸 1%以上）过高时都会对测定产生干扰。消除此类干扰的方法一般是将样品稀释、采用内标、选择耐高盐的雾化器等。用基体匹配法（配制与待测样品基体成份相似的标准溶液）也是消除此干扰的有效方法。基体匹配法可以消除的化学干扰包括分子化合物形成、电离效应等。

5.7 分析步骤

5.7.1 试样的制备^[2,4,5,7,8]

称取碳酸钠熔融剂 1.0 g，置于坩埚底部，再加四硼酸锂 0.1 g、偏硼酸锂 0.4 g。称取土壤或沉积物样品（5.5）0.20g（称准至 0.0002 g）样品于坩埚（5.4.3）中，转动坩埚使样品与熔剂充份混匀后置坩埚于马弗炉中，90 分钟内逐渐升温到 1000℃，保持此温度 30 分钟。熔融完成后稍冷，将坩埚沿壁慢慢放入已盛有 100 毫升水的 250 毫升烧杯中过夜（水要浸过样品）。待熔块溶解完全后加入 32ml 浓盐酸和 8ml 浓硝酸，取出铂金坩埚，用去离子水冲洗干净，然后转移至 500ml 容量瓶中，用水定容，待测。

注2：如果熔剂中不加碳酸钠，只加四硼酸锂0.2 g和偏硼酸锂0.8 g，按上述步骤进行试样制备，用16 ml 浓硝酸（5.2）提取熔块，在波长589.592处可以测定钠元素。

5.7.2 ICP测试条件的选择^[11]

在实验过程中，我们对ICP仪器操作条件做了大量实验，表8列举了ICP仪器条件的一些参数。

表8 ICP仪器操作条件一览表

元素	波长 nm	观测方式	功率	冷却气	载气	辅助气	积分时间	内标
				(L/min)				波长 343.489nm
Mn	257.610 293.305	水平	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	用
Ba	455.403 493.408	水平	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	用
V	292.402	水平	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	用
Sr	460.733	水平	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	用
Ti	334.940 336.121	垂直	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	用
K	766.490	垂直	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	可不用
Ca	315.887 396.847	垂直	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	可不用
Mg	285.213 279.077	垂直	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	可不用
Fe	238.204 239.562	垂直	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	可不用
Al	396.153 308.215	垂直	1200W	15	0.8	0.2	1-5s	可不用
Si	251.611 212.412	垂直	1500W	15	0.5	1.0	1-10 s	用

5.7.3 校准曲线的绘制

准确移取锰、钡、钒、锶标准溶液各 1.00 ml 到 100 ml 容量瓶中，用 1+99 硝酸定容。此溶液为锰、钡、钒、锶标准使用液，浓度为 10 mg/L。准确移取锰、钡、钒、锶标准使用液 0.00、0.50、1.00、2.50、4.00、5.00ml 于 6 个 50 ml 容量瓶中，用基体匹配溶液（5.6.5）定容。锰、钡、钒、锶浓度分别为 0.00、0.10、0.20、0.50、0.80、10.0 mg/L；准确移取铝、铁标准溶液各 0.00、0.50、1.00、3.00、4.00、5.00ml 到 6 个 50ml 容量瓶中，用基体匹配溶液（5.6.5）定容。铝、铁浓度分别为 0.00、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg/L；准确移取钙、镁、钾标准溶液各 0.00、0.25、0.50、0.75、1.00、1.50ml 到 6 个 50ml 容量瓶中，用基体匹配溶液（5.6.5）定容。钙、镁、钾浓度分别为 0.00、5.00、10.0、15.0、20.0、30.0mg/L；

准确移取钛标准溶液 10.0ml 到 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）定容。此溶液为钛标准使用液，浓度为 100mg/L。准确移取钛标准使用液 0.00、0.50、1.00、2.50、4.00、5.00ml 到 6 个 50ml 容量瓶中，用基体匹配溶液（5.6.5）定容。钛浓度分别为 0.00、1.00、2.00、5.00、8.00、10.0 mg/L；准确移取硅标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.50、4.00、5.00ml 到 6 个 50ml 容量瓶中，用 5.6.5 基体匹配溶液定容。硅浓度分别为 0.00、10.0、20.0、50.0、80.0、100 mg/L。

按照仪器参考条件，由低浓度到高浓度顺次测定校准系列溶液的强度。用扣除空白的校准系列溶液强度为纵坐标，以相对应的元素含量（mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线测定数据见表 9~19。

表 9 硅校准曲线测定数据

硅标液浓度 (mg/L)	0.00	10.0	20.0	50.0	80.0	100.0
强度 251.61nm	1120	5843	13890	34589	56009	70924
强度 212.41nm	125	1567	3216	7213	11657	14182
标准曲线回归方程(251.61nm)	$y=705.23x-164.2$					
相关系数	0.9995					
标准曲线回归方程(212.41nm)	$y=140.96x+218.44$					
相关系数	0.9996					

表 10 锰校准曲线测定数据

锰标液浓度 (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00
强度 257.61nm	259	8997	19487	54021	87669	107672
强度 293.31nm	0	971	2464	6656	10556	13082
标准曲线回归方程(251.61nm)	$y=109552x-1121.9$					
相关系数	0.9996					
标准曲线回归方程(251.61nm)	$y=13314x-147.94$					
相关系数	0.9996					

表 11 钡校准曲线测定数据

钡标液浓度 (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00
强度 455.40nm	4636	114989	270432	737323	1165826	1492434
强度 493.41nm	3337	102859	243860	650778	1087445	1351551
标准曲线回归方程(455.40nm)	$y=1E+06x-18473$					
相关系数	0.9996					
标准曲线回归方程(493.41nm)	$y=1E+06x-20945$					
相关系数	0.9995					

表 12 钒校准曲线测定数据

钒标液浓度 (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00
强度 292.40nm	0	996	2576	6950	10969	14156
标准曲线回归方程(292.40nm)	$y=14230x-225.29$					
相关系数	0.9995					

表 13 镉校准曲线测定数据

镉标液浓度 (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00
强度 460.73nm	551	11997	27249	74350	120696	153428
标准曲线回归方程(460.73nm)	$y=154375x-2184.1$					
相关系数	0.9996					

表 14 铁校准曲线测定数据

铁标液浓度 (mg/L)	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
强度 238.20nm	286	26891	56931	89667	120691	151596
强度 239.56nm	120	17321	37209	56354	76251	97009
标准曲线回归方程(238.20nm)	$y=3059.1x-2133.9$					
相关系数	0.9995					
标准曲线回归方程(239.56nm)	$y=1943.9x-1221.2$					
相关系数	0.9996					

表 15 铝校准曲线测定数据

铝标液浓度 (mg/L)	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
强度 396.15nm	13	29572	62573	98141	131403	160180
强度 308.22nm	177	4766	9506	14608	19905	24564
标准曲线回归方程(396.15nm)	$y=3262.6x-1250.3$					
相关系数	0.9995					
标准曲线回归方程(308.22nm)	$y=492.73x-63.81$					
相关系数	0.9997					

表 16 钙校准曲线测定数据

钙标液浓度 (mg/L)	0.00	5.00	10.0	15.0	20.0	30.0
强度 315.89nm	428	9531	17347	26263	34516	52375
强度 396.85nm	31651	763933	1402930	2118833	2798878	4294218
标准曲线回归方程(315.89nm)	$y=1720.9x+465.09$					
相关系数	0.9998					
标准曲线回归方程(396.85nm)	$y=14079x+20682$					
相关系数	0.9997					

表 17 镁校准曲线测定数据

镁标液浓度 (mg/L)	0.00	5.00	10.0	15.0	20.0	30.0
强度 285.21nm	136	20689	38260	57683	80676	120554
强度 279.08nm	0	1531	2911	4431	5923	8873
标准曲线回归方程(285.21nm)	$y=4013.9x-519.34$					
相关系数	0.9995					
标准曲线回归方程(279.08nm)	$y=295.36x+6.7$					
相关系数	0.9999					

表 18 钾校准曲线测定数据

钾标液浓度(mg/L)	0.00	5.00	10.0	15.0	20.0	30.0
强度 766.49nm	1244	3815	6754	9935	13027	18892
标准曲线回归方程(766.49nm)	y=595.51x+1004.4					
相关系数	0.9996					

表 19 钛校准曲线测定数据

钛标液浓度 (mg/L)	0.00	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0
强度 334.94nm	677	75726	149160	405526	678946	846679
强度 336.12nm	533	69048	136521	394452	615122	761809
标准曲线回归方程(334.94nm)	y=85503x+11062					
相关系数	0.9996					
标准曲线回归方程(336.12nm)	y=77266x+5239.2					
相关系数	0.9995					

5.7.4 测定

按照与绘制校准曲线相同仪器分析条件和操作步骤进行试样的测定。

5.7.5 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件和操作步骤(5.7.4)进行空白试样的测定。每批样品至少制备 2 个空白溶液。

5.8 结果计算与表示

本方法是测定酸提取后定容试液中含量后,结合称取试样的质量、试样中水分的含量、测定试液的定容体积等要素计算出土壤、沉积物样品中元素含量 ω (%或mg/kg)。可根据需要单独测定其中一种或几种元素的含量。

土壤样品中元素镁 (MgO)、钙 (CaO)、钾 (K₂O)、铁 (Fe₂O₃)、铝 (Al₂O₃)、硅 (SiO₂) 的含量 ω (%) 按照公式 (1) 进行计算; 钛 (Ti)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr)、含量 ω (mg/Kg), 按照公式 (2) 进行计算。

沉积物样品中元素镁 (MgO)、钙 (CaO)、钾 (K₂O)、铁 (Fe₂O₃)、铝 (Al₂O₃)、硅 (SiO₂) 的含量 ω (%), 按照公式 (3) 进行计算; 钛 (Ti)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr)、含量 ω (mg/Kg), 按照公式 (4) 进行计算。

$$\omega = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_0}{mw_{dm}} \times \frac{M_2}{M_1} \times 10^{-4} \quad (1)$$

$$\omega = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_0}{mw_{dm}} \quad (2)$$

$$\omega = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_0}{m(1 - w_{H_2O})} \times \frac{M_2}{M_1} \times 10^{-4} \quad (3)$$

$$\omega = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_0}{m(1 - w_{H_2O})} \quad (4)$$

式中：

- ω ——样品中待测元素的含量，%或mg/Kg；
- ρ_1 ——校准曲线上查得元素的浓度，mg/L；
- ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中元素的浓度，mg/L
- V_0 ——试样的定容体积，mL；
- m ——称取样品的质量，g；
- w_{dm} ——土壤样品中干物质含量，%；
- w_{H_2O} ——沉积物含水率，%；
- M_2 ——待测元素氧化物摩尔质量；
- M_1 ——待测元素摩尔质量。

钛 (Ti)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr) 测定结果取整数。钙 (CaO)、镁 (MgO)、铁 (Fe₂O₃)、钾 (K₂O)、铝 (Al₂O₃)、硅 (SiO₂) 测定结果取小数点后两位数字。

5.9 方法检出限的确定

按照样品分析的全部步骤，选定仪器测定的最佳条件，进行7次全程空白样品的平行测定 (Mn、Ba、V、Sr用基体配制的0.01 mg/L的溶液做)，计算7次平行测定的标准偏差，按下式计算方法检出限。

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

式中：

- MDL ——方法检出限；
- n ——样品的平行测定次数；
- t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 t 分布 (单侧)；
- S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为99% 时的 t 值可参考表取值。

表 20 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143

按上述方法测定，得出检出限，见表21、22。

表 21 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	Mn		Ba	V	Sr	Ti		
	257.61	293.30	455.40	292.40	460.73	334.940	336.121	
测定结果 (mg/L)	1	0.008	0.007	0.005	0.006	0.005	0.002	0.008
	2	0.007	0.006	0.005	0.005	0.005	0.003	0.006
	3	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.003	0.007
	4	0.008	0.007	0.005	0.006	0.004	0.003	0.005
	5	0.007	0.005	0.005	0.006	0.005	0.002	0.006
	6	0.009	0.006	0.005	0.007	0.005	0.003	0.006
	7	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.003	0.007
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.008	0.006	0.005	0.006	0.005	0.002	0.006	

标准偏差 (mg/L)	0.0007	0.0008	0.0005	0.0007	0.0005	0.0005	0.0010
t 值	3.143						
检出限 (mg/L)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
检出限 (mg/Kg)	6	6	4	6	4	4	8
测定下限 (mg/Kg)	24	24	16	24	16	16	32

表 22 方法检出限、测定下限测试数据表 (用全程空白做)

平行样品编号		CaO (%)		MgO (%)		Fe ₂ O ₃ (%)		Al ₂ O ₃ (%)		K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
		315.88	396.84	285.21	279.08	238.20	239.56	396.15	308.21	766.49	251.61	212.41
测定结果 (mg/L)	1	0.004	0.007	0.005	0.060	0.033	0.089	0.179	0.055	0.040	1.997	1.929
	2	0.004	0.010	0.005	0.018	0.031	0.089	0.189	0.040	0.048	1.954	1.918
	3	0.010	0.011	0.007	0.023	0.033	0.101	0.172	0.023	0.070	2.023	1.944
	4	0.004	0.013	0.003	0.018	0.030	0.081	0.191	0.058	0.070	1.952	1.982
	5	0.008	0.008	0.008	0.017	0.033	0.093	0.179	0.055	0.051	2.182	2.057
	6	0.003	0.007	0.005	0.010	0.030	0.090	0.181	0.028	0.031	2.021	1.939
	7	0.011	0.010	0.007	0.035	0.030	0.081	0.200	0.019	0.035	1.976	1.858
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.007	0.009	0.006	0.026	0.031	0.089	0.184	0.040	0.049	2.015	1.947
标准偏差 S (mg/L)		0.006	0.002	0.002	0.016	0.002	0.007	0.009	0.017	0.016	0.079	0.061
t 值		3.143										
检出限 (mg/L)		0.020	0.007	0.005	0.049	0.005	0.022	0.030	0.052	0.050	0.25	0.19
检出限 (%)		0.005	0.002	0.001	0.01	0.001	0.005	0.007	0.01	0.01	0.06	0.05
测定下限 (%)		0.02	0.008	0.004	0.04	0.004	0.02	0.03	0.04	0.04	0.24	0.20

5.10 精密度试验结果

对土壤GBW07404(GSS-4), 土壤GBW07424(GSS-10), 沉积物GBW07301a (GSD-1a), 沉积物GBW07309 (GSD-9) 中11种元素进行测量, 每个样品平行测定6次, 计算每个样品各元素的平均值、标准偏差和相对标准偏差。结果见表23~26。

表 23 方法精密度测试数据表

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)										
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)
测定结果	1	1418	225	247	75	10843	0.25	0.48	10.39	23.36	1.00	52.40
	2	1412	225	247	78	10897	0.25	0.48	10.26	23.30	1.00	53.36
	3	1425	231	245	77	10810	0.25	0.48	10.38	23.32	1.05	50.60
	4	1437	231	245	77	10797	0.25	0.47	10.41	23.61	1.04	49.42
	5	1422	231	247	73	10850	0.25	0.47	10.41	23.61	1.04	49.89
	6	1430	225	245	73	10750	0.24	0.47	10.41	23.62	0.99	50.24
平均值 \bar{x} (mg/Kg)		1424	228	246	76	10824	0.25	0.48	10.38	23.47	1.02	50.99
标准偏差 S (mg/Kg)		8.83	3.29	1.10	2.17	50.5	0.004	0.005	0.059	0.16	0.026	1.55
相对标准偏差 RSD (%)		0.62	1.4	0.45	2.8	0.47	1.6	1.1	0.56	0.67	2.6	3.0

表 24 方法精密度测试数据表

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)										
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)
测定结果	1	685	602	73	225	4272	2.65	1.27	4.18	13.77	2.61	64.13
	2	687	605	73	225	4292	2.66	1.27	4.14	13.80	2.61	65.15
	3	687	620	74	225	4252	2.60	1.27	4.17	13.70	2.62	65.89
	4	682	603	75	230	4250	2.60	1.27	4.19	13.84	2.61	65.52
	5	675	612	73	230	4305	2.68	1.29	4.18	13.80	2.63	65.69
	6	690	612	73	230	4235	2.64	1.27	4.14	13.81	2.65	64.46
平均值 \bar{x} (mg/Kg)		684	609	74	228	4268	2.64	1.27	4.17	13.79	2.62	65.14
标准偏差 S (mg/Kg)		5.28	6.93	0.84	2.74	26.9	0.033	0.008	0.022	0.052	0.016	0.71
相对标准偏差 RSD (%)		0.77	1.1	1.1	1.2	0.63	1.2	0.64	0.52	0.38	0.61	1.1

表 25 方法精密度测试数据表

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)										
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)
测定结果	1	915	868	113	495	5565	3.98	3.33	6.56	15.35	2.88	58.32
	2	925	893	110	500	5445	3.99	3.36	6.35	15.30	2.79	60.25
	3	930	895	113	490	5562	3.94	3.32	6.42	15.30	2.81	60.61
	4	912	915	110	500	5473	3.92	3.32	6.36	15.42	2.84	59.59
	5	921	880	113	508	5500	3.92	3.42	6.37	15.42	2.82	60.01
	6	917	890	120	490	5278	4.08	3.43	6.47	15.41	2.81	58.67
平均值 \bar{x} (mg/Kg)		920	890	113	497	5471	3.97	3.36	6.42	15.37	2.83	59.58
标准偏差 S (mg/Kg)		6.69	15.8	3.67	6.94	106	0.061	0.050	0.081	0.058	0.031	0.91
相对标准偏差 RSD (%)		0.73	1.8	3.2	1.4	1.9	1.5	1.5	1.3	0.38	1.1	1.5

表 26 方法精密度测试数据表

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)										
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)
测定结果	1	622	435	95	173	5377	5.36	2.37	4.93	10.49	1.98	64.55
	2	620	432	95	168	5590	5.39	2.38	4.85	10.62	2.00	65.13
	3	620	425	100	168	5617	5.38	2.36	4.90	10.61	1.97	64.29
	4	625	425	98	168	5510	5.44	2.36	4.93	10.55	2.00	64.45
	5	620	425	103	173	5535	5.44	2.41	4.85	10.65	1.97	64.99
	6	635	432	95	175	5562	5.36	2.36	4.89	10.62	1.98	64.93
平均值 \bar{x} (mg/Kg)		624	429	98	171	5532	5.40	2.37	4.89	10.59	1.98	64.72
标准偏差 S (mg/Kg)		5.89	4.52	3.33	3.19	84.9	0.037	0.020	0.036	0.059	0.014	0.34
相对标准偏差 RSD (%)		0.94	1.1	1.8	1.9	1.5	0.68	0.83	0.74	0.56	0.69	0.52

5.11 准确度试验结果

5.11.1 有证标准样品测试

对土壤 GSS-4, 土壤 GSS-10, 沉积物 GSD-1a, 沉积物 GSD-9 中 11 种元素进行测量,, 每个样品平行测定 6 次, 计算每个样品的平均值和相对误差。结果见表 27~30。

表 27 有证标准样品测试数据表

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)										
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)
测定结果	1	1418	225	247	75	10843	0.25	0.48	10.39	23.36	1.00	52.40
	2	1412	225	247	78	10897	0.25	0.48	10.26	23.30	1.00	53.36
	3	1425	231	245	77	10810	0.25	0.48	10.38	23.32	1.05	50.60
	4	1437	231	245	77	10797	0.25	0.47	10.41	23.61	1.04	49.42
	5	1422	231	247	73	10850	0.25	0.47	10.41	23.61	1.04	49.89
	6	1430	225	245	73	10750	0.24	0.47	10.41	23.62	0.99	50.24
平均值 \bar{x} (mg/Kg)		1424	228	246	76	10824	0.25	0.48	10.38	23.47	1.02	50.99
相对误差 RE (%)		0.28	7.0	-0.40	-1.3	0.22	-3.9	-2.1	0.78	0.09	-0.97	0.08
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		1420± 75	213± 20	247± 14	77±6	10800± 310	0.26± 0.04	0.49± 0.05	10.30± 0.11	23.45± 0.19	1.03± 0.06	50.95± 0.14

表 28 有证标准样品测试数据表

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)										
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)
测定结果	1	685	602	73	225	4272	2.65	1.27	4.18	13.77	2.61	64.13
	2	687	605	73	225	4292	2.66	1.27	4.14	13.80	2.61	65.15
	3	687	620	74	225	4252	2.60	1.27	4.17	13.70	2.62	65.89
	4	682	603	75	230	4250	2.60	1.27	4.19	13.84	2.61	65.52
	5	675	612	73	230	4305	2.68	1.29	4.18	13.80	2.63	65.69
	6	690	612	73	230	4235	2.64	1.27	4.14	13.81	2.65	64.46
平均值 \bar{x} (mg/Kg)		684	609	74	228	4268	2.64	1.27	4.17	13.79	2.62	65.14
相对误差 RE (%)		0.44	-0.65	0.00	0.88	-0.05	0.76	-2.3	0.00	-0.07	-1.1	-0.55
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		681± 13	613± 12	74±3	226±5	4270± 60	2.62± 0.06	1.30± 0.03	4.17± 0.03	13.8± 0.11	2.65± 0.05	65.5± 0.12

表 29 有证标准样品测试数据表

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)										
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)
测定结果	1	915	868	113	495	5565	3.98	3.33	6.56	15.35	2.88	58.32
	2	925	893	110	500	5445	3.99	3.36	6.35	15.30	2.79	60.25
	3	930	895	113	490	5562	3.94	3.32	6.42	15.30	2.81	60.61
	4	912	915	110	500	5473	3.92	3.32	6.36	15.42	2.84	59.59
	5	921	880	113	508	5500	3.92	3.42	6.37	15.42	2.82	60.01
	6	917	890	120	490	5278	4.08	3.43	6.47	15.41	2.81	58.67
平均值 \bar{x} (mg/Kg)		920	890	113	497	5471	3.97	3.36	6.42	15.37	2.83	59.58
相对误差 RE (%)		1.1	-3.3	-1.7	2.3	1.9	-0.75	1.8	-1.2	0.07	1.1	0.86
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		910± 28	920± 77	115± 11	486± 32	5370± 210	4.0± 0.1	3.30± 0.17	6.50± 0.15	15.36± 0.06	2.8± 0.1	59.07± 0.21

表 30 有证标准样品测试数据表

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)										
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)
测定结果	1	622	435	95	173	5377	5.36	2.37	4.93	10.49	1.98	64.55

	2	620	432	95	168	5590	5.39	2.38	4.85	10.62	2.00	65.13
	3	620	425	100	168	5617	5.38	2.36	4.90	10.61	1.97	64.29
	4	625	425	98	168	5510	5.44	2.36	4.93	10.55	2.00	64.45
	5	620	425	103	173	5535	5.44	2.41	4.85	10.65	1.97	64.99
	6	635	432	95	175	5562	5.36	2.36	4.89	10.62	1.98	64.93
平均值 \bar{x} (mg/Kg)		624	429	98	171	5532	5.40	2.37	4.89	10.59	1.98	64.72
相对误差 RE (%)		0.65	-0.23	1.0	3.0	-0.58	0.93	-0.84	0.62	0.09	-0.50	-0.26
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		620±20	430±18	97±6	166±9	5500±160	5.35±0.09	2.39±0.06	4.86±0.07	10.58±0.10	1.99±0.06	64.89±0.11

5.11.2 实际样品加标测试

加标量为样品量的 0.5~2 倍，每个样品平行测定 6 次，计算平均值和加标回收率，计算结果见表 31~34。

表 31 实际样品测试数据表

平行号		土壤样品 (mg/ Kg)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
测定结果	1	1498	2622	487	905	163	560	420	878	10015	14025	
	2	1457	2645	487	875	156	565	425	808	10272	14144	
	3	1437	2618	483	883	159	570	422	883	10182	14028	
	4	1465	2555	491	891	159	558	418	818	10208	14147	
	5	1440	2630	486	880	163	568	417	825	10248	14088	
	6	1505	2628	487	891	163	558	421	836	10195	14215	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/ Kg)		1467	2616	487	888	161	563	421	841	10187	14104	
加标量 μ (mg/ Kg)		1250		500		500		500		5000		
加标回收率 $P\%$		92.0		80.1		80.4		84.1		78.4		

表 32 实际样品测试数据表

平行号		土壤样品 (%)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
测定结果	1	3.34	5.09	3.88	5.70	10.29	16.92	15.45	24.30	1.80	2.58	
	2	3.30	5.03	3.92	5.90	10.32	16.76	15.36	23.42	1.80	2.67	
	3	3.28	4.93	3.92	5.67	10.31	17.48	15.44	23.19	1.83	2.74	
	4	3.28	4.99	3.72	5.65	10.39	17.61	15.48	23.72	1.76	2.81	
	5	3.30	5.11	3.81	5.60	10.74	16.87	15.63	23.45	1.69	2.73	
	6	3.38	5.08	3.78	5.72	10.65	16.98	15.72	23.57	1.72	2.68	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (%)		3.31	5.04	3.83	5.70	10.45	17.10	15.47	23.61	1.77	2.70	
加标量 μ (%)		1.96		1.95		7.14		9.45		0.95		
加标回收率 $P\%$		88.2		96.2		93.2		86.1		97.9		

表 33 实际样品测试数据表

平行号		沉积物样品 (mg/ Kg)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
测定结果	1	1662	4135	675	1685	118	368	178	638	4975	9973	
	2	1635	4060	632	1692	115	348	178	613	4943	8645	
	3	1650	3962	658	1725	115	343	180	595	4997	8890	

	4	1657	4052	640	1725	115	363	175	627	4928	9177	
	5	1657	4078	645	1699	118	359	180	589	4965	9053	
	6	1632	3991	647	1690	118	361	180	608	4922	8901	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/Kg)		1649	4046	650	1703	117	357	179	612	4955	9107	
加标量 μ (mg/Kg)		2500		1250		250		500		5000		
加标回收率 $P\%$		95.9		84.2		96.0		86.6		83.0		

表 34 实际样品测试数据表

平行号	沉积物样品 (%)											备注
	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标		
	CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O			
测定结果	1	1.13	2.26	1.65	3.05	6.79	12.90	15.74	33.40	2.28	4.30	
	2	1.04	2.24	1.65	3.11	6.80	13.33	15.78	33.18	2.25	4.47	
	3	1.12	2.27	1.66	3.18	6.75	13.45	15.81	34.21	2.22	4.33	
	4	1.08	2.20	1.66	3.16	6.85	13.24	15.69	33.29	2.24	4.36	
	5	1.11	2.28	1.64	3.07	6.83	13.09	15.75	34.05	2.25	4.42	
	6	1.12	2.27	1.69	3.12	6.81	13.22	15.82	33.78	2.27	4.39	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (%)		1.10	2.25	1.66	3.12	6.81	13.21	15.77	33.65	2.29	4.38	
加标量 μ (%)		1.12		1.56		7.14		18.89		2.21		
加标回收率 $P\%$		103		93.3		89.6		94.7		94.5		

5.12 质量保证和质量控制

本标准依据 HJ168 的要求，结合 HJ/T 166《土壤环境监测技术规范》中对结果质量保证及质量控制的相关要求及本标准方法的验证结果，给出了以下质量控制措施。

5.12.1 每批样品测定时，最少要有2个全程序空白。全程序空白的浓度不应大于方法检出限值。

5.12.2 每批样品按10%的比例进行平行样测定（样品数量少于10个时，应至少做一个平行样品），平行样测定结果的相对偏差应小于20%。

5.12.3 每批样品测定时，应分析一个有证标准样品，其测定值应在保证值范围内。

5.12.4 校准曲线的相关系数应大于等于0.995。

5.12.5 每批样品应测定一个校准曲线中间浓度的校核样品，校核样品测定值与校准曲线相对应点浓度的相对误差应不超过 10%。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

具有实验室资质的六家单位参加了方法验证：吉林省国土资源部长春矿产资源监督检验中心、吉林大学化学学院、吉林出入境检验检疫局检验检疫中心、哈尔滨市环境监测中心站、天津市环境监测中心、广东省环境监测中心站。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表34。

表35 参与方法验证人员基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员职称	参加分析工作年限
1	吉林省国土资源部长春矿产资源监督	王英杰	正 高	30

	检验中心			
2	吉林大学化学学院	宋大千	教授	9
3	吉林出入境检验检疫局检验检疫中心	韩大川	正高	26
4	哈尔滨市环境监测中心站	王晓燕	工程师	4
5	天津市环境监测中心	王鑫	工程师	7
6	广东省环境监测中心站	鲁言波	高工	9

6.1.2 方法验证的方案

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6家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按HJ168 的要求完成方法验证报告。

6.2 方法验证过程

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，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.1 方法检出限、测定下限验证方案

按照样品分析的全部步骤，选定仪器测定的最佳条件，进行7次全程空白样品的平行测定（Mn、Ba、V、Sr用基体配制的0.01 mg/L的溶液做），计算7次平行测定的标准偏差，按HJ168 中检出限计算公式分别计算得出方法检出限。

6.2.2 精密度验证方案

分别以国家有证标准物质 GBW07404（GSS-4），土壤 GBW07424（GSS-10），沉积物 GBW07301a（GSD-1a），沉积物 GBW07309（GSD-9）为试样 1、试样 2、试样 3 和试样 4，均连续测定 6 次，计算其标准偏差和相对标准偏差。

6.2.3 准确度验证方案

分别以国家有证标准物质 GBW07404(GSS-4)，土壤 GBW07424(GSS-10)，沉积物 GBW07301a（GSD-1a），沉积物 GBW07309（GSD-9）为试样 1、试样 2、试样 3 和试样 4，均连续测定 6 次，计算其与保证值的相对误差。对土壤和沉积物样品加标，加标量为样品量的 0.5~2 倍，每个样品平行测定 6 次，计算平均值和加标回收率。

6.3 方法验证结论

本标准的具体《方法验证报告》见附一。

六家实验室验证结果表明，方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 与开题报告的差异说明

1. 实验中熔融剂有变化，开题报告中采用碳酸钠或偏硼酸锂/四硼酸锂做熔融剂，在实验过程中，用碳酸钠熔剂硅测定值偏高，偏硼酸锂/四硼酸锂做熔融剂时硅测定值偏低，其它元素用两种熔剂测定结果均较好，后采用碳酸钠和偏硼酸锂/四硼酸锂加在一起，硅的测定结果大有改善，所以本标准最终采用的熔剂是碳酸钠和偏硼酸锂/四硼酸锂。

2. 开题报告中要求通过实验确定方法适用范围,补充可测定元素种类。开题报告中选

Mg、Ca、K、Ti、Mn、Fe、Al、Si八种元素为待测元素，由于碱熔法引进大量的熔剂引起待测溶液盐分很高，雾化器效率易降低，所以大比例稀释待测溶液是最有效的做法，但大比例稀释后，土壤中一些痕量元素和在ICP仪器上检出限很高的元素就无法检出，所以考虑元素检出限和元素在土壤中的含量，选择下列元素做为待测元素：Mg、Ca、K、Ti、Mn、Ba、V、Sr、Fe、Al、Si、Zn、Zr和Mo，经实验前11元素测定结果还可以，Mo未检出，Zn和Zr结果偏高很多，最后选定Mg、Ca、K、Ti、Mn、Ba、V、Sr、Fe、Al、Si十一中元素为待测元素。与开题报告中相比增加了钡、钒、锶3种元素。

3. 2015年5月12日，《土壤和沉积物 无机元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿研讨会后，又补充了钠元素的测定方法和数据。

8 补充实验：钠元素测定实验数据

8.1 熔剂以及样品前处理

由于本方法的熔剂有碳酸钠，所以，土壤和沉积物中钠元素的测定用碳酸锂、偏硼酸锂/四硼酸锂为熔剂，但用碳酸锂做熔剂熔融后样品结块非常坚硬，难以解析，所以选偏硼酸锂/四硼酸锂为熔剂，称熔剂0.2000gLi₂B₄O₇0.100g和LiBO₂0.800g，用5.7.1前处理方法处理样品。

8.2 基体匹配

标准溶液和样品的基体要基本保持一致，具体做法是：四硼酸锂0.4g、偏硼酸锂1.6g到250ml烧杯中，加入约100ml水，然后沿杯壁缓缓加入32毫升浓硝酸，待熔剂完全溶解后定容到1000ml容量瓶中，用此溶液配制钠元素标准溶液。

8.3 提取酸度

处理后的样品用0.5mol/l硝酸提取。

8.4 雾化器的选择、仪器的功率和冷却气、载气和辅助气的选择

由于融熔剂引进锂盐，所以ICP要选择耐高盐的雾化器，仪器的功率、冷却气、载气和辅助气对样品的灵敏度也有影响，测定钠的功率为1200W,冷却气、载气、辅助气分别为15、0.8、0.2L/min。

8.5 标准溶液的配制

准确移取钠标准溶液10.0 ml到100 ml容量瓶中，用1+99硝酸定容。此溶液为钠标准使用液，浓度为100mg/L。准确移取钠标准使用液0.00、0.50、1.00、2.50、4.00、5.00ml到6个50ml容量瓶中，用8.2基体匹配溶液定容。钠浓度分别为0.00、1.00、2.00、5.00、8.00、10.0 mg/L。

8.6 钠标准曲线的绘制

按照仪器选定的条件，在波长589.592nm下，用垂直观测做样，不用内标，以强度为纵坐标，待测元素浓度为横坐标，绘制标准曲线。标准曲线数据见表36。

表 36 钠校准曲线测定数据

钠标液浓度 (mg/L)	0.00	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0
强度 589.592nm	987	10809	22789	57098	93670	118091
标准曲线回归方程	y=11724x-396.9					
相关系数	0.9995					

8.7 测定

按照与绘制校准曲线相同仪器分析条件和操作步骤进行试样的测定。

8.8 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件和操作步骤（8.7）进行空白试样的测定。每批样品至少制备2个空白溶液。

8.9 结果计算与表示

结果用 $\text{Na}_2\text{O}\%$ 表示，用5.8中公式（1）和公式（3）方法计算，结果保留小数点后两位。

8.10 钠的检出限、精确度和准确度测定结果

按照与试样测定相同的仪器条件和操作步骤（8.7）进行7次全程空白样品的平行测定，计算7次平行测定的标准偏差，计算出钠元素（ Na_2O ）的检出限，钠元素（ Na_2O ）的准确度、精密度和检出限见表37。

表 37 钠元素（ Na_2O ）检出限、精密度和准确度测定数据

		$\text{Na}_2\text{O}(\%)$			
		GSS-4	GSS-10	GSD-1a	GSD-9
测定结果	1	0.12	2.09	3.31	1.42
	2	0.13	2.19	3.49	1.47
	3	0.10	2.17	3.39	1.41
	4	0.13	2.07	3.48	1.48
	5	0.12	2.20	3.49	1.46
	6	0.09	2.10	3.34	1.48
平均值 \bar{x} (%)		0.12	2.13	3.42	1.45
标准偏差 S (%)		0.0164	0.0564	0.0809	0.0308
相对标准偏差 RSD (%)		13	2.6	2.4	2.1
相对误差 RE (%)		9.1	-0.46	0.59	0.69
有证标准样品浓度 (%)		0.11±0.02	2.14±0.06	3.4±0.1	1.44±0.04
Na_2O 检出限 (%)		0.004			
Na_2O 测定下限 (%)		0.02			

9 参考文献

- [1]魏复盛等.土壤元素的近代分析方法.北京:中国环境科学出版社,1992:64-73
- [2]Soil quality — Dissolution for the determination of total element content —Part 2:Dissolution by alkaline fusion, International Standard 14869-2
- [3]METHOD 6010C:Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry,EPA
- [4]METHOD 3050B:Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils
- [5]METHOD 3051A:Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils
- [6]NY/T 296—1995 中华人民共和国农业行业标准 土壤全量钙、镁、钠的测定
- [7]李献华,刘颖,涂湘林,等. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定:酸溶

- 与碱熔分解样品方法的对比[J].地球化学.2002,31(3):289-294.
- [8]孙德忠,何红蓼,温宏利,等.干灰化结合偏硼酸锂碱熔灰分 ICP-AES 测定生物样品中的硅铝等元素[J].光谱学与光谱分析.2008,28(1):195-198
- [9]金猷忠 碱熔融----ICP-AES法对锰矿石中主量、次量与痕量元素的同时测定,分析测试学报 (Journal of instrumental analysis)
- [10]张家相 碱熔----ICP-AES法测定铁矿石中CaO、MgO、SiO₂等8组分,铸造技术
- [11]HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范
- [12]HJ/T 168-2004 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [13]《海洋监测规范 第5部分:沉积物分析》GB 17378.5—1998
- [14]《水和废水监测分析方法》(第四版,中国环境科学出版社)金属及其化合物 电感耦合等离子体发射光谱法等相关内容。

附一：

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体
原子发射光谱法

项目主编单位：吉林省环境监测中心站

验证单位：吉林省国土资源部长春矿产资源监督检验中心、吉林大学
化学学院、吉林出入境检验检疫局检验检疫技术中心、哈尔滨市环境
监测中心站、天津市环境监测中心、广东省环境监测中心站

项目负责人及职称：金 燕（副高）

通讯地址：长春市泰来街2063号 电话：0431-87680774

报告编写人及职称：金 燕（副高）

报告日期：2011 年 7 月 15 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室进行验证。其中实验室1吉林省国土资源部长春矿产资源监督检验中心、实验室2吉林大学化学学院、实验室3吉林出入境检验检疫局检验检疫技术中心、实验室4哈尔滨市环境监测中心站、实验室5天津市环境监测中心、实验室6广东省环境监测中心站。

1 实验室基本情况

附表1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	验证人员	性别	年龄	职称或职务	参加分析工作年份
1	王英杰	男	61	正高	1981年
2	宋大千	男	36	教授	2002年
3	韩大川	男	49	正高	1985年
4	王晓燕	女	28	工程师	2007年
5	王鑫	女	30	工程师	2004年
6	鲁言波	男	33	高工	2002年

附表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
1	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	热电公司 IRIS INTREPID II XSP	14463001	良好
2	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	PE 公司 Optima3300 DV	609N8111202	正常
3	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	PE 公司 Optima 7000	080C8081801	良好
4	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	岛津 ICP-7500	D40939020307	正常
5	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	Horida JY2000-2	52040921NE	正常
6	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	热电 IRIS-100 2000	10722	良好

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室编号	名称	规格型号	生产厂家
1	硝酸 盐酸 四硼酸锂/偏硼酸锂 碳酸钠	优级纯 优级纯 超纯 优级纯	北京化工厂 北京化工厂 美国 SPEX 中国医药公司
2	硝酸 盐酸 四硼酸锂/偏硼酸锂 碳酸钠	优级纯 优级纯 超纯 优级纯	北京化工厂 北京化工厂 美国 SPEX 中国医药公司
3	硝酸 盐酸 四硼酸锂/偏硼酸锂 碳酸钠	优级纯 优级纯 超纯 优级纯	北京化工厂 北京化工厂 美国 SPEX 中国医药公司
4	硝酸 盐酸 四硼酸锂/偏硼酸锂 碳酸钠	优级纯 优级纯 超纯 优级纯	天津科密欧公司 天津科密欧公司 美国 SPEX 中国医药公司
5	硝酸 盐酸 四硼酸锂/偏硼酸锂 碳酸钠	优级纯 优级纯 超纯 优级纯	天津帆船制剂厂 天津帆船制剂厂 美国 SPEX 中国医药公司

6	硝酸 盐酸 四硼酸锂/偏硼酸锂 碳酸钠	优级纯 优级纯 超纯 优级纯	德国默克 广州制剂厂 美国 SPEX 中国医药公司
---	------------------------------	-------------------------	------------------------------------

2 六家验证单位原始测试数据

2.1 吉林省国土资源部长春矿产资源监督检验中心原始测试数据

2.1.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表2-1-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.01

平行样品编号		Mn	Ba	V	Sr		Ti		备注
		257.61	2335	292.40	346.4	407.7	334.94	336.12	
测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.009	0.009	0.009	0.008	0.002	0.007	
	2	0.018	0.007	0.007	0.012	0.007	0.003	0.006	
	3	0.019	0.007	0.007	0.008	0.007	0.003	0.006	
	4	0.018	0.006	0.006	0.010	0.007	0.001	0.005	
	5	0.018	0.010	0.010	0.007	0.007	0.002	0.006	
	6	0.018	0.006	0.006	0.010	0.007	0.002	0.006	
	7	0.017	0.009	0.009	0.010	0.007	0.002	0.005	
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.018	0.007	0.008	0.009	0.007	0.002	0.006	
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0007	0.0015	0.0016	0.0016	0.0004	0.0007	0.0007	
t 值		3.143							
检出限 (mg/L)		0.002	0.005	0.005	0.005	0.001	0.002	0.002	
检出限 (mg/Kg)		6	12	13	13	3	6	6	
测定下限 (mg/Kg)		24	48	52	52	12	24	24	

附表2-1-2 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.01

平行样品编号		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O	SiO ₂	
		315.9	317.9	285.5	279.2	238.2	239.5	396.1	308.2	766.4	251.6	212.4
测定结果 (mg/L)	1	0.032	0.014	0.018	0.008	0.017	0.029	0.082	0.038	0.171	0.226	1.125
	2	0.028	0.013	0.015	0.009	0.018	0.028	0.089	0.037	0.186	0.248	1.104
	3	0.028	0.010	0.018	0.008	0.021	0.032	0.076	0.029	0.170	0.237	1.128
	4	0.020	0.009	0.014	0.008	0.016	0.024	0.090	0.035	0.178	0.224	1.096
	5	0.022	0.015	0.017	0.008	0.015	0.025	0.085	0.028	0.165	0.232	1.095
	6	0.028	0.010	0.017	0.008	0.017	0.027	0.072	0.036	0.166	0.213	1.091
	7	0.024	0.012	0.016	0.008	0.019	0.025	0.078	0.032	0.181	0.246	1.069
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.026	0.012	0.016	0.008	0.018	0.027	0.082	0.034	0.174	0.232	1.101
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.004	0.002	0.002	0.0004	0.002	0.003	0.007	0.004	0.008	0.013	0.020
t 值												
检出限 (mg/L)		0.013	0.007	0.005	0.001	0.006	0.009	0.021	0.012	0.025	0.039	0.064
检出限 (%)		0.003	0.002	0.001	0.0003	0.002	0.002	0.005	0.009	0.006	0.01	0.02
测定下限 (%)		0.01	0.007	0.004	0.001	0.008	0.008	0.02	0.04	0.02	0.04	0.08

2.1.2 方法精密度测试数据

附表2-1-3 方法精密度测试数据表

测试日期：2011.01

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	1495	233	260	83	11028	0.30	0.54	10.40	23.57	1.09	51.75	
	2	1488	226	261	81	10951	0.29	0.53	10.39	23.53	1.05	51.42	
	3	1492	231	257	81	11024	0.29	0.53	10.41	23.64	1.08	51.55	
	4	1476	224	260	82	10980	0.30	0.54	10.38	23.50	1.09	50.59	
	5	1490	228	254	83	10883	0.28	0.52	10.40	23.62	1.06	51.34	
	6	1487	233	249	81	10922	0.29	0.51	10.37	23.63	1.08	51.32	
平均值 \bar{x}_1 (mg/Kg)		1488	229	257	82	10965	0.29	0.53	10.39	23.58	1.08	51.32	
标准偏差 S_1 (mg/Kg)		6.54	3.76	4.62	0.98	57.4	0.007	0.012	0.015	0.058	0.016	0.40	
相对标准偏差 RSD_1 (%)		0.44	1.6	1.8	1.2	0.52	2.6	2.2	0.14	0.24	1.5	0.77	

附表2-1-4 方法精密度测试数据表

测试日期：2011.01

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	693	620	76	229	4328	2.65	1.33	4.19	13.84	2.62	66.32	
	2	691	616	74	230	4310	2.61	1.32	4.20	13.79	2.64	65.56	
	3	688	624	77	229	4318	2.63	1.33	4.19	13.76	2.63	66.24	
	4	687	622	73	231	4285	2.64	1.31	4.18	13.81	2.64	66.09	
	5	690	619	77	227	4297	2.64	1.32	4.20	13.74	2.65	66.21	
	6	691	625	74	221	4321	2.65	1.33	4.20	13.87	2.70	65.62	
平均值 \bar{x}_1 (mg/Kg)		690	621	75	228	4310	2.64	1.32	4.19	13.80	2.65	66.01	
标准偏差 S_1 (mg/Kg)		2.23	3.35	1.63	3.60	16.1	0.015	0.008	0.008	0.049	0.028	0.33	
相对标准偏差 RSD_1 (%)		0.32	0.54	2.2	1.6	0.37	0.57	0.62	0.19	0.35	1.1	0.50	

附表2-1-5 方法精密度测试数据表

测试日期：2011.01

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	922	977	119	503	5575	4.06	3.44	6.52	15.38	2.75	59.91	
	2	926	969	114	511	5541	4.06	3.45	6.56	15.42	2.78	59.57	
	3	927	970	125	496	5570	4.10	3.45	6.61	15.40	2.79	59.70	
	4	920	958	121	512	5579	4.07	3.45	6.55	15.46	2.77	59.83	
	5	920	979	123	516	5507	4.10	3.44	6.54	15.43	2.81	60.88	
	6	915	967	111	508	5580	4.08	3.43	6.50	15.41	2.79	59.83	
平均值 \bar{x}_1 (mg/Kg)		922	970	119	508	5559	4.08	3.44	6.55	15.42	2.78	59.95	
标准偏差 S_1 (mg/Kg)		4.41	7.54	5.38	7.17	29.1	0.018	0.008	0.038	0.027	0.020	0.47	
相对标准偏差 RSD_1 (%)		0.48	0.78	4.5	1.4	0.52	0.45	0.24	0.58	0.18	0.73	0.78	

附表2-1-6 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.01

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	621	448	103	159	5616	5.36	2.45	4.88	10.56	2.03	65.17	
	2	626	447	100	172	5657	5.38	2.45	4.89	10.49	2.04	63.31	
	3	624	437	101	171	5660	5.30	2.45	4.92	10.48	2.02	65.66	
	4	625	448	103	170	5656	5.36	2.44	4.87	10.54	2.03	65.50	
	5	621	446	103	170	5614	5.33	2.42	4.88	10.66	2.05	65.72	
	6	634	444	103	166	5650	5.31	2.45	4.93	10.68	2.05	65.62	
平均值 \bar{x}_1 (mg/Kg)		625	445	102	168	5642	5.34	2.44	4.90	10.57	2.04	65.16	
标准偏差 S_1 (mg/Kg)		4.79	4.18	1.33	4.86	2.15	0.032	0.012	0.024	0.084	0.012	0.93	
相对标准偏差 RSD_1 (%)		0.77	0.94	1.3	2.9	0.38	0.59	0.50	0.50	0.80	0.59	1.4	

2.1.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准样品测试数据

附表2-1-7 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.01

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	1495	233	260	83	11028	0.30	0.54	10.40	23.57	1.09	51.75	
	2	1488	226	261	81	10951	0.29	0.53	10.39	23.53	1.05	51.42	
	3	1492	231	257	81	11024	0.29	0.53	10.41	23.64	1.08	51.55	
	4	1476	224	260	82	10980	0.30	0.54	10.38	23.50	1.09	50.59	
	5	1490	228	254	83	10883	0.28	0.52	10.40	23.62	1.06	51.34	
	6	1487	233	249	81	10922	0.29	0.51	10.37	23.63	1.08	51.32	
平均值 \bar{x}_1 (mg/Kg)		1488	229	257	82	10965	0.29	0.53	10.39	23.58	1.08	51.32	
相对误差 RE_1 (%)		4.8	7.5	4.1	6.5	1.5	11.5	8.2	0.87	0.55	4.9	0.73	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		1420±75	213±20	247±14	77±6	10800±310	0.26±0.04	0.49±0.05	10.30±0.11	23.45±0.19	1.03±0.06	50.95±0.14	

附表2-1-8 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.01

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	693	620	76	229	4328	2.65	1.33	4.19	13.84	2.62	66.32	
	2	691	616	74	230	4310	2.61	1.32	4.20	13.79	2.64	65.56	
	3	688	624	77	229	4318	2.63	1.33	4.19	13.76	2.63	66.24	
	4	687	622	73	231	4285	2.64	1.31	4.18	13.81	2.64	66.09	
	5	690	619	77	227	4297	2.64	1.32	4.20	13.74	2.65	66.21	
	6	691	625	74	221	4321	2.65	1.33	4.20	13.87	2.70	65.62	
平均值 \bar{x}_1 (mg/Kg)		690	621	75	228	4310	2.64	1.32	4.19	13.80	2.65	66.01	
相对误差 RE_1 (%)		1.3	1.3	1.4	0.88	0.94	0.76	1.5	0.48	0.00	0.00	0.78	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		681±13	613±12	74±3	226±5	4270±60	2.62±0.06	1.30±0.03	4.17±0.03	13.8±0.11	2.65±0.05	65.5±0.12	

附表2-1-9 标准样品测试数据表

测试日期：2011.01

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	922	977	119	503	5575	4.06	3.44	6.52	15.38	2.75	59.91	
	2	926	969	114	511	5541	4.06	3.45	6.56	15.42	2.78	59.57	
	3	927	970	125	496	5570	4.10	3.45	6.61	15.40	2.79	59.70	
	4	920	958	121	512	5579	4.07	3.45	6.55	15.46	2.77	59.83	
	5	920	979	123	516	5507	4.10	3.44	6.54	15.43	2.81	60.88	
	6	915	967	111	508	5580	4.08	3.43	6.50	15.41	2.79	59.83	
平均值 \bar{x}_1 (mg/Kg)		922	970	119	508	5559	4.08	3.44	6.55	15.42	2.78	59.95	
相对误差 RE_1 (%)		1.3	5.4	3.5	4.5	3.5	2.0	4.2	0.77	0.39	0.71	1.5	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		910±2 8	920±7 7	115± 11	486±3 2	5370± 210	4.0± 0.1	3.30± 0.17	6.50± 0.15	15.36 ±0.06	2.8± 0.1	59.07 ±0.21	

附表2-1-10 标准样品测试数据表

测试日期：2011.01

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	621	448	103	159	5616	5.36	2.45	4.88	10.56	2.03	65.17	
	2	626	447	100	172	5657	5.38	2.45	4.89	10.49	2.04	63.31	
	3	624	437	101	171	5660	5.30	2.45	4.92	10.48	2.02	65.66	
	4	625	448	103	170	5656	5.36	2.44	4.87	10.54	2.03	65.50	
	5	621	446	103	170	5614	5.33	2.42	4.88	10.66	2.05	65.72	
	6	634	444	103	166	5650	5.31	2.45	4.93	10.68	2.05	65.62	
平均值 \bar{x}_1 (mg/Kg)		625	445	102	168	5642	5.34	2.44	4.90	10.57	2.04	65.16	
相对误差 RE_1 (%)		0.80	3.5	5.2	1.2	2.6	-0.19	2.1	0.82	-0.09	2.5	0.42	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		620± 20	430± 18	97±6	166±9	5500± 160	5.35± 0.09	2.39± 0.06	4.86± 0.07	10.58 ±0.10	1.99± 0.06	64.89 ±0.11	

(2) 实际样品加标测试数据

附表2-1-11 实际样品加标测试数据表

测试日期：2011.01

平行号		土壤样品 (mg/ Kg)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
测定结果	1	1503	2808	495	941	160	617	425	862	10380	14201	
	2	1493	2825	483	950	162	633	419	863	10220	14224	
	3	1478	2757	488	943	156	631	423	876	10160	14328	
	4	1494	2827	500	939	157	620	415	849	10320	14333	
	5	1523	2825	478	954	157	617	421	873	10440	14420	
	6	1488	2628	498	947	156	626	426	866	10300	14115	
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/Kg)		1497	2757	490	946	158	624	422	865	10303	14270	
加标量 μ (mg/ Kg)		1250		500		500		500		5000		
加标回收率 P_1 %		100.8		91.2		93.2		88.6		79.3		

附表2-1-12 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.01

平行号		土壤样品 (%)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
测定结果	1	3.34	5.01	3.85	5.71	10.39	16.92	15.52	23.87	1.83	2.60	
	2	3.37	4.98	3.80	5.59	10.44	17.10	15.30	23.68	1.81	2.65	
	3	3.37	5.07	3.78	5.52	10.46	17.08	15.48	23.83	1.80	2.65	
	4	3.41	5.10	3.80	5.62	10.46	17.24	15.32	23.65	1.81	2.61	
	5	3.31	5.10	3.72	5.51	10.55	17.12	15.39	24.02	1.79	2.59	
	6	3.39	5.06	3.79	5.67	10.38	17.04	15.43	24.03	1.80	2.67	
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (%)		3.37	5.05	3.79	5.60	10.45	17.08	15.41	23.85	1.81	2.63	
加标量 μ (%)		1.96		1.95		7.14		9.45		0.95		
加标回收率 P_1 %		85.9		93.0		92.9		89.3		83.5		

附表2-1-13 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.01

平行号		沉积物样品 (mg/Kg)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
测定结果	1	1639	4184	661	1780	124	363	177	635	5011	9134	
	2	1609	4208	668	1785	113	354	179	634	5009	9165	
	3	1630	4211	667	1789	120	351	182	622	4987	9120	
	4	1641	4252	663	1771	126	348	178	629	5022	9125	
	5	1636	4196	667	1769	124	365	174	629	5017	9133	
	6	1621	4151	651	1790	123	362	181	620	4955	9101	
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/Kg)		1629	4200	665	1781	122	357	178	628	5000	9107	
加标量 μ (mg/Kg)		2500		1250		250		500		5000		
加标回收率 P_1 %		102.9		89.3		94.1		90.0		82.1		

附表2-1-14 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.01

平行号		沉积物样品 (%)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
测定结果	1	1.20	2.37	1.69	3.12	6.77	13.83	15.76	32.47	2.27	4.27	
	2	1.23	2.31	1.69	3.17	6.73	13.67	15.79	32.55	2.24	4.43	
	3	1.20	2.34	1.69	3.13	6.72	13.50	15.74	32.53	2.27	4.37	
	4	1.21	2.25	1.70	3.13	6.79	13.55	15.78	32.47	2.24	4.33	
	5	1.22	2.32	1.69	3.16	6.77	13.42	15.68	32.60	2.22	4.36	
	6	1.20	2.28	1.70	3.15	6.70	13.47	15.73	32.32	2.27	4.41	
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (%)		1.21	2.31	1.69	3.14	6.75	13.57	15.75	32.49	2.25	4.36	
加标量 μ (%)		1.12		1.56		7.14		18.89		2.21		
加标回收率 P_1 %		98.2		93.2		95.5		88.6		95.6		

注: \bar{x}_1 为实际样品测试均值, \bar{y}_1 为加标样品测试均值。

2.2 吉林大学化学学院原始测试数据

2.2.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表2-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.03

平行样品编号		Mn		Ba	V	Sr	Ti	
		257.61	293.30	455.40	292.40	460.73	334.94	336.12
测定结果 (mg/L)	1	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006	0.001	0.002
	2	0.006	0.005	0.006	0.006	0.005	0.002	0.001
	3	0.007	0.006	0.005	0.006	0.007	0.003	0.004
	4	0.006	0.007	0.006	0.007	0.007	0.001	0.002
	5	0.005	0.008	0.006	0.006	0.005	0.002	0.003
	6	0.006	0.006	0.006	0.007	0.005	0.004	0.001
	7	0.005	0.005	0.005	0.006	0.006	0.003	0.004
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.002	0.002
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.0007	0.0011	0.0005	0.0005	0.0009	0.0011	0.0013
t 值		3.143						
检出限 (mg/L)		0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004
检出限 (mg/Kg)		6	8	4	4	7	9	10
测定下限 (mg/Kg)		24	32	16	16	28	36	40

附表2-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.03

平行样品编号		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O	SiO ₂	
		315.9	396.84	285.5	279.08	238.2	239.5	396.1	308.2	766.4	251.6	212.4
测定结果 (mg/L)	1	0.015	0.021	0.005	0.019	0.024	0.020	0.122	0.153	0.033	1.538	1.446
	2	0.007	0.010	0.007	0.018	0.025	0.023	0.111	0.176	0.021	1.590	1.472
	3	0.011	0.011	0.006	0.026	0.029	0.023	0.133	0.162	0.038	1.519	1.479
	4	0.008	0.021	0.004	0.016	0.023	0.026	0.143	0.193	0.031	1.549	1.316
	5	0.008	0.014	0.005	0.035	0.021	0.019	0.151	0.136	0.054	1.433	1.509
	6	0.025	0.022	0.008	0.022	0.023	0.026	0.162	0.121	0.027	1.456	1.300
	7	0.022	0.024	0.006	0.029	0.023	0.027	0.102	0.187	0.037	1.500	1.409
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.014	0.018	0.006	0.024	0.024	0.023	0.13	0.16	0.034	1.51	1.42
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.007	0.006	0.001	0.007	0.003	0.003	0.068	0.027	0.010	0.054	0.082
t 值		3.143										
检出限 (mg/L)		0.023	0.018	0.004	0.021	0.008	0.010	0.21	0.083	0.033	0.17	0.26
检出限 (%)		0.006	0.005	0.001	0.005	0.002	0.002	0.05	0.02	0.008	0.04	0.06
测定下限 (%)		0.02	0.02	0.004	0.02	0.008	0.008	0.20	0.08	0.03	0.16	0.24

2.2.2 方法精密度测试数据

附表2-2-3 方法精密度测试数据表

测试日期：2011.03

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	1365	231	233	83	10562	0.30	0.50	10.24	23.38	0.97	50.66	
	2	1363	230	233	81	10580	0.29	0.48	10.41	23.31	0.97	52.58	
	3	1395	228	235	83	10805	0.30	0.48	10.20	23.64	0.99	53.16	
	4	1398	233	236	79	10662	0.30	0.51	10.41	23.30	0.98	51.06	
	5	1352	222	235	83	10702	0.29	0.48	10.41	23.26	0.99	49.63	
	6	1363	229	233	81	10687	0.28	0.50	10.40	23.26	0.97	49.50	

平均值 \bar{x}_2 (mg/Kg)	1373	229	234	82	10666	0.29	0.49	10.35	23.36	0.98	51.09	
标准偏差 S_2 (mg/Kg)	19.0	3.76	1.33	1.63	89.1	0.008	0.013	0.098	0.145	0.010	1.51	
相对标准偏差 RSD_2 %	1.4	1.6	0.57	2.0	0.84	2.8	2.7	0.94	0.62	1.0	2.9	

附表2-2-4 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	670	625	75	231	4245	2.58	1.32	4.14	13.85	2.60	67.59	
	2	690	609	75	226	4272	2.60	1.32	4.15	13.91	2.61	64.24	
	3	692	610	73	231	4257	2.57	1.30	4.15	13.81	2.60	64.98	
	4	677	607	71	228	4220	2.62	1.32	4.16	13.69	2.61	66.54	
	5	694	610	71	228	4305	2.60	1.31	4.17	13.74	2.60	66.40	
	6	694	614	71	228	4260	2.68	1.33	4.14	13.84	2.62	67.94	
平均值 \bar{x}_2 (mg/Kg)		686	613	73	229	4260	2.61	1.32	4.15	13.81	2.61	66.28	
标准偏差 S_2 (mg/Kg)		10.2	6.53	1.97	1.97	28.3	0.039	0.010	0.012	0.080	0.008	1.44	
相对标准偏差 RSD_2 %		1.5	1.1	2.7	0.86	0.66	1.5	0.75	0.28	0.58	0.31	2.2	

附表2-2-5 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	903	973	115	500	5505	4.10	3.36	6.64	15.42	2.70	58.87	
	2	923	997	113	516	5237	3.96	3.16	6.42	15.42	2.72	59.94	
	3	903	985	113	502	5308	4.04	3.27	6.45	15.30	2.75	61.06	
	4	908	997	110	516	5452	3.90	3.36	6.35	15.34	2.72	59.40	
	5	925	985	113	508	5450	4.10	3.15	6.35	15.42	2.73	62.47	
	6	925	995	110	511	5428	4.09	3.34	6.53	15.41	2.71	60.64	
平均值 \bar{x}_2 (mg/Kg)		915	989	112	509	5397	4.03	3.27	6.46	15.39	2.72	60.40	
标准偏差 S_2 (mg/Kg)		10.9	9.50	1.97	6.82	101.9	0.084	0.098	0.11	0.052	0.017	1.29	
相对标准偏差 RSD_2 %		1.2	0.96	1.8	1.3	1.9	2.1	3.0	1.7	0.34	0.63	2.1	

附表2-2-6 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	610	448	95	164	5647	5.31	2.45	4.81	10.67	1.93	62.36	
	2	617	448	97	169	5640	5.44	2.45	4.81	10.65	1.93	62.09	
	3	600	446	91	175	5535	5.32	2.42	4.80	10.48	1.95	66.54	
	4	605	446	91	172	5617	5.39	2.45	4.79	10.57	1.94	63.94	
	5	620	441	95	172	5542	5.40	2.43	4.86	10.68	1.96	61.77	
	6	602	446	98	173	5657	5.42	2.44	4.82	10.56	1.95	62.74	
平均值 \bar{x}_2 (mg/Kg)		609	446	95	171	5606	5.38	2.44	4.82	10.60	1.94	63.24	
标准偏差 S_2 (mg/Kg)		8.15	2.56	2.95	3.87	54.2	0.053	0.013	0.024	0.078	0.012	1.78	
相对标准偏差 RSD_2 %		1.3	0.57	3.1	2.3	0.97	0.99	0.52	0.50	0.74	0.62	2.8	

2.2.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准样品测试数据

附表 2-2-7 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	1365	231	233	83	10562	0.30	0.50	10.24	23.38	0.97	50.66	
	2	1363	230	233	81	10580	0.29	0.48	10.41	23.31	0.97	52.58	
	3	1395	228	235	83	10805	0.30	0.48	10.20	23.64	0.99	53.16	
	4	1398	233	236	79	10662	0.30	0.51	10.41	23.30	0.98	51.06	
	5	1352	222	235	83	10702	0.29	0.48	10.41	23.26	0.99	49.63	
	6	1363	229	233	81	10687	0.28	0.50	10.40	23.26	0.97	49.50	
平均值 \bar{x}_2 (mg/Kg)		1373	229	234	82	10666	0.29	0.49	10.35	23.36	0.98	51.09	
相对误差 RE_2 (%)		-3.3	7.5	-5.3	6.5	-1.2	11.5	0.00	0.49	-0.38	-4.9	0.27	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		1420 ±75	213±20	247±14	77±6	10800 ±310	0.26±0.04	0.49±0.05	10.30±0.11	23.45±0.19	1.03±0.06	50.95±0.14	

附表 2-2-8 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	670	625	75	231	4245	2.58	1.32	4.14	13.85	2.60	67.59	
	2	690	609	75	226	4272	2.60	1.32	4.15	13.91	2.61	64.24	
	3	692	610	73	231	4257	2.57	1.30	4.15	13.81	2.60	64.98	
	4	677	607	71	228	4220	2.62	1.32	4.16	13.69	2.61	66.54	
	5	694	610	71	228	4305	2.60	1.31	4.17	13.74	2.60	66.40	
	6	694	614	71	228	4260	2.68	1.33	4.14	13.84	2.62	67.94	
平均值 \bar{x}_2 (mg/Kg)		686	613	73	229	4260	2.61	1.32	4.15	13.81	2.61	66.28	
相对误差 RE_2 (%)		0.73	0.00	-1.4	1.3	-0.23	-0.38	1.5	-0.48	0.07	-1.5	1.2	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		681 ±13	613±12	74±3	226±5	4270 ±60	2.62±0.06	1.30±0.03	4.17±0.03	13.8±0.11	2.65±0.05	65.5±0.12	

附表 2-2-9 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	903	973	115	500	5505	4.10	3.36	6.64	15.42	2.70	58.87	
	2	923	997	113	516	5237	3.96	3.16	6.42	15.42	2.72	59.94	
	3	903	985	113	502	5308	4.04	3.27	6.45	15.30	2.75	61.06	
	4	908	997	110	516	5452	3.90	3.36	6.35	15.34	2.72	59.40	
	5	925	985	113	508	5450	4.10	3.15	6.35	15.42	2.73	62.47	
	6	925	995	110	511	5428	4.09	3.34	6.53	15.41	2.71	60.64	
平均值 \bar{x}_2 (mg/Kg)		915	989	112	509	5397	4.03	3.27	6.46	15.39	2.72	60.40	
相对误差 RE_2 (%)		0.55	7.5	-2.6	4.7	0.50	0.75	-0.91	-0.61	0.20	-2.9	2.3	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		910 ±28	920±77	115±11	486±32	5370 ±210	4.0±0.1	3.30±0.17	6.50±0.15	15.36±0.06	2.8±0.1	59.07±0.21	

附表 2-2-10 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	610	448	95	164	5647	5.31	2.45	4.81	10.67	1.93	62.36	
	2	617	448	97	169	5640	5.44	2.45	4.81	10.65	1.93	62.09	
	3	600	446	91	175	5535	5.32	2.42	4.80	10.48	1.95	66.54	
	4	605	446	91	172	5617	5.39	2.45	4.79	10.57	1.94	63.94	
	5	620	441	95	172	5542	5.40	2.43	4.86	10.68	1.96	61.77	
	6	602	446	98	173	5657	5.42	2.44	4.82	10.56	1.95	62.74	
平均值 \bar{x}_2 (mg/Kg)		609	446	95	171	5606	5.38	2.44	4.82	10.60	1.94	63.24	
相对误差 RE_2 (%)		-1.8	3.7	-2.1	3.0	1.9	0.56	2.1	-0.82	0.19	-2.5	-2.5	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		620 ±20	430 ±18	97 ±6	166 ±9	5500 ±160	5.35 ±0.09	2.39 ±0.06	4.86 ±0.07	10.58 ±0.10	1.99 ±0.06	64.89 ±0.11	

(2) 实际样品加标测试数据

附表 2-2-11 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 (mg/Kg)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
测定结果	1	1452	2620	491	921	155	630	423	859	10120	14179	
	2	1452	2635	492	907	153	619	427	842	10285	14235	
	3	1455	2670	487	931	153	617	435	885	10119	14201	
	4	1439	2665	486	936	157	615	416	890	10317	14119	
	5	1432	2641	491	913	157	612	425	850	10397	14307	
	6	1467	2625	488	925	155	625	432	866	10194	14290	
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/Kg)		1450	2643	489	922	155	620	426	865	10239	14222	
加标量 μ (mg/Kg)		1250		500		500		500		5000		
加标回收率 P_2 %		94.1		86.6		92.9		87.9		79.7		

附表 2-2-12 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 (%)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
测定结果	1	3.50	5.15	3.90	5.70	10.51	16.42	15.87	23.80	1.67	2.48	
	2	3.42	5.18	3.83	5.79	10.33	16.41	15.88	23.67	1.62	2.51	
	3	3.46	5.19	3.85	5.82	10.56	16.44	15.33	23.97	1.59	2.93	
	4	3.45	5.79	3.83	5.74	10.38	16.48	15.58	23.85	1.70	2.52	
	5	3.48	5.22	3.86	5.73	10.49	16.71	15.76	23.64	1.61	2.49	
	6	3.43	5.41	3.80	5.77	10.51	16.54	15.63	23.53	1.58	2.60	
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (%)		3.46	5.32	3.85	5.76	10.46	16.50	15.68	23.74	1.63	2.59	
加标量 μ (%)		1.96		1.95		7.14		9.45		0.95		
加标回收率 P_2 %		95.1		97.9		84.6		85.3		101		

附表 2-2-13 实际样品加标测试数据表

测试日期：2011.03

平行号		沉积物样品 (mg/ Kg)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
测定结果	1	1667	3990	648	1707	110	349	184	640	4920	8765	
	2	1665	4095	653	1693	113	351	182	655	4952	9051	
	3	1665	3996	662	1701	113	355	182	620	4901	9173	
	4	1662	4095	655	1671	110	350	182	652	4895	8926	
	5	1632	3969	666	1641	112	350	184	629	4928	9109	
	6	1641	4062	660	1659	113	353	182	633	4936	9211	
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/Kg)		1655	4035	657	1679	112	351	183	638	4922	9039	
加标量 μ (mg/Kg)		2500		1250		250		500		5000		
加标回收率 P_2 %		95.2		81.7		95.7		91.0		82.3		

附表 2-2-14 实际样品加标测试数据表

测试日期：2011.03

平行号		沉积物样品 (%)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
测定结果	1	1.22	2.21	1.69	3.33	6.84	13.57	15.74	33.91	2.21	4.17	
	2	1.19	2.32	1.67	3.20	7.01	13.52	15.69	34.09	2.17	4.24	
	3	1.22	2.16	1.66	3.19	6.89	13.81	15.61	34.20	2.19	4.19	
	4	1.23	2.23	1.70	3.25	6.86	13.51	15.83	34.30	2.23	4.32	
	5	1.22	2.30	1.69	3.29	7.02	13.92	15.79	34.69	2.23	4.16	
	6	1.20	2.26	1.69	3.31	6.95	13.61	15.49	34.60	2.22	4.25	
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (%)		1.21	2.25	1.68	3.26	6.93	13.66	15.69	34.29	2.21	4.22	
加标量 μ (%)		1.12		1.56		7.14		18.89		2.21		
加标回收率 P_2 %		92.6		101		94.2		98.5		91.0		

注： \bar{x}_2 为实际样品测试均值， \bar{y}_2 为加标样品测试均值。

2.3 吉林出入境检验检疫局检验检疫技术中心原始测试数据

2.3.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表2-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.02

平行样品编号		Mn	Ba	V	Sr	Ti	备注
		257.61	2335	292.40	460.7		
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.033	0.015	0.010	0.008	
	2	0.015	0.032	0.015	0.010	0.008	
	3	0.014	0.029	0.013	0.010	0.008	
	4	0.013	0.031	0.015	0.009	0.008	
	5	0.012	0.032	0.018	0.009	0.008	
	6	0.013	0.027	0.021	0.010	0.007	
	7	0.013	0.031	0.017	0.009	0.007	
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.014	0.031	0.016	0.010	0.008	
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.0017	0.0022	0.0026	0.0003	0.0005	
t 值		3.143					
检出限 (mg/L)		0.005	0.007	0.006	0.0009	0.002	

检出限 (mg/Kg)	13	17	16	2	4	
测定下限 (mg/Kg)	52	68	64	8	16	

附表2-3-2 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2011.02

平行样品编号		CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂		备注
		315.9	285.5	238.2	396.1	766.4	251.6	212.4	
测定结果 (mg/L)	1	0.029	0.007	0.026	0.068	0.079	0.634	0.819	
	2	0.024	0.009	0.028	0.058	0.078	0.710	0.955	
	3	0.027	0.006	0.031	0.062	0.098	0.704	0.981	
	4	0.020	0.012	0.026	0.052	0.110	0.715	0.856	
	5	0.015	0.008	0.022	0.061	0.130	0.621	0.759	
	6	0.019	0.009	0.027	0.070	0.130	0.602	0.873	
	7	0.028	0.008	0.029	0.065	0.133	0.659	0.801	
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.023	0.008	0.027	0.062	0.108	0.664	0.863	
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.005	0.002	0.003	0.006	0.024	0.046	0.081	
t 值		3.143							
检出限 (mg/L)		0.017	0.006	0.009	0.019	0.075	0.15	0.25	
检出限 (%)		0.004	0.002	0.002	0.005	0.02	0.04	0.06	
测定下限 (%)		0.02	0.008	0.008	0.02	0.08	0.16	0.24	

2.3.2 方法精密度测试数据

附表2-3-3 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		土壤样品GSS-4 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果 (mg/L)	1	1475	230	247	79	11010	0.29	0.47	10.40	23.26	1.00	52.37	
	2	1495	231	250	81	11065	0.30	0.54	10.41	23.63	1.09	49.08	
	3	1479	230	260	83	11102	0.26	0.54	10.41	23.64	1.07	53.22	
	4	1482	233	253	76	11099	0.29	0.52	10.39	23.63	1.08	52.94	
	5	1490	230	257	78	10987	0.29	0.51	10.40	23.54	1.09	51.91	
	6	1483	233	260	80	11028	0.30	0.53	10.38	23.60	1.08	47.99	
平均值 \bar{x}_3 (mg/Kg)		1484	231	255	80	11049	0.29	0.52	10.40	23.55	1.07	51.25	
标准偏差 S_3 (mg/Kg)		7.32	1.47	5.39	2.43	47.7	0.015	0.026	0.012	0.15	0.034	2.18	
相对标准偏差 RSD_3 (%)		0.49	0.64	2.1	3.0	0.43	5.1	5.1	0.11	0.62	3.2	4.3	

附表2-3-4 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		土壤样品GSS-10 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果 (mg/L)	1	685	620	77	228	4321	2.66	1.33	4.19	13.90	2.68	64.75	
	2	693	624	75	230	4280	2.68	1.32	4.20	13.87	2.69	64.68	
	3	680	624	76	230	4302	2.65	1.33	4.18	13.91	2.70	63.99	
	4	688	621	75	230	4295	2.67	1.32	4.15	13.88	2.68	65.82	
	5	690	622	77	231	4328	2.68	1.33	4.20	13.90	2.69	63.09	
	6	684	625	77	231	4311	2.68	1.32	4.19	13.86	2.70	64.06	
平均值 \bar{x}_3 (mg/Kg)		687	623	76	230	4306	2.67	1.33	4.19	13.89	2.69	64.40	
标准偏差 S_3 (mg/Kg)		4.63	1.97	0.98	1.10	17.6	0.013	0.006	0.019	0.020	0.009	0.92	

相对标准偏差 RSD_3 (%)	0.67	0.32	1.3	0.48	0.41	0.47	0.41	0.45	0.14	0.33	1.4	
--------------------	------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	-----	--

附表2-3-5 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		沉积物样品GSD-1a (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果 (mg/L)	1	913	952	115	480	5570	4.10	3.44	6.42	15.30	2.72	58.78	
	2	918	952	118	482	5405	4.09	3.24	6.41	15.31	2.70	57.64	
	3	922	977	115	485	5458	4.09	3.43	6.37	15.35	2.71	57.18	
	4	925	987	116	488	5523	4.08	3.45	6.45	15.37	2.76	57.11	
	5	920	969	117	489	5487	4.10	3.39	6.37	15.30	2.75	58.26	
	6	930	960	119	485	5469	4.10	3.44	6.40	15.32	2.75	57.97	
平均值 \bar{x}_3 (mg/Kg)		921	966	117	485	5485	4.09	3.40	6.40	15.33	2.73	57.82	
标准偏差 S_3 (mg/Kg)		5.85	14.1	1.63	3.43	56.7	0.008	0.080	0.031	0.029	0.025	0.65	
相对标准偏差 RSD_3 (%)		0.64	1.5	1.4	0.71	1.0	0.20	2.4	0.48	0.19	0.91	1.1	

附表2-3-6 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		沉积物样品GSD-9 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果 (mg/L)	1	623	438	103	173	5537	5.44	2.38	4.79	10.68	1.96	62.61	
	2	625	442	105	175	5400	5.43	2.41	4.93	10.65	1.98	62.53	
	3	628	446	103	175	5482	5.40	2.39	4.93	10.68	1.99	63.14	
	4	631	445	105	173	5521	5.43	2.44	4.81	10.66	1.99	63.56	
	5	629	448	105	174	5498	5.41	2.45	4.92	10.68	2.01	62.91	
	6	631	446	103	173	5504	5.42	2.45	4.93	10.67	1.98	63.51	
平均值 \bar{x}_3 (mg/Kg)		628	444	104	174	5490	5.42	2.42	4.89	10.67	1.99	63.04	
标准偏差 S_3 (mg/Kg)		3.25	3.60	1.10	0.98	48.2	0.015	0.031	0.066	0.013	0.016	0.44	
相对标准偏差 RSD_3 (%)		0.52	0.81	1.1	0.57	0.88	0.27	1.3	1.4	0.12	0.83	0.70	

2.3.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准样品测试数据

附表 2-3-7 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		土壤样品GSS-4 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果 (mg/L)	1	1475	230	247	79	11010	0.29	0.47	10.40	23.26	1.00	52.37	
	2	1495	231	250	81	11065	0.30	0.54	10.41	23.63	1.09	49.08	
	3	1479	230	260	83	11102	0.26	0.54	10.41	23.64	1.07	53.22	
	4	1482	233	253	76	11099	0.29	0.52	10.39	23.63	1.08	52.94	
	5	1490	230	257	78	10987	0.29	0.51	10.40	23.54	1.09	51.91	
	6	1483	233	260	80	11028	0.30	0.53	10.38	23.60	1.08	47.99	
平均值 \bar{x}_3 (mg/Kg)		1484	231	255	80	11049	0.29	0.52	10.40	23.55	1.07	51.25	
相对误差 RE_3 (%)		4.5	8.5	3.2	3.9	2.3	11.5	6.1	0.97	0.43	3.9	0.59	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		1420 ±75	213 ± 20	247 ± 14	77 ± 6	10800 ± 310	0.26 ± 0.04	0.49 ± 0.05	10.30 ± 0.11	23.45 ± 0.19	1.03 ± 0.06	50.95 ± 0.14	

附表 2-3-8 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		土壤样品GSS-10 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果 (mg/L)	1	685	620	77	228	4321	2.66	1.33	4.19	13.90	2.68	64.75	
	2	693	624	75	230	4280	2.68	1.32	4.20	13.87	2.69	64.68	
	3	680	624	76	230	4302	2.65	1.33	4.18	13.91	2.70	63.99	
	4	688	621	75	230	4295	2.67	1.32	4.15	13.88	2.68	65.82	
	5	690	622	77	231	4328	2.68	1.33	4.20	13.90	2.69	63.09	
	6	684	625	77	231	4311	2.68	1.32	4.19	13.86	2.70	64.06	
平均值 \bar{x}_3 (mg/Kg)		687	623	76	230	4306	2.67	1.33	4.19	13.89	2.69	64.40	
相对误差 RE_3 (%)		0.88	1.6	2.7	1.8	0.84	1.9	2.3	0.48	0.65	1.5	-1.7	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		681 ±13	613± 12	74± 3	226±5	4270 ±60	2.62± 0.06	1.30± 0.03	4.17± 0.03	13.8± 0.11	2.65± 0.05	65.5± 0.12	

附表 2-3-9 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		沉积物样品GSD-1a (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果 (mg/L)	1	913	952	115	480	5570	4.10	3.44	6.42	15.30	2.72	58.78	
	2	918	952	118	482	5405	4.09	3.24	6.41	15.31	2.70	57.64	
	3	922	977	115	485	5458	4.09	3.43	6.37	15.35	2.71	57.18	
	4	925	987	116	488	5523	4.08	3.45	6.45	15.37	2.76	57.11	
	5	920	969	117	489	5487	4.10	3.39	6.37	15.30	2.75	58.26	
	6	930	960	119	485	5469	4.10	3.44	6.40	15.32	2.75	57.97	
平均值 \bar{x}_3 (mg/Kg)		921	966	117	485	5485	4.09	3.40	6.40	15.33	2.73	57.82	
相对误差 RE_3 (%)		1.2	5.0	1.7	-0.21	2.1	2.3	3.0	-1.5	-0.20	-2.5	-2.1	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		910 ±28	920± 77	115± 11	486±3 2	5370 ±210	4.0± 0.1	3.30± 0.17	6.50± 0.15	15.36± 0.06	2.8± 0.1	59.07± 0.21	

附表 2-3-10 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		沉积物样品GSD-9 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果 (mg/L)	1	623	438	103	173	5537	5.44	2.38	4.79	10.68	1.96	62.61	
	2	625	442	105	175	5400	5.43	2.41	4.93	10.65	1.98	62.53	
	3	628	446	103	175	5482	5.40	2.39	4.93	10.68	1.99	63.14	
	4	631	445	105	173	5521	5.43	2.44	4.81	10.66	1.99	63.56	
	5	629	448	105	174	5498	5.41	2.45	4.92	10.68	2.01	62.91	
	6	631	446	103	173	5504	5.42	2.45	4.93	10.67	1.98	63.51	
平均值 \bar{x}_3 (mg/Kg)		628	444	104	174	5490	5.42	2.42	4.89	10.67	1.99	63.04	
相对误差 RE_3 (%)		1.3	3.3	7.2	4.8	-0.18	1.3	1.3	0.62	0.85	0.00	-2.9	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		620 ±20	430± 18	97± 6	166±9	5500 ±160	5.35± 0.09	2.39± 0.06	4.86± 0.07	10.58± 0.10	1.99± 0.06	64.89± 0.11	

(2) 实际样品加标测试数据

附表 2-3-11 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		土壤样品 (mg/ Kg)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
	1	1470	2655	491	978	163	665	430	830	10166	14336	
2	1453	2624	490	970	162	658	425	842	10257	14109		
3	1498	2632	493	964	167	658	422	845	10197	14227		
4	1500	2621	488	964	160	659	423	862	10283	14140		
5	1473	2660	492	985	161	667	419	830	10259	14252		
6	1469	2645	493	981	162	662	429	851	10198	14201		
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/ Kg)		1477	2639	491	974	165	662	425	843	10227	14211	
加标量 μ (mg/ Kg)		1250		500		500		500		5000		
加标回收率 P_3 %		93.0		96.4		99.4		83.6		79.7		

附表 2-3-12 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		土壤样品 (%)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
	1	3.34	5.10	3.95	5.81	10.42	17.29	15.61	24.92	1.88	2.78	
2	3.37	5.08	3.85	5.69	10.51	17.13	15.78	24.82	1.85	2.93		
3	3.49	5.19	3.87	5.63	10.55	17.27	15.58	24.75	1.82	2.95		
4	3.38	5.12	3.80	5.72	10.47	17.31	15.66	24.89	1.90	2.84		
5	3.42	5.19	3.90	5.80	10.45	17.28	15.72	24.69	1.82	2.95		
6	3.37	5.21	3.88	5.77	10.53	17.24	15.69	24.77	1.81	2.87		
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (%)		3.39	5.15	3.88	5.73	10.49	17.25	15.67	24.81	1.85	2.89	
加标量 μ (%)		1.96		1.95		7.14		9.45		0.95		
加标回收率 P_3 %		89.7		95.2		94.7		96.7		109		

附表 2-3-13 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		沉积物样品 (mg/ Kg)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
	1	1642	4238	667	1764	117	375	180	615	4910	9003	
2	1651	4219	662	1768	123	374	178	614	4890	8986		
3	1667	4221	660	1745	120	367	180	617	4925	8995		
4	1659	4235	656	1751	118	358	179	622	4936	9017		
5	1665	4255	661	1743	117	368	182	619	4922	8990		
6	1649	4251	653	1759	120	363	180	627	4913	9012		
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/Kg)		1656	4236	660	1755	119	368	180	619	4916	9000	
加标量 μ (mg/Kg)		2500		1250		250		500		5000		
加标回收率 P_3 %		103		87.6		99.4		87.8		81.7		

附表 2-3-14 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.02

平行号		沉积物样品 (%)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		

	1	1.22	2.26	1.67	3.24	6.83	13.58	15.78	32.41	2.23	4.36	
	2	1.23	2.27	1.69	3.17	6.87	13.67	15.76	32.47	2.29	4.31	
	3	1.19	2.19	1.71	3.18	6.89	13.88	15.70	32.56	2.31	4.38	
	4	1.16	2.35	1.67	3.18	6.82	13.77	15.82	32.46	2.29	4.38	
	5	1.15	2.22	1.65	3.26	6.78	13.78	15.76	32.51	2.28	4.42	
	6	1.16	2.25	1.70	3.21	6.85	13.57	15.74	32.49	2.30	4.39	
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (%)		1.19	2.26	1.68	3.21	6.84	13.71	15.76	32.48	2.28	4.37	
加标量 μ (%)		1.12		1.56		7.14		18.89		2.21		
加标回收率 P_3 %		95.2		97.9		96.2		88.5		94.7		

注： \bar{x}_3 为实际样品测试均值， \bar{y}_3 为加标样品测试均值。

2.4 哈尔滨市环境监测中心站原始测试数据

2.4.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表2-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.03

平行样品编号		Mn		Ba	V	Sr	Ti	备注
		257.6	293.3	455.4	292.4	460.7	334.9	
测定结果 (mg/L)	1	0.009	0.008	0.004	0.006	0.004	0.001	
	2	0.008	0.006	0.006	0.007	0.005	0.002	
	3	0.008	0.007	0.006	0.005	0.004	0.002	
	4	0.007	0.007	0.005	0.006	0.004	0.001	
	5	0.007	0.008	0.004	0.006	0.005	0.003	
	6	0.008	0.005	0.005	0.006	0.006	0.003	
	7	0.009	0.009	0.005	0.007	0.005	0.002	
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.008	0.007	0.005	0.006	0.005	0.002	
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.0008	0.0013	0.0008	0.0007	0.0008	0.0008	
t 值		3.143						
检出限 (mg/L)		0.003	0.004	0.003	0.002	0.002	0.003	
检出限 (mg/Kg)		7	11	7	6	6	7	
测定下限 (mg/Kg)		28	44	28	24	24	28	

附表2-4-2 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.03

平行样品编号		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O	SiO ₂	
		315.9	396.9	285.2	279.1	238.2	239.5	396.1	308.2	766.4	251.6	212.4
测定结果 (mg/L)	1	0.010	0.011	0.007	0.022	0.024	0.076	0.181	0.056	0.038	1.988	1.998
	2	0.005	0.009	0.006	0.011	0.036	0.076	0.173	0.05	0.042	2.011	1.912
	3	0.008	0.007	0.007	0.019	0.031	0.098	0.171	0.031	0.062	2.002	1.939
	4	0.009	0.011	0.004	0.012	0.034	0.091	0.189	0.049	0.06	1.977	1.976
	5	0.006	0.005	0.009	0.039	0.033	0.088	0.187	0.052	0.058	2.101	1.999
	6	0.004	0.006	0.004	0.015	0.032	0.091	0.182	0.031	0.03	1.988	1.923
	7	0.003	0.007	0.003	0.041	0.031	0.081	0.189	0.016	0.041	2.049	1.901
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.006	0.008	0.006	0.023	0.032	0.086	0.182	0.041	0.047	2.017	1.950
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.003	0.002	0.002	0.012	0.004	0.008	0.007	0.015	0.013	0.044	0.041
t 值		3.143										
检出限 (mg/L)		0.008	0.008	0.007	0.039	0.012	0.026	0.023	0.047	0.040	0.14	0.13
检出限 (%)		0.002	0.002	0.002	0.00	0.003	0.007	0.006	0.012	0.010	0.035	0.032
测定下限 (%)		0.008	0.008	0.007	0.039	0.012	0.026	0.023	0.047	0.040	0.14	0.13

2.4.2 方法精密度测试数据

附表2-4-3 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品GSS-4 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	1420	214	247	77	10812	0.26	0.48	10.31	23.40	1.01	51.21	
	2	1423	217	247	77	10827	0.27	0.48	10.34	23.43	1.02	51.04	
	3	1426	226	248	78	10822	0.27	0.49	10.30	23.42	1.03	51.01	
	4	1431	218	247	79	10802	0.24	0.49	10.40	23.55	1.03	50.02	
	5	1426	226	246	76	10831	0.25	0.50	10.31	23.21	1.01	49.92	
	6	1431	221	247	77	10775	0.25	0.49	10.40	23.41	1.03	51.60	
平均值 \bar{x}_4 (mg/Kg)		1426	220	247	77	10812	0.26	0.49	10.34	23.40	1.02	50.80	
标准偏差 S_4 (mg/Kg)		4.36	4.93	0.63	1.03	20.8	0.003	0.003	0.046	0.11	0.010	0.68	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		0.31	2.2	0.26	1.3	0.19	1.1	0.69	0.44	0.47	0.96	1.3	

附表2-4-4 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	685	607	74	223	4260	2.61	1.31	4.18	13.74	2.63	65.22	
	2	683	607	75	224	4266	2.64	1.30	4.16	13.79	2.62	65.32	
	3	681	611	73	226	4270	2.66	1.31	4.18	13.88	2.66	65.51	
	4	682	613	75	226	4277	2.63	1.29	4.17	13.78	2.64	65.12	
	5	680	616	73	227	4270	2.67	1.30	4.18	13.82	2.62	65.12	
	6	687	608	74	228	4275	2.61	1.31	4.19	13.8	2.64	65.50	
平均值 \bar{x}_4 (mg/Kg)		683	610	74	226	4270	2.64	1.30	4.18	13.80	2.64	65.30	
标准偏差 S_4 (mg/Kg)		2.61	3.67	0.89	1.86	6.15	0.025	0.008	0.010	0.047	0.015	0.18	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		0.38	0.60	1.2	0.83	0.14	0.95	0.63	0.25	0.34	0.58	0.27	

附表2-4-5 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	912	888	115	480	5522	4.01	3.32	6.51	15.38	2.89	58.45	
	2	915	892	115	488	5413	4.03	3.38	6.52	15.39	2.83	60.01	
	3	912	902	113	492	5433	3.97	3.34	6.52	15.32	2.84	60.52	
	4	923	911	110	492	5467	3.98	3.32	6.47	15.38	2.89	59.86	
	5	931	891	113	495	5498	4.02	3.39	6.38	15.37	2.86	60.04	
	6	918	894	118	493	5411	4.04	3.42	6.45	15.4	2.81	59.55	
平均值 \bar{x}_4 (mg/Kg)		919	896	114	490	5457	4.01	3.36	6.48	15.37	2.85	59.74	
标准偏差 S_4 (mg/Kg)		7.40	8.60	2.68	5.40	46.2	0.028	0.041	0.055	0.028	0.033	0.71	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		0.81	0.96	2.4	1.1	0.85	0.70	1.2	0.84	0.18	1.1	1.2	

附表2-4-6 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	

测定结果	1	612	433	97	172	5490	5.39	2.38	4.90	10.51	1.99	64.45	
	2	622	439	96	170	5578	5.40	2.41	4.88	10.61	2.01	64.23	
	3	620	430	101	166	5601	5.38	2.37	4.91	10.58	1.98	64.31	
	4	623	421	98	170	5521	5.42	2.38	4.92	10.53	1.99	64.34	
	5	620	429	99	169	5545	5.46	2.40	4.89	10.62	1.98	64.95	
	6	635	436	96	173	5521	5.38	2.38	4.85	10.63	2.00	64.91	
平均值 \bar{x}_4 (mg/Kg)		622	431	98	170	5543	5.41	2.39	4.89	10.58	1.99	64.53	
标准偏差 S_4 (mg/Kg)		7.46	6.28	1.94	2.45	40.9	0.031	0.015	0.025	0.050	0.012	0.32	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.2	1.5	2.0	1.4	0.74	0.57	0.63	0.51	0.47	0.59	0.49	

2.4.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准样品测试数据

附表 2-4-7 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											
测定结果		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
	1	1420	214	247	77	10812	0.26	0.48	10.31	23.4	1.01	51.21	
	2	1423	217	247	77	10827	0.27	0.48	10.34	23.43	1.02	51.04	
	3	1426	226	248	78	10822	0.27	0.49	10.3	23.42	1.03	51.01	
	4	1431	218	247	79	10802	0.24	0.49	10.4	23.55	1.03	50.02	
	5	1426	226	246	76	10831	0.25	0.50	10.31	23.21	1.01	49.92	
	6	1431	221	247	77	10775	0.25	0.49	10.4	23.41	1.03	51.60	
平均值 \bar{x}_4 (mg/Kg)		1426	220	247	77	10812	0.26	0.49	10.34	23.40	1.02	50.80	
相对误差 RE_4 (%)		0.42	3.3	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.39	-0.21	-0.97	-0.29	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		1420±75	213±20	247±14	77±6	10800±310	0.26±0.04	0.49±0.05	10.30±0.11	23.45±0.19	1.03±0.06	50.95±0.14	

附表 2-4-8 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											
测定结果		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
	1	685	607	74	223	4260	2.61	1.31	4.18	13.74	2.63	65.22	
	2	683	607	75	224	4266	2.64	1.30	4.16	13.79	2.62	65.32	
	3	681	611	73	226	4270	2.66	1.31	4.18	13.88	2.66	65.51	
	4	682	613	75	226	4277	2.63	1.29	4.17	13.78	2.64	65.12	
	5	680	616	73	227	4270	2.67	1.30	4.18	13.82	2.62	65.12	
	6	687	608	74	228	4275	2.61	1.31	4.19	13.8	2.64	65.50	
平均值 \bar{x}_4 (mg/Kg)		683	610	74	226	4270	2.64	1.30	4.18	13.80	2.64	65.30	
相对误差 RE_4 (%)		0.29	-0.49	0.00	0.00	0.00	0.76	0.00	0.24	0.00	-0.38	-0.31	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		681±13	613±12	74±3	226±5	4270±60	2.62±0.06	1.30±0.03	4.17±0.03	13.8±0.11	2.65±0.05	65.5±0.12	

附表 2-4-9 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											
测定结果		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
	1	912	888	115	480	5522	4.01	3.32	6.51	15.38	2.89	58.45	
	2	915	892	115	488	5413	4.03	3.38	6.52	15.39	2.83	60.01	

	3	912	902	113	492	5433	3.97	3.34	6.52	15.32	2.84	60.52	
	4	923	911	110	492	5467	3.98	3.32	6.47	15.38	2.89	59.86	
	5	931	891	113	495	5498	4.02	3.39	6.38	15.37	2.86	60.04	
	6	918	894	118	493	5411	4.04	3.42	6.45	15.4	2.81	59.55	
平均值 \bar{x}_4 (mg/Kg)		919	896	114	490	5457	4.01	3.36	6.48	15.37	2.85	59.74	
相对误差 RE_4 (%)		0.99	-2.6	-0.87	0.82	1.6	0.25	1.8	-0.31	0.07	1.8	1.1	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		910±28	920±77	115±11	486±32	5370±210	4.0±0.1	3.30±0.17	6.50±0.15	15.36±0.06	2.8±0.1	59.07±0.21	

附表 2-4-10 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											备注
测定结果		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
	1	612	433	97	172	5490	5.39	2.38	4.90	10.51	1.99	64.45	
	2	622	439	96	170	5578	5.40	2.41	4.88	10.61	2.01	64.23	
	3	620	430	101	166	5601	5.38	2.37	4.91	10.58	1.98	64.31	
	4	623	421	98	170	5521	5.42	2.38	4.92	10.53	1.99	64.34	
	5	620	429	99	169	5545	5.46	2.40	4.89	10.62	1.98	64.95	
	6	635	436	96	173	5521	5.38	2.38	4.85	10.63	2.00	64.91	
平均值 \bar{x}_4 (mg/Kg)		622	431	98	170	5543	5.41	2.39	4.89	10.58	1.99	64.53	
相对误差 RE_4 (%)		0.32	0.23	1.0	2.4	0.78	1.1	0.00	0.62	0.00	0.00	-0.55	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		620±20	430±18	97±6	166±9	5500±160	5.35±0.09	2.39±0.06	4.86±0.07	10.58±0.10	1.99±0.06	64.89±0.11	

(2) 实际样品加标测试数据

附表 2-4-11 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 (mg/ Kg)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
			Mn		Ba		V		Sr		Ti	
	1	1496	2621	488	906	164	561	422	860	10329	13976	
	2	1460	2650	486	876	159	562	426	812	10206	14207	
	3	1441	2621	488	881	161	571	424	891	10092	14092	
	4	1456	2548	490	895	161	562	420	803	10306	14103	
	5	1436	2632	487	884	160	568	419	831	10167	14252	
6	1489	2612	487	886	162	566	420	837	10259	14138		
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/ Kg)		1463	2614	488	888	161	565	422	839	10227	14128	
加标量 μ (mg/ Kg)		1250		500		500		500		5000		
加标回收率 P_4 %		92.1		80.2		80.7		83.5		78.0		

附表 2-4-12 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.03

平行号		土壤样品 (%)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
			CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O	
	1	3.32	5.11	3.91	5.72	10.31	16.94	15.52	24.4	1.81	2.60	
	2	3.31	5.02	3.90	5.94	10.34	16.78	15.41	23.69	1.79	2.79	
3	3.30	5.03	3.91	5.70	10.32	17.12	15.45	23.2	1.81	2.72		

	4	3.32	5.01	3.72	5.63	10.41	17.58	15.5	23.67	1.73	2.81	
	5	3.29	5.12	3.8	5.62	10.75	16.92	15.63	23.51	1.70	2.78	
	6	3.37	4.95	3.81	5.71	10.67	17.50	15.74	23.46	1.73	2.55	
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (%)		3.32	5.04	3.84	5.72	10.47	17.14	15.54	23.66	1.76	2.71	
加标量 μ (%)		1.96		1.95		7.14		9.45		0.95		
加标回收率 P_4 %		87.9		96.4		93.5		85.9		99.8		

附表 2-4-13 实际样品加标测试数据表

测试日期：2011.03

平行号	沉积物样品 (mg/Kg)											
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	备注
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
	1	1665	4144	680	1680	117	361	179	630	4869	9264	
	2	1641	4062	624	1693	114	350	176	622	4932	8831	
	3	1662	4012	660	1755	116	347	180	602	5062	8983	
	4	1663	4112	641	1752	115	364	177	630	5100	9104	
	5	1652	4231	646	1703	117	362	182	592	4901	9190	
6	1641	4123	650	1707	116	370	182	626	5003	8892		
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/Kg)		1654	4114	650	1715	116	359	179	617	4978	9044	
加标量 μ (mg/Kg)		2500		1250		250		500		5000		
加标回收率 P_4 %		98.4		85.2		97.1		87.6		81.3		

附表 2-4-14 实际样品加标测试数据表

测试日期：2011.03

平行号	沉积物样品 (%)											
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	备注
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
	1	1.11	2.32	1.65	3.06	6.82	12.94	15.76	33.2	2.32	4.32	
	2	1.05	2.26	1.66	3.12	6.83	13.21	15.8	33.16	2.28	4.48	
	3	1.10	2.31	1.63	3.20	6.78	13.42	15.72	34.14	2.20	4.42	
	4	1.12	2.22	1.64	3.18	6.86	13.28	15.72	33.32	2.23	4.38	
	5	1.09	2.31	1.64	3.12	6.84	13.12	15.72	33.96	2.21	4.40	
6	1.14	2.32	1.68	3.10	6.82	13.2	15.82	33.82	2.26	4.36		
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (%)		1.10	2.29	1.65	3.13	6.83	13.20	15.76	33.60	2.25	4.39	
加标量 μ (%)		1.12		1.56		7.14		18.89		2.21		
加标回收率 P_4 %		106		94.9		89.2		94.5		97.0		

注： \bar{x}_4 为实际样品测试均值， \bar{y}_4 为加标样品测试均值。

2.5 天津市环境监测中心站原始测试数据

2.5.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表2-5-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.04

平行样品编号		Mn	Ba	V	Sr	Ti	备注
		259.4	230.4	268.8	346.4	323.9	
测定结果 (mg/L)	1	0.012	0.009	0.015	0.010	0.001	
	2	0.018	0.010	0.014	0.010	0.002	
	3	0.018	0.010	0.016	0.011	0.003	
	4	0.018	0.009	0.015	0.010	0.002	
	5	0.019	0.010	0.015	0.011	0.002	
	6	0.019	0.009	0.015	0.009	0.003	
	7	0.019	0.010	0.014	0.008	0.003	
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.017	0.010	0.015	0.010	0.002	
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.002	0.0003	0.0005	0.001	0.0008	
t 值		3.143					
检出限 (mg/L)		0.008	0.0009	0.002	0.003	0.003	
检出限 (mg/Kg)		19	2	4	8	6	
测定下限 (mg/Kg)		76	8	16	32	24	

附表2-5-2 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2011.04

平行样品编号		CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	备注
		393.4	285.2	300.1	396.2	766.4	252.4	
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.005	0.040	0.077	0.037	2.147	
	2	0.029	0.010	0.023	0.104	0.067	2.113	
	3	0.013	0.015	0.057	0.096	0.017	2.192	
	4	0.031	0.035	0.030	0.070	0.051	2.152	
	5	0.029	0.017	0.021	0.091	0.031	2.141	
	6	0.021	0.025	0.036	0.055	0.053	2.089	
	7	0.010	0.012	0.053	0.070	0.023	2.353	
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.021	0.017	0.037	0.080	0.040	2.17	
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.0099	0.010	0.014	0.017	0.018	0.087	
t 值		3.143						
检出限 (mg/L)		0.027	0.032	0.044	0.054	0.057	0.27	
检出限 (%)		0.0068	0.0079	0.011	0.014	0.014	0.068	
测定下限 (%)		0.027	0.033	0.044	0.054	0.056	0.27	

2.5.2 方法精密度测试数据

附表2-5-3 方法精密度测试数据表

测试日期：2011.04

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	1353	228	241	72	10875	0.26	0.54	10.28	23.26	0.97	49.11	
	2	1347	230	233	71	10750	0.25	0.50	10.19	23.63	1.05	49.18	
	3	1483	232	234	71	10725	0.30	0.45	10.41	23.61	1.08	52.77	
	4	1477	233	241	83	11100	0.29	0.49	10.39	23.64	0.98	53.64	
	5	1460	229	233	73	10509	0.30	0.51	10.40	23.28	1.06	51.96	
	6	1494	233	235	72	10568	0.28	0.50	10.35	23.26	1.09	49.27	

平均值 \bar{x}_5 (mg/Kg)	1436	231	236	74	10754	0.28	0.50	10.34	23.45	1.04	51.07	
标准偏差 S_5 (mg/Kg)	67.3	2.14	3.82	4.63	214	0.021	0.029	0.086	0.20	0.051	1.97	
相对标准偏差 RSD_5 %	4.7	0.93	1.6	6.3	2.0	7.5	5.9	0.83	0.84	4.9	3.9	

附表2-5-4 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	672	617	75	231	4322	2.68	1.33	4.20	13.88	2.61	64.31	
	2	677	620	71	221	4211	2.67	1.32	4.19	13.69	2.69	67.36	
	3	668	602	71	221	4234	2.56	1.27	4.14	13.82	2.68	62.91	
	4	670	623	72	231	4268	2.57	1.33	4.14	13.91	2.70	63.71	
	5	694	614	71	222	4320	2.56	1.27	4.20	13.71	2.62	62.97	
	6	688	625	73	227	4225	2.58	1.29	4.15	13.70	2.60	61.76	
平均值 \bar{x}_5 (mg/Kg)		678	617	72	226	4263	2.60	1.30	4.17	13.79	2.65	63.84	
标准偏差 S_5 (mg/Kg)		10.6	8.28	1.60	4.81	48.5	0.056	0.029	0.030	0.098	0.045	1.93	
相对标准偏差 RSD_5 %		1.6	1.3	2.2	2.1	1.1	2.2	2.2	0.71	0.71	1.7	3.0	

表2-5-5 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	918	843	114	454	5411	4.04	3.36	6.38	15.42	2.71	61.71	
	2	969	926	126	491	5265	3.95	3.17	6.41	15.30	2.75	57.2	
	3	906	911	119	456	5576	3.95	3.13	6.45	15.28	2.70	57.16	
	4	906	945	113	516	5167	3.90	3.15	6.65	15.41	2.90	62.34	
	5	897	852	109	509	5206	4.09	3.13	6.35	15.32	2.87	55.68	
	6	882	873	114	518	5153	4.10	3.16	6.37	15.30	2.86	56.46	
平均值 \bar{x}_5 (mg/Kg)		913	892	116	491	5296	4.01	3.18	6.44	15.34	2.80	58.43	
标准偏差 S_5 (mg/Kg)		29.9	41.7	5.91	29.2	166	0.083	0.088	0.11	0.061	0.088	2.85	
相对标准偏差 RSD_5 %		3.3	4.7	5.1	6.0	3.1	2.1	2.8	1.7	0.40	3.2	4.9	

附表2-5-6 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	639	445	99	158	5375	5.26	2.4	4.79	10.54	2.04	66.82	
	2	640	430	95	164	5650	5.44	2.36	4.91	10.68	2.03	63.30	
	3	636	412	91	171	5340	5.29	2.45	4.93	10.48	1.92	60.63	
	4	601	448	91	157	5412	5.44	2.31	4.83	10.49	1.95	67.36	
	5	611	440	103	170	5390	5.26	2.32	4.79	10.48	1.91	59.35	
	6	603	421	95	174	5475	5.31	2.34	4.8	10.51	1.94	61.63	
平均值 \bar{x}_5 (mg/Kg)		621	433	96	166	5440	5.33	2.36	4.84	10.53	1.97	63.18	
标准偏差 S_5 (mg/Kg)		18.6	14.2	4.68	7.12	112	0.085	0.053	0.063	0.077	0.056	3.30	
相对标准偏差 RSD_5 %		3.0	3.3	4.9	4.3	2.1	1.6	2.3	1.3	0.73	2.9	5.2	

2.5.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准样品测试数据

附表 2-5-7 标准样品测试数据表

测试日期：2011.04

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	1353	228	241	72	10875	0.26	0.54	10.28	23.26	0.97	49.11	
	2	1347	230	233	71	10750	0.25	0.50	10.19	23.63	1.05	49.18	
	3	1483	232	234	71	10725	0.30	0.45	10.41	23.61	1.08	52.77	
	4	1477	233	241	83	11100	0.29	0.49	10.39	23.64	0.98	53.64	
	5	1460	229	233	73	10509	0.30	0.51	10.40	23.28	1.06	51.96	
	6	1494	233	235	72	10568	0.28	0.50	10.35	23.26	1.09	49.77	
平均值 \bar{x}_5 (mg/Kg)		1436	231	236	74	10754	0.28	0.50	10.34	23.45	1.04	51.07	
相对误差 RE_5 (%)		1.1	8.5	-4.5	-3.9	-0.43	7.7	2.0	0.39	0.00	0.97	0.24	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		1420 ±75	213±20	247±14	77±6	10800 ±310	0.26±0.04	0.49±0.05	10.30±0.11	23.45±0.19	1.03±0.06	50.95±0.14	

附表 2-5-8 标准样品测试数据表

测试日期：2011.04

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	672	617	75	231	4322	2.68	1.33	4.2	13.88	2.61	64.31	
	2	677	620	71	221	4211	2.67	1.32	4.19	13.69	2.69	67.36	
	3	668	602	71	221	4234	2.56	1.27	4.14	13.82	2.68	62.91	
	4	670	623	72	231	4268	2.57	1.33	4.14	13.91	2.70	63.71	
	5	694	614	71	222	4320	2.56	1.27	4.2	13.71	2.62	62.97	
	6	688	625	73	227	4225	2.58	1.29	4.15	13.70	2.60	61.76	
平均值 \bar{x}_5 (mg/Kg)		678	617	72	226	4263	2.60	1.30	4.17	13.79	2.65	63.84	
相对误差 RE_5 (%)		-0.44	0.65	-2.7	0.00	-0.16	-0.76	0.00	0.00	-0.07	0.00	-2.5	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		681±13	613±12	74±3	226±5	4270±60	2.62±0.06	1.30±0.03	4.17±0.03	13.8±0.11	2.65±0.05	65.5±0.12	

附表 2-5-9 标准样品测试数据表

测试日期：2011.04

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	918	843	114	454	5411	4.04	3.36	6.38	15.42	2.71	61.71	
	2	969	926	126	491	5265	3.95	3.17	6.41	15.30	2.75	57.2	
	3	906	911	119	456	5576	3.95	3.13	6.45	15.28	2.70	57.16	
	4	906	945	113	516	5167	3.90	3.15	6.65	15.41	2.90	62.34	
	5	897	852	109	509	5206	4.09	3.13	6.35	15.32	2.87	55.68	
	6	882	873	114	518	5153	4.10	3.16	6.37	15.30	2.86	56.46	
平均值 \bar{x}_5 (mg/Kg)		913	892	116	491	5296	4.01	3.18	6.44	15.34	2.80	58.43	
相对误差 RE_5 (%)		0.33	-3.0	0.87	1.0	-1.4	0.25	-3.6	-0.92	0.13	0.00	1.1	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		910±28	920±77	115±11	486±32	5370±210	4.0±0.1	3.30±0.17	6.50±0.15	15.3±0.06	2.8±0.1	59.07 ±0.21	

附表 2-5-10 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											备注
测定结果		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
	1	639	445	99	158	5375	5.26	2.4	4.79	10.54	2.04	66.82	
	2	640	430	95	164	5650	5.44	2.36	4.91	10.68	2.03	63.30	
	3	636	412	91	171	5340	5.29	2.45	4.93	10.48	1.92	60.63	
	4	601	448	91	157	5412	5.44	2.31	4.83	10.49	1.95	67.36	
	5	611	440	103	170	5390	5.26	2.32	4.79	10.48	1.91	59.35	
	6	603	421	95	174	5475	5.31	2.34	4.8	10.51	1.94	61.63	
平均值 \bar{x}_5 (mg/Kg)		621	433	96	166	5440	5.33	2.36	4.84	10.53	1.97	63.18	
相对误差 RE_5 (%)		0.16	0.70	-1.0	0.00	-1.1	-0.37	-1.3	-0.41	-0.47	-1.0	-2.6	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		620±20	430±18	97±6	166±9	5500±160	5.35±0.09	2.39±0.06	4.86±0.07	10.58±0.10	1.99±0.06	64.8±0.11	

(2) 实际样品加标测试数据

附表 2-5-11 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 (mg/Kg)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
			Mn		Ba		V		Sr		Ti	
	1		1520	2870	494	1069	144	618	425	930	10158	13900
	2		1490	2859	494	1046	168	630	438	938	10277	14300
	3		1485	2763	486	1024	176	605	423	978	10576	13575
	4		1543	2786	504	964	155	518	408	995	9978	14025
	5		1550	2661	446	936	150	495	448	908	9739	14500
6		1558	2597	474	1008	140	573	388	950	10456	15025	
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/Kg)		1524	2756	483	1008	156	573	421	950	10197	14221	
加标量 μ (mg/Kg)		1250		500		500		500		5000		
加标回收率 P_5 %		98.6		105		83.4		90.0		80.5		

附表 2-5-12 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 (%)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
			CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O	
	1		3.44	4.82	3.81	5.49	10.17	16.59	15.25	23.58	1.73	2.56
	2		3.39	4.90	3.25	5.67	10.62	17.03	15.33	23.36	1.68	2.61
	3		3.44	5.09	3.59	5.46	10.45	17.05	15.43	22.82	1.77	2.55
	4		3.40	4.96	3.40	5.35	10.42	16.14	15.61	23.81	1.71	2.63
	5		3.29	5.00	3.88	5.19	10.27	16.22	15.34	23.87	1.79	2.44
6		3.34	5.12	3.81	5.75	10.52	16.82	15.17	24.04	1.73	2.51	
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (%)		3.38	4.98	3.82	5.41	10.41	16.64	15.36	23.58	1.74	2.55	
加标量 μ (%)		1.96		1.95		7.14		9.45		0.95		

加标回收率 $P_5\%$	81.6	81.5	87.3	87.0	85.3	
---------------	------	------	------	------	------	--

附表 2-5-13 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 (mg/ Kg)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
	1	1638	4253	621	1823	115	344	185	638	4950	8438	
2	1760	4016	649	1814	123	335	189	646	4500	8515		
3	1732	3596	640	1775	118	303	174	542	4230	8625		
4	1655	3491	671	1671	128	319	187	553	4620	8399		
5	1685	3491	643	1589	122	294	201	547	4230	8703		
6	1709	3911	654	1882	123	369	185	613	4140	8771		
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/Kg)		1696	3793	646	1759	122	327	187	590	4445	8575	
加标量 μ (mg/Kg)		2500		1250		250		500		5000		
加标回收率 $P_5\%$		83.9		89.0		82.0		80.6		82.6		

附表 2-5-14 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 (%)										备注
测定结果		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
	1	1.18	2.28	1.44	3.08	6.68	13.26	15.68	33.13	2.19	4.15	
2	1.16	2.04	1.42	2.86	6.74	12.86	15.82	32.30	2.21	4.23		
3	1.18	2.20	1.39	2.78	6.61	12.40	15.72	31.32	2.12	4.11		
4	1.16	2.08	1.44	2.84	6.53	12.69	15.97	30.79	2.17	4.23		
5	1.12	2.02	1.36	3.17	6.60	12.49	15.53	31.30	2.22	4.06		
6	1.14	1.98	1.44	2.96	6.59	12.64	15.66	32.39	2.15	4.21		
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (%)		1.16	2.10	1.51	2.83	6.63	12.72	15.73	31.87	2.18	4.17	
加标量 μ (%)		1.12		1.56		7.14		18.89		2.21		
加标回收率 $P_5\%$		83.9		84.6		85.3		85.4		90.1		

注: \bar{x}_5 为实际样品测试均值, \bar{y}_5 为加标样品测试均值。

2.6 广东省环境监测中心站原始测试数据

2.6.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表2-6-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2011.04

平行样品编号		Mn	Ba	V	Sr	Ti	备注
		257.6	293.3	455.4	292.4	338.0	334.9
测定结果 (mg/L)	1	0.015	0.020	0.012	0.014	0.003	0.003
	2	0.017	0.019	0.012	0.012	0.006	0.004
	3	0.016	0.021	0.011	0.014	0.005	0.003
	4	0.019	0.019	0.012	0.013	0.004	0.004
	5	0.020	0.020	0.013	0.013	0.004	0.004
	6	0.018	0.022	0.013	0.014	0.006	0.003
	7	0.021	0.021	0.013	0.013	0.005	0.004
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.018	0.020	0.012	0.013	0.006	0.004

标准偏差 S_6 (mg/L)	0.002	0.001	0.0008	0.0008	0.001	0.0005	
t 值	3.143						
检出限 (mg/L)	0.007	0.004	0.002	0.002	0.004	0.002	
检出限 (mg/Kg)	17	9	6	6	9	4	
测定下限 (mg/Kg)	68	36	24	24	36	16	

附表2-6-2 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2011.04

平行样品编号		CaO	MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O	SiO ₂		备注
		315.9	285.5	279.2	238.2	239.5	396.1	308.2	766.4	251.6	212.4	
测定结果 (mg/L)	1	0.039	0.025	0.057	0.037	0.030	0.075	0.048	0.231	0.234	0.746	
	2	0.046	0.027	0.061	0.035	0.028	0.087	0.035	0.228	0.207	0.789	
	3	0.045	0.023	0.053	0.034	0.034	0.068	0.024	0.234	0.222	0.766	
	4	0.044	0.024	0.051	0.038	0.025	0.071	0.039	0.225	0.239	0.739	
	5	0.040	0.024	0.054	0.034	0.028	0.083	0.021	0.218	0.226	0.752	
	6	0.037	0.027	0.058	0.038	0.029	0.066	0.037	0.209	0.234	0.746	
	7	0.043	0.023	0.053	0.033	0.033	0.078	0.031	0.233	0.219	0.778	
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.042	0.025	0.055	0.036	0.030	0.077	0.034	0.22	0.23	0.76	
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.003	0.002	0.004	0.002	0.003	0.008	0.009	0.009	0.011	0.019	
t 值		3.143										
检出限 (mg/L)		0.011	0.005	0.011	0.007	0.010	0.024	0.029	0.029	0.035	0.059	
检出限 (%)		0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.006	0.007	0.007	0.009	0.015	
测定下限 (%)		0.011	0.005	0.011	0.007	0.010	0.024	0.029	0.029	0.035	0.059	

2.6.2 方法精密度测试数据

附表2-6-3 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	1358	233	261	83	10725	0.29	0.54	10.19	23.35	1.01	49.07	
	2	1345	233	243	82	10650	0.29	0.53	10.18	23.43	1.02	48.49	
	3	1345	228	252	83	10625	0.29	0.53	10.22	23.43	1.03	48.59	
	4	1408	233	257	82	10550	0.29	0.52	10.40	23.62	1.03	47.84	
	5	1430	226	254	80	10650	0.29	0.53	10.40	23.64	1.02	47.47	
	6	1358	228	254	81	10625	0.30	0.53	10.26	23.43	1.03	48.00	
平均值 \bar{x}_6 (mg/Kg)		1374	231	254	82	10638	0.29	0.53	10.28	23.48	1.02	48.24	
标准偏差 S_6 (mg/Kg)		36.0	3.37	5.98	1.17	56.5	0.004	0.012	0.101	0.118	0.008	0.582	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		2.6	1.5	2.4	1.4	0.53	1.3	2.3	0.98	0.50	0.73	1.2	

附表2-6-4 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											备注
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	
测定结果	1	683	623	76	230	4330	2.68	1.33	4.20	13.84	2.70	62.90	
	2	693	625	72	224	4328	2.63	1.32	4.20	13.88	2.70	64.34	
	3	673	613	76	224	4303	2.57	1.28	4.16	13.77	2.66	67.40	
	4	668	615	72	221	4325	2.58	1.29	4.16	13.73	2.68	67.13	
	5	675	618	74	221	4250	2.57	1.28	4.14	13.69	2.68	60.59	

	6	683	615	76	227	4213	2.56	1.28	4.14	13.69	2.69	65.63	
平均值 \bar{x}_6 (mg/Kg)		679	618	74	224	4291	2.60	1.30	4.17	13.77	2.68	64.67	
标准偏差 S_6 (mg/Kg)		8.91	4.85	1.92	3.49	49.0	0.049	0.035	0.029	0.083	0.013	2.62	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		1.3	0.79	2.6	1.6	1.1	1.9	2.7	0.68	0.60	0.50	4.1	

附表2-6-5 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	938	918	125	459	5575	4.10	3.33	6.55	15.39	2.90	59.31	
	2	935	890	123	463	5475	3.97	3.26	6.44	15.41	2.88	59.47	
	3	995	893	125	454	5475	3.97	3.25	6.48	15.42	2.90	57.86	
	4	935	865	115	462	5325	3.91	3.17	6.40	15.33	2.83	58.08	
	5	895	868	125	462	5350	3.91	3.17	6.35	15.36	2.81	57.86	
	6	888	860	113	456	5250	3.94	3.12	6.35	15.31	2.81	56.79	
平均值 \bar{x}_6 (mg/Kg)		931	882	121	459	5408	3.96	3.21	6.43	15.37	2.85	58.23	
标准偏差 S_6 (mg/Kg)		38.4	22.0	5.63	3.89	120	0.070	0.078	0.079	0.046	0.042	1.01	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		4.1	2.5	4.7	0.85	2.2	1.8	2.4	1.2	0.30	1.5	1.7	

附表2-6-6 方法精密度测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	603	418	93	169	5425	5.43	2.42	4.89	10.65	1.94	63.11	
	2	608	413	98	165	5350	5.32	2.41	4.85	10.58	1.94	62.52	
	3	640	425	103	170	5475	5.44	2.45	4.93	10.67	2.00	63.06	
	4	613	413	100	167	5350	5.36	2.39	4.89	10.65	1.95	62.74	
	5	625	438	95	168	5450	5.44	2.43	4.89	10.68	2.00	62.58	
	6	638	443	103	169	5400	5.29	2.40	4.89	10.63	2.02	62.74	
平均值 \bar{x}_6 (mg/Kg)		621	425	98	168	5408	5.38	2.42	4.89	10.64	1.97	62.79	
标准偏差 S_6 (mg/Kg)		15.8	12.9	4.08	1.82	51.6	0.067	0.022	0.026	0.035	0.034	0.244	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		2.5	3.0	4.2	1.1	0.95	1.2	0.92	0.54	0.33	1.7	0.39	

2.6.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准样品测试数据

附表 2-6-7 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 GSS-4 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	1358	233	261	83	10725	0.29	0.54	10.19	23.35	1.01	49.07	
	2	1345	233	243	82	10650	0.29	0.53	10.18	23.43	1.02	48.49	
	3	1345	228	252	83	10625	0.29	0.53	10.22	23.43	1.03	48.59	
	4	1408	233	257	82	10550	0.29	0.52	10.40	23.62	1.03	47.84	
	5	1430	226	254	80	10650	0.29	0.53	10.40	23.64	1.02	47.47	
	6	1358	228	254	81	10625	0.30	0.53	10.26	23.43	1.03	48.00	
平均值 \bar{x}_6 (mg/Kg)		1374	231	254	82	10638	0.29	0.53	10.28	23.48	1.02	48.24	

相对误差 $RE_{\bar{x}_6}$ (%)	-3.2	8.5	2.8	6.5	-1.5	11.5	8.2	-0.19	0.13	-0.97	-5.3	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)	1420± 75	213± 20	247± 14	77±6	1080± 310	0.26± 0.04	0.49± 0.05	10.30 ±0.11	23.45 ±0.19	1.03± 0.06	50.95 ±0.14	

附表 2-6-8 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 GSS-10 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	683	623	76	230	4330	2.68	1.33	4.20	13.84	2.70	62.90	
	2	693	625	72	224	4328	2.63	1.32	4.20	13.88	2.70	64.34	
	3	673	613	76	224	4303	2.57	1.28	4.16	13.77	2.66	67.40	
	4	668	615	72	221	4325	2.58	1.29	4.16	13.73	2.68	67.13	
	5	675	618	74	221	4250	2.57	1.28	4.14	13.69	2.68	60.59	
	6	683	615	76	227	4213	2.56	1.28	4.14	13.69	2.69	65.63	
平均值 \bar{x}_6 (mg/Kg)		679	618	74	224	4291	2.60	1.30	4.17	13.77	2.68	64.67	
相对误差 $RE_{\bar{x}_6}$ (%)		0.29	0.82	0.00	0.88	0.49	0.76	0.00	0.00	0.22	1.1	1.3	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		681± 13	613± 12	74±3	226±5	4270± 60	2.62± 0.06	1.30± 0.03	4.17± 0.03	13.8± 0.11	2.65± 0.05	65.5± 0.12	

附表 2-6-9 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 GSD-1a (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	938	918	125	459	5575	4.10	3.33	6.55	15.39	2.90	59.31	
	2	935	890	123	463	5475	3.97	3.26	6.44	15.41	2.88	59.47	
	3	995	893	125	454	5475	3.97	3.25	6.48	15.42	2.90	57.86	
	4	935	865	115	462	5325	3.91	3.17	6.40	15.33	2.83	58.08	
	5	895	868	125	462	5350	3.91	3.17	6.35	15.36	2.81	57.86	
	6	888	860	113	456	5250	3.94	3.12	6.35	15.31	2.81	56.79	
平均值 \bar{x}_6 (mg/Kg)		931	882	121	459	5408	3.96	3.21	6.43	15.37	2.85	58.23	
相对误差 $RE_{\bar{x}_6}$ (%)		2.3	-4.1	5.2	-5.6	0.71	-1.0	-2.7	-1.1	0.07	1.8	-1.4	
有证标准样品浓度 (mg/Kg)		910± 28	920± 77	115± 11	486± 32	5370± 210	4.0± 0.1	3.30± 0.17	6.50± 0.15	15.36 ±0.06	2.8± 0.1	59.07 ±0.21	

附表 2-6-10 标准样品测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 GSD-9 (mg/Kg)											
		Mn	Ba	V	Sr	Ti	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	备注
测定结果	1	603	418	93	169	5425	5.43	2.42	4.89	10.65	1.94	63.11	
	2	608	413	98	165	5350	5.32	2.41	4.85	10.58	1.94	62.52	
	3	640	425	103	170	5475	5.44	2.45	4.93	10.67	2.00	63.06	
	4	613	413	100	167	5350	5.36	2.39	4.89	10.65	1.95	62.74	
	5	625	438	95	168	5450	5.44	2.43	4.89	10.68	2.00	62.58	
	6	638	443	103	169	5400	5.29	2.40	4.89	10.63	2.02	62.74	
平均值 \bar{x}_6 (mg/Kg)		621	425	98	168	5408	5.38	2.42	4.89	10.64	1.97	62.79	
相对误差 $RE_{\bar{x}_6}$ (%)		0.16	-1.2	1.0	1.2	-1.7	0.56	1.3	0.62	0.57	-1.0	-3.2	

有证标准样品浓度 (mg/Kg)	620 ±20	430± 18	97± 6	166± 9	5500 ±160	5.35± 0.09	2.39± 0.06	4.86± 0.07	10.58± 0.10	1.99± 0.06	64.89± 0.11	
---------------------	------------	------------	----------	-----------	--------------	---------------	---------------	---------------	----------------	---------------	----------------	--

(2) 实际样品加标测试数据

附表 2-6-11 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 (mg/ Kg)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
测定结果	1	1473	2725	496	958	164	620	424	860	10175	14425	
	2	1445	2800	503	972	154	613	432	850	10350	14600	
	3	1508	2650	498	967	156	608	428	827	10225	14225	
	4	1528	2600	494	953	142	623	424	834	10350	14850	
	5	1483	2600	491	945	154	618	428	819	10450	14250	
	6	1513	2550	501	962	138	628	418	874	10400	13900	
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/ Kg)		1491	2625	497	959	151	618	422	844	10325	14375	
加标量 μ (mg/ Kg)		1250		500		500		500		5000		
加标回收率 P_6 %		90.7		92.4		93.4		84.4		81.0		

附表 2-6-12 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		土壤样品 (%)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
测定结果	1	3.48	4.96	3.78	5.66	10.44	17.08	15.55	22.92	1.75	2.35	
	2	3.48	4.96	3.83	5.52	10.52	16.93	15.58	23.20	1.76	2.39	
	3	3.45	5.21	3.75	5.87	10.40	17.24	15.44	24.19	1.73	2.61	
	4	3.42	5.32	3.87	5.89	10.36	17.34	15.44	24.97	1.75	2.79	
	5	3.45	5.03	3.91	6.18	10.36	17.39	15.55	24.58	1.75	3.03	
	6	3.39	5.14	3.89	5.66	10.72	17.64	15.49	24.34	1.74	2.90	
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (%)		3.45	5.11	3.84	5.80	10.46	17.27	15.51	24.03	1.75	2.68	
加标量 μ (%)		1.96		1.95		7.14		9.45		0.95		
加标回收率 P_6 %		84.7		101		95.4		90.2		97.9		

附表 2-6-13 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 (mg/ Kg)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		Mn		Ba		V		Sr		Ti		
测定结果	1	1633	4000	683	1720	123	363	171	616	4975	9225	
	2	1625	3925	698	1718	117	343	177	609	5300	9600	
	3	1648	3850	690	1710	109	328	176	592	5248	8975	
	4	1610	3800	678	1713	119	355	173	598	4725	9350	
	5	1615	3875	678	1713	115	350	174	586	5500	9250	
	6	1628	4128	678	1703	119	353	168	608	5003	9135	
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/Kg)		1626	3930	684	1713	117	348	173	601	5125	9256	
加标量 μ (mg/Kg)		2500		1250		250		500		5000		
加标回收率 P_6 %		92.2		82.3		92.4		85.6		82.6		

附表 2-6-14 实际样品加标测试数据表

测试日期: 2011.04

平行号		沉积物样品 (%)										备注
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标	
		CaO		MgO		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		K ₂ O		
测定结果	1	1.14	2.12	1.63	3.10	6.71	13.21	15.58	33.72	2.21	4.19	
	2	1.20	2.12	1.73	2.94	6.68	12.81	15.83	33.28	2.25	4.13	
	3	1.16	2.17	1.68	3.00	6.69	12.72	15.73	33.28	2.24	4.33	
	4	1.17	2.00	1.68	3.00	6.65	12.58	15.69	33.76	2.19	4.32	
	5	1.17	2.11	1.64	3.01	6.68	12.63	15.51	33.20	2.22	4.34	
	6	1.11	2.19	1.63	3.01	6.71	12.85	15.44	33.56	2.14	4.29	
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (%)		1.16	2.12	1.66	3.01	6.69	12.80	15.63	33.46	2.21	4.27	
加标量 μ (%)		1.12		1.56		7.14		18.89		2.21		
加标回收率 P_6 %		85.7		86.5		85.6		94.4		93.2		

注: \bar{x}_6 为实际样品测试均值, \bar{y}_6 为加标样品测试均值。

3 六家验证实验室数据汇总

3.1 方法检出限、测定下限汇总

六家验证实验室按照《土壤和沉积物 11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》中样品分析的全部步骤,按照样品分析的全部步骤,选定仪器测定的最佳条件,进行7次全程空白样品的平行测定(Mn、Ba、V、Sr用基体配制的0.01 mg/L的溶液做),计算7次平行测定的标准偏差,按HJ168中检出限计算公式分别计算得出方法检出限。6家实验室的方法检出限和测定下限测定结果见表3-1。

附表 3-1 方法检出限、测定下限汇总表 单位: mg/Kg

实验室号		1	2	3	4	5	6	MDL	
元素	Mn	检出限	6	8	13	11	19	17	19
		测定下限	24	32	52	44	76	68	76
	Ba	检出限	12	4	17	7	2	9	17
		测定下限	48	16	68	28	8	36	68
	V	检出限	13	4	16	6	4	6	16
		测定下限	42	16	64	24	6	16	64
	Sr	检出限	13	7	2	6	8	9	13
		测定下限	52	28	8	24	32	36	52
	Ti	检出限	6	10	4	7	6	4	10
		测定下限	24	40	16	28	24	16	40
	CaO (%)	检出限	0.003	0.006	0.004	0.002	0.007	0.003	0.007
		测定下限	0.01	0.02	0.02	0.008	0.03	0.01	0.03
	MgO (%)	检出限	0.001	0.005	0.002	0.010	0.008	0.003	0.01
		测定下限	0.004	0.020	0.008	0.040	0.032	0.012	0.04
	Fe ₂ O ₃ (%)	检出限	0.002	0.002	0.002	0.007	0.011	0.002	0.01
		测定下限	0.008	0.008	0.008	0.028	0.044	0.008	0.04
	Al ₂ O ₃ (%)	检出限	0.009	0.054	0.005	0.012	0.014	0.007	0.05
		测定下限	0.04	0.22	0.02	0.05	0.06	0.03	0.22
	K ₂ O (%)	检出限	0.006	0.008	0.019	0.010	0.014	0.007	0.02
		测定下限	0.024	0.032	0.076	0.040	0.056	0.028	0.08

	SiO ₂	检出限	0.016	0.064	0.063	0.035	0.068	0.015	0.07
	(%)	测定下限	0.064	0.26	0.25	0.14	0.27	0.060	0.27

3.2 方法精密度数据汇总

附表3-2 精密度 (Mn) 测试数据汇总表 单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	1488	6.54	0.44	690	2.23	0.32	922	4.41	0.48	625	4.79	0.77
2	1373	19.0	1.4	686	10.2	1.5	915	11.0	1.2	609	8.15	1.3
3	1484	7.32	0.49	687	4.63	0.7	921	5.85	0.64	628	3.25	0.52
4	1426	4.36	0.31	683	2.61	0.38	919	7.40	0.81	622	7.46	1.2
5	1436	67.3	4.7	678	10.6	1.6	913	29.9	3.3	621	18.6	3.0
6	1374	36.0	2.6	679	8.91	1.3	931	38.4	4.1	621	15.8	2.5
\bar{X}	1430			684			920			621		
S'	50.4			4.71			6.34			6.48		
RSD'	3.5			0.69			0.69			1.0		
重复性限 r	91			21			58			31		
再现性限 R	164			23			56			34		

附表 3-3 精密度 (Ba) 测试数据汇总表 单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	229	3.76	1.6	621	3.35	0.54	970	7.54	0.78	445	4.183	0.94
2	229	3.76	1.6	613	6.53	1.1	989	9.50	0.96	446	2.562	0.57
3	231	1.47	0.64	623	1.97	0.32	966	14.1	1.5	444	3.601	0.81
4	220	4.93	2.2	610	3.67	0.60	896	8.60	0.96	431	6.282	1.5
5	231	2.14	0.93	617	8.28	1.3	892	41.7	4.7	433	14.22	3.3
6	231	3.37	1.5	618	4.85	0.79	882	22.0	2.5	425	12.88	3.0
\bar{X}	229			617			933			437		
S'	4.31			4.86			47.4			8.83		
RSD'	1.9			0.79			5.1			2.0		
重复性限r	10			15			59			24		
再现性限R	15			19			143			33		

附表 3-4 精密度 (V) 测试数据汇总表 单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	257	4.62	1.8	75	1.63	2.2	119	5.38	4.5	102	1.33	1.3
2	234	1.33	0.57	73	1.97	2.7	112	1.97	1.8	95	2.95	3.1
3	255	5.39	2.1	76	0.983	1.3	117	1.63	1.4	104	1.10	1.1

4	247	0.632	0.26	74	0.894	1.2	114	2.68	2.4	98	1.94	2.0
5	236	3.82	1.6	72	1.60	2.2	116	5.91	5.1	96	4.68	4.9
6	254	5.98	2.4	74	1.92	2.6	121	5.63	4.7	98	4.08	4.2
\bar{X}	247			74			117			99		
S'	10.0			1.41			3.32			3.49		
RSD'	4.1			1.9			2.8			3.5		
重复性限 r	12			4			12			8		
再现性限 R	30			6			4			12		

附表 3-5 精密度 (Sr) 测试数据汇总表 单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	82	0.983	1.2	228	3.60	1.6	508	7.17	1.4	168	4.86	2.9
2	82	1.63	2.0	229	1.97	0.86	509	6.82	1.3	171	3.87	2.3
3	80	2.43	3.0	230	1.10	0.48	485	3.43	0.71	174	0.983	0.57
4	77	1.03	1.3	226	1.86	0.83	490	5.40	1.1	170	2.45	1.4
5	74	4.63	6.3	226	4.81	2.1	491	29.2	6.0	166	7.12	4.3
6	82	1.17	1.4	224	3.49	1.6	459	3.89	0.85	168	1.82	1.1
\bar{X}	80			227			490			170		
S'	3.38			2.24			18.3			2.86		
RSD'	4.2			0.98			3.7			1.7		
重复性限 r	7			9			36			11		
再现性限 R	11			10			61			13		

附表 3-6 精密度 (Ti) 测试数据汇总表 单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	10965	57.4	0.52	4310	16.1	0.37	5559	29.1	0.52	5642	2.15	0.38
2	10666	89.1	0.84	4260	28.3	0.66	5397	102	1.9	5606	54.2	0.97
3	11049	47.7	0.43	4306	17.6	0.41	5485	56.7	1.0	5490	48.2	0.88
4	10812	20.8	0.19	4270	6.15	0.14	5457	46.1	0.85	5543	40.9	0.74
5	10754	214	2.0	4263	48.5	1.1	5296	166	3.1	5440	112	2.1
6	10638	56.5	0.53	4291	49.0	1.1	5408	120	2.2	5408	51.6	0.95
\bar{X}	10814			4283			5434			5522		
S'	164			22.0			89.3			92.4		
RSD'	1.5			0.51			1.6			1.7		
重复性限 r	287			90			277			170		
再现性限 R	529			102			355			302		

附表 3-7 精密度 (CaO) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	0.29	0.007	2.6	2.64	0.015	0.57	4.08	0.018	0.45	5.34	0.032	0.59
2	0.29	0.008	2.8	2.61	0.039	1.5	4.03	0.084	2.1	5.38	0.053	0.99
3	0.29	0.015	5.1	2.67	0.013	0.47	4.09	0.008	0.20	5.42	0.015	0.27
4	0.26	0.003	1.1	2.64	0.025	0.95	4.01	0.028	0.70	5.41	0.031	0.57
5	0.28	0.021	7.5	2.60	0.056	2.2	4.01	0.083	2.1	5.33	0.085	1.6
6	0.29	0.004	1.3	2.60	0.049	1.9	3.96	0.070	1.8	5.38	0.067	1.2
$\bar{\bar{X}}$	0.28			2.63			4.03			5.38		
S'	0.014			0.028			0.049			0.036		
RSD'	5.0			1.1			1.2			0.68		
重复性限 r	0.03			0.10			0.16			0.15		
再现性限 R	0.05			0.12			0.20			0.17		

附表 3-8 精密度 (MgO) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	0.53	0.012	2.2	1.32	0.008	0.62	3.44	0.008	0.24	2.44	0.012	0.50
2	0.49	0.013	2.7	1.32	0.010	0.75	3.27	0.098	3.0	2.44	0.013	0.52
3	0.52	0.026	5.1	1.33	0.006	0.41	3.40	0.080	2.4	2.42	0.031	1.3
4	0.49	0.003	0.69	1.30	0.008	0.63	3.36	0.041	1.2	2.39	0.015	0.63
5	0.50	0.029	5.9	1.30	0.029	2.2	3.18	0.088	2.8	2.36	0.053	2.3
6	0.53	0.012	2.3	1.30	0.035	2.7	3.21	0.078	2.4	2.42	0.022	0.92
$\bar{\bar{X}}$	0.51			1.31			3.31			2.41		
S'	0.019			0.013			0.11			0.031		
RSD'	3.7			1.0			3.2			1.3		
重复性限 r	0.05			0.06			0.20			0.08		
再现性限 R	0.07			0.06			0.35			0.11		

附表 3-9 精密度 (Fe₂O₃) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	10.39	0.015	0.14	4.19	0.008	0.19	6.55	0.038	0.58	4.90	0.024	0.50
2	10.35	0.098	0.94	4.15	0.012	0.28	6.46	0.11	1.7	4.82	0.024	0.50
3	10.40	0.012	0.11	4.19	0.019	0.45	6.40	0.031	0.48	4.89	0.066	1.4
4	10.34	0.046	0.44	4.18	0.010	0.25	6.48	0.055	0.84	4.89	0.025	0.51
5	10.34	0.086	0.83	4.17	0.030	0.71	6.44	0.11	1.7	4.84	0.063	1.3
6	10.28	0.11	0.98	4.17	0.029	0.68	6.43	0.079	1.2	4.89	0.026	0.54
$\bar{\bar{X}}$	10.35			4.18			6.46			4.87		

S'	0.043	0.016	0.052	0.033
RSD'	0.41	0.39	0.80	0.68
重复性限 r	0.20	0.06	0.22	0.12
再现性限 R	0.22	0.07	0.25	0.14

附表 3-10 精密度 (Al_2O_3) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	23.58	0.058	0.24	13.80	0.049	0.35	15.42	0.027	0.18	10.57	0.084	0.80
2	23.36	0.15	0.62	13.81	0.080	0.58	15.39	0.052	0.34	10.60	0.078	0.74
3	23.55	0.15	0.62	13.89	0.020	0.14	15.33	0.029	0.19	10.67	0.013	0.12
4	23.40	0.11	0.47	13.80	0.047	0.34	15.37	0.028	0.18	10.58	0.050	0.47
5	23.45	0.20	0.84	13.79	0.098	0.71	15.34	0.061	0.40	10.53	0.077	0.73
6	23.48	0.12	0.50	13.77	0.083	0.60	15.37	0.046	0.30	10.64	0.035	0.33
\bar{X}	23.47			13.81			15.37			10.60		
S'	0.085			0.042			0.033			0.050		
RSD'	0.36			0.30			0.21			0.48		
重复性限 r	0.38			0.19			0.12			0.17		
再现性限 R	0.42			0.21			0.14			0.21		

附表 3-11 精密度 (K_2O) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	1.08	0.016	1.5	2.65	0.028	1.1	2.78	0.020	0.73	2.04	0.012	0.59
2	0.98	0.010	1.0	2.61	0.008	0.31	2.72	0.017	0.63	1.94	0.012	0.62
3	1.07	0.034	3.2	2.69	0.009	0.33	2.73	0.025	0.91	1.99	0.016	0.83
4	1.02	0.010	0.96	2.64	0.015	0.58	2.85	0.033	1.1	1.99	0.012	0.59
5	1.04	0.051	4.9	2.65	0.045	1.7	2.80	0.088	3.2	1.97	0.056	2.9
6	1.02	0.008	0.73	2.68	0.013	0.50	2.85	0.042	1.5	1.97	0.034	1.7
\bar{X}	1.04			2.65			2.79			1.98		
S'	0.037			0.029			0.056			0.033		
RSD'	3.6			1.1			2.0			1.7		
重复性限 r	0.08			0.07			0.13			0.08		
再现性限 R	0.12			0.10			0.20			0.12		

附表 3-12 精密度 (SiO_2) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2			试样 (含量) 3			试样 (含量) 4		
	\bar{X}_i	S_i	RSD_i									
1	51.32	0.395	0.77	66.01	0.332	0.50	59.95	0.469	0.78	65.16	0.929	1.4
2	51.09	1.51	2.9	66.28	1.44	2.2	60.40	1.29	2.1	63.24	1.78	2.8
3	51.25	2.18	4.3	64.40	0.918	1.4	57.82	0.646	1.1	63.04	0.439	0.70
4	50.80	0.677	1.3	65.30	0.176	0.27	59.74	0.705	1.2	64.53	0.317	0.49
5	51.07	1.97	3.9	63.84	1.93	3.0	58.43	2.85	4.9	63.18	3.20	5.2
6	48.24	0.582	1.2	64.67	2.62	4.1	58.23	1.01	1.7	62.79	0.244	0.39

\bar{X}	50.63	65.08	59.10	63.66
S'	1.18	0.951	1.07	0.954
RSD'	2.3	1.5	1.8	1.5
重复性限r	3.94	4.21	3.95	4.47
再现性限R	4.89	4.68	4.68	4.87

3.3 方法准确度数据汇总

3.3.1 有证标准物质/标准样品测试数据汇总

附表3-13 有证标准物质/标准样品 (Mn) 测试数据汇总表

单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\bar{X}_i	RE_i	X_i	RE_i	X_i	RE_i	X_i	RE_i
1	1488	4.8	690	0.44	922	1.3	625	0.80
2	1373	-3.3	686	0.73	915	0.55	609	-1.8
3	1484	4.5	687	0.88	921	1.2	628	1.3
4	1426	0.42	683	0.29	919	0.99	622	0.32
5	1436	1.1	678	-0.44	913	0.33	621	0.16
6	1374	-3.2	679	-0.29	931	2.3	621	0.16
\overline{RE}	0.72		0.27		1.1		0.16	
$S_{\overline{RE}}$	3.6		0.54		0.70		1.0	

附表3-14 有证标准物质/标准样品 (Ba) 测试数据汇总表

单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\bar{X}_i	RE_i	X_i	RE_i	X_i	RE_i	X_i	RE_i
1	229	7.5	621	0.65	970	5.4	445	3.5
2	229	7.5	613	0.00	989	7.5	446	3.7
3	231	8.5	623	1.6	966	5.0	444	3.3
4	220	3.3	610	-0.49	896	-2.6	431	0.23
5	231	8.5	617	0.65	892	-3.0	433	0.70
6	231	8.5	618	0.82	882	-4.1	425	-1.2
\overline{RE}	7.3		0.54		1.4		1.7	
$S_{\overline{RE}}$	2.0		0.73		5.2		2.1	

附表3-15 有证标准物质/标准样品 (V) 测试数据汇总表

单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\bar{X}_i	RE_i	X_i	RE_i	X_i	RE_i	X_i	RE_i
1	257	4.1	74	0.00	119	3.5	102	5.2
2	234	-5.3	73	-1.4	112	-2.6	95	-2.1
3	255	3.2	76	2.7	117	1.7	104	7.2
4	247	0.00	74	0.00	114	-0.87	98	1.0
5	236	-4.5	72	-2.7	116	0.87	96	-1.0
6	254	2.8	74	0.00	121	5.2	98	1.0

\overline{RE}	0.07	-0.23	1.3	1.9
$S_{\overline{RE}}$	4.1	1.8	2.9	3.6

附表3-16 有证标准物质/标准样品 (Sr) 测试数据汇总表 单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi
1	82	6.5	228	0.88	508	4.5	168	1.2
2	82	6.5	229	1.3	509	4.7	171	3.0
3	80	3.9	230	1.8	485	-0.21	174	4.8
4	77	0.00	226	0.00	490	0.82	170	2.4
5	74	-3.9	226	0.00	491	1.0	166	0.00
6	82	6.5	224	-0.88	459	-5.6	168	1.2
\overline{RE}	3.3		0.55		0.89		2.1	
$S_{\overline{RE}}$	4.3		0.99		3.8		1.7	

附表3-17 有证标准物质/标准样品 (Ti) 测试数据汇总表 单位: mg/Kg

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi
1	10965	1.5	4310	0.05	5559	3.5	5642	2.6
2	10666	-1.2	4260	-0.23	5397	0.50	5606	1.9
3	11049	2.3	4306	0.84	5485	2.1	5490	-0.18
4	10812	0.11	4270	0.00	5457	1.6	5543	0.78
5	10754	-0.43	4263	-0.16	5296	-1.4	5440	-1.1
6	10638	-1.5	4291	0.49	5408	0.71	5408	-1.7
\overline{RE}	0.13		0.17		1.2		0.39	
$S_{\overline{RE}}$	1.5		0.42		1.7		1.7	

附表3-18 有证标准物质/标准样品 (CaO) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi
1	0.29	11.5	2.64	0.76	4.08	2.0	5.34	-0.19
2	0.29	11.5	2.61	-0.38	4.03	0.75	5.38	0.56
3	0.29	11.5	2.67	1.9	4.09	2.3	5.42	1.3
4	0.26	0.00	2.64	0.76	4.01	0.25	5.41	1.1
5	0.28	7.7	2.60	-0.76	4.01	0.25	5.33	-0.37
6	0.29	11.5	2.60	-0.76	3.96	-1.0	5.38	0.56
\overline{RE}	9.0		0.26		0.75		0.50	
$S_{\overline{RE}}$	4.7		1.1		1.2		0.68	

附表3-19 有证标准物质/标准样品 (MgO) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi	\overline{Xi}	REi
1	0.53	8.16	1.32	2.31	3.44	4.24	2.44	2.09
2	0.49	0.00	1.32	1.54	3.27	-0.91	2.44	2.09
3	0.52	6.12	1.33	2.31	3.40	3.03	2.42	1.26

4	0.49	0.00	1.30	0.00	3.36	1.82	2.39	0.00
5	0.50	2.04	1.30	0.00	3.18	-3.64	2.36	-1.26
6	0.53	8.16	1.30	0.00	3.21	-2.73	2.42	1.26
\overline{RE}	4.08		1.03		0.30		0.91	
$S_{\overline{RE}}$	3.87		1.16		3.21		1.31	

附表3-20 有证标准物质/标准样品 (Fe₂O₃) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\overline{Xi}	REi	Xi	REi	Xi	REi	Xi	REi
1	10.39	0.87	4.19	0.00	6.55	0.77	4.90	0.82
2	10.35	0.49	4.15	-0.48	6.46	-0.61	4.82	-0.82
3	10.40	0.97	4.19	0.48	6.40	-1.5	4.89	0.62
4	10.34	0.39	4.18	0.24	6.48	-0.31	4.89	0.62
5	10.34	0.39	4.17	0.00	6.44	-0.92	4.84	-0.41
6	10.28	-0.19	4.17	0.00	6.43	-1.1	4.89	0.62
\overline{RE}	0.49		0.04		-0.62		0.24	
$S_{\overline{RE}}$	0.41		0.32		0.80		0.68	

附表3-21 有证标准物质/标准样品 (Al₂O₃) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\overline{Xi}	REi	Xi	REi	Xi	REi	Xi	REi
1	23.58	0.55	13.80	0.07	15.42	0.39	10.57	-0.09
2	23.36	-0.38	13.81	0.07	15.39	0.20	10.60	0.19
3	23.55	0.43	13.89	0.65	15.33	-0.20	10.67	0.85
4	23.40	-0.21	13.80	0.00	15.37	0.07	10.58	0.00
5	23.45	0.00	13.79	-0.07	15.34	-0.13	10.53	-0.47
6	23.48	0.13	13.77	-0.22	15.37	0.07	10.64	0.57
\overline{RE}	0.09		0.08		0.07		0.18	
$S_{\overline{RE}}$	0.36		0.30		0.22		0.48	

附表3-22 有证标准物质/标准样品 (K₂O) 测试数据汇总表 (单位: %)

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\overline{Xi}	REi	Xi	REi	Xi	REi	Xi	REi
1	1.08	4.9	2.65	1.1	2.78	-0.71	2.04	2.5
2	0.98	-4.9	2.61	-1.5	2.72	-2.9	1.94	-2.5
3	1.07	3.9	2.69	1.5	2.73	-2.5	1.99	0.00
4	1.02	-0.97	2.64	-0.38	2.85	1.8	1.99	0.00
5	1.04	0.97	2.65	0.00	2.80	0.00	1.97	-1.0
6	1.02	-0.97	2.68	1.1	2.85	1.8	1.97	-1.0
\overline{RE}	0.49		0.31		-0.42		-0.34	
$S_{\overline{RE}}$	3.6		1.2		2.0		1.7	

附表3-23 有证标准物质/标准样品 (SiO₂) 测试数据汇总表

(单位: %)

	试样 (含量) 1		试样 (含量) 2		试样 (含量) 3		试样 (含量) 4	
	\bar{X}_i	RE_i	X_i	RE_i	X_i	RE_i	X_i	RE_i
1	51.32	0.73	66.01	0.55	59.95	1.5	65.16	0.42
2	51.09	0.27	66.28	1.2	60.40	2.3	63.24	-2.5
3	51.25	0.59	64.40	-1.7	57.82	-2.1	63.04	-0.85
4	50.80	-0.29	65.30	-0.31	59.74	1.1	64.53	-0.55
5	51.07	0.24	63.84	-2.5	58.43	-1.1	63.18	-2.6
6	48.24	-5.3	64.67	-1.3	58.23	-1.4	62.79	-3.2
\overline{RE}	-0.63		-0.68		0.04		-1.6	
$S_{\overline{RE}}$	2.3		1.4		1.8		1.4	

3.3.2 实际样品加标测试数据汇总

附表3-24 实际样品加标测试数据汇总表

	实际样品土壤 P_i %								实际样品沉积物 P_i %							
	1	2	3	4	5	6	加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)	1	2	3	4	5	6	加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)
Mn	101	94.1	93.0	92.1	98.6	90.7	94.5	94.5±7.5	103	95.2	103	98.4	83.9	92.2	95.9	95.9±13.4
Ba	91.2	86.6	96.4	80.2	105	92.4	90.3	90.3±17.9	89.3	81.7	87.6	85.2	89.0	82.3	85.6	85.6±6.2
V	93.2	92.9	99.4	80.7	83.4	93.4	89.1	89.1±14.9	94.1	95.7	99.4	97.1	82.0	92.4	93.8	93.8±11.3
Sr	88.6	87.9	83.6	83.5	90.0	84.4	86.0	86.0±5.4	90.0	91.0	87.8	87.6	80.6	85.6	87.0	87.0±3.4
Ti	79.3	79.7	79.7	77.4	80.5	81.0	79.4	79.4±2.5	82.6	82.3	81.7	81.3	82.6	82.6	82.3	82.3±1.2
CaO	85.9	95.1	89.7	87.9	81.6	84.7	87.6	87.6±4.2	98.2	92.6	95.2	106	83.9	85.7	95.0	95.0±16.5
MgO	93.0	97.9	95.2	96.4	81.5	101	94.4	94.4±6.1	93.2	101	97.9	94.9	84.6	86.5	93.1	93.1±11.8
Fe ₂ O ₃	92.9	84.6	94.7	93.5	87.3	95.4	91.7	91.7±4.1	95.5	94.2	96.2	89.2	85.3	85.6	90.8	90.8±9.1
Al ₂ O ₃	89.3	85.3	96.7	85.9	87.0	90.2	88.6	88.6±4.0	88.6	98.5	88.5	94.5	85.4	94.4	92.1	92.1±9.2
K ₂ O	83.5	101	109	99.8	85.3	97.9	96.4	96.4±9.0	95.6	91.0	94.7	97.0	90.1	93.2	93.7	93.7±4.9

4 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家实验室未报告异常值的情况。

(2) 检出限验证结果

6 家实验室验证实验测得的锰检出限在 $6\mu\text{g/g}$ ~ $19\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 $24\mu\text{g/g}$ ~ $76\mu\text{g/g}$ 之间；钡检出限在 $2\mu\text{g/g}$ ~ $17\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 $8\mu\text{g/g}$ ~ $68\mu\text{g/g}$ 之间；钒检出限在 $4\mu\text{g/g}$ ~ $16\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 $16\mu\text{g/g}$ ~ $64\mu\text{g/g}$ 之间；锶检出限在 $2\mu\text{g/g}$ ~ $13\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 $8\mu\text{g/g}$ ~ $52\mu\text{g/g}$ 之间；钛检出限在 $4\mu\text{g/g}$ ~ $10\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 $16\mu\text{g/g}$ ~ $40\mu\text{g/g}$ 之间；CaO 检出限在 0.002%~0.007%，测定下限在 0.008%~0.03% 之间；MgO 检出限在 0.001%~0.01%，测定下限在 0.004%~0.04% 之间；Fe₂O₃ 检出限在 0.002%~0.01%，测定下限在 0.008%~0.04% 之间；Al₂O₃ 检出限在 0.005%~0.05%，测定下限在 0.02%~0.21% 之间；K₂O 检出限在 0.006%~0.02%，测定下限在 0.03%~0.08% 之间；SiO₂ 检出限在 0.01%~0.07%，测定下限在 0.06%~0.27% 之间；最终确定本方法检出限和测定下限：当取样量为 0.2g 时，本方法测定锰的检出限为 $19\mu\text{g/g}$ ，测定下限为 $76\mu\text{g/g}$ ；测定钡的检出限为 $17\mu\text{g/g}$ ，测定下限为 $69\mu\text{g/g}$ ；测定钒的检出限为 $16\mu\text{g/g}$ ，测定下限为 $64\mu\text{g/g}$ ；测定锶的检出限为 $13\mu\text{g/g}$ ，测定下限为 $52\mu\text{g/g}$ ；测定钛的检出限为 $10\mu\text{g/g}$ ，测定下限为 $40\mu\text{g/g}$ ；测定 CaO 的检出限为 0.007%，测定下限为 0.03%；测定 MgO 的检出限为 0.01%，测定下限为 0.04%；测定 Fe₂O₃ 的检出限为 0.01%，测定下限为 0.04%；测定 Al₂O₃ 的检出限为 0.05%，测定下限为 0.21%；测定 K₂O 的检出限为 0.02%，测定下限为 0.08%；测定 SiO₂ 的检出限为 0.07%，测定下限为 0.27%。

(3) 精密度验证结果

6家实验室对四个标准样品中镁 (Mg)、钙 (Ca)、钾 (K)、钛 (Ti)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr)、铁 (Fe)、铝 (Al)、硅 (Si) 分别进行了平行6次的精密度测试。试样1: 锰，实验室内标准偏差为 $4.36\mu\text{g/g}$ ~ $67.3\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为0.31%~4.7%之间，实验室间标准偏差为 $50.4\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为3.5%，重复性限 r 为 $91\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $164\mu\text{g/g}$ ；钡，实验室内标准偏差为 $1.47\mu\text{g/g}$ ~ $4.93\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为0.64%~2.2%之间，实验室间标准偏差为 $4.3\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为1.9%，重复性限 r 为 $10\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $15\mu\text{g/g}$ ；钒，实验室内标准偏差为 $0.63\mu\text{g/g}$ ~ $5.98\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为0.26%~2.4%之间，实验室间标准偏差为 $10.0\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为4.1%，重复性限 r 为 $12\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $31\mu\text{g/g}$ ；锶，实验室内标准偏差为 $0.98\mu\text{g/g}$ ~ $4.63\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为1.2%~6.3%之间，实验室间标准偏差为 $3.38\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为4.2%，重复性限 r 为 $7\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $11\mu\text{g/g}$ ；钛，实验室内标准偏差为 $20.8\mu\text{g/g}$ ~ $214\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为0.19%~2.0%之间，实验室间标准偏差为 $164\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为1.5%，重复性限 r 为 $287\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $529\mu\text{g/g}$ ；CaO，实验室内标准偏差为0.003%~0.02%之间，实验室内相对标准偏差为1.1%~7.5%之间，实验室间标准偏差为0.01%，实验室间相对标准偏差为5.0%，重复性限 r 为0.03%，再现性 R 为0.05%；MgO，实验室内标准偏差为0.003%~0.03%之间，实验室内相对标准偏差为0.69%~5.9%之间，实验室间标准偏差为0.02%，实验室间相对标准偏差为3.7%，重复性限 r 为0.05%，再现性 R 为0.07%；Fe₂O₃，实验室内标准偏差为0.01%~0.10%之间，实验室内相对标准偏差为0.11%~0.98%之间，实验室间标准偏差为0.04%，实验室间相对标准偏差为0.41%，重复性限 r 为0.20%，再现性 R 为0.22%；Al₂O₃，实验室内标准偏差为0.06%~0.20%之间，实验室内相对标准偏差为0.24%~0.84%之间，实验室间标准偏差为0.09%，实验室间相对标准偏差为0.36%，重复性限 r

为0.38%，再现性R为0.42%；K₂O，实验室内标准偏差为0.008%~0.05%之间，实验室内相对标准偏差为0.73%~4.9%之间，实验室间标准偏差为0.04%，实验室间相对标准偏差为3.6%，重复性限r为0.08%，再现性R为0.12%；SiO₂，实验室内标准偏差为0.40%~2.18%之间，实验室内相对标准偏差为0.77%~4.3%之间，实验室间标准偏差为1.2%，实验室间相对标准偏差为2.3%，重复性限r为3.9%，再现性R为4.9%。

试样 2: 锰，实验室内标准偏差为 2.23μg/g~10.6μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 0.32%~1.6%之间，实验室间标准偏差为 4.71μg/g，实验室间相对标准偏差为 0.69%，重复性限 r 为 21μg/g，

再现性 R 为 23μg/g；钡，实验室内标准偏差为 1.97μg/g~8.28μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 0.32%~1.3%之间，实验室间标准偏差为 4.86μg/g，实验室间相对标准偏差为 0.79%，重复性限 r 为 15μg/g，再现性 R 为 19μg/g；钒，实验室内标准偏差为 0.89μg/g~1.97μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 1.2%~2.7%之间，实验室间标准偏差为 1.41μg/g，实验室间相对标准偏差为 1.9%，重复性限 r 为 4μg/g，再现性 R 为 6μg/g；锶，实验室内标准偏差为 1.10μg/g~4.81μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 0.48%~2.1%之间，实验室间标准偏差为 2.24μg/g，实验室间相对标准偏差为 0.98%，重复性限 r 为 9μg/g，再现性 R 为 10μg/g；钛，实验室内标准偏差为 6.15μg/g~49.0μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 0.14%~1.1%之间，实验室间标准偏差为 22.0μg/g，实验室间相对标准偏差为 0.51%，重复性限 r 为 90μg/g，再现性 R 为 102μg/g；CaO，实验室内标准偏差为 0.02%~0.06%之间，实验室内相对标准偏差为 0.57%~2.2%之间，实验室间标准偏差为 0.03%，实验室间相对标准偏差为 1.1%，重复性限 r 为 0.10%，再现性 R 为 0.12%；MgO，实验室内标准偏差为 0.006%~0.04%之间，实验室内相对标准偏差为 0.41%~2.7%之间，实验室间标准偏差为 0.0173%，实验室间相对标准偏差为 1.0%，重复性限 r 为 0.06%，再现性 R 为 0.06%；Fe₂O₃，实验室内标准偏差为 0.008%~0.03%之间，实验室内相对标准偏差为 0.19%~0.71%之间，实验室间标准偏差为 0.02%，实验室间相对标准偏差为 0.39%，重复性限 r 为 0.06%，再现性 R 为 0.07%；Al₂O₃，实验室内标准偏差为 0.02%~0.10%之间，实验室内相对标准偏差为 0.14%~0.71%之间，实验室间标准偏差为 0.04%，实验室间相对标准偏差为 0.30%，重复性限 r 为 0.19%，再现性 R 为 0.2%；K₂O，实验室内标准偏差为 0.008%~0.05%之间，实验室内相对标准偏差为 0.31%~1.7%之间，实验室间标准偏差为 0.03%，实验室间相对标准偏差为 1.1%，重复性限 r 为 0.07%，再现性 R 为 0.10%；SiO₂，实验室内标准偏差为 0.18%~2.6%之间，实验室内相对标准偏差为 0.27%~4.1%之间，实验室间标准偏差为 0.95%，实验室间相对标准偏差为 1.5%，重复性限 r 为 4.2%，再现性 R 为 4.7%。

试样 3: 锰，实验室内标准偏差为 4.41μg/g~38.4μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 0.48%~4.1%之间，实验室间标准偏差为 6.34μg/g，实验室间相对标准偏差为 0.69%，重复性限 r 为 58μg/g，

再现性 R 为 56μg/g；钡，实验室内标准偏差为 7.54μg/g~41.7μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 0.78%~4.7%之间，实验室间标准偏差为 47.4μg/g，实验室间相对标准偏差为 5.1%，重复性限 r 为 59μg/g，再现性 R 为 143μg/g；钒，实验室内标准偏差为 1.63μg/g~5.91μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 1.4%~5.1%之间，实验室间标准偏差为 3.32μg/g，实验室间相对标准偏差为 2.8%，重复性限 r 为 12μg/g，再现性 R 为 14μg/g；锶，实验室内标准偏差为 3.43μg/g~29.2μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 0.71%~6.0%之间，实验室间标准偏差为 18.3μg/g，实验室间相对标准偏差为 3.7%，重复性限 r 为 36μg/g，再现性 R 为 61μg/g；钛，实验室内标准偏差为 29.1μg/g~166μg/g 之间，实验室内相对标准偏差为 0.52%~3.1%之间，实验室间标准偏差为 89.3μg/g，实验

室内相对标准偏差为 1.6%，重复性限 r 为 $277\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $355\mu\text{g/g}$ ；CaO，实验室内标准偏差为 0.008%~0.08%之间，实验室内相对标准偏差为 0.20%~2.1%之间，实验室间标准偏差为 0.05%，实验室间相对标准偏差为 1.2%，重复性限 r 为 0.16%，再现性 R 为 0.20%；MgO，实验室内标准偏差为 0.008%~0.10%之间，实验室内相对标准偏差为 0.24%~3.0%之间，实验室间标准偏差为 0.11%，实验室间相对标准偏差为 3.2%，重复性限 r 为 0.20%，再现性 R 为 0.35%；Fe₂O₃，实验室内标准偏差为 0.03%~0.11%之间，实验室内相对标准偏差为 0.48%~1.7%之间，实验室间标准偏差为 0.05%，实验室间相对标准偏差为 0.80%，重复性限 r 为 0.22%，再现性 R 为 0.25%；Al₂O₃，实验室内标准偏差为 0.03%~0.06%之间，实验室内相对标准偏差为 0.18%~0.40%之间，实验室间标准偏差为 0.03%，实验室间相对标准偏差为 0.21%，重复性限 r 为 0.12%，再现性 R 为 0.14%；K₂O，实验室内标准偏差为 0.02%~0.09%之间，实验室内相对标准偏差为 0.63%~3.2%之间，实验室间标准偏差为 0.06%，实验室间相对标准偏差为 2.0%，重复性限 r 为 0.13%，再现性 R 为 0.20%；SiO₂，实验室内标准偏差为 0.47%~2.9%之间，实验室内相对标准偏差为 0.78%~4.9%之间，实验室间标准偏差为 1.1%，实验室间相对标准偏差为 1.8%，重复性限 r 为 3.9%，再现性 R 为 4.7%。

试样 4：锰，实验室内标准偏差为 $3.25\mu\text{g/g}$ ~ $18.6\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为 0.52%~3.0%之间，实验室间标准偏差为 $6.48\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为 1.0%，重复性限 r 为 $31\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $34\mu\text{g/g}$ ；钡，实验室内标准偏差为 $2.56\mu\text{g/g}$ ~ $14.2\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为 0.57%~3.3%之间，实验室间标准偏差为 $8.83\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为 2.0%，重复性限 r 为 $24\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $33\mu\text{g/g}$ ；钒，实验室内标准偏差为 $1.10\mu\text{g/g}$ ~ $4.68\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为 1.1%~4.9%之间，实验室间标准偏差为 $3.49\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为 3.5%，重复性限 r 为 $8\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $12\mu\text{g/g}$ ；锶，实验室内标准偏差为 $0.98\mu\text{g/g}$ ~ $7.12\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为 0.57%~4.3%之间，实验室间标准偏差为 $2.86\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为 1.7%，重复性限 r 为 $11\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $13\mu\text{g/g}$ ；钛，实验室内标准偏差为 $2.15\mu\text{g/g}$ ~ $112\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为 0.38%~2.1%之间，实验室间标准偏差为 $92.4\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为 1.7%，重复性限 r 为 $170\mu\text{g/g}$ ，再现性 R 为 $302\mu\text{g/g}$ ；CaO，实验室内标准偏差为 0.02%~0.09%之间，实验室内相对标准偏差为 0.27%~1.6%之间，实验室间标准偏差为 0.04%，实验室间相对标准偏差为 0.68%，重复性限 r 为 0.15%，再现性 R 为 0.17%；MgO，实验室内标准偏差为 0.01%~0.05%之间，实验室内相对标准偏差为 0.50%~2.3%之间，实验室间标准偏差为 0.03%，实验室间相对标准偏差为 1.3%，重复性限 r 为 0.08%，再现性 R 为 0.11%；Fe₂O₃，实验室内标准偏差为 0.02%~0.07%之间，实验室内相对标准偏差为 0.50%~1.4%之间，实验室间标准偏差为 0.03%，实验室间相对标准偏差为 0.68%，重复性限 r 为 0.12%，再现性 R 为 0.14%；Al₂O₃，实验室内标准偏差为 0.01%~0.08%之间，实验室内相对标准偏差为 0.12%~0.80%之间，实验室间标准偏差为 0.05%，实验室间相对标准偏差为 0.48%，重复性限 r 为 0.17%，再现性 R 为 0.21%；K₂O，实验室内标准偏差为 0.01%~0.06%之间，实验室内相对标准偏差为 0.59%~2.9%之间，实验室间标准偏差为 0.03%，实验室间相对标准偏差为 1.7%，重复性限 r 为 0.08%，再现性 R 为 0.12%；SiO₂，实验室内标准偏差为 0.24%~3.3%之间，实验室内相对标准偏差为 0.39%~5.2%之间，实验室间标准偏差为 0.95%，实验室间相对标准偏差为 1.5%，重复性限 r 为 4.5%，再现性 R 为 4.9%。

(4) 准确度验证结果

6家实验室对四个标准样品中镁 (Mg)、钙 (Ca)、钾 (K)、钛 (Ti)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、

钒 (V)、锶 (Sr)、铁 (Fe)、铝 (Al)、硅 (Si) 分别进行了方法准确度测试。

试样 1: 锰的相对误差 (%) 分别为 4.8、-3.3、4.5、0.42、1.1、-3.2, 相对误差均值为 0.72%, 相对误差的标准偏差为 3.6%; 钡的相对误差 (%) 分别为 7.5、7.5、8.5、3.3、8.5、8.5, 相对误差均值为 7.3%, 相对误差的标准偏差为 2.0%; 钒的相对误差 (%) 分别为 4.1、-5.3、3.2、0.00、-4.5、2.8, 相对误差均值为 0.07%, 相对误差的标准偏差为 4.1%; 锶的相对误差 (%) 分别为 6.5、6.5、3.9、0.00、-3.9、6.5, 相对误差均值为 3.3%, 相对误差的标准偏差为 4.3%; 钛的相对误差 (%) 分别为 1.5、-1.2、2.3、0.11、-0.43、-1.5, 相对误差均值为 0.13%, 相对误差的标准偏差为 1.5%; CaO 的相对误差 (%) 分别为 11.5、11.5、11.5、0.00、7.7、11.5, 相对误差均值为 9.0%, 相对误差的标准偏差为 4.7%; MgO 的相对误差 (%) 分别为 8.2、0.00、6.1、0.00、2.0、8.2, 相对误差均值为 4.1%, 相对误差的标准偏差为 3.9%; Fe₂O₃ 的相对误差 (%) 分别为 0.87、0.49、0.97、0.39、0.39、-0.19, 相对误差均值为 0.49%, 相对误差的标准偏差为 0.41%; Al₂O₃ 的相对误差 (%) 分别为 0.55、-0.38、0.43、-0.21、0.00、0.13, 相对误差均值为 0.09%, 相对误差的标准偏差为 0.36%; K₂O 的相对误差 (%) 分别为 4.9、-4.9、3.9、-0.97、0.97、-0.97, 相对误差均值为 0.49%, 相对误差的标准偏差为 3.6%; SiO₂ 的相对误差 (%) 分别为 0.73、0.27、0.59、-0.29、0.24、-5.3, 相对误差均值为-0.63%, 相对误差的标准偏差为 2.3%。

试样 2: 锰的相对误差 (%) 分别为 0.44、0.73、0.88、0.29、-0.44、-0.29, 相对误差均值为 0.27%, 相对误差的标准偏差为 0.54%; 钡的相对误差 (%) 分别为 0.65、0.00、1.6、-0.49、0.65、0.82, 相对误差均值为 0.54%, 相对误差的标准偏差为 0.73%; 钒的相对误差 (%) 分别为 0.00、-1.4、2.7、0.00、-2.7、0.00, 相对误差均值为-0.23%, 相对误差的标准偏差为 1.8%; 锶的相对误差 (%) 分别为 0.88、1.3、1.8、0.00、0.00、-0.88, 相对误差均值为 0.52%, 相对误差的标准偏差为 0.99%; 钛的相对误差 (%) 分别为 0.05、-0.23、0.84、0.00、-0.16、0.49, 相对误差均值为 0.17%, 相对误差的标准偏差为 0.42%; CaO 的相对误差 (%) 分别为 0.76、-0.38、1.9、0.76、-0.76、-0.76, 相对误差均值为 0.26%, 相对误差的标准偏差为 1.1%; MgO 的相对误差 (%) 分别为 2.3、1.5、2.3、0.00、0.00、0.00, 相对误差均值为 1.0%, 相对误差的标准偏差为 1.2%; Fe₂O₃ 的相对误差 (%) 分别为 0.00、-0.48、0.48、0.24、0.00、0.00, 相对误差均值为 0.04%, 相对误差的标准偏差为 0.32%; Al₂O₃ 的相对误差 (%) 分别为 0.07、0.07、0.65、0.00、-0.07、-0.22, 相对误差均值为 0.08%, 相对误差的标准偏差为 0.30%; K₂O 的相对误差 (%) 分别为 1.1、-1.5、1.5、-0.38、0.00、1.1, 相对误差均值为 0.31%, 相对误差的标准偏差为 1.2%; SiO₂ 的相对误差 (%) 分别为 0.55、1.2、-1.7、-0.31、-2.5、-1.3, 相对误差均值为-0.68%, 相对误差的标准偏差为 1.4%。

试样 3: 锰的相对误差 (%) 分别为 1.3、0.55、1.2、0.99、0.33、2.3, 相对误差均值为 1.1%, 相对误差的标准偏差为 0.70%; 钡的相对误差 (%) 分别为 5.4、7.5、5.0、-2.6、-3.0、-4.1, 相对误差均值为 1.4%, 相对误差的标准偏差为 5.2%; 钒的相对误差 (%) 分别为 3.5、-2.6、1.7、-0.87、0.87、5.2, 相对误差均值为 1.3%, 相对误差的标准偏差为 2.9%; 锶的相对误差 (%) 分别为 4.5、4.7、-0.21、0.82、1.0、-5.6, 相对误差均值为 0.89%, 相对误差的标准偏差为 3.8%; 钛的相对误差 (%) 分别为 3.5、0.50、2.1、1.6、-1.4、0.71, 相对误差均值为 1.2%, 相对误差的标准偏差为 1.7%; CaO 的相对误差 (%) 分别为 2.0、0.75、2.3、0.25、-0.25、1.0, 相对误差均值为 0.75%, 相对误差的标准偏差为 1.2%; MgO 的相对误差 (%) 分别为 4.2、-0.91、3.0、1.8、-3.6、-2.7, 相对误差均值为 0.30%, 相对误差的标准偏差为 3.2%; Fe₂O₃ 的相对误差 (%) 分别为 0.77、-0.61、

-1.5、-0.31、-0.92、-1.1，相对误差均值为-0.62%，相对误差的标准偏差为 0.80%； Al_2O_3 的相对误差（%）分别为 0.39、0.20、-0.20、0.07、-0.13、0.07，相对误差均值为 0.07%，相对误差的标准偏差为 0.22%； K_2O 的相对误差（%）分别为-0.71、-2.9、-2.5、1.8、0.00、1.8，相对误差均值为 -0.42%，相对误差的标准偏差为 2.0%； SiO_2 的相对误差（%）分别为 1.5、2.3、-2.1、1.1、-1.1、-1.4，相对误差均值为 0.04%，相对误差的标准偏差为 1.8%。

试样 4：锰的相对误差（%）分别为 0.80、-1.8、1.3、0.32、0.16、0.16，相对误差均值为 0.16%，相对误差的标准偏差为 1.0%；钡的相对误差（%）分别为 3.5、3.7、3.3、0.23、0.70、-1.2，相对误差均值为 1.7%，相对误差的标准偏差为 2.1%；钒的相对误差（%）分别为 5.2、-2.1、7.2、1.0、-1.0、1.0，相对误差均值为 1.9%，相对误差的标准偏差为 3.6%；锶的相对误差（%）分别为 1.2、3.0、4.8、2.4、0.00、1.2，相对误差均值为 2.1%，相对误差的标准偏差为 1.7%；钛的相对误差（%）分别为 2.6、1.9、-0.18、0.78、1.1、-1.7，相对误差均值为 0.39%，相对误差的标准偏差为 1.7%； CaO 的相对误差（%）分别为-0.19、0.56、1.3、1.1、-0.37、0.56，相对误差均值为 0.50%，相对误差的标准偏差为 0.68%； MgO 的相对误差（%）分别为 2.1、2.1、1.3、0.00、-1.3、1.3，相对误差均值为 0.91%，相对误差的标准偏差为 1.3%； Fe_2O_3 的相对误差（%）分别为 0.82、-0.82、0.62、0.62、-0.41、0.62，相对误差均值为 0.24%，相对误差的标准偏差为 0.68%； Al_2O_3 的相对误差（%）分别为-0.09、0.19、0.85、0.00、-0.47、0.57，相对误差均值为 0.18%，相对误差的标准偏差为 0.48%； K_2O 的相对误差（%）分别为 2.5、-2.5、0.00、0.00、-1.0、-1.0，相对误差均值为-0.34%，相对误差的标准偏差为 1.7%； SiO_2 的相对误差（%）分别为 0.42、-2.5、-0.85、-0.55、-2.6、-3.2，相对误差均值为-1.6%，相对误差的标准偏差为 1.4%。