

《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定
火焰原子吸收分光光度法（征求意见稿）》
编 制 说 明

《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定
火焰原子吸收分光光度法》标准编制组
二〇一八年七月

项目名称：土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收
分光光度法

项目统一编号：2017-6

承担单位：南京市环境监测中心站

编制组主要成员：任兰、杜青、胡恩宇、杨丽莉、吴丽娟、陆喜红、
胡晓乐

标准所技术管理负责人：朱静

监测司项目管理负责人：张元

目 录

| | | |
|------|----------------------|----|
| 1 | 项目背景 | 23 |
| 1.1 | 任务来源 | 23 |
| 1.2 | 工作过程 | 23 |
| 2 | 标准修订的必要性分析 | 24 |
| 2.1 | 目标物的理化性质和环境危害 | 24 |
| 2.2 | 环保标准和环保工作的需要 | 25 |
| 3 | 国内外相关分析方法研究 | 29 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 | 29 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究 | 32 |
| 3.3 | 与本方法标准的关系 | 33 |
| 4 | 标准制修订的基本原则和技术路线 | 34 |
| 4.1 | 标准修订的基本原则 | 34 |
| 4.2 | 标准的适用范围和主要技术内容 | 34 |
| 4.3 | 标准修订的技术路线 | 35 |
| 5 | 方法研究报告 | 36 |
| 5.1 | 方法研究的目标及主要工作内容 | 36 |
| 5.2 | 方法原理 | 37 |
| 5.3 | 主要试剂和材料 | 37 |
| 5.4 | 仪器和设备 | 37 |
| 5.5 | 样品 | 37 |
| 5.6 | 分析测定 | 40 |
| 5.7 | 结果计算与表达 | 45 |
| 5.8 | 方法检出限和测定下限 | 46 |
| 5.9 | 方法精密度测试数据 | 50 |
| 5.10 | 方法准确度测试数据 | 50 |
| 5.11 | 与已发布的相关标准比较 | 50 |
| 5.12 | 质量保证和质量控制 | 51 |
| 5.13 | 废物处理 | 51 |
| 6 | 方法验证 | 64 |
| 6.1 | 方法验证方案 | 64 |
| 6.2 | 方法验证过程 | 64 |
| 6.3 | 方法验证结论 | 64 |
| 7 | 标准修订说明 | 66 |
| 8 | 参考文献 | 67 |
| | 附一 方法验证报告 | 70 |

《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为适应国家环境保护工作的需要，完善国家环境保护标准体系，2017年，原环境保护部发布了《关于开展2017年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2017〕413号），下达了《土壤和沉积物 铜、铅、锌、铬、镍等重金属的测定 火焰原子分光光度法》标准修订项目，修订《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 17138-1997）、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 17139-1997）、《土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 17140-1997）、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 491-2009）4项标准，项目统一编号为：2017-6。由南京市环境监测中心站承担。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

南京市环境监测中心站接到标准修订的任务后，成立了标准编制组，专门承担此项标准的研究修订工作，并完成了任务书和合同书的填报。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

根据原环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求，编制组开展了国内外相关文献的收集与整理，了解国内外相关分析方法的研究进展，以及相关质量标准和排放标准，对主要修订内容中涉及的样品前处理方法、干扰实验、仪器条件优化、方法特性指标和方法验证等方面进行了初步研究和探讨，编写了开题论证报告，形成了方法标准初稿。2017年11月，向原环境保护部环境标准研究所提交标准文本初稿及开题论证报告，申请开题论证。

1.2.3 开题论证确定技术路线

2018年1月，由原环境保护部环境监测司在北京组织专家召开了开题论证会，进一步明确了技术路线、标准编写的内容和方法验证方案。在开题论证会中，专家论证委员会建议标准名称修改为《土壤和沉积物 总铜、总锌、总铅、总镍、总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》；鉴于《土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 17140-1997）前处理方法与本标准不同，不宜在同一标准中进行修订，建议本次标准修订不包含GB/T 17140-1997，只修订GB/T 17138-1997、GB/T 17139-1997和HJ 491-2009三个标准；建议标准编制组选用至少两种不同地域的实际土壤样品进行方法精密度验证，选用四种标准物质进行方法精密度和准确度验证，尽量覆盖不同的消解方式。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证，编写标准征求意见稿和编制说明

标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会的意见，依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的实验方案，并进行验证实验。2018年3月至4月，组织了六家有资质的实验室进行方法验证，统一派发了有证标准样品

和实际样品。2018年4月至5月，标准编制组对各实验室的数据进行汇总和数理分析，完成了《土壤和沉积物 总铜、总锌、总铅、总镍、总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告。

2018年5月，标准编制组根据实验方案及验证报告，编写完成了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.5 召开征求意见稿技术审查会

2018年6月，由生态环境部环境监测司在北京组织专家召开了标准征求意见稿技术审查会，专家委员会提出以下建议：标准名称改为《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》；标准文本重新描述土壤消解步骤，适当放宽质控要求；编制说明补充实验室内氯化铵对铬测定影响的实验数据，明确试样保存时间。编制组按以上要求对标准征求意见稿和编制说明进行了修改，提交标准征求意见稿和编制说明。

2 标准修订的必要性分析

2.1 目标物的理化性质和环境危害

2.1.1 铜的理化性质和环境危害

铜，化学符号Cu，原子序数29，原子量63.5，在元素周期表中位于第4周期第IB族。铜为紫红色光泽金属，密度 8.92 g/cm^3 ，熔点 $(1083.4\pm 0.2)^\circ\text{C}$ ，沸点 2567°C ，稍硬、极坚韧、耐磨损，有很好的延展、导热和导电性能。铜及其合金有较好的耐腐蚀能力，在干燥的空气里很稳定，但在潮湿的空气里其表面可以生成一层绿色的碱式碳酸铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ （铜绿），可溶于硝酸和热浓硫酸，略溶于盐酸，容易被碱侵蚀。铜是与人类关系非常密切的有色金属，被广泛应用于电气、轻工、机械制造、建筑工业、国防工业等领域，在我国有色金属材料的消费中仅次于铝。

铜的化合物以一价或二价状态存在，冶金、金属加工、机器制造、有机合成及其他工业的废水中都含有铜，其中以金属加工、电镀工厂所排废水含铜量最高，这种废水排入水体，会影响水的质量。水中铜含量达 0.01 mg/L 时，对水体自净有明显的抑制作用；超过 3.0 mg/L ，会产生异味。若用含铜废水灌溉农田，铜在土壤和农作物中积累，会造成农作物生长不良，并污染粮食籽粒。水生生物可以富集水中铜，并通过食物链进入人体。铜是人体必需微量元素，但过量摄入可对人体健康产生危害。金属铜不易溶解，毒性比铜盐小，铜盐中尤以水溶性盐如醋酸铜和硫酸铜的毒性大，引起恶心、呕吐、上腹疼痛等症状和急性溶血、肾小管变形等中毒现象。当人体铜含量超过需要量的100~150倍时，可引起坏死性肝炎和溶血性贫血。

2.1.2 锌的理化性质和环境危害

锌，化学符号Zn，原子序数30，原子量65.4，锌在元素周期表中位于第4周期第IIB族。锌为蓝白色金属，密度 7.14 g/cm^3 ，熔点 419.53°C ，沸点 907°C ，在常温下锌硬而易碎，但在 100°C 至 150°C 下有韧性。锌易溶于酸，也易从溶液中置换金、银、铜等。

锌是人体必需的微量元素之一，锌缺乏容易引起食欲不振、味觉减退、嗅觉异常、生长迟缓等症状，锌摄入量过多可致中毒。

锌是一种常用的有色金属，主要用于钢铁、冶金、机械、电气、化工、轻工、军事和医药等领域。自然界中，锌多以硫化物状态存在，主要含锌矿物是闪锌矿，也有少量氧化矿。

锌污染主要来源于铅锌矿开采、农田施用污泥和污灌等。锌主要以 Zn^{2+} 、 $Zn(OH)^+$ 、 $ZnCl^+$ 、 $Zn(NO_3)^+$ 等离子形态进入土壤，易在土壤表层积累，在酸性土壤中易迁移。

2.1.3 铅的理化性质和环境危害

铅，化学符号 Pb，原子序数 82，原子量 207.2，在元素周期表中位于第 6 周期第 IVA 族。铅为银白色金属，略带蓝色，在空气中失去光泽，变成暗灰色，密度 $11.3437g/cm^3$ ，熔点 $327.502^\circ C$ ，沸点 $1740^\circ C$ ，质地柔软，有良好的展性，能压成薄片，但没有延性，不能拉成丝。铅与盐酸反应时，生成溶解度小的氯化铅覆盖在铅的表面，使反应终止，铅能溶于热浓硫酸，生成可溶性的硫酸氢铅；溶于稀硝酸，生成硝酸铅。

铅污染主要来源有汽油燃烧、冶炼烟尘，以及开矿、冶炼产生的废水。铅以碳酸铅，氢氧化铅，硫酸铅的形式存在。降水、降尘、地面径流都可以将铅带入土壤中，铅污染的特点是一旦进入土壤中不易移动。

铅是一种有毒金属，在人体里蓄积后很难自动排除，尤其对儿童的神经系统、血液循环系统和脑的发育产生严重危害。长期接触铅及其化合物，如强氧化性的 PbO_2 ，可以导致肾病和腹部绞痛。

2.1.4 镍的理化性质和环境危害

镍，化学符号 Ni，原子序数 28，原子量 58.7，在元素周期表中属过渡金属。镍为银白色金属，具磁性，密度 $8.908 g/cm^3$ ，熔点 $1455^\circ C$ ，沸点 $2913^\circ C$ 。金属镍具有良好的抗氧化性，在空气中，其表面易形成 NiO 薄膜，可阻止进一步氧化，在 $600^\circ C$ 以上才会被氧化。

天然生成的金属镍有五种稳定的同位素： ^{58}Ni 67.7%、 ^{60}Ni 26.2%、 ^{61}Ni 1.25%、 ^{62}Ni 3.66%、 ^{64}Ni 1.66%。镍的工业污染主要来自镍矿的开采和冶炼、合金钢的生产和加工、煤和石油燃烧以及电镀工艺等。吸入金属镍的粉尘易导致呼吸障碍，肺泡肥大。镍盐的毒性强，特别是羰基镍有非常强的毒性。动物实验表明，镍盐可引起口腔炎、牙龈炎和急性胃肠炎，并对心肌和肝脏有损害。镍及其化合物对人体皮肤粘膜和呼吸道有刺激作用，可引起皮炎和气管炎。镍具有积存作用，在肾、脾、肝中积存最多，可诱发鼻咽癌和肺癌。长期接触人群，呼吸道癌发病率高于一般人群，肺癌发生率高出 2.6~16 倍，鼻腔癌高出 37~196 倍。

2.1.5 铬的理化性质和环境危害

铬，化学符号 Cr，原子序数 24，原子量 52.0，位于元素周期表第 4 周期 VIB 族。铬为银白色金属，密度 $7.2 g/cm^3$ ，熔点 $(1857\pm 20)^\circ C$ ，沸点 $2672^\circ C$ 。质极硬，耐腐蚀。金属铬在酸中表面易钝化，一旦去钝化后，易溶解于几乎所有的酸中。

自然界中，铬主要以铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 形式存在，由氧化铬用铝还原，或由铬氨矾或铬酸经电解制得。铬及其化合物所引起的环境污染主要来源于鞣革、橡胶和镀铬工艺，以及工业颜料、陶瓷和劣质化妆品。

三价铬是人体必需的微量元素，在肌体的糖代谢和脂代谢中发挥特殊作用，六价铬毒性强，如误食饮用，可致腹部不适及腹泻等中毒症状，引起过敏性皮炎或湿疹；如呼吸进入，对呼吸道有刺激和腐蚀作用，引起咽炎、支气管炎等。

2.2 环保标准和环保工作的需要

2.2.1 相关环境质量标准的需要

2.2.1.1 国内土壤和沉积物质量标准和评价标准

我国为了配套环境管理的需要，制订了相关土壤质量标准和评价标准。现行的土壤质量标准和评价标准有：

《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）中，规定了农用地土壤中铜、锌、铅、镍、铬等元素的风险筛选值和风险管制值；

《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）中，规定了建设用地土壤中铜、镍、铅和六价铬等的风险筛选值和风险管制值；

《食品农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T 332-2006）中，规定了以土壤为基质种植食用农产品产地的土壤的环境质量；

《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ/T 333-2006）中，规定了以土壤为基质种植的温室蔬菜产地温室内土壤的环境质量，涉及铜、锌、镍、铬、铅等元素。

我国现行的沉积物质量标准只有《海洋沉积物质量》（GB 18668-2002），该标准规定了海域各类使用功能的沉积物质量，涉及铜、锌、镍、铬、铅等元素。上述各标准的部分限值见表1~表6。

表1 农用地土壤污染风险管控标准（试行）（GB 15618-2018 表1） 单位：mg/kg

| 污染物项目 | | 风险筛选值 | | | |
|-------|----|--------|------------|------------|--------|
| | | pH≤5.5 | 5.5<pH≤6.5 | 6.5<pH≤7.5 | pH>7.5 |
| 铅 | 水田 | 80 | 100 | 140 | 240 |
| | 其他 | 70 | 90 | 120 | 170 |
| 铬 | 水田 | 250 | 250 | 300 | 350 |
| | 其他 | 150 | 150 | 200 | 250 |
| 铜 | 果园 | 150 | 150 | 200 | 200 |
| | 其他 | 50 | 50 | 100 | 100 |
| 镍 | | 60 | 70 | 100 | 190 |
| 锌 | | 200 | 200 | 250 | 300 |

表2 农用地土壤污染风险管控标准（试行）（GB 15618-2018 表3） 单位：mg/kg

| 污染物项目 | 风险管制值 | | | |
|-------|--------|------------|------------|--------|
| | pH≤5.5 | 5.5<pH≤6.5 | 6.5<pH≤7.5 | pH>7.5 |
| 铅 | 400 | 500 | 700 | 1000 |
| 铬 | 800 | 850 | 1000 | 1300 |

表3 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）（GB 36600-2018）单位：mg/kg

| 污染物项目 | 筛选值 | | 管制值 | |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 第一类用地 | 第二类用地 | 第一类用地 | 第二类用地 |
| 铜 | 2000 | 18000 | 8000 | 36000 |
| 铅 | 400 | 800 | 800 | 2500 |
| 镍 | 150 | 900 | 600 | 2000 |

表4 食品农产品产地环境质量评价标准（HJ/T 332-2006） 单位：mg/kg

| 项目 | pH 值<6.5 | pH 值 6.5~7.5 | pH 值>7.5 |
|---------------|----------|--------------|----------|
| 土壤环境质量基本控制项目： | | | |
| 总铅 水作、旱作、果树等 | 80 | 80 | 80 |
| 蔬菜 | 50 | 50 | 50 |
| 总铬 水作、旱作、果树等 | 150 | 200 | 250 |
| 蔬菜 | 250 | 300 | 350 |
| 总铜 水作、旱作、果树等 | 50 | 100 | 100 |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----|
| 蔬菜 | 150 | 200 | 200 |
| 土壤环境质量选择控制项目: | | | |
| 总锌 | 200 | 250 | 300 |
| 总镍 | 40 | 50 | 60 |

注: 若阳离子交换量 $\leq 5\text{cmol/kg}$, 标准值为表内数值的半数。

表 5 温室蔬菜产地环境质量评价标准 (HJ/T 333-2006) 单位: mg/kg

| 项目 | pH | | |
|---------------|------|---------|------|
| | <6.5 | 6.5~7.5 | >7.5 |
| 土壤环境质量基本控制项目: | | | |
| 总铅 \leq | 50 | 50 | 500 |
| 总铬 \leq | 150 | 200 | 250 |
| 土壤环境质量选择控制项目: | | | |
| 总铜 \leq | 50 | 100 | 100 |
| 总锌 \leq | 200 | 250 | 300 |
| 总镍 \leq | 40 | 50 | 60 |

注: 若阳离子交换量 $\leq 5\text{cmol/kg}$, 标准值为表内数值的半数。

表 6 海洋沉积物质量标准 (GB 18668-2002) 单位: mg/kg

| 项目 | 指标 | | |
|----------|-------|-------|-------|
| | 第一类 | 第二类 | 第三类 |
| 铅 \leq | 60.0 | 130.0 | 250.0 |
| 锌 \leq | 150.0 | 350.0 | 600.0 |
| 铜 \leq | 35.0 | 100.0 | 200.0 |
| 铬 \leq | 80.0 | 150.0 | 270.0 |

2.2.1.2 其他国家和地区相关标准和限值

国外的土壤环境质量标准多数针对建设用地, 主要目标是保护人体健康和地下水安全。少数针对农用地, 保护对象有人体健康和生态环境、农产品质量安全和作物生长等, 主要基于人体健康风险和生态风险评估方法来制订。其他国家和地区的标准和限值见表 7~表 9。

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

| 污染物 | 土壤质量指导值 |
|-----|---------|
| 铬 | 130 |
| 铅 | 450 |
| 镍 | 50 |

表 8 德国土壤质量标准

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

表 9 加拿大土壤质量准则 2007.9 单位: mg/kg

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

2.2.2 相关环保工作的需要

土壤重金属污染是全球主要环境危害之一，并通过食物链进入人体，危害健康，土壤污染具有隐蔽性、滞后性、累积性、不均匀性和难可逆性。2014 年原环境保护部和原国土资源部发布的全国土壤污染状况调查公报显示，镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍 8 种无机污染物点位超标率分别为 7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9%、4.8%。国家《重金属污染综合防治“十二五”规划》中指出重金属污染危害影响较为突出，重点防控的重金属污染物是铅（Pb）、汞（Hg）、镉（Cd）、铬（Cr）和类金属砷（As）等，兼顾镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、银（Ag）、钒（V）、锰（Mn）、钴（Co）、铊（Tl）和锑（Sb）等其他重金属污染物。要加强重金属污染环境监测能力，开展水、气、土壤、农产品（水产品）、水生生物、食品重金属长期跟踪监测，制定底泥等环境质量标准，完善标准分析方法。

2016 年 5 月底，国务院正式发布《土壤污染防治行动计划》（又称“土十条”），其中与土壤环境监测相关的条款或项目有 17 项，第二条“推进土壤污染防治立法，建立健全法规标准体系”中指出要完善土壤中污染物分析测试方法。本次修订的标准是土壤金属监测标准分析方法的重要组成部分，为土壤环境质量和污染治理提供重要的技术支持。

水系沉积物是水体的重要组成部分，沉积物的监测是水环境监测的一部分。通过对水体沉积物中污染物的监测，可以研究污染物的沉积规律，预测水质变化趋势，有助于全面评价和有效控制水环境污染。国内现行的关于沉积物监测标准方法及技术规范有 4 个，其中海洋沉积物 2 个、地表水沉积物 2 个，详见表 10。

表 10 国内沉积物监测技术标准、规范

| 标准号 | 标准名称 |
|------------------|--------------|
| GB/T 20260 -2006 | 海底沉积物化学分析方法 |
| GB 17378.5 -2007 | 海洋监测规范 |
| GB 12988 -1991 | 水质采样技术规定 |
| HJ/T 91 -2002 | 地表水和污水监测技术规范 |

国家颁布的海洋沉积物监测技术框架已基本构建完成，其中样品采集、贮存与运输按《海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）执行，分表层样品和柱状样的采集。《海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析》（GB 17378.5-2007），规定了海洋沉积物监测项目的分析方法，铜、铅、铬等元素的前处理采用的是硝酸-高氯酸消解体系，并对样品采集、贮存、运输、预处理、测定结果和计算等提出了技术要求。《海底沉积物化学分析方法》（GB/T 20260- 2006）则规定了海洋沉积物中 58 种物质的分析方法，主、次量成分分析前处理采用的是硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系。

国内关于地表水沉积物的监测方法非常缺乏，尚未形成体系，现行的关于地表水沉积物监测方面的规定有 2 个，其中简述了沉积物采样布点、采样设备和样品容器、质量保证和采样记录等方面的基本要求，但没有提及测定方法。目前国内对地表水水体（表层）沉积物中重金属进行例行监测时，套用了土壤的分析方法。《水和废水监测分析方法》（第四版）（增补版）中有对底质监测的相关规定，包括采样、样品消解，金属监测指标主要有 Cu、Zn、Ni、Cr、Pb 等。近几年新颁布了一些沉积物中金属前处理及测定方法，如《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 737-2015），《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803-2016），《土壤和沉积物 金属元素总量的

消解 微波消解法》(HJ 832-2017), 这些标准方法涉及的酸消解体系有王水(非总量)消解和盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸(总量)消解, 测定的元素包含了 Cu、Zn、Ni、Cd、Cr、Pb、As、Hg 等, 使用的测试仪器有电感耦合等离子体质谱仪、石墨炉原子吸收光谱仪和原子荧光光度计。

火焰原子吸收分光光度法(FAAS)是一种实用性很强的测试方法, 随着科学技术的发展, FAAS 仪器性能不断提高。由于仪器操作简单, 国内环保行业监测站普遍配置, 所以 FAAS 法被广泛应用。我国现行土壤质量铜、锌、镍、铬的测定火焰原子吸收法发布已有 20 多年的时间, 分列在三个标准方法中, 使用时非常不便, 并且方法只适用于土壤, 不含沉积物。本次修订将《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009)整合为一个方法, 适用范围增加沉积物。

国内土壤中铅的测定较多采用石墨炉原子吸收分光光度法, 对于高含量铅的土壤(污染场地)或沉积物的测定, 更适宜采用直接火焰原子吸收分光光度法, 操作简单, 测定准确度高。本次修订开展了火焰原子吸收法直接测定土壤和沉积物中铅的方法研究, 增加土壤和沉积物中高含量铅测定方法的选择, 与其他低含量铅的测定方法形成互补。

现行标准方法中, 测定铜、锌、镍、铅样品前处理仅使用传统电热板消解, 测定铬的前处理采用了电热板和微波两种消解方法。目前石墨电热消解和微波消解均已广泛应用, 并且具有加热效率高、用酸量少、节省人力等优势。本次修订将样品前处理进行统一, 并增加石墨电热消解和微波消解。修订后的标准方法可以同时满足土壤和沉积物样品不同金属元素的测试, 利于监测工作的开展。

本标准修订内容如下:

- (1) 适用范围增加沉积物;
- (2) 在原标准的基础上整合土壤和沉积物中铜、锌、镍、铬元素火焰原子吸收分光光度测定方法; 补充土壤和沉积物中铅的火焰原子吸收分光光度测定方法;
- (3) 保留电热板消解方法, 增加微波和石墨电热消解方法, 以利于各类新型仪器和方法的推广和应用;
- (4) 通过干扰实验, 确定、整合干扰部分内容;
- (5) 按照 HJ 168 重新确定方法检出限和测定下限, 增加质量控制手段及要求, 确保监测数据的准确性、重复性与再现性, 为“土十条”的执行提供有力的技术支撑。

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

3.1.1 国外土壤和沉积物前处理标准方法

近年来, 土壤金属元素测定技术在不断发展, 样品前处理方法的选择在金属的测定中具有重要意义, 合适的消解方法不但能够准确测定金属含量, 而且能够节省时间, 提高工作效率。查阅相关文献, 国外关于土壤和沉积物中重金属的消解方法主要分为全量消解和非全量消解, 消解方式有电热板、微波、马弗炉加热和振荡、超声波提取等。

全量消解方法中, ISO 14869-1:2001(E)采用氢氟酸-高氯酸消解土壤样品, 电热板加热方式; ISO 14869-3:2017(E) 采用氢氟酸-盐酸-硝酸消解土壤样品, 加压微波加热方式; 美国

EPA Method 3052 采用硝酸-氢氟酸-过氧化氢消解硅土和有机质样品，微波加热方式；美国 ASTM D4698-92(2013)消解土壤和沉积物有两种方法：方法 A 采用偏硅酸锂-四硅酸锂熔融，马弗炉加热方式，方法 B 采用硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系，电热板加热方式。

非全量消解主要以王水消解为主，其他消解体系有硝酸、硝酸-盐酸和硝酸-过氧化氢等。王水消解方法中，ISO 11466:1995(E)采用加热回流方式提取土壤中痕量元素；ISO 12914:2012(E)采用微波加热方式消解土壤样品；英国 BS EN 13650-2001 采用加热回流方式提取土壤改良剂和栽培基质中的元素；英国 BS EN 16174:2012 和德国 DIN CEN/TS 16188:2012 均采用电热板加热方式处理污泥、处理后生物废物和土壤样品。

文献研究发现，国外土壤和沉积物的样品前处理方法大多采用王水消解，ISO、美国、英国、德国、加拿大和中国台湾地区均建立了王水消解标准方法。仅 ISO 和美国 EPA、ASTM 建立了全量消解标准方法。本次修订的几个标准均采用全量消解法，为了应用于我国的评价标准，依然延续原有酸消解体系，确定依然采用全量消解法。

国外对于土壤、沉积物及固体样品中金属元素的消解方法见表 11。

表 11 国外土壤和沉积物金属元素前处理方法

| 国家/组织 | 编号 | 名称 | 消解方式 | 消解体系 | 备注 |
|----------------|-----------------|---|------------|--------------------------------------|----|
| ISO | 14869-1:2001(E) | 土壤质量—元素全量测定消解法—第一部分：氢氟酸和高氯酸消解 | 电热板 | 氢氟酸-高氯酸 | 全量 |
| BS ISO | 14869-3:2017(E) | 土壤质量—元素全量测定消解法—第三部分：加压微波 氢氟酸、盐酸和硝酸消解 | 微波 | 氢氟酸-盐酸-硝酸 | 全量 |
| U.S.EPA Method | 3052 | 微波辅助酸消解硅土和有机质样品 | 微波 | 硝酸-氢氟酸-过氧化氢 | 全量 |
| ASTM | D4698-92(2013) | 土壤和沉积物中金属全量消解标准方法 | 马弗炉 电热板 | 方法 A:偏硅酸锂-四硅酸锂熔融法 方法 B:硝酸-氢氟酸-高氯酸 | 全量 |
| ISO | 11466:1995(E) | 土壤质量—痕量元素王水消解法 | 加热回流装置 | 王水 | |
| ISO | 12914:2012(E) | 土壤质量—元素的测定微波辅助王水消解法 | 微波 | 王水 | |
| BS EN | 13650-2001 | 土壤改良剂和栽培基质中元素的王水消解法 | 加热回流装置 | 王水 | |
| BS EN | 16174:2012 | 污泥、处理后生物废物和土壤中元素的测定—王水消解 | 电热板 | 王水 | |
| DIN CEN/TS | 16188:2012 | 污泥、处理后生物废物和土壤中元素的测定—王水和硝酸消解 火焰原子吸收分光光度法 | 电热板 | 王水 | |
| BS EN | 16173:2012 | 污泥、处理后生物废物和土壤中元素的测定—硝酸消解 | 电热板 | 硝酸 | |
| ISO | 16729:2013(E) | 土壤质量—元素的硝酸消解 | 微波 | 硝酸 | |
| BS ISO | 17586:2016(E) | 土壤质量—痕量元素的稀硝酸提取 | 振荡 | 0.43mol/L 硝酸 | |

| 国家/组织 | 编号 | 名称 | 消解方式 | 消解体系 | 备注 |
|----------------|----------------|-----------------------|-----------|--------------------------|----|
| U.S.EPA Method | 3050B | 沉积物、污泥和土壤的酸消解法 | 电热板 | 硝酸-盐酸 | |
| U.S.EPA Method | 3051 | 沉积物、污泥、土壤和油的微波辅助酸消解法 | 微波 | 硝酸 | |
| ASTM | D3974-09(2015) | 土壤和沉积物中痕量元素提取标准方法 | 电热板 振荡 | 方法 A: 硝酸-盐酸; 方法 B: 盐酸 | |
| ASTM | D5258-02(2013) | 加压微波消解土壤和沉积物中元素的标准方法 | 微波 | 硝酸 | |
| ASTM | E1726-01(2009) | 土壤中铅的电热板消解标准方法 | 电热板 | 硝酸-过氧化氢 | |
| ASTM | E1919-12 | 涂料、尘、土壤和空气中铅的超声提取标准方法 | 超声波 | 稀硝酸 | |

3.1.2 国外土壤和沉积物分析标准方法

根据文献资料,国外土壤和沉积物中重金属分析方法主要有紫外可见分光光度法(UV)、原子吸收分光光度法(FAAS、GFAAS)、冷原子荧光光谱法(CV-AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、X射线荧光光谱法(XRFS)。美国 EPA 和 ASTM 标准体系中,样品前处理方法和分析方法分别设立;ISO、英国和德国等标准体系中,前处理方法和分析方法既有独立也有合并。国外关于土壤和沉积物中金属元素的分析方法见表 12,其中采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)的有:

ISO 11047:1998(E)和英国 BS 7755-3.13:1998 采用王水提取,火焰和电热原子吸收分光光度法测定土壤中镉、铬、钴、铜、铅、锰、镍、锌 8 个元素,方法测定下限 2~15 mg/kg。

德国 DIN CEN/TS16188:2012 采用王水和硝酸消解,火焰原子吸收分光光度法测定污泥、处理后生物废物和土壤中铬、钴、铜、铅、锰、镍、锌 7 个元素。

美国 EPA Method 200.0 是原子吸收法测定铬、铜、铅、镍和锌等 34 种元素的分析方法。Method 7000B 是火焰原子吸收分光光度法测定铬、铜、铅、镍和锌等 25 种元素的分析方法。Method 7190、7210、7420、7520 和 7950 是对铬、铜、铅、镍、锌 5 种元素分别建立的分析方法,方法检出限 0.005~0.1 mg/L。

表 12 国外土壤和沉积物金属元素分析方法

| 国家/组织 | 编号 | 名称 | 分析元素 | 分析方法 | 检出限 |
|---------------|---------------------------------|---|-------------------|------------|--------------------|
| BS ISO | 7755-3.13:1998 11047:1998(E) | 土壤质量—第三部分化学方法—3.13 节:镉铬钴铜铅锰镍和锌王水提取—火焰和电热原子吸收分光光度法 | 镉、铬、钴、铜、铅、锰、镍、锌 | FAAS、GFAAS | 测定下限 2~15 mg/kg |
| DIN CEN/TS | 16170:2012 | 污泥、处理后生物废物和油中元素的测定 ICP-MS 法 | 铜、锌、铅、镍、铬等 38 种元素 | ICP-MS | 7~40 µg/L |
| DIN CEN/TS | 16171:2012 | 污泥、处理后生物废物和油中元素的测定 ICP-OES 法 | 铜、锌、铅、镍、铬等 67 种元素 | ICP-OES | 0.1~2.0 mg/kg |
| DIN CEN/TS | 16172:2012 | 污泥、处理后生物废物和油中元素的测定 GF-AAS 法 | 锑、砷、铅、镉、钴、铊、钒 | GFAAS | / |
| DIN CEN/TS | 16188:2012 | 污泥、处理后生物废物和土壤中元素的测定—王水和硝酸消解 火焰原子吸收分光光度法 | 铬、钴、铜、铅、锰、镍、锌 | FAAS | / |
| ISO/TS | 16965:2013(E) | 土壤质量-痕量元素的测定-ICP-MS 法 | 铜、锌、铅、镍、铬等 67 种元素 | ICP-MS | 0.1~2.0 mg/kg |

| 国家/组织 | 编号 | 名称 | 分析元素 | 分析方法 | 检出限 |
|----------------|---------------|--------------------------------|-----------------|---------|-----------------------------|
| ISO | 17073:2013(E) | 土壤质量-微量元素测定-王水和硝酸消解-石墨炉原子吸收光谱法 | 砷、镉、钴、铅、铋、铊、钒 | GFAAS | / |
| ISO | 22036:2008(E) | 土壤质量-微量元素测定-ICP-AES法 | 铜、锌、铅、镍、铬等34种元素 | ICP-AES | 1~8 μg/L |
| U.S.EPA Method | 200.0 | 金属-原子吸收法 | 铬、铜、铅、镍、锌等34种元素 | AA | / |
| U.S.EPA Method | 200.7 | 金属和微量元素的测定-ICP法 | 铬、铜、铅、镍、锌等32种元素 | ICP | / |
| U.S.EPA Method | 200.8 | 微量元素分析-ICP/MS法 | 铬、铜、铅、镍、锌等21种元素 | ICP-MS | / |
| U.S.EPA Method | 200.9 | 微量元素的测定 恒温石墨炉原子吸收光谱法 | 铬、铜、铅、镍等16种元素 | GFAAS | / |
| U.S.EPA Method | 7000B | 火焰原子吸收分光光度法 | 铬、铜、铅、镍、锌等25种元素 | FAAS | 0.001~0.8 mg/L |
| U.S.EPA Method | 7010 | 石墨炉原子吸收分光光度法 | 铬、铜、铅、镍、锌等18种元素 | GFAAS | 0.05~4 μg/L |
| U.S.EPA Method | 7190 | 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 | 铬 | FAAS | 0.05 mg/L |
| U.S.EPA Method | 7210 | 铜的测定 火焰原子吸收分光光度法 | 铜 | FAAS | 0.02 mg/L |
| U.S.EPA Method | 7420 | 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法 | 铅 | FAAS | 0.1 mg/L |
| U.S.EPA Method | 7520 | 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法 | 镍 | FAAS | 0.04 mg/L |
| U.S.EPA Method | 7950 | 锌的测定 火焰原子吸收分光光度法 | 锌 | FAAS | 0.005 mg/L |
| U.S.EPA Method | 6200 | 便携式X-射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中元素含量 | 铬、铜、铅、镍、锌等26种元素 | XRFS | 10~200 mg/kg |
| U.S.EPA Method | IO-3.3 | X射线荧光光谱法测定大气悬浮颗粒物中无机化合物 | 铬、铅、镍、锌等44种元素 | XRFS | 0.4~70.6 ng/cm ² |

3.2 国内相关分析方法研究

土壤中重金属的消解方法主要有电热板消解、高压密闭罐消解、微波消解等。电热板消解方法是较为传统的消解方法，具有价格便宜、操作简单、普及率高等优点，但同时又具有消解时间长、挥发性元素易损失、样品易被污染、酸气对分析人员有健康隐患等缺点。《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)、《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997)等标准方法中的土壤消解方法是电热板消解方法。

我国原环境保护部发布的土壤重金属监测标准方法的前处理大多采用电热板加热、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系，即电热板加热混酸全量消解方法，测定包含土壤晶格中的重金属含量。

微波消解技术日趋完善，因具有消解能力强、加热效率高、试剂用量少、空白低、样品不易沾污等优点，被各行业的实验室普遍应用。近年来微波消解仪的设计，消解罐位数由8位、16位增加到20位、40位，提高了批处理的样品数量。微波消解用于土壤和沉积物的消解已有标准颁布，即《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832-2017)。

石墨电热消解仪加热原理类似电热板，石墨电热消解仪用石墨作为加热体材料，不仅耐高温、耐腐蚀，而且其孔位设计，有效利用石墨导热性，环绕加温，均匀性好，与传统电热

板相比具有升温快速、加热面积大、热效率高和批处理样品量大等优点。近年来在食品、生物样品、污水处理、土壤环保、农产品检测、化妆品检测、疾控等领域越来越被广泛应用。

高压密闭消解具有用酸量少、成本相对低廉、消解能力强等优点，但消解耗时有一定操作危险，目前在环保行业应用较少。

近期文献中关于土壤、沉积物、饮用水、地表水、废水等类型样品的前处理方法都是以不同种类的强酸进行全量或者非全量的消解，消解设备主要有传统电热板、微波消解仪和石墨电热消解仪，分析仪器主要采用 AAS、ICP-AES、ICP-MS 等仪器分析测定。国内现行的相关方法见表 13。

表 13 国内常用土壤和沉积物的消解和分析方法

| 方法出处 | 测定元素 | 消解方法 | 消解体系 | 消解基质 | 测试方法 |
|---|-------------------|-----------|---------------|--------|--------|
| 《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997) | 铜、锌 | 电热板 | 盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 | 土壤 | FAAS |
| 《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997) | 镍 | | | 土壤 | FAAS |
| 《土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17140-1997) | 铅、镉 | | | 土壤 | FAAS |
| 《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997) | 铅、镉 | | | 土壤 | GFAAS |
| 《土壤质量 总汞、总砷、总铅测定原子荧光法 第 3 部分：土壤中总铅的测定》(GB/T 22105.3-2008) | 铅 | | | 土壤 | AFS |
| 《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009) | 铬 | 电热板 | 盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 | 土壤 | FAAS |
| | | 微波 | 硝酸-氢氟酸-高氯酸 | | |
| 《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 737-2015) | 铍 | 电热板 | 盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 | 土壤、沉积物 | GFAAS |
| | | 微波 | 硝酸-氢氟酸-高氯酸 | | |
| 《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803-2016) | 铜、锌、铅、镍、铬等 12 种金属 | 电热板 微波 | 盐酸-硝酸 | 土壤、沉积物 | ICP-MS |
| 《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832-2017) | 铜、锌、铅、镍、铬等元素 | 微波 | 盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸 | 土壤、沉积物 | / |
| 《土壤质量 重金属的测定 王水回流消解原子吸收法》(NY/T 1613-2008) | 铜、锌、铅、镍、铬、镉 | 电热板 | 盐酸-硝酸 | 土壤 | FAAS |
| 《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长散射 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015) | 铜、锌、铅、镍、铬等元素 | / | / | 土壤、沉积物 | XRFS |

3.3 与本方法标准的关系

本标准是对《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)、《土壤 总铬的测定

火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009)标准方法进行修订,开题论证会确定本标准的修订只测定土壤和沉积物中涉及元素的总含量,原标准中土壤铜、锌、铅、镍的消解方法为电热板消解,铬的前处理方法有电热板消解和微波消解,均为元素总量的测定,本次修订保留原标准中电热板消解方法;新增的微波消解方法引用《土壤和沉积物 金属总量的消解 微波消解法》(HJ 832-2017)。

火焰原子吸收分光光度法是测定金属元素的经典方法,本次修订将根据国内外现行标准方法和近期文献提供的技术信息,结合我国仪器设备及技术水平的现状及发展趋势,进一步研究、补充火焰原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中铜、锌、铅、镍、铬分析方法中相关内容,制定出符合我国环境保护工作要求的方法标准。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

4.1.1 满足相关环保标准和环保管理工作的要求

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T 168-2010)的要求进行方法检出限和测定范围的确定。方法技术参数能够满足《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600-2018)等标准的要求。

4.1.2 方法技术性能稳定准确可靠

六家实验室测定不同类型土壤和沉积物实际样品,确保本方法准确可靠,方法的检出限、精密度和准确度能够满足相应的管理规定和要求。

4.1.3 方法具有普遍适用性,易于推广使用

本标准综合考虑原子光谱分析技术发展趋势和我国环境监测站技术装备水平,采用火焰原子吸收分光光度法,修订土壤和沉积物中铜、锌、镍、铬的标准分析方法,增加土壤和沉积物中高含量铅的标准分析方法,能在我国大部分环境监测站及相关实验室普遍使用和推广,为环境管理提供可靠的技术支撑。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本项目是修订标准。本方法规定了测定土壤和沉积物中铜、锌、铅、镍、铬含量的火焰原子吸收分光光度法。修订后适用范围增加沉积物。

本标准涉及的技术点主要有:一是土壤和沉积物消解方法的补充、优化;二是测定条件的优选;三是增加土壤和沉积物中高含量铅的测定内容。

4.2.1 消解方法

几个原标准均为全量消解法,即盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解,方法相对成熟。随着近年来消解技术的发展,特别是微波消解,已有标准方法(HJ 832-2017),可用于本标准涉及的几个金属元素消解。石墨电热消解凭借其操作快速简便的优势,也越来越被应用于土壤和沉积物的消解。

本标准采用原标准中的电热板消解法和已较为普及的石墨电热消解法、微波消解法作为标准的前处理方法,兼顾各种实验室的设备配置情况,便于分析人员选择,使修订后的方法更具普及性和适用性。另外尽量维持与其它土壤重金属的前处理方法一致性,减少实验室土壤前处理的负担。

4.2.2 测定条件

本标准采用火焰原子吸收分光光度法进行测定,参考上述各种文献确定仪器分析条件以及消除测定干扰的方法。

4.2.3 增加土壤和沉积物中铅火焰原子吸收法的测定内容

国内土壤中铅的测定有石墨炉原子吸收分光光度法(GB/T 17141-1997)、原子荧光法(GB/T 11205.3-2008)、火焰原子吸收法《土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17140-1997)、《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803-2016)、《土壤质量 重金属的测定 王水回流消解原子吸收法》(NY/T 1613-2008),前三种方法是全量测定,后两种是非全量测定,都只适合土壤中低浓度铅的测定。GB/T 17140-1997 虽然是火焰原子吸收法,但是为了保证灵敏度,需要用有机系富集,仪器配置和操作均与传统的火焰法不同,无法并在同一个方法中,经论证本次修订不包含此方法。

国内土壤铅的总量测定较多应用石墨炉原子吸收分光光度法,对于高含量铅的土壤(污染场地)或沉积物的测定,由于稀释倍数过大,不适合用石墨炉原子吸收测定,可用火焰原子吸收法直接测定,本标准增加火焰原子吸收法直接测定土壤和沉积物中铅的方法研究,以增加土壤和沉积物中高含量铅测定方法的选择,与土壤和沉积物中低含量铅的测定方法形成互补。

4.3 标准修订的技术路线

本标准制订的技术路线图,见图 1。

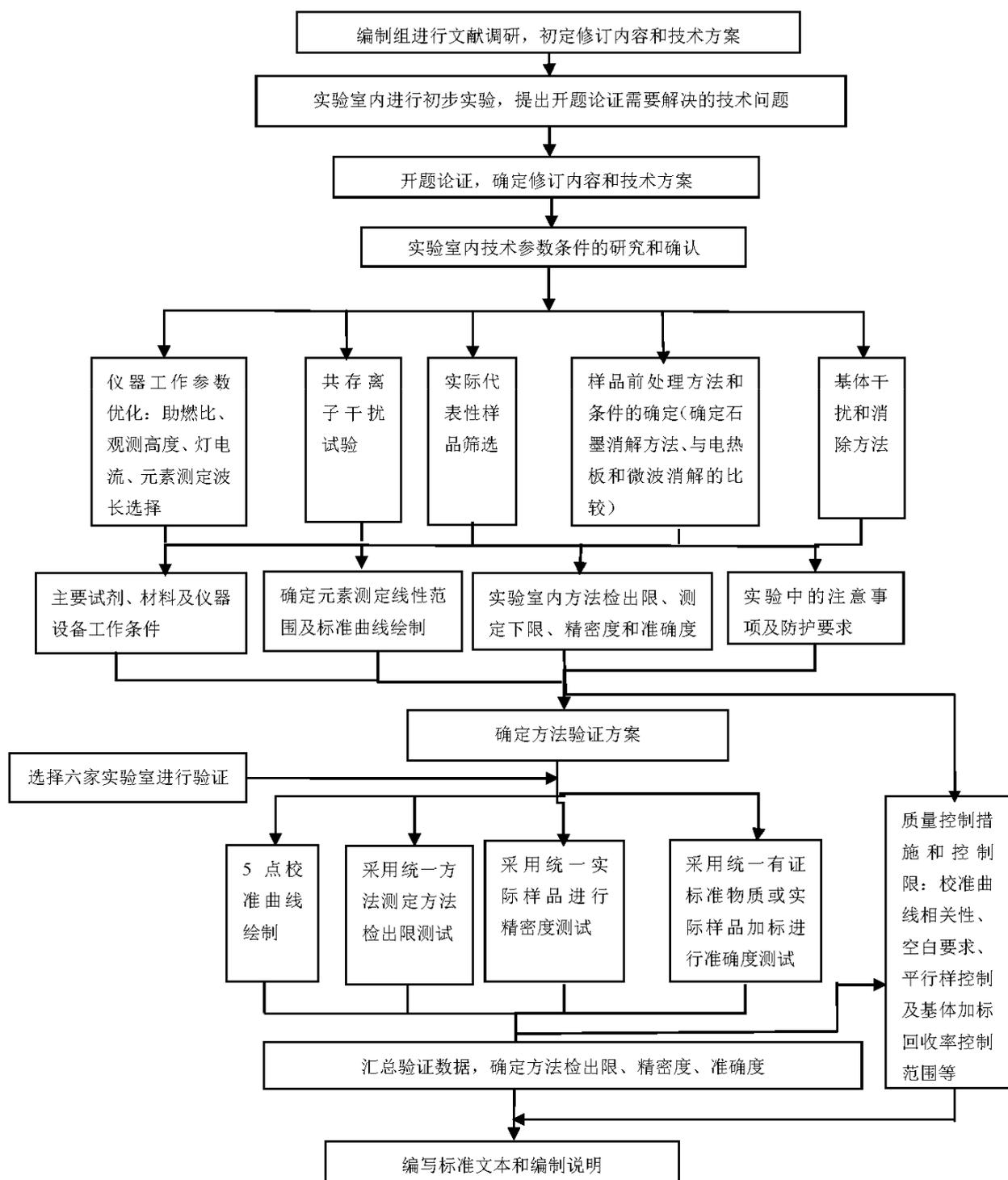


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标及主要工作内容

本标准是对《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009)标准方法进行修订,在原标准的基础上,根据仪

器设备的发展情况，以及对检测的要求进行修订，修订的主要内容有：

- 1、适用范围增加沉积物；
- 2、确定可同时适用于几种重金属元素的土壤前处理方法；增加当前普遍使用的石墨电热消解、微波消解设备，给出各种设备使用的前处理方法步骤；
- 3、增加铅的火焰原子吸收分光光度法的测定方法；
- 4、增加质量保证和质量控制章节。

5.2 方法原理

土壤或沉积物经酸消解后，试样中的铜、锌、铅、镍和铬在空气-乙炔火焰中原子化，其基态原子分别对铜、锌、铅、镍和铬的特征辐射谱线产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与铜、锌、铅、镍和铬的质量浓度成正比。

5.3 主要试剂和材料

5.3.1 配制标准溶液等使用的实验用水为新制备的去离子水或同等质量的水，应避免对测定元素产生影响。除非另有说明，均要使用符合国家标准分析纯试剂。

5.3.2 铜、锌、铅、镍、铬标准溶液（市售有证单元素或多元素混合标准溶液，也可实验室自配）：用于配制标准曲线，是量值溯源和定量计算的主要依据。

注意：用单元素标准溶液配制成混合标准溶液时，由于配制单元素标准溶液的盐类是未知的，配成混合标准溶液时可能会相互作用形成沉淀或者带来不可预知的干扰，因此除非通过验证不会影响定量，一般不建议配制成混合标准溶液使用。

5.3.3 土壤和沉积物前处理消解用酸：盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸，均为优级纯，需要进行实验室内全程序空白检查，测定结果应小于方法检出限。

5.3.4 乙炔，纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 火焰原子吸收分光光度计。

5.4.2 铜、锌、铅、镍、铬单元素锐线光源。

5.4.3 空气压缩机。

5.4.4 消解加热设备：温控电热板或石墨电热消解仪(温控精度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$)；微波消解装置（功率600~1500W）。

5.4.5 聚四氟乙烯坩埚或聚四氟乙烯消解管：50 ml。

5.4.6 分析天平：感量为0.1 mg。

5.4.7 尼龙筛：0.15 mm(100目)。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

土壤样品按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)的相关要求采集和保存，沉积物样品按照《海洋监测规范 第3部分 样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3)或《水质 采样技术指导》(HJ 494)的相关要求采集和保存。

5.5.2 样品制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，参照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 进行风干、粗磨、细磨至过孔径 0.15 mm(100目)尼龙筛。

5.5.3 土壤和沉积物消解方法的研究

本标准是对《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009)标准方法进行修订,原标准土壤中铜、锌、镍的消解方法只有电热板消解,铬的前处理方法有电热板消解和微波消解,本次修订保留原标准中电热板消解方法;微波消解方法引用 HJ 832-2017;石墨电热消解方法加热原理本质与电热板相似,均属于电加热方法,本标准将二者归为一类消解方法,即电热消解法。

2017年,原环境保护部颁布了土壤和沉积物金属元素总量的消解方法,即《土壤和沉积物 金属总量的消解 微波消解法》(HJ 832-2017),其消解方法一:盐酸-硝酸-氢氟酸体系适用于土壤和沉积物中铈、铍、钡、锰、铜、铅、锌、镉、铬、镍、钴、钒的消解。土壤中铬标准方法(HJ 491-2009)中消解方法有两种,分别为电热板消解(盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)和微波消解(硝酸-氢氟酸-高氯酸),微波消解与 HJ 832-2017 略有不同,本次修订将引用 HJ 832-2017。

5.5.3.1 消解方法

5.5.3.1.1 电热板消解法

电热板消解是经典、传统的消解方法,在原标准及《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997)中,铜、锌、铅、镍、铬的电热板消解均为四酸消解体系。原标准(GB/T 17138-1997)中锌消解完成后需加入 5%硝酸镧,编制组实验室内经过相关的干扰实验和样品比对实验(见表 19 和表 20),确定试样中不需要加硝酸镧。土壤中铬的测定方法(HJ 491-2009)中试样酸介质是 3%盐酸,并加入了氯化铵,编制组实验室内经过相关的样品比对实验(见表 23),确定试样不需要加氯化铵,酸介质改用 1%硝酸。

本次修订对原标准中电热板消解进行适当调整和细化,消解方法为:

称取 0.2 g~0.3 g(精确至 0.1 mg)样品于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿后加入 10 ml 盐酸,于通风橱内电热板上 90℃~100℃加热,使样品初步分解,待蒸发至剩余约 3 ml 时,加入 9 ml 硝酸继续加热 1 h,至消解液至微黄色,加入 5 ml~8 ml 氢氟酸,加热 30 min,冷却,加入 1 ml 高氯酸,加盖于 120℃~140℃加热 2 h~4 h,开盖,于 150℃~170℃飞硅,至冒白烟,加热除硅时应经常摇动坩埚,若坩埚壁上有黑色碳化物,加盖继续加热至黑色碳化物消失,内容物呈白色或淡黄色不流动的液珠状(趁热观察)。视消解情况,可再补加硝酸、高氯酸继续消解。加入 3 ml(1+99)硝酸溶液,温热溶解可溶性残渣,全量转移至 25 ml 容量瓶中,用(1+99)硝酸溶液定容至标线,摇匀,保存于聚乙烯瓶中。

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

5.5.3.1.2 石墨电热消解法

石墨电热消解仪是带程序升温的“异型电热板”,其最显著的优势是用酸量减少,加热效率高,大大提高了工作效率。由于石墨块的孔径和孔深不同,消解程序有所不同,在使用时亦可参考仪器推荐的消解程序,方法性能需满足本方法要求。编制组实验室内用标准土壤/沉积物样品和实际土壤/沉积物样品进行验证,推荐以下消解步骤:

称取 0.2 g~0.3 g (精确至 0.1 mg) 样品于 50 ml 聚四氟乙烯消解管中, 用水润湿后加入 5 ml 盐酸, 于通风橱内石墨电热消解仪上 100℃ 加热 45 min; 加入 9 ml 硝酸加热 30min, 加入 5 ml 氢氟酸加热 30 min, 冷却后加入 1 ml 高氯酸, 加盖 120℃ 加热 3 h; 开盖, 160℃ 加热 2 h 至冒白烟; 若消解管壁上有黑色碳化物, 加盖继续加热至黑色碳化物消失, 温度提高到 180℃ (此过程为赶酸阶段), 驱赶白烟至内容物呈白色或淡黄色不流动的液珠状 (趁热观察)。视消解情况, 可再补加硝酸、高氯酸继续消解。加入 3 ml(1+99)硝酸溶液, 温热溶解可溶性残渣, 全量转移至 25 ml 容量瓶中, 用(1+99)硝酸溶液定容至标线, 摇匀, 保存于聚乙烯瓶中。

5.5.3.1.3 微波消解法

微波消解方法引用《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832-2017) 消解方法一: 准确称取 0.2 g~0.3 g (精确至 0.1 mg) 样品于微波消解罐中, 用少量水润湿后加入 6 ml 硝酸、3 ml 盐酸、2 ml 氢氟酸, 按照 HJ 832 消解方法一相关规定消解样品。

原标准中称样量 0.2 g~0.5 g, 定容体积为 50 ml, 在实际分析工作中, 考虑消解的用酸量及消解时间, 称样量不宜过大, 本标准将称样量改为 0.2 g~0.3 g, 结合大部分土壤和沉积物中铜、镍的含量, 试样定容体积改为 25 ml。

5.5.3.2 试样保存实验

编制组实验室内对不同浓度的试样进行了保存实验。不同样品、不同元素、不同保存时间的测定结果见表 14 和图 2~图 6。

表 14 试样保存实验测定结果

单位: mg/L

| 试样 | 铜 | | | 锌 | | | 铅 | | | 镍 | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | 当天 | 7天 | 14天 | 当天 | 7天 | 14天 | 当天 | 7天 | 14天 | 当天 | 7天 | 14天 |
| 1 | 0.135 | 0.134 | 0.132 | 0.493 | 0.488 | 0.487 | / | / | / | 0.143 | 0.130 | 0.116 |
| 2 | 0.279 | 0.269 | 0.270 | 0.783 | 0.793 | 0.784 | 1.29 | 1.23 | 1.26 | 1.96 | 1.89 | 1.72 |
| 3 | 0.988 | 0.978 | 0.983 | 4.18 | 4.25 | 4.17 | 4.05 | 3.84 | 3.87 | 0.342 | 0.344 | 0.348 |
| 试样 | 铬 | | | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| | 当天 | 7天 | 14天 | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 1 | 0.472 | 0.478 | 0.457 | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 2 | 0.682 | 0.690 | 0.699 | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 3 | 0.746 | 0.750 | 0.766 | / | / | / | / | / | / | / | / | / |

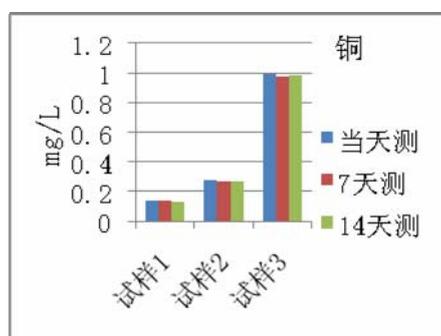


图 2 铜试样保存比较

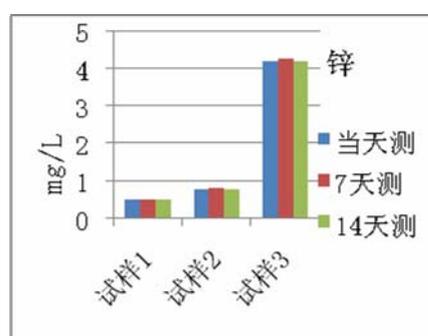


图 3 锌试样保存比较

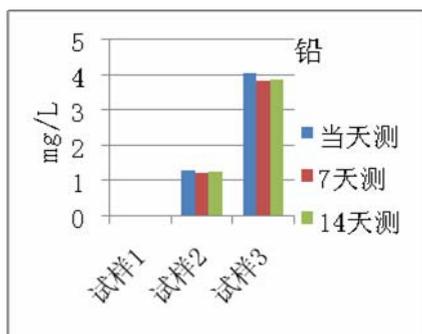


图 4 铅试样保存比较

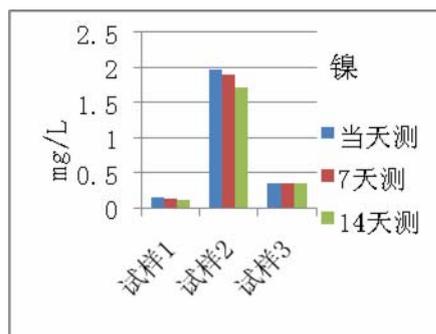


图 5 镍试样保存比较

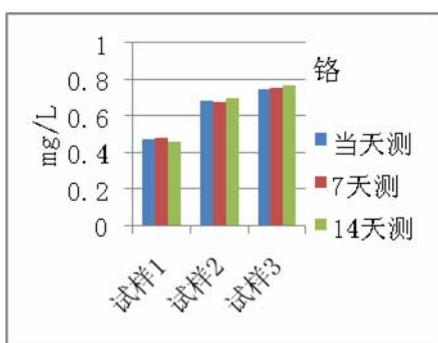


图 6 铬试样保存比较

表 14 测定结果显示，样品消解后分别在当天，保存 7 天和 14 天测定铜、锌、铅、镍、铬，结果无显著差异。本标准推荐试样存放聚乙烯瓶中，于 14 天内完成分析。

5.6 分析测定

5.6.1 测量条件优化试验

5.6.1.1 测定波长与通带宽度

以待测元素共振线为测定波长。若待测元素浓度很低，应选用最灵敏的共振线；若待测元素浓度很高，选用次灵敏线。通带宽度的选择原则是避开光谱干扰，通常与测定波长相关联。镍在其灵敏线（232.0 nm）附近存在次灵敏线（镍三线），为了克服邻近次灵敏线的干扰，应尽可能选择小的通带宽度。

铅是容易原子化的元素，但灵敏度较低，最灵敏线 217.0 nm 容易受到土壤基体成分（如铝、镁）的干扰，在土壤样品分析中使用次灵敏线 283.3 nm 线。本标准推荐的测定波长与通带宽度见表 16。

5.6.1.2 灯电源

单元素空心阴极灯可减少光谱干扰。工作电流选择最大工作电流的 40%~60%。单光束型仪器灯电源需预热 15 min 以上。本标准推荐采用的灯电源参数见表 16。

5.6.1.3 燃助比的选择

燃助比不同，火焰温度和氧化还原性质也不同，原子化效率也会发生改变。对于易原子化的铜、锌等元素，选用贫燃（氧化性）火焰。

铬属于高温元素，原子化温度较高，火焰原子吸收光谱法测定铬时，推荐的火焰类型为笑气-乙炔和（还原性）空气-乙炔。常用空气-乙炔火焰，存在元素干扰，HJ 491-2009 标准

方法中采用盐酸体系，并在试样中加入氯化铵抑制铝等共存离子的干扰。

5.6.1.4 观测高度的选择

为获得较高的灵敏度和避免干扰，应选择最佳观测高度。观测高度对铬的测定影响较大，编制组实验室内进行了相关的实验，实验结果表明仪器测定条件影响较大，尤其是观测高度、空气/乙炔流量比等都会影响测定准确度和稳定性，测定结果见表 15。

表 15 不同仪器条件对土壤铬的测定结果

| 仪器条件 | | | 测定结果 (mg/kg) (n=2) | | |
|-----------------|------------------|-----------------------|--------------------|-------|-------|
| 空气流量 (L/min) | 乙炔气流量 (L/min) | 燃烧头高度 (以光斑高度计)(mm) | GSS9 | GSS12 | GSS15 |
| 13.5 | 2.9 | 5 | 71.5 | 59.5 | 84.7 |
| 13.5 | 2.9 | 10 | 61.2 | 51.1 | 74.5 |
| 12.5 | 2.9 | 5 | 66.4 | 54.9 | 76.9 |
| 14.5 | 2.9 | 5 | 69.6 | 58.3 | 82.9 |
| 标准物质保证值 | | | 75±5 | 59±2 | 87±4 |

表 15 表明，燃烧头高度和燃助比的改变，对样品中铬的测定结果都有影响，仪器优化时要兼顾灵敏度和稳定性，调整燃烧头高度和燃助比，使火焰为还原性，光斑通过火焰的亮蓝部分。

5.6.1.5 燃气

火焰原子吸收的燃气常用乙炔，火焰燃烧是原子化的关键环节，如果乙炔纯度不够可造成火焰温度不够或不稳，影响原子化效率；还会引起积炭，堵塞燃烧狭缝，影响测定结果的稳定性和灵敏度，因此本标准使用的乙炔气纯度应大于 99.5%。

5.6.1.6 背景校正器

通常情况下，波长小于 350 nm 为紫外区，在此区域盐类颗粒物、分子化合物等产生的光散射和分子吸收较严重，使用氘灯背景校正可以克服这类干扰，氘灯校正法灵敏度高，应用广泛，是火焰法最常用的校正方法。

根据表 16 所列条件调节仪器，使仪器性能（火焰状态、燃烧器高度等）达到最佳状态。

表 16 仪器参考测量条件

| 元 素 | 铜 | 锌 | 铅 | 镍 | 铬 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 光源 | 铜空心阴极灯 | 锌空心阴极灯 | 铅空心阴极灯 | 镍空心阴极灯 | 铬空心阴极灯 |
| 灯电流 (mA) | 5.0 | 5.0 | 8.0 | 4.0 | 9.0 |
| 测定波长(nm) | 324.7 | 213.0 | 283.3 | 232.0 | 357.9 |
| 通带宽度(nm) | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |
| 火焰性质 | 氧化性 | 氧化性 | 中性 | 中性 | 还原性 |

5.6.2 干扰实验

土壤和沉积物经酸消解后，含有大量的无机元素，基体较为复杂，对部分元素的测定会产生干扰。

查阅相关资料，铜和锌在空气-乙炔火焰中化学干扰很少，一般共存阴离子达 1000 mg/L 时对铜、锌的测定没有影响。火焰原子吸收法测定镍时受到共存元素的化学干扰较少，基体盐类的分子吸收可用氘灯或塞曼效应背景校正器扣除，镍 232.0 nm 附近有光谱干扰，应选择尽可能窄的光谱通带。火焰原子吸收（空气-乙炔富燃火焰）测定铬的化合物在火焰中易生成难于熔融和原子化的氧化物，加入氯化铵等助熔剂可增加火焰中的氯离子，使铬生成易于挥发和原子化的氯化物并抑制铁、钴、镍、钒、铝、铅、镁的干扰，共存元素的干扰受火焰状态和观测高度的影响很大。铅是容易原子化的元素，但灵敏度较低，最灵敏线 217.0 nm 容易受到土壤基体成分（如铝、镁）的干扰，在土壤/沉积物样品分析中使用 283.3 nm 次灵敏线。

被修订的原标准对于干扰部分有相应的描述，见表 17。

表 17 原标准中干扰情况汇总

| 方法 | 干扰描述 |
|--|--|
| 《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997) | 当土壤消解液中铁含量大于 100 mg/L 时，抑制锌的吸收，可加入硝酸镧。含盐类高时，出现非特征吸收，用背景校正克服。 |
| 《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997) | 232.0 nm 线附近存在镍三线，选用较窄的光谱通带予以克服。盐类颗粒物、分子化合物产生的光散射和分子吸收影响镍的测定，可用背景校正克服，或在浓度允许的情况下将样品稀释测定。 |
| 《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009) | 铬易形成耐高温的氧化物，其原子化效率受火焰状态和燃烧器高度的影响较大，使用富燃烧性火焰。加入氯化铵可以抑制铁、钴、镍、钒、铝、镁、铅等共存离子的干扰。 |

火焰原子吸收法测定土壤中的铜、锌、镍等元素是较为成熟的方法，本标准修订干扰部分原则上引用原标准中的相关内容，《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997) 中提出土壤试样中铁含量大于 100 mg/L 时，抑制锌的吸收，为消除铁对锌的干扰试样中需加入硝酸镧，大部分土壤、沉积物试样中铁的含量大于 100 mg/L，编制组在实验室内对元素锌进行干扰实验，在 0.50 mg/L 锌标准溶液中加入 100 mg/L~1000 mg/L 的铁标准溶液，结果见表 18。

表 18 铁干扰锌的测定实验

| 干扰离子加入量 (mg/L) | 锌含量 (mg/L) | 加入铁离子后测定结果 | |
|----------------|------------|-------------|---------|
| | | 测定结果 (mg/L) | 相对误差(%) |
| 100 | 0.50 | 0.505 | 1.0 |
| 200 | 0.50 | 0.510 | 2.0 |
| 300 | 0.50 | 0.500 | 0.0 |
| 400 | 0.50 | 0.513 | 2.6 |
| 500 | 0.50 | 0.509 | 1.8 |
| 600 | 0.50 | 0.506 | 1.2 |
| 700 | 0.50 | 0.514 | 2.8 |
| 800 | 0.50 | 0.521 | 4.2 |
| 900 | 0.50 | 0.501 | 0.2 |
| 1000 | 0.50 | 0.523 | 4.6 |

实验结果表明,在本标准规定的实验条件下,在1%硝酸介质中,1000 mg/L 铁对0.50 mg/L 锌的测定无显著影响。

编制组实验室内用土壤和沉积物标准样品,进行分组消解、测定,试样中一组(原标准)加5%硝酸镧,另一组(本标准)不加硝酸镧,结果见表19。实验结果表明,两组测定结果均在保证值范围内,本标准在测定锌时试样中不加硝酸镧,亦有较好的准确性。

表 19 硝酸镧对锌测定的影响 单位: mg/kg (n=3)

| 样品编号 | 本标准 | 原标准 | 保证值 |
|-------|------|------|------|
| GSS9 | 62.3 | 58.7 | 61±5 |
| GSS12 | 79.6 | 76.3 | 78±5 |
| GSS15 | 96.1 | 95.5 | 94±4 |
| GSD9 | 79.5 | 75.3 | 78±4 |

编制组实验室内对铅的测定进行相关干扰实验,在2.00 mg/L 铅标准溶液中分别加入200 mg/L~2000 mg/L 的钾、钠、钙、镁、铁、铝标准溶液。结果见表20。

表 20 铅测定干扰实验数据

| 干扰元素 | 干扰离子加入量 (mg/L) | 0 | 200 | 400 | 800 | 1000 | 1200 | 1600 | 2000 |
|------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 钾 | 铅测定值(mg/L) | 2.00 | 2.03 | 2.00 | 2.05 | 2.07 | 2.09 | 2.10 | 2.09 |
| | 相对误差(%) | / | 1.5 | 0.0 | 2.5 | 3.5 | 4.5 | 5.0 | 4.5 |
| 钠 | 铅测定值(mg/L) | 2.00 | 2.08 | 2.00 | 1.98 | 1.98 | 2.08 | 2.07 | 2.07 |
| | 相对误差(%) | / | 4.0 | 0.0 | -1.0 | -1.0 | 4.0 | 3.5 | 3.5 |
| 镁 | 铅测定值(mg/L) | 2.00 | 2.04 | 1.97 | 2.01 | 2.04 | 2.03 | 1.99 | 2.03 |
| | 相对误差(%) | / | 2.0 | -1.5 | 0.5 | 2.0 | 1.5 | -0.5 | 1.5 |
| 铁 | 铅测定值(mg/L) | 2.00 | 2.00 | 2.04 | 1.99 | 2.07 | 2.10 | 2.08 | 2.10 |
| | 相对误差(%) | / | 0.0 | 2.0 | -0.5 | 3.5 | 5.0 | 4.0 | 5.0 |
| 铝 | 铅测定值(mg/L) | 2.00 | 2.07 | 2.06 | 2.06 | 2.08 | 2.03 | 2.02 | 2.07 |
| | 相对误差(%) | / | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 1.5 | 1.0 | 3.5 |
| 干扰元素 | 干扰离子加入量 (mg/L) | 0 | 200 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 1000 |
| 钙 | 铅测定值(mg/L) | 2.00 | 1.98 | 1.94 | 1.93 | 1.89 | 1.83 | 1.85 | 1.80 |
| | 相对误差(%) | / | -1.0 | -3.0 | -3.5 | -5.5 | -8.5 | -7.5 | -10.0 |

本标准规定的实验条件下,1%硝酸介质中,在2.00 mg/L 铅标准溶液中分别加入200 mg/L~2000mg/L 的钾、钠、镁、铁、铝标准溶液,测定结果相对误差分别在0%~5.0%、-1.0%~4.0%、-1.5%~2.0%、-0.5%~5.0%、1.0%~4.0%之间,表明2000 mg/L 以下的钾、钠、镁、铁、铝对铅的测定无显著影响。在2.00 mg/L 铅标准溶液中分别加入200 mg/L~1000 mg/L 的钙标准溶液,测定结果相对误差在-10.0%~-1.0% 之间,表明1000 mg/L 以下的钙对铅的测定无显著影响。

土壤和沉积物消解过程中使用了硝酸、盐酸和高氯酸,各种酸的用量因样品的不同而不同,编制组实验室内分别以不同浓度硝酸、盐酸、高氯酸为介质配制含铜、锌、镍、铬、铅均为0.50 mg/L 的溶液,在所选的测定条件下,测定各元素实际浓度值,结果见表21。

表 21 不同浓度酸的干扰实验数据

| 元素 | 1% HNO_3 (mg/L) | 5% HNO_3 | | 1% HCl | | 5% HCl | | 1% HClO_4 | |
|----|-----------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| | | 测定 结果 (mg/L) | 相对 误差 (%) | 测定 结果 (mg/L) | 相对 误差 (%) | 测定 结果 (mg/L) | 相对 误差 (%) | 测定 结果 (mg/L) | 相对 误差 (%) |
| 铜 | 0.50 | 0.514 | 2.8 | 0.507 | 1.4 | 0.503 | 0.6 | 0.514 | 2.8 |
| 锌 | 0.50 | 0.499 | -0.2 | 0.506 | 1.2 | 0.507 | 1.4 | 0.514 | 2.8 |
| 镍 | 0.50 | 0.507 | 1.4 | 0.499 | -0.2 | 0.501 | 0.2 | 0.514 | 2.8 |
| 铬 | 0.50 | 0.487 | -2.6 | 0.509 | 1.8 | 0.488 | -2.4 | 0.509 | 1.8 |
| 铅 | 0.50 | 0.485 | -3.0 | 0.491 | -1.8 | 0.492 | -1.6 | 0.482 | -3.6 |

表 21 表明，消解可能残留的酸不干扰铜、锌、镍、铅、铬元素的测定。

HJ 491-2009 中铬的测定，试样介质是 3% 盐酸，并加入了氯化铵，编制组实验室内用土壤和沉积物标准样品，进行分组消解、测定，试样中一组（原标准）用 3% 盐酸加 10% 氯化铵，另一组（本标准）用 1% 硝酸，结果见表 22。实验结果表明，两组测定结果均在保证值范围内。

表 22 氯化铵对铬测定的影响 单位 mg/kg (n=3)

| 样品编号 | 本标准 | 原标准 | 保证值 |
|--------|------|------|-------|
| GSD-4a | 71.1 | 68.2 | 70±3 |
| GSD-5a | 69.6 | 66.8 | 68±2 |
| GSD5 | 75.0 | 71.8 | 70±6 |
| GSS5 | 116 | 115 | 118±7 |
| GSS16 | 69.3 | 65.9 | 67±3 |

《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997) 和《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997) 中，测定铜、锌和镍试样介质为 1% 硝酸，《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009) 中，试样介质为 3% 盐酸，编制组实验室内通过有证标准样品的比对、验证（见表 22、表 47、表 48），确定测定铬和铅试样介质用 1% 硝酸。

5.6.3 分析

5.6.3.1 标准曲线

建立标准曲线，根据仪器灵敏度或土壤/沉积物的浓度范围进行配制，在各自浓度范围内，至少配制 6 个浓度点（含零浓度点）。编制组实验室内用单元素标准溶液或市售混合标准溶液配制标准系列，铜、镍、铬标准系列浓度为 0.00 mg/L, 0.20 mg/L, 0.40 mg/L, 0.80 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L, 5.00 mg/L；锌标准系列浓度为 0.00 mg/L, 0.10 mg/L, 0.20 mg/L, 0.40 mg/L, 0.60 mg/L, 0.80 mg/L；铅标准系列浓度为 0.00 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L, 8.00mg/L, 10.0 mg/L。用 (1+99) 硝酸溶液调节仪器零点后，按从低浓度到高浓度的顺序吸入标准系列，测定相应的吸光度值，以待测元素的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立标准曲线。编制组实验室内建立的标准曲线见表 23~表 27。

表 23 铜标准曲线测试数据表

| 标准溶液浓度(mg/L) | 0.00 | 0.20 | 0.40 | 0.80 | 1.00 | 2.00 | 5.00 |
|--------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 吸光度 (Abs) | 0.0000 | 0.0234 | 0.0475 | 0.0941 | 0.1177 | 0.2340 | 0.5483 |
| 标准曲线回归方程 | $y=0.1096x+0.0050$ | | | | | | |
| 相关系数 | 0.9995 | | | | | | |

表 24 锌标准曲线测试数据表

| | | | | | | |
|--------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 标准溶液浓度(mg/L) | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 吸光度 (Abs) | 0.0006 | 0.0386 | 0.0793 | 0.1516 | 0.2207 | 0.2869 |
| 标准曲线回归方程 | y=0.358x+0.0043 | | | | | |
| 相关系数 | 0.9994 | | | | | |

表 25 铅标准曲线测试数据表

| | | | | | | | |
|--------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 标准溶液浓度(mg/L) | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 8.00 | 10.0 |
| 吸光度 (Abs) | 0.0000 | 0.0078 | 0.0150 | 0.0298 | 0.0745 | 0.1192 | 0.1420 |
| 标准曲线回归方程 | y=0.0144x+0.0009 | | | | | | |
| 相关系数 | 0.9994 | | | | | | |

表 26 镍标准曲线测试数据表

| | | | | | | | |
|--------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 标准溶液浓度(mg/L) | 0.00 | 0.20 | 0.40 | 0.80 | 1.00 | 2.00 | 5.00 |
| 吸光度 (Abs) | 0.0000 | 0.0172 | 0.0348 | 0.0691 | 0.0861 | 0.1705 | 0.3955 |
| 标准曲线回归方程 | y=0.0790x+0.0044 | | | | | | |
| 相关系数 | 0.9994 | | | | | | |

表 27 铬标准曲线测试数据表

| | | | | | | | |
|--------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 标准溶液浓度(mg/L) | 0.00 | 0.20 | 0.40 | 0.80 | 1.00 | 2.00 | 5.00 |
| 吸光度 (Abs) | 0.0000 | 0.0101 | 0.0186 | 0.0381 | 0.0485 | 0.0995 | 0.2311 |
| 标准曲线回归方程 | y=0.0463x+0.0015 | | | | | | |
| 相关系数 | 0.9993 | | | | | | |

5.6.3.2 试样测定

按照与标准曲线建立相同的仪器条件进行试样的测定。

5.6.3.3 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样的测定。

5.7 结果计算与表达

原标准中只有土壤的计算公式，本次修订增加沉积物的计算公式，土壤样品按 HJ 613 测定干物质含量，沉积物样品按 GB 17378.5 测定含水率。若试样中待测元素浓度超出标准曲线范围，试样需稀释后重新测定。根据实验室内和实验室间的验证结果，规定测定结果的表示。

5.7.1 土壤中铜、锌、铅、镍、铬含量 w_i (mg/kg)按照公式 (1) 计算：

$$w_i = \frac{(\rho_i \times f - \rho_0) \times V}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： w_i ——土壤中元素的含量，mg/kg；

ρ_i ——由标准曲线查得的试样中元素的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——空白试样中元素的质量浓度，mg/L；

V ——消解后试样的定容体积，ml；

m ——土壤样品的称样量，g；

w_{dm} ——样品的干物质含量，%；

f ——试样稀释倍数。

5.7.2 沉积物中铜、锌、铅、镍、铬含量 w_i (mg/kg)按照公式 (2) 计算：

$$w_i = \frac{(\rho_i \times f - \rho_0) \times V}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： w_i ——沉积物中元素的含量，mg/kg；
 ρ_i ——由标准曲线查得的试样中元素的质量浓度，mg/L；
 ρ_0 ——空白试样中元素的质量浓度，mg/L；
 V ——消解后试样的定容体积，ml；
 m ——沉积物样品的称样量，g；
 w_{H_2O} ——样品的含水率，%；
 f ——试样稀释倍数。

5.7.3 结果表示

当测定结果小于 100 mg/kg 时，结果保留整数位；当测定结果大于或等于 100 mg/kg 时，结果保留三位有效数字。

5.8 方法检出限和测定下限

5.8.1 方法检出限

本次标准修订各元素的方法检出限测定按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求进行。由于全程序空白中不含各目标元素，按照（HJ 168-2010）要求，编制组实验室内在空白中加入一定量的标准溶液作为模拟试样（铜、镍、铬含量为 5mg/kg，锌含量为 2.5 mg/kg，铅含量为 25.0 mg/kg）进行全程序消解，按土壤和沉积物试样处理方法进行测定，平行测定 7 次，按公式（3）计算方法检出限（MDL）。

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

式中： n ——样品平行测定次数；
 $t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 的 t 分布（单侧）；
 S —— n 次平行测定的标准偏差。

本标准修订检出限确定以样品称样量 0.2 g，定容体积为 25 ml 计算。

5.8.2 测定下限

《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）中规定以 4 倍检出限作为测定下限。实验室内各元素方法检出限和测定下限见表 28～表 32。

表 28 方法检出限和测定下限试验数据（铜）

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------------------------|-------|-------|---------|
| 1 | 3.4 | 4.6 | 5.2 |
| 2 | 3.5 | 4.5 | 5.4 |
| 3 | 3.4 | 4.3 | 4.9 |
| 4 | 3.1 | 4.3 | 4.9 |
| 5 | 2.9 | 4.8 | 5.1 |
| 6 | 3.1 | 4.6 | 5.3 |
| 7 | 2.9 | 4.8 | 4.9 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 3.2 | 4.5 | 5.1 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.25 | 0.21 | 0.21 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.8 | 0.7 | 0.7 |

| | | | |
|--------------|-----|-----|-----|
| 测定下限 (mg/kg) | 3.2 | 2.8 | 2.8 |
|--------------|-----|-----|-----|

表 29 方法检出限和测定下限试验数据 (锌)

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------------------------|-------|-------|---------|
| 1 | 2.9 | 3.1 | 2.4 |
| 2 | 2.4 | 2.6 | 2.3 |
| 3 | 2.3 | 2.8 | 2.6 |
| 4 | 2.3 | 2.6 | 2.8 |
| 5 | 2.4 | 2.3 | 2.6 |
| 6 | 2.3 | 2.8 | 2.6 |
| 7 | 2.4 | 2.6 | 2.9 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 2.4 | 2.7 | 2.6 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.22 | 0.26 | 0.21 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.7 | 0.8 | 0.7 |
| 测定下限 (mg/kg) | 2.8 | 3.2 | 2.8 |

表 30 方法检出限和测定下限试验数据 (镍)

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------------------------|-------|-------|---------|
| 1 | 4.1 | 5.1 | 5.0 |
| 2 | 4.4 | 4.1 | 4.4 |
| 3 | 4.0 | 5.5 | 4.1 |
| 4 | 3.4 | 4.6 | 4.1 |
| 5 | 3.6 | 4.3 | 4.6 |
| 6 | 3.3 | 4.1 | 3.5 |
| 7 | 3.5 | 4.9 | 4.0 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 3.8 | 4.7 | 4.3 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.42 | 0.53 | 0.48 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 1.3 | 1.7 | 1.5 |
| 测定下限 (mg/kg) | 5.2 | 6.8 | 6.0 |

表 31 方法检出限和测定下限试验数据 (铬)

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------------------------|-------|-------|---------|
| 1 | 5.0 | 4.3 | 5.1 |
| 2 | 5.4 | 4.5 | 4.4 |
| 3 | 5.0 | 3.5 | 4.1 |
| 4 | 4.6 | 3.3 | 4.1 |
| 5 | 4.9 | 3.9 | 4.6 |
| 6 | 4.6 | 4.1 | 4.0 |
| 7 | 4.4 | 3.9 | 3.8 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 4.8 | 3.9 | 4.3 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.33 | 0.43 | 0.46 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 1.1 | 1.4 | 1.4 |
| 测定下限 (mg/kg) | 4.4 | 5.6 | 5.6 |

表 32 方法检出限和测定下限试验数据 (铅)

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------|------|------|---------|
| 1 | 24.1 | 25.2 | 19.5 |
| 2 | 19.1 | 23.2 | 26.1 |
| 3 | 20.8 | 26.3 | 24.4 |
| 4 | 17.9 | 22.6 | 21.0 |

| | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| 5 | 21.3 | 24.9 | 23.8 |
| 6 | 16.8 | 23.7 | 21.0 |
| 7 | 16.9 | 20.6 | 20.6 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 19.5 | 23.8 | 22.3 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 2.7 | 1.9 | 2.4 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 8.4 | 6.0 | 7.6 |
| 测定下限 (mg/kg) | 33.6 | 24.0 | 30.4 |

编制组实验室内在空白中加入一定量已知含量的土壤标准物质代替空白加标准溶液重新测定方法检出限, 此结果包含样品基体和全过程前处理, 统计的检出限更有意义。编制组称取 0.1000 g 元素含量较低的土壤标准样品 GBW07403(GSS3), 进行全程序消解, 按土壤和沉积物试样处理方法进行消解、测定, 平行测定 7 次, 按公式 (3) 计算铜、镍、铬方法检出限; 按上述方法, 称取 0.0200 g GBW07403(GSS3), 按公式 (3) 计算锌方法检出限; 称取 0.2000 g 沉积物标准样品 GBW07453(GSS24), 按公式 (3) 计算铅方法检出限。(以称量 0.2 g, 定容至 25 ml 计), 各元素检出限结果见表 33~表 37。

表 33 方法检出限和测定下限试验数据 (铜)

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------------------------|-------|-------|---------|
| 1 | 4.6 | 4.9 | 5.0 |
| 2 | 4.7 | 4.8 | 4.9 |
| 3 | 4.8 | 4.6 | 5.1 |
| 4 | 5.0 | 4.8 | 4.6 |
| 5 | 4.8 | 4.9 | 4.9 |
| 6 | 5.1 | 4.7 | 4.8 |
| 7 | 4.9 | 5.3 | 4.6 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 4.8 | 4.8 | 4.8 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.19 | 0.22 | 0.19 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| 测定下限 (mg/kg) | 2.4 | 2.8 | 2.4 |

表 34 方法检出限和测定下限试验数据 (锌)

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------------------------|-------|-------|---------|
| 1 | 3.8 | 2.8 | 3.0 |
| 2 | 3.0 | 3.4 | 3.3 |
| 3 | 3.4 | 3.0 | 3.3 |
| 4 | 3.3 | 3.0 | 3.3 |
| 5 | 3.6 | 3.4 | 3.1 |
| 6 | 3.6 | 3.1 | 3.1 |
| 7 | 3.4 | 3.1 | 3.4 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 3.4 | 3.1 | 3.2 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.26 | 0.22 | 0.12 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.8 | 0.7 | 0.4 |
| 测定下限 (mg/kg) | 3.2 | 2.8 | 1.6 |

表 35 方法检出限和测定下限试验数据 (镍)

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------|------|-----|---------|
| 1 | 6.1 | 4.4 | 4.4 |
| 2 | 6.4 | 4.4 | 4.8 |

| | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| 3 | 6.9 | 4.3 | 4.7 |
| 4 | 6.6 | 4.1 | 3.9 |
| 5 | 6.2 | 4.8 | 4.6 |
| 6 | 5.9 | 5.9 | 4.9 |
| 7 | 6.1 | 5.1 | 4.5 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 6.3 | 4.7 | 4.5 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.34 | 0.62 | 0.33 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 1.1 | 1.9 | 1.0 |
| 测定下限 (mg/kg) | 4.4 | 7.6 | 4.0 |

表 36 方法检出限和测定下限试验数据（铬）

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------------------------|-------|-------|---------|
| 1 | 11.8 | 12.9 | 12.4 |
| 2 | 12.1 | 13.5 | 11.8 |
| 3 | 12.8 | 14.5 | 12.4 |
| 4 | 11.8 | 15.0 | 13.0 |
| 5 | 11.8 | 14.1 | 11.5 |
| 6 | 12.9 | 14.1 | 12.3 |
| 7 | 12.3 | 13.9 | 12.1 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 12.2 | 14.0 | 12.2 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.48 | 0.68 | 0.48 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 1.5 | 2.2 | 1.5 |
| 测定下限 (mg/kg) | 6.0 | 8.8 | 6.0 |

表 37 方法检出限和测定下限试验数据（铅）

| 平行样编号 | 电热板法 | 微波法 | 石墨电热消解法 |
|-------------------------|-------|-------|---------|
| 1 | 28.9 | 30.5 | 35.6 |
| 2 | 32.0 | 30.1 | 30.5 |
| 3 | 30.9 | 27.9 | 36.0 |
| 4 | 32.4 | 33.4 | 32.9 |
| 5 | 35.6 | 33.8 | 35.5 |
| 6 | 34.6 | 35.3 | 34.4 |
| 7 | 33.0 | 35.6 | 31.4 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 32.5 | 32.4 | 33.4 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 2.3 | 2.9 | 2.2 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 7.1 | 9.1 | 7.0 |
| 测定下限 (mg/kg) | 28.4 | 36.4 | 28.0 |

综合表 33~表 37 中各元素的检出限和测定下限，编制组实验室内铜、锌、铅、镍、铬的检出限分别为 0.7 mg/kg、0.8 mg/kg、9.1 mg/kg、1.9 mg/kg、2.2 mg/kg，测定下限分别为 2.8 mg/kg、3.2 mg/kg、36.4 mg/kg、7.6 mg/kg、8.8 mg/kg（见表 38），均能满足《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）等标准的要求。

表 38 各元素的检出限和测定下限

| 元素 | 电热板法 | | 微波法 | | 石墨电热消解法 | | 原标准 检出限 (mg/kg) |
|----|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | |
| 铜 | 0.6 | 2.4 | 0.7 | 2.8 | 0.6 | 2.4 | 1 |
| 锌 | 0.8 | 3.2 | 0.7 | 2.8 | 0.4 | 1.6 | 0.5 |

| | | | | | | | |
|---|-----|------|-----|------|-----|------|---|
| 镍 | 1.1 | 4.4 | 1.9 | 7.6 | 1.0 | 4.0 | 5 |
| 铬 | 1.5 | 6.0 | 2.2 | 8.8 | 1.5 | 6.0 | 5 |
| 铅 | 7.1 | 28.4 | 9.1 | 36.4 | 7.0 | 28.0 | / |

5.9 方法精密度测试数据

选取沉积物标准物质 GBW07423(GSS9)和 GBW07305(GSD5)，土壤标准物质 GBW07426(GSS12)和 GBW07405 (GSS5)，土壤实际样品（黄壤、棕壤、污染场地土壤）、水系沉积物实际样品（湖泊底泥、河流底泥、长江底泥），按方法进行消解、测定，全程序进行 6 次样品平行测试，测试结果见表 39~表 43，结果表明三种消解方法的测定结果无显著差异。实验室内测定铜、锌、镍、铬、铅的相对标准偏差分别为 0.7%~6.9%、1.0%~4.2%、1.5%~5.4%、1.8%~4.7%、1.5%~6.8%，6 次测定中最大值和最小值间相对偏差分别为 10.5%、5.1%、6.9%、16.0%、9.1%。

5.10 方法准确度测试数据

用沉积物标准物质 GBW07423(GSS9)、GBW07452(GSS23)、GBW07457(GSS28)、GBW07304a(GSD-4a)、GBW07305a(GSD-5a)、GBW07305(GSD5)，土壤标准物质 GBW07426(GSS12)、GBW07430(GSS16)、GBW07405(GSS5)，按方法进行消解、测定，全程序进行 6 次样品平行测试，结果见表 44~表 48。编制组实验室内测定铜、锌、铅、镍、铬的相对误差分别为-5.3%~6.0%、-6.6%~5.5%、-3.0%~4.4%、-9.7%~-0.3%、-5.1%~5.8%。

在土壤和沉积物实际样品中分别加入铜、锌、铅、镍、铬标准溶液，分别进行高、低浓度加标回收实验，全程序进行 6 次平行消解、测定，计算加标回收率。测试结果见表 49~表 50。铜的加标回收率为 93.4%~99.3%，锌的加标回收率为 88.2%~107%，镍的加标回收率为 92.2%~96.2%，铅的加标回收率为 94.9%~105%，铬的加标回收率为 83.7%~90.3%。

5.11 与已发布的相关标准比较

现行的和本标准相关的标准方法有《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803-2016)，实验室内对本标准研究的方法与 HJ 803 进行了比对。选用 4 种不同类型的土壤和沉积物样品，结果见表 51。

表 51 本标准与 HJ 803 方法比较结果

单位: mg/kg (n=2)

| 样品 编号 | 铜 | | | 锌 | | | 镍 | | | 铬 | | |
|--------------|---------|-----------|-----------------|---------|-----------|-----------------|---------|-----------|-----------------|---------|-----------|-----------------|
| | 本标 准 | HJ 803 | 相对 偏差 (%) |
| 土壤实际 样 7 | 18.0 | 18.7 | 1.9 | 62.7 | 52.5 | 8.9 | 23.4 | 20.9 | 5.6 | 53.4 | 33.2 | 23.3 |
| 土壤实际 样 8 | 14.4 | 15.4 | 3.4 | 51.1 | 48.3 | 2.8 | 19.2 | 20.1 | 2.3 | 50.2 | 34.4 | 18.7 |
| 沉积物实 际样 6 | 29.3 | 26.3 | 5.4 | 95.2 | 79.3 | 9.1 | 37.1 | 31.5 | 8.2 | 83.1 | 47.1 | 27.6 |
| 沉积物实 际样 7 | 26.6 | 24.3 | 4.5 | 79.5 | 66.8 | 8.7 | 23.3 | 19.8 | 8.1 | 63.8 | 37.8 | 25.6 |

注：铅含量低于本方法的测定下限，测定结果未进行比对。

本标准样品前处理是四酸消解体系，HJ 803 是王水消解体系，表 52 结果显示：四酸消解与王水消解相比，铬的测定结果存在明显差异，相对偏差在 18.7%~27.6%之间，因此对

于土壤和沉积物中铬的测定，两个方法不能随意选用。

5.12 质量保证和质量控制

质量保证和质量控制的内容是本标准修订增加的内容之一。根据编制组和六家实验室验证结果进行统计，给出质量保证和质量控制的相关要求。

5.12.1 空白实验

每批样品至少要分析 2 个实验室空白，实验室空白中目标元素的浓度应不大于方法的检出限值，否则应检查实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净程度及计量仪器性能等。

编制组实验室内和验证实验室空白试样中铜、锌、铅、镍、铬的测定结果均低于方法检出限。

5.12.2 标准曲线

由于仪器状态、环境温度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性，每次测量应绘制标准曲线，标准系列至少 6 个浓度点（包含零浓度），其相关系数不低于 0.999。编制组实验室内和验证实验室测量的所有标准曲线相关系数均能稳定大于等于 0.999，满足此要求。

5.12.3 校准核查

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析结束后，需测定标准系列零浓度点和中间浓度点，中间浓度点测量结果与理论值偏差应不大于 10%，保证标准曲线的可靠性，否则需要重新绘制标准曲线。

5.12.4 精密度

实验室精密度控制：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样，平行样相对偏差按下式计算：

$$\text{相对偏差 (\%)} = \frac{|A - B|}{A + B} \times 100$$

式中：A，B：同一样品两次平行测定的结果。

编制组对实验室内和六家实验室验证结果进行统计，选择 6 次结果最大值和最小值间的相对偏差作为平行样相对偏差统计。编制组实验室内和六家实验室验证结果统计，在 1.1%~16.0%之间，因此确定平行样相对偏差≤20%。

5.12.5 准确度

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应同时测定 1 个有证标准样品，六家实验室有证标准样品准确度测定表明，单次测定与保证值偏差范围在-11.8%~9.8%之间，因此要求随机自带质控样品，相对误差不得大于±15%。或每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个基体加标样品，六家实验室验证结果统计，加标回收率在 80.4%~119%之间，因此加标回收率应控制在 80%~120%之间。

5.13 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

表 39 精密度测定结果（铜）

| 平行样编号 | | GSS9 | | | GSS12 | | | （长江）水系沉积物实际样 1 | | | （河流）水系沉积物实际样 2 | | |
|-------------------------|---|----------------|------|------|---------|------|------|----------------|------|------|----------------|------|------|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 27.1 | 24.5 | 25.7 | 30.0 | 28.5 | 29.6 | 42.9 | 43.4 | 42.2 | 61.6 | 62.4 | 60.6 |
| | 2 | 26.8 | 23.1 | 25.0 | 29.8 | 27.7 | 29.1 | 41.7 | 42.3 | 42.5 | 55.5 | 58.7 | 67.5 |
| | 3 | 26.3 | 23.9 | 24.6 | 29.4 | 27.8 | 28.6 | 44.0 | 43.6 | 43.6 | 54.3 | 61.8 | 59.2 |
| | 4 | 26.1 | 23.6 | 24.8 | 29.3 | 28.2 | 29.8 | 45.2 | 42.3 | 41.6 | 57.5 | 55.1 | 54.7 |
| | 5 | 26.6 | 24.9 | 25.4 | 29.0 | 28.3 | 30.5 | 41.2 | 42.1 | 42.2 | 54.9 | 55.2 | 59.4 |
| | 6 | 26.4 | 24.6 | 25.6 | 29.9 | 28.8 | 31.0 | 40.6 | 42.5 | 41.8 | 54.8 | 54.8 | 60.0 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 26.5 | 24.1 | 25.2 | 29.6 | 28.2 | 29.8 | 42.6 | 42.7 | 42.3 | 56.4 | 58.0 | 60.2 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.4 | 0.7 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.9 | 1.8 | 0.6 | 0.7 | 2.8 | 3.5 | 4.1 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 1.4 | 2.9 | 1.8 | 1.3 | 1.5 | 2.9 | 4.1 | 1.5 | 1.7 | 4.9 | 6.0 | 6.9 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 27.1 | 24.9 | 25.7 | 30.0 | 28.8 | 31.0 | 45.2 | 43.6 | 43.6 | 61.6 | 62.4 | 67.5 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 26.1 | 23.1 | 24.6 | 29.0 | 27.7 | 28.6 | 40.6 | 42.1 | 41.6 | 54.3 | 54.8 | 54.7 |
| 最大相对偏差 (%) | | 1.9 | 3.8 | 2.1 | 1.7 | 1.9 | 4.0 | 5.4 | 1.7 | 2.4 | 6.3 | 6.5 | 10.5 |
| 平行样编号 | | （湖泊）水系沉积物实际样 3 | | | 土壤实际样 1 | | | 土壤实际样 2 | | | 土壤实际样 3 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 60.9 | 64.7 | 64.6 | 29.1 | 30.2 | 30.7 | 19.4 | 20.4 | 21.5 | 118 | 120 | 122 |
| | 2 | 60.5 | 64.5 | 65.2 | 29.5 | 31.0 | 30.2 | 18.9 | 20.4 | 21.2 | 120 | 121 | 123 |
| | 3 | 61.5 | 62.5 | 66.0 | 29.9 | 29.9 | 31.2 | 19.8 | 19.9 | 21.6 | 121 | 122 | 123 |
| | 4 | 61.2 | 62.9 | 63.4 | 29.0 | 29.6 | 31.3 | 19.1 | 20.5 | 20.8 | 119 | 122 | 125 |
| | 5 | 60.5 | 62.8 | 65.1 | 30.0 | 29.8 | 30.9 | 19.2 | 19.4 | 21.3 | 123 | 123 | 123 |
| | 6 | 60.8 | 61.8 | 65.1 | 29.3 | 30.1 | 31.2 | 19.2 | 19.6 | 21.0 | 126 | 127 | 128 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 60.9 | 63.2 | 64.9 | 29.5 | 30.1 | 30.9 | 19.3 | 20.0 | 21.2 | 121 | 122 | 124 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.4 | 1.1 | 0.9 | 0.4 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 3.1 | 2.2 | 2.2 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 0.7 | 1.8 | 1.3 | 1.4 | 1.6 | 1.3 | 1.6 | 2.3 | 1.4 | 2.5 | 1.8 | 1.7 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 61.5 | 64.7 | 66.0 | 30.0 | 31.0 | 31.3 | 19.8 | 20.5 | 21.6 | 126 | 127 | 128 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 60.5 | 61.8 | 63.4 | 29.0 | 29.6 | 30.2 | 18.9 | 19.4 | 20.8 | 118 | 120 | 122 |
| 最大相对偏差 (%) | | 0.9 | 2.2 | 2.0 | 1.7 | 2.2 | 1.6 | 2.3 | 2.7 | 1.8 | 3.5 | 2.5 | 2.4 |

表 40 精密度测定结果（锌）

| 平行样编号 | | GSS9 | | | GSS12 | | | （长江）水系沉积物实际样 1 | | | （河流）水系沉积物实际样 2 | | |
|-------------------------|---|----------------|------|------|---------|------|------|----------------|------|------|----------------|-----|-----|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 57.8 | 60.3 | 60.0 | 73.8 | 77.5 | 76.8 | 134 | 126 | 128 | 225 | 203 | 217 |
| | 2 | 57.1 | 59.0 | 59.6 | 73.6 | 75.4 | 77.1 | 125 | 124 | 119 | 229 | 212 | 215 |
| | 3 | 55.1 | 59.1 | 59.7 | 72.9 | 77.2 | 76.6 | 137 | 126 | 121 | 230 | 212 | 211 |
| | 4 | 55.8 | 58.9 | 59.4 | 74.5 | 81.3 | 73.9 | 134 | 129 | 121 | 234 | 206 | 210 |
| | 5 | 58.6 | 61.4 | 59.7 | 75.3 | 81.0 | 79.6 | 136 | 124 | 128 | 228 | 214 | 208 |
| | 6 | 57.8 | 62.4 | 61.2 | 72.3 | 82.5 | 78.0 | 136 | 125 | 126 | 228 | 208 | 219 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 57.0 | 60.2 | 59.9 | 73.7 | 79.2 | 77.0 | 134 | 126 | 124 | 229 | 209 | 213 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 1.3 | 1.5 | 0.7 | 1.1 | 2.8 | 1.9 | 4.6 | 1.9 | 4.1 | 3.2 | 4.4 | 4.3 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 2.3 | 2.4 | 1.1 | 1.5 | 3.6 | 2.4 | 3.4 | 1.5 | 3.3 | 1.4 | 2.1 | 2.0 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 58.6 | 62.4 | 61.2 | 75.3 | 82.5 | 79.6 | 137 | 129 | 128 | 234 | 214 | 219 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 55.1 | 58.9 | 59.4 | 72.3 | 75.4 | 73.9 | 125 | 124 | 119 | 225 | 203 | 208 |
| 最大相对偏差 (%) | | 3.1 | 2.9 | 1.5 | 2.0 | 4.5 | 3.7 | 4.6 | 2.0 | 4.0 | 2.1 | 2.8 | 2.5 |
| 平行样编号 | | （湖泊）水系沉积物实际样 3 | | | 土壤实际样 1 | | | 土壤实际样 2 | | | 土壤实际样 3 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 190 | 177 | 178 | 361 | 342 | 367 | 49.3 | 46.4 | 48.1 | 242 | 228 | 220 |
| | 2 | 189 | 181 | 177 | 358 | 353 | 363 | 49.2 | 46.0 | 48.6 | 238 | 220 | 210 |
| | 3 | 191 | 176 | 180 | 357 | 342 | 377 | 50.3 | 45.6 | 48.6 | 234 | 214 | 224 |
| | 4 | 192 | 176 | 176 | 352 | 347 | 364 | 50.6 | 46.1 | 47.8 | 231 | 230 | 221 |
| | 5 | 190 | 174 | 178 | 368 | 357 | 368 | 49.5 | 45.1 | 48.4 | 226 | 231 | 228 |
| | 6 | 195 | 178 | 185 | 369 | 353 | 370 | 50.5 | 48.6 | 47.2 | 233 | 208 | 218 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 191 | 177 | 179 | 361 | 349 | 368 | 49.9 | 46.3 | 48.1 | 234 | 222 | 220 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 2.0 | 2.3 | 3.1 | 6.5 | 6.1 | 4.9 | 0.6 | 1.2 | 0.6 | 5.3 | 9.3 | 6.1 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 1.0 | 1.3 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.3 | 1.3 | 2.6 | 1.2 | 2.3 | 4.2 | 2.8 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 195 | 181 | 185 | 369 | 357 | 377 | 50.6 | 48.6 | 48.6 | 242 | 231 | 228 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 189 | 174 | 176 | 352 | 342 | 363 | 49.2 | 45.1 | 47.2 | 226 | 208 | 210 |
| 最大相对偏差 (%) | | 1.4 | 1.9 | 2.4 | 2.3 | 2.1 | 1.9 | 1.4 | 3.7 | 1.5 | 3.3 | 5.1 | 4.1 |

表 41 精密度测定结果（镍）

| 平行样编号 | | GSS9 | | | GSS12 | | | （长江）水系沉积物实际样 1 | | | （河流）水系沉积物实际样 2 | | |
|-------------------------|---|----------------|------|------|---------|------|------|----------------|------|------|----------------|------|------|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 30.0 | 32.9 | 33.3 | 30.4 | 30.6 | 30.6 | 32.5 | 33.9 | 35.4 | 34.4 | 37.1 | 38.6 |
| | 2 | 31.5 | 33.4 | 32.3 | 31.3 | 31.1 | 31.0 | 32.8 | 34.2 | 37.8 | 38.0 | 36.7 | 38.1 |
| | 3 | 29.6 | 31.9 | 32.6 | 29.9 | 30.6 | 31.7 | 34.4 | 34.0 | 33.3 | 35.7 | 37.6 | 38.6 |
| | 4 | 29.9 | 31.6 | 33.2 | 31.0 | 31.3 | 30.6 | 32.2 | 35.2 | 33.1 | 33.9 | 34.9 | 40.1 |
| | 5 | 31.9 | 32.5 | 33.7 | 33.0 | 32.6 | 31.2 | 33.5 | 33.8 | 35.2 | 34.5 | 36.3 | 39.6 |
| | 6 | 30.6 | 31.9 | 32.2 | 32.5 | 31.8 | 31.4 | 33.0 | 35.7 | 34.6 | 35.8 | 35.0 | 39.7 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 30.6 | 32.4 | 32.9 | 31.4 | 31.3 | 31.1 | 33.1 | 34.5 | 33.9 | 35.4 | 36.3 | 39.1 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.9 | 0.7 | 0.6 | 1.2 | 0.7 | 0.5 | 0.8 | 0.8 | 1.7 | 1.5 | 1.1 | 0.8 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 3.0 | 2.2 | 1.8 | 4.2 | 2.4 | 1.5 | 2.3 | 2.3 | 4.9 | 4.1 | 3.1 | 2.0 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 31.9 | 33.4 | 33.7 | 33.0 | 32.6 | 31.7 | 34.4 | 35.7 | 37.8 | 38.0 | 37.6 | 40.1 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 29.6 | 31.6 | 32.2 | 29.9 | 30.6 | 30.6 | 32.2 | 33.8 | 33.1 | 33.9 | 34.9 | 38.1 |
| 最大相对偏差 (%) | | 3.7 | 2.8 | 2.3 | 4.9 | 3.1 | 1.9 | 3.2 | 2.8 | 6.7 | 5.7 | 3.8 | 2.6 |
| 平行样编号 | | （湖泊）水系沉积物实际样 3 | | | 土壤实际样 1 | | | 土壤实际样 2 | | | 土壤实际样 3 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 34.7 | 37.4 | 38.3 | 28.7 | 31.5 | 33.4 | 21.8 | 23.6 | 23.2 | 35.9 | 33.3 | 38.3 |
| | 2 | 34.2 | 39.1 | 39.8 | 30.7 | 31.7 | 33.5 | 18.9 | 23.0 | 22.5 | 33.5 | 35.6 | 39.0 |
| | 3 | 35.7 | 37.7 | 39.0 | 29.4 | 30.8 | 32.9 | 22.2 | 24.2 | 22.1 | 33.1 | 35.6 | 37.5 |
| | 4 | 35.6 | 37.2 | 38.2 | 29.1 | 31.1 | 34.5 | 22.6 | 22.8 | 22.1 | 35.9 | 35.4 | 37.4 |
| | 5 | 35.4 | 37.1 | 39.2 | 29.8 | 32.0 | 33.0 | 22.4 | 22.4 | 22.3 | 36.4 | 31.0 | 35.9 |
| | 6 | 36.1 | 37.3 | 39.0 | 30.0 | 32.2 | 36.1 | 26.1 | 23.1 | 23.2 | 37.8 | 35.0 | 38.4 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 35.3 | 37.6 | 38.9 | 29.6 | 31.6 | 33.9 | 22.3 | 23.2 | 22.6 | 35.4 | 34.3 | 37.7 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.6 | 1.2 | 0.4 | 0.7 | 0.5 | 1.8 | 1.9 | 1.1 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 2.0 | 2.0 | 1.5 | 2.4 | 1.8 | 3.6 | 1.7 | 2.8 | 2.3 | 5.0 | 5.4 | 2.9 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 36.1 | 39.1 | 39.8 | 30.7 | 32.2 | 36.1 | 26.1 | 24.2 | 23.2 | 37.8 | 35.6 | 39.0 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 34.2 | 37.1 | 38.2 | 28.7 | 30.8 | 32.9 | 18.9 | 22.4 | 22.1 | 33.1 | 31.0 | 35.9 |
| 最大相对偏差 (%) | | 2.7 | 2.6 | 2.0 | 3.4 | 2.3 | 4.7 | 16.0 | 4.0 | 2.5 | 6.5 | 6.9 | 4.2 |

表 42 精密度测定结果（铬）

| 平行样编号 | | GSS9 | | | GSS12 | | | （长江）水系沉积物实际样 1 | | | （河流）水系沉积物实际样 2 | | |
|-------------------------|---|----------------|------|------|---------|------|------|----------------|------|------|----------------|------|------|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 69.1 | 77.6 | 78.8 | 59.5 | 55.4 | 58.8 | 83.5 | 81.6 | 84.4 | 92.0 | 90.8 | 95.6 |
| | 2 | 72.6 | 76.4 | 75.6 | 60.4 | 56.1 | 55.3 | 86.4 | 80.6 | 85.6 | 94.1 | 85.6 | 88.8 |
| | 3 | 75.4 | 75.0 | 76.4 | 56.2 | 56.5 | 58.3 | 80.3 | 84.0 | 86.1 | 92.5 | 89.5 | 91.5 |
| | 4 | 74.6 | 81.6 | 80.3 | 63.5 | 57.8 | 60.6 | 82.5 | 81.5 | 86.3 | 92.8 | 91.1 | 92.8 |
| | 5 | 71.7 | 78.0 | 79.4 | 59.4 | 60.6 | 57.8 | 82.3 | 77.8 | 87.5 | 94.1 | 88.3 | 86.5 |
| | 6 | 72.1 | 73.6 | 80.1 | 56.9 | 56.4 | 59.1 | 84.0 | 83.9 | 89.0 | 98.1 | 84.0 | 89.1 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 72.6 | 77.0 | 78.4 | 59.3 | 57.1 | 58.3 | 83.1 | 81.6 | 86.5 | 93.9 | 88.2 | 90.7 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 2.2 | 2.8 | 2.0 | 2.6 | 1.9 | 1.8 | 2.0 | 2.3 | 1.6 | 2.2 | 2.9 | 3.3 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 3.1 | 3.6 | 2.5 | 4.4 | 3.3 | 3.1 | 2.5 | 2.8 | 1.8 | 2.4 | 3.2 | 3.6 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 75.4 | 81.6 | 80.3 | 63.5 | 60.6 | 60.6 | 86.4 | 84.0 | 89.0 | 98.1 | 91.1 | 95.6 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 69.1 | 73.6 | 75.6 | 56.2 | 55.4 | 55.3 | 80.3 | 77.8 | 84.4 | 92.0 | 84.0 | 86.5 |
| 最大相对偏差 (%) | | 4.4 | 5.2 | 3.0 | 6.1 | 4.5 | 4.6 | 3.7 | 3.9 | 2.7 | 3.2 | 4.1 | 5.0 |
| 平行样编号 | | （湖泊）水系沉积物实际样 3 | | | 土壤实际样 1 | | | 土壤实际样 2 | | | 土壤实际样 3 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 91.3 | 95.4 | 94.5 | 76.4 | 74.5 | 76.6 | 70.0 | 70.3 | 71.8 | 70.1 | 63.8 | 75.3 |
| | 2 | 88.8 | 99.5 | 95.3 | 74.8 | 71.5 | 76.4 | 69.1 | 71.8 | 68.4 | 69.0 | 65.1 | 71.5 |
| | 3 | 93.9 | 92.6 | 84.0 | 71.9 | 70.3 | 77.6 | 65.0 | 70.4 | 70.4 | 67.8 | 67.0 | 70.0 |
| | 4 | 90.8 | 89.0 | 92.8 | 72.9 | 68.1 | 73.1 | 66.3 | 68.9 | 74.4 | 64.0 | 70.3 | 69.1 |
| | 5 | 95.3 | 94.0 | 91.9 | 71.4 | 69.4 | 72.5 | 67.5 | 67.5 | 73.0 | 67.8 | 69.0 | 73.1 |
| | 6 | 86.9 | 97.3 | 87.9 | 70.3 | 65.1 | 72.3 | 62.8 | 70.4 | 70.3 | 69.0 | 64.0 | 69.0 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 91.1 | 94.6 | 91.0 | 72.9 | 69.8 | 74.8 | 66.8 | 69.9 | 71.4 | 67.9 | 66.5 | 71.3 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 3.1 | 3.7 | 4.3 | 2.3 | 3.2 | 2.4 | 2.7 | 1.5 | 2.1 | 2.1 | 2.7 | 2.5 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 3.4 | 3.9 | 4.7 | 3.1 | 4.5 | 3.2 | 4.0 | 2.1 | 3.0 | 3.1 | 4.0 | 3.5 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 95.3 | 99.5 | 95.3 | 76.4 | 74.5 | 77.6 | 70.0 | 71.8 | 74.4 | 70.1 | 70.3 | 75.3 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 86.9 | 89.0 | 84.0 | 70.3 | 65.1 | 72.3 | 62.8 | 67.5 | 68.4 | 64.0 | 63.8 | 69.0 |
| 最大相对偏差 (%) | | 4.6 | 5.6 | 6.3 | 4.2 | 6.7 | 3.6 | 5.5 | 3.1 | 4.2 | 4.6 | 4.9 | 4.3 |

表 43 精密度测定结果（铅）

| 平行样编号 | | GSS5 | | | GSD5 | | | （河流）水系沉积物实际样 4 | | | 土壤实际样 3 | | |
|-------------------------|---|---------|------|------|---------|------|------|----------------|-----|-----|---------|------|-----|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 564 | 579 | 575 | 112 | 113 | 126 | 140 | 143 | 151 | 178 | 190 | 200 |
| | 2 | 558 | 553 | 584 | 113 | 117 | 117 | 144 | 151 | 158 | 175 | 189 | 194 |
| | 3 | 561 | 560 | 561 | 111 | 118 | 118 | 154 | 156 | 141 | 192 | 179 | 173 |
| | 4 | 549 | 564 | 569 | 110 | 117 | 108 | 141 | 145 | 155 | 178 | 179 | 185 |
| | 5 | 544 | 565 | 558 | 117 | 120 | 110 | 151 | 143 | 160 | 182 | 167 | 184 |
| | 6 | 565 | 570 | 557 | 108 | 118 | 105 | 139 | 158 | 160 | 175 | 167 | 194 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 557 | 565 | 567 | 112 | 117 | 114 | 145 | 149 | 154 | 180 | 178 | 188 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 8.6 | 8.9 | 10.7 | 3.1 | 2.3 | 7.8 | 6.2 | 6.8 | 7.1 | 6.3 | 10.1 | 9.7 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 1.5 | 1.6 | 1.9 | 2.8 | 2.0 | 6.8 | 4.3 | 4.5 | 4.6 | 3.5 | 5.7 | 5.2 |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 565 | 579 | 584 | 117 | 120 | 126 | 154 | 158 | 160 | 192 | 190 | 200 |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 544 | 553 | 557 | 108 | 113 | 105 | 139 | 143 | 141 | 175 | 167 | 173 |
| 最大相对偏差 (%) | | 1.9 | 2.3 | 2.4 | 3.9 | 3.0 | 9.1 | 5.1 | 5.0 | 6.2 | 4.6 | 6.5 | 7.4 |
| 平行样编号 | | 土壤实际样 5 | | | 土壤实际样 6 | | | | | | | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | | | | | | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 869 | 888 | 902 | 1864 | 1888 | 1972 | | | | | | |
| | 2 | 801 | 845 | 876 | 1800 | 1844 | 1905 | | | | | | |
| | 3 | 863 | 885 | 819 | 1886 | 1756 | 1965 | | | | | | |
| | 4 | 837 | 903 | 869 | 1833 | 1913 | 1847 | | | | | | |
| | 5 | 785 | 884 | 915 | 2002 | 1905 | 1842 | | | | | | |
| | 6 | 825 | 849 | 900 | 2005 | 1888 | 1797 | | | | | | |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 830 | 876 | 880 | 1898 | 1866 | 1888 | | | | | | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 33.3 | 23.3 | 34.3 | 86.6 | 58.6 | 71.3 | | | | | | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 4.0 | 2.7 | 3.9 | 4.6 | 3.1 | 3.8 | | | | | | |
| 最大测定值 (mg/kg) | | 869 | 903 | 915 | 2005 | 1913 | 1972 | | | | | | |
| 最小测定值 (mg/kg) | | 785 | 845 | 819 | 1800 | 1756 | 1797 | | | | | | |
| 最大相对偏差 (%) | | 5.1 | 3.3 | 5.5 | 5.4 | 4.3 | 4.7 | | | | | | |

表 44 有证标准物质测定结果（铜）

| 平行样编号 | | GSS9 | | | GSS12 | | | GSS5 | | |
|--------------------------|---|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 27.1 | 24.5 | 25.7 | 30.0 | 28.5 | 29.6 | 143 | 145 | 147 |
| | 2 | 26.8 | 23.1 | 25.0 | 29.8 | 27.7 | 29.1 | 145 | 148 | 146 |
| | 3 | 26.3 | 23.9 | 24.6 | 29.4 | 27.8 | 28.6 | 143 | 146 | 144 |
| | 4 | 26.1 | 23.6 | 24.8 | 29.3 | 28.2 | 29.8 | 146 | 146 | 143 |
| | 5 | 26.6 | 24.9 | 25.4 | 29.0 | 28.3 | 30.5 | 146 | 143 | 146 |
| | 6 | 26.4 | 24.6 | 25.6 | 29.9 | 28.8 | 31.0 | 145 | 149 | 144 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 26.5 | 24.1 | 25.2 | 29.6 | 28.2 | 29.8 | 145 | 146 | 145 |
| 有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg) | | 25±3 | | | 29±1 | | | 144±6 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | 6.0 | -3.6 | 0.8 | 2.1 | -2.8 | 2.8 | 0.7 | 1.4 | 0.6 |
| 平行样编号 | | GSS23 | | | GSS28 | | | GSD5 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 33.0 | 31.8 | 32.5 | 37.4 | 35.9 | 36.7 | 132 | 133 | 136 |
| | 2 | 33.4 | 31.6 | 31.5 | 37.4 | 36.6 | 36.6 | 130 | 132 | 134 |
| | 3 | 32.3 | 30.4 | 31.7 | 36.8 | 35.1 | 37.2 | 133 | 132 | 138 |
| | 4 | 33.3 | 30.9 | 32.6 | 36.9 | 35.4 | 37.8 | 133 | 136 | 133 |
| | 5 | 32.5 | 32.7 | 32.9 | 37.4 | 37.0 | 38.0 | 134 | 137 | 135 |
| | 6 | 32.0 | 31.7 | 32.6 | 37.8 | 35.9 | 38.1 | 134 | 134 | 134 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 32.7 | 31.5 | 32.3 | 37.3 | 36.0 | 37.4 | 133 | 134 | 135 |
| 有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg) | | 32±1 | | | 38±2 | | | 137±7 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | 2.2 | -1.6 | 0.9 | -1.8 | -5.3 | -1.6 | -2.9 | -2.2 | -1.6 |

表 45 有证标准物质测定结果（锌）

| 平行样编号 | | GSS9 | | | GSS12 | | | GSS5 | | |
|--------------------------|---|-------|------|------|-------|------|------|--------|------|------|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 57.8 | 60.3 | 60.0 | 73.8 | 77.5 | 76.8 | 504 | 478 | 528 |
| | 2 | 57.1 | 59.0 | 59.6 | 73.6 | 75.4 | 77.1 | 497 | 481 | 518 |
| | 3 | 55.1 | 59.1 | 59.7 | 72.9 | 77.2 | 76.6 | 514 | 491 | 524 |
| | 4 | 55.8 | 58.9 | 59.4 | 74.5 | 81.3 | 73.9 | 508 | 497 | 519 |
| | 5 | 58.6 | 61.4 | 59.7 | 75.3 | 81.0 | 79.6 | 489 | 474 | 516 |
| | 6 | 57.8 | 62.4 | 61.2 | 72.3 | 82.5 | 78.0 | 485 | 494 | 524 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 57.0 | 60.2 | 59.9 | 73.7 | 79.2 | 77.0 | 499 | 486 | 521 |
| 有证标准物质浓度（含量）(mg/kg) | | 61±5 | | | 78±5 | | | 494±25 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | -6.6 | -1.3 | -1.8 | -5.5 | 1.5 | -1.3 | 1.1 | -1.6 | 5.5 |
| 平行样编号 | | GSS23 | | | GSS28 | | | GSD5 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 94.1 | 96.3 | 98.1 | 135 | 131 | 132 | 241 | 241 | 233 |
| | 2 | 94.3 | 95.9 | 97.1 | 134 | 134 | 132 | 234 | 247 | 241 |
| | 3 | 92.5 | 95.6 | 95.7 | 138 | 134 | 137 | 245 | 239 | 243 |
| | 4 | 94.0 | 94.6 | 96.0 | 132 | 134 | 133 | 243 | 238 | 234 |
| | 5 | 95.4 | 98.0 | 94.6 | 131 | 136 | 136 | 230 | 247 | 238 |
| | 6 | 96.3 | 94.6 | 95.6 | 132 | 138 | 135 | 238 | 258 | 224 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 94.4 | 95.8 | 96.2 | 133 | 135 | 134 | 238 | 245 | 236 |
| 有证标准物质浓度（含量）(mg/kg) | | 97±3 | | | 134±2 | | | 243±15 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | -2.7 | -1.2 | -0.8 | -0.7 | 0.7 | 0 | -2.1 | 0.8 | -2.9 |

表 46 有证标准物质测定结果（镍）

| 平行样编号 | | GSS9 | | | GSS12 | | | GSS5 | | |
|--------------------------|---|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 30.0 | 32.9 | 33.3 | 30.4 | 30.6 | 30.6 | 37.3 | 36.0 | 37.6 |
| | 2 | 31.5 | 33.4 | 32.3 | 31.3 | 31.1 | 31.0 | 38.1 | 36.1 | 36.4 |
| | 3 | 29.6 | 31.9 | 32.6 | 29.9 | 30.6 | 31.7 | 38.9 | 37.0 | 35.3 |
| | 4 | 29.9 | 31.6 | 33.2 | 31.0 | 31.3 | 30.6 | 35.8 | 37.8 | 35.8 |
| | 5 | 31.9 | 32.5 | 33.7 | 33.0 | 32.6 | 31.2 | 39.4 | 38.5 | 36.9 |
| | 6 | 30.6 | 31.9 | 32.2 | 32.5 | 31.8 | 31.4 | 35.1 | 36.0 | 34.9 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 30.6 | 32.4 | 32.9 | 31.4 | 31.3 | 31.1 | 37.4 | 36.9 | 36.1 |
| 有证标准物质浓度（含量）(mg/kg) | | 33±3 | | | 32±1 | | | 40±4 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | -7.3 | -1.8 | -0.3 | -1.9 | -2.1 | -2.7 | -6.5 | -7.8 | -9.7 |
| 平行样编号 | | GSS23 | | | GSS28 | | | GSD5 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 36.4 | 37.9 | 37.7 | 41.9 | 42.6 | 41.8 | 33.3 | 32.6 | 34.4 |
| | 2 | 37.9 | 37.7 | 36.7 | 40.9 | 42.4 | 41.9 | 29.8 | 29.4 | 35.8 |
| | 3 | 36.1 | 36.5 | 37.0 | 40.4 | 40.5 | 41.9 | 32.6 | 32.3 | 34.1 |
| | 4 | 36.6 | 36.6 | 37.3 | 42.1 | 40.6 | 42.9 | 32.0 | 33.0 | 31.3 |
| | 5 | 37.3 | 38.1 | 36.9 | 41.3 | 43.6 | 43.5 | 32.9 | 29.9 | 33.5 |
| | 6 | 38.3 | 38.0 | 38.1 | 41.7 | 42.6 | 42.2 | 33.4 | 31.1 | 30.4 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 37.1 | 37.5 | 37.3 | 41.4 | 42.1 | 42.4 | 32.3 | 31.4 | 33.2 |
| 有证标准物质浓度（含量）(mg/kg) | | 38±1 | | | 43±2 | | | 34±3 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | -2.4 | -1.3 | -1.8 | -3.7 | -2.1 | -1.4 | -5.0 | -7.7 | -2.3 |

表 47 有证标准物质测定结果 (铬)

| 平行样编号 | | GSS9 | | | GSS12 | | | GSS5 | | |
|--------------------------|---|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 69.1 | 77.6 | 78.8 | 59.5 | 55.4 | 58.8 | 120 | 114 | 114 |
| | 2 | 72.6 | 76.4 | 75.6 | 60.4 | 56.1 | 55.3 | 119 | 111 | 116 |
| | 3 | 75.4 | 75.0 | 76.4 | 56.2 | 56.5 | 58.3 | 110 | 109 | 113 |
| | 4 | 74.6 | 81.6 | 80.3 | 63.5 | 57.8 | 60.6 | 112 | 117 | 115 |
| | 5 | 71.7 | 78.0 | 79.4 | 59.4 | 60.6 | 57.8 | 110 | 116 | 117 |
| | 6 | 72.1 | 73.6 | 80.1 | 56.9 | 56.4 | 59.1 | 111 | 117 | 113 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 72.6 | 77.0 | 78.4 | 59.3 | 57.1 | 58.3 | 113 | 114 | 115 |
| 有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg) | | 75±5 | | | 59±2 | | | 118±7 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | -3.2 | 2.7 | 4.6 | 0.5 | -3.2 | -1.2 | -4.2 | -3.5 | -2.5 |
| 平行样编号 | | GSS23 | | | GSS28 | | | GSD5 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 80.6 | 87.3 | 82.3 | 90.6 | 91.8 | 86.5 | 74.1 | 69.0 | 67.9 |
| | 2 | 78.1 | 86.8 | 84.3 | 91.3 | 90.9 | 86.6 | 72.6 | 75.1 | 68.5 |
| | 3 | 83.1 | 82.9 | 84.9 | 92.6 | 90.3 | 89.6 | 75.0 | 74.5 | 71.0 |
| | 4 | 82.4 | 83.9 | 85.0 | 89.9 | 87.6 | 92.3 | 73.8 | 73.3 | 69.4 |
| | 5 | 84.0 | 81.4 | 81.5 | 88.1 | 86.4 | 91.0 | 75.8 | 72.8 | 71.1 |
| | 6 | 82.3 | 79.3 | 83.6 | 93.5 | 88.0 | 89.4 | 73.3 | 70.4 | 66.4 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 81.8 | 83.6 | 83.6 | 91.0 | 89.2 | 89.2 | 74.1 | 72.5 | 69.0 |
| 有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg) | | 82±4 | | | 94±5 | | | 70±6 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | -0.3 | 2.0 | 2.0 | -3.2 | -5.1 | -5.1 | 5.8 | 3.6 | -1.4 |

表 48 有证标准物质测定结果 (铅)

| 平行样编号 | | GSS16 | | | GSS5 | | | GSD-4a | | |
|--------------------------|---|--------|------|------|--------|-----|-----|--------|------|------|
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 59.4 | 56.1 | 65.9 | 564 | 579 | 575 | 64.1 | 63.8 | 66.1 |
| | 2 | 60.6 | 60.6 | 62.1 | 558 | 553 | 584 | 70.3 | 68.1 | 68.0 |
| | 3 | 57.8 | 59.6 | 59.6 | 561 | 560 | 561 | 65.4 | 70.4 | 68.3 |
| | 4 | 63.3 | 62.6 | 62.5 | 549 | 564 | 569 | 67.4 | 72.1 | 64.9 |
| | 5 | 58.6 | 60.6 | 62.8 | 544 | 565 | 558 | 68.5 | 71.0 | 65.1 |
| | 6 | 58.1 | 56.9 | 63.4 | 565 | 570 | 557 | 64.0 | 63.9 | 64.4 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 59.6 | 59.4 | 62.7 | 557 | 565 | 567 | 66.6 | 68.2 | 66.1 |
| 有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg) | | 61±2 | | | 552±29 | | | 68±3 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | -2.3 | -2.6 | 2.8 | 0.8 | 2.4 | 2.8 | -2.1 | 0.3 | -2.7 |
| 平行样编号 | | GSD-5a | | | GSD5 | | | GSS28 | | |
| | | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 | 电热板法 | 微波法 | 石墨法 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 105 | 103 | 108 | 112 | 113 | 126 | 61.4 | 60.0 | 62.3 |
| | 2 | 97.4 | 98.1 | 100 | 113 | 117 | 117 | 59.1 | 58.6 | 61.1 |
| | 3 | 104 | 106 | 99.4 | 111 | 118 | 118 | 61.1 | 59.9 | 64.0 |
| | 4 | 98.6 | 104 | 96.6 | 110 | 117 | 108 | 57.0 | 58.1 | 61.9 |
| | 5 | 107 | 97.6 | 95.9 | 117 | 120 | 110 | 56.4 | 62.3 | 61.5 |
| | 6 | 105 | 105 | 96.8 | 108 | 118 | 105 | 59.9 | 57.4 | 61.9 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 103 | 102 | 99.5 | 112 | 117 | 114 | 59.1 | 59.4 | 62.1 |
| 有证标准物质浓度 (含量) (mg/kg) | | 102±4 | | | 112±9 | | | 61±2 | | |
| 相对误差 RE _i (%) | | 1.0 | 0.0 | -2.5 | 0.0 | 4.4 | 1.8 | -3.0 | -2.7 | 1.8 |

表 49 实际土壤样品加标测试数据（电热板消解）

| 元素 | | 铜 | | | | 锌 | | | | 镍 | | | |
|--|---|---------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|-----|---------------|------|---------------|------|
| 平行样编号 | | 实际土壤样品 4 加标-1 | | 实际土壤样品 4 加标-2 | | 实际土壤样品 4 加标-1 | | 实际土壤样品 4 加标-2 | | 实际土壤样品 4 加标-1 | | 实际土壤样品 4 加标-2 | |
| | | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 25.9 | 51.1 | 25.9 | 87.6 | 63.5 | 89.4 | 63.5 | 127 | 28.1 | 51.5 | 28.1 | 87.5 |
| | 2 | 25.3 | 50.4 | 25.3 | 87.4 | 61.9 | 88.9 | 61.9 | 128 | 27.4 | 52.0 | 27.4 | 88.0 |
| | 3 | 25.8 | 49.0 | 25.8 | 87.8 | 65.1 | 87.9 | 65.1 | 128 | 27.3 | 49.6 | 27.3 | 88.0 |
| | 4 | 24.8 | 49.6 | 24.8 | 88.1 | 61.9 | 89.6 | 61.9 | 129 | 27.0 | 50.5 | 27.0 | 87.5 |
| | 5 | 24.4 | 50.1 | 24.4 | 86.3 | 61.6 | 90.3 | 61.6 | 129 | 26.1 | 50.0 | 26.1 | 86.5 |
| | 6 | 25.0 | 49.0 | 25.0 | 86.1 | 62.4 | 87.8 | 62.4 | 127 | 26.9 | 49.3 | 26.9 | 86.0 |
| 平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg) | | 25.2 | 49.9 | 25.2 | 87.2 | 62.7 | 89.0 | 62.7 | 128 | 27.1 | 50.5 | 27.1 | 87.3 |
| 加标量 μ (μg) | | 5.0 | | 12.5 | | 5.0 | | 12.5 | | 5.0 | | 12.5 | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 98.8 | | 99.3 | | 105 | | 104 | | 93.4 | | 96.2 | |
| 注：称样量为 0.2000g。 | | | | | | | | | | | | | |
| 元素 | | 铬 | | | | 铅 | | | | | | | |
| 平行样编号 | | 实际土壤样品 4 加标-1 | | 实际土壤样品 4 加标-2 | | 实际土壤样品 3 加标-1 | | 实际土壤样品 3 加标-2 | | | | | |
| | | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | | | | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 66.0 | 86.6 | 66.0 | 118 | 178 | 281 | 178 | 401 | | | | |
| | 2 | 65.0 | 86.1 | 65.0 | 117 | 175 | 294 | 175 | 394 | | | | |
| | 3 | 64.9 | 83.6 | 64.9 | 121 | 192 | 288 | 192 | 431 | | | | |
| | 4 | 64.8 | 85.8 | 64.8 | 121 | 178 | 273 | 178 | 426 | | | | |
| | 5 | 61.5 | 87.0 | 61.5 | 119 | 182 | 320 | 182 | 416 | | | | |
| | 6 | 64.3 | 83.6 | 64.3 | 119 | 175 | 311 | 175 | 395 | | | | |
| 平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg) | | 64.4 | 85.5 | 64.4 | 119 | 180 | 294 | 180 | 411 | | | | |
| 加标量 μ (μg) | | 5.0 | | 12.5 | | 25.0 | | 50.0 | | | | | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 84.2 | | 87.5 | | 105 | | 104 | | | | | |
| 注：称样量为 0.2000g。 | | | | | | | | | | | | | |

表 50 实际沉积物样品加标测试数据（电热板消解）

| 元素 | | 铜 | | | | 锌 | | | | 镍 | | | |
|--|---|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|-----|-----------------|------|-----------------|------|
| 平行样编号 | | 实际沉积物样品 4 加标 -1 | | 实际沉积物样品 4 加标 -2 | | 实际沉积物样品 4 加标 -1 | | 实际沉积物样品 4 加标 -2 | | 实际沉积物样品 4 加标 -1 | | 实际沉积物样品 4 加标 -2 | |
| | | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 25.9 | 50.3 | 25.9 | 85.6 | 74.9 | 101 | 74.9 | 145 | 21.0 | 45.0 | 21.0 | 80.3 |
| | 2 | 26.0 | 50.4 | 26.0 | 86.6 | 75.3 | 101 | 75.3 | 145 | 21.0 | 44.1 | 21.0 | 81.4 |
| | 3 | 26.5 | 49.6 | 26.5 | 87.3 | 77.8 | 95.8 | 77.8 | 145 | 22.3 | 43.0 | 22.3 | 80.4 |
| | 4 | 26.4 | 50.4 | 26.4 | 87.1 | 75.0 | 98.5 | 75.0 | 138 | 21.4 | 44.4 | 21.4 | 79.8 |
| | 5 | 26.6 | 49.5 | 26.6 | 85.6 | 75.0 | 96.0 | 75.0 | 142 | 20.9 | 44.5 | 20.9 | 80.9 |
| | 6 | 27.8 | 49.1 | 27.8 | 87.6 | 76.1 | 94.8 | 76.1 | 143 | 20.6 | 44.4 | 20.6 | 82.9 |
| 平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg) | | 26.5 | 49.9 | 26.2 | 86.6 | 75.7 | 97.7 | 75.7 | 143 | 21.2 | 44.2 | 21.2 | 80.9 |
| 加标量 μ (μg) | | 5.0 | | 12.5 | | 5.0 | | 12.5 | | 5.0 | | 12.5 | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 93.4 | | 96.2 | | 88.2 | | 107 | | 92.2 | | 95.6 | |
| 注：称样量为 0.2000g。 | | | | | | | | | | | | | |
| 元素 | | 铬 | | | | 铅 | | | | | | | |
| 平行样编号 | | 实际沉积物样品 4 加标 -1 | | 实际沉积物样品 4 加标 -2 | | 实际沉积物样品 5 加标 -1 | | 实际沉积物样品 5 加标 -2 | | | | | |
| | | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | 样品 | 加标样 | | | | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 54.1 | 78.3 | 54.1 | 110 | 140 | 258 | 140 | 381 | | | | |
| | 2 | 59.5 | 79.9 | 59.5 | 114 | 144 | 273 | 144 | 394 | | | | |
| | 3 | 57.5 | 77.0 | 57.5 | 112 | 154 | 273 | 154 | 378 | | | | |
| | 4 | 55.9 | 78.6 | 55.9 | 114 | 141 | 266 | 141 | 376 | | | | |
| | 5 | 56.3 | 76.8 | 56.3 | 113 | 151 | 264 | 151 | 378 | | | | |
| | 6 | 57.0 | 75.3 | 57.0 | 116 | 139 | 268 | 139 | 386 | | | | |
| 平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/kg) | | 56.7 | 77.6 | 56.7 | 113 | 145 | 267 | 145 | 386 | | | | |
| 加标量 μ (μg) | | 5.0 | | 12.5 | | 25.0 | | 50.0 | | | | | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 83.7 | | 90.3 | | 97.5 | | 94.9 | | | | | |
| 注：称样量为 0.2000g。 | | | | | | | | | | | | | |

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位

组织六家单位参加了方法验证：江苏省环境监测中心、江苏省理化分析测试中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、镇江市环境监测中心站、苏州市环境监测中心、连云港环境监测中心站。

6.1.2 验证方案

6.1.2.1 方法检出限、测定下限测定

按照 HJ168 的检出限确定方法，按照以下的方法由六家实验室分别测定铜、铅、锌、铬、镍的检出限，根据统计结果中最大者作为本标准检出限和测定下限。

铜、镍、铬：准确称取 0.1000 g 低含量土壤样品（GSS3）7 份，按照方法全程序消解处理、测试，计算标准偏差。

锌：准确称取 0.0200 g 低含量土壤样品（GSS3）7 份，按照方法全程序消解处理、测试，计算标准偏差。

铅：准确称取 0.2000 g 低含量土壤样品（GSS24）7 份，按照方法全程序消解处理、测试，计算标准偏差。

6.1.2.2 方法精密度测定

由编制组提供统一的两种实际土壤样品（黄壤样品 A、棕壤样品 B）和两种实际沉积物样品（河流沉积物样品 C、湖泊沉积物样品 D）进行验证，每种样品称取 6 份，按照方法全程序消解处理、测定并计算标准偏差。实际样品均经编制组实验室内风干、研磨、过 100 目尼龙筛。样品 A、样品 C 称样量为 0.3000 g，样品 B、样品 D 称样量为 0.2000 g，定容体积为 25.0 ml。

6.1.2.3 方法准确度测定

由编制组提供统一的两种土壤标准物质（GSS12、GSS5）和两种沉积物标准物质（GSS9、GSD-5a），每种样品称取 6 份，按照方法全程序消解处理、测定并计算相对误差。编制组提供统一的一种实际土壤样品（黄壤样品 A 或棕壤样品 B）和一种实际沉积物样品（河流沉积物样品 C）分别进行高低浓度加标回收实验。

6.1.2.4 消解方式的选择

每种消解设备对应的方法确保有两家实验室进行验证。

6.2 方法验证过程

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应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。

实验室 2 验证精密度和准确度时，样品的称样量均为 0.2500g。

6.3 方法验证结论

本验证方法采用火焰原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物的铜、锌、铅、镍、铬，现将六家实验室方法验证结果归纳如下：

6.3.1 方法检出限

测定土壤和沉积物中铜、锌、铅、镍、铬的方法检出限分别为 1 mg/kg、1 mg/kg、10 mg/kg、3 mg/kg、4 mg/kg，测定下限分别为 4 mg/kg、4 mg/kg、40 mg/kg、12 mg/kg、16 mg/kg。

6.3.2 方法精密度

六家实验室对含铜为 22 mg/kg 的黄壤、106 mg/kg 的棕壤、16 mg/kg 的河流沉积物和 63 mg/kg 的湖泊沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~4.0%，1.6%~3.9%，1.1%~6.7%和 1.0%~3.0%；实验室间相对标准偏差分别为 1.6%、2.3%、4.0%和 3.0%；重复性限 r 分别为 2 mg/kg、8 mg/kg、2 mg/kg 和 4 mg/kg；再现性限 R 分别为 3 mg/kg、10 mg/kg、3 mg/kg 和 7 mg/kg。

六家实验室对含锌为 49 mg/kg 的黄壤、165 mg/kg 的棕壤、61 mg/kg 的河流沉积物和 190 mg/kg 的湖泊沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~3.5%，1.1%~3.6%，1.1%~3.8%和 1.3%~4.5%；实验室间相对标准偏差分别为 3.2%、4.7%、4.0%和 4.3%；重复性限 r 分别为 3 mg/kg、11 mg/kg、4 mg/kg 和 13 mg/kg；再现性限 R 分别为 6 mg/kg、24 mg/kg、8 mg/kg 和 26mg/kg。

六家实验室对含铅为 116 mg/kg 的棕壤和 152 mg/kg 的河流沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~6.5%和 2.1%~6.4%；实验室间相对标准偏差分别为 5.4%和 3.1%；重复性限 r 分别为 15 mg/kg 和 16 mg/kg，再现性限 R 分别为 22 mg/kg 和 20 mg/kg。

六家实验室对含镍为 24 mg/kg 的黄壤、35 mg/kg 的棕壤、20 mg/kg 的河流沉积物和 36 mg/kg 的湖泊沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.0%，1.9%~4.0%，2.2%~8.1%和 2.1%~6.7%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%、2.9%、4.2%和 3.7%；重复性限 r 分别为 3 mg/kg、3 mg/kg、3 mg/kg 和 4 mg/kg；再现性限 R 分别为 4 mg/kg、4 mg/kg、4 mg/kg 和 6 mg/kg。

六家实验室对含铬为 68 mg/kg 的黄壤、82 mg/kg 的棕壤、60 mg/kg 的河流沉积物和 82 mg/kg 的湖泊沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~8.2%，1.5%~8.8%，2.3%~4.5%和 2.0%~6.1%；实验室间相对标准偏差分别为 4.5%、5.5%、4.1%和 6.8%；重复性限 r 分别为 9 mg/kg、10 mg/kg、6 mg/kg 和 9 mg/kg；再现性限 R 分别为 12 mg/kg、16 mg/kg、9 mg/kg 和 18 mg/kg。

6.3.3 方法准确度

六家实验室对有证标准样品 GSS12、GSS5、GSS9 和 GSD-5a 中铜进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-2.4%~2.2%、-2.8%~3.5%、-4.4%~0.5%和-2.5%~1.6%；相对误差最终值分别为-0.7%±3.4%、0.1%±4.4%、-2.7%±3.6%和-1.1%±3.4%。

六家实验室对有证标准样品 GSS12、GSS5、GSS9 和 GSD-5a 中锌进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-4.9%~4.9%、-4.6%~4.0%、-5.7%~6.6%和-0.8%~1.1%；相对误差最终值分别为-1.3%±7.0%、0.9%±6.0%、-1.3%±8.8%和 0.0%±2.0%。

六家实验室对有证标准样品 GSS5 和 GSD-5a 中铅进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-0.6%~3.0%和-1.9%~2.9%；相对误差最终值分别为 1.6%±2.8%和 0.3%±4.2%。

六家实验室对有证标准样品 GSS12、GSS5、GSS9 和 GSD-5a 中镍进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-2.9%~1.2%、-8.9%~6.0%、-8.0%~6.1%和-2.2%~1.6%；相对误差最

终值分别为-1.4%±3.0%、-4.1%±11.6%、-1.5%±11.0%和-0.6%±3.0%。

六家实验室对有证标准样品 GSS12、GSS5、GSS9 和 GSD-5a 中铬进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-2.2%~2.8%、-4.2%~-0.8%、-4.5%~0.4%和-2.1%~2.4%；相对误差最终值分别为 0.4%±4.0%、-2.6%±2.6%、-2.3%±4.0%和-0.3%±3.8%。

六家实验室对含铜为 22 mg/kg 的黄壤样品进行了加标测定，加标量分别为 5.0 μg、12.5 μg，加标回收率范围分别为 88.9%~105%和 92.7%~98.5%，加标回收率最终值分别为 96.9%±12.4%和 95.5%±4.2%。六家实验室对含铜为 16 mg/kg 的河流沉积物样品进行了加标分析测定，加标量分别为 5.0 μg、12.5 μg，加标回收率范围分别为 87.4%~100%和 91.1%~102%，加标回收率最终值分别为 94.3%±9.0%和 96.0%±9.0%。

六家实验室对含锌为 49 mg/kg 的黄壤样品进行了加标测定，加标量分别为 5.0 μg、12.5 μg，加标回收率范围分别为 90.5%~108%和 86.7%~104%，加标回收率最终值分别为 98.1%±13.8%和 95.4%±12.6%。六家实验室对含锌为 61mg/kg 的河流沉积物样品进行了加标分析测定，加标量分别为 5.0 μg、12.5 μg，加标回收率范围分别为 88.7%~102%和 90.0%~109%，加标回收率最终值分别为 96.2%±9.8%和 98.4%±14.2%。

六家实验室对含铅为 116 mg/kg 的棕壤样品进行了加标测定，加标量分别为 25.0 μg、50.0 μg，加标回收率范围分别为 90.3%~104%和 94.1%~99.8%，加标回收率最终值分别为 97.5%±10.2%和 97.5%±5.2%。六家实验室对含铅为 152 mg/kg 的河流沉积物样品进行了加标分析测定，加标量分别为 25.0 μg、50.0 μg，加标回收率范围分别为 87.2%~106%和 84.7%~101%，加标回收率最终值分别为 92.8%±8.2%和 92.5%±12.6%。

六家实验室对含镍为 24 mg/kg 的黄壤样品进行了加标测定，加标量分别为 5.0 μg、12.5 μg，加标回收率范围分别为 87.6%~100%和 93.6%~100%，加标回收率最终值分别为 95.9%±10.4%和 97.6%±5.0%。六家实验室对含镍为 20 mg/kg 的河流沉积物样品进行了加标分析测定，加标量分别为 5.0 μg、12.5 μg，加标回收率范围分别为 91.5%~101%和 84.9%~104%，加标回收率最终值分别为 97.7%±7.0%和 95.0%±13.6%。

六家实验室对含铬为 68 mg/kg 的黄壤样品进行了加标测定，加标量分别为 5.0 μg、12.5 μg，加标回收率范围分别为 89.2%~105%和 90.8%~104%，加标回收率最终值分别为 96.9%±11.4%和 96.1%±9.6%。六家实验室对含铬为 60mg/kg 的河流沉积物样品进行了加标分析测定，加标量分别为 5.0 μg、12.5 μg，加标回收率范围分别为 92.0%~102%和 88.8%~109%，加标回收率最终值分别为 98.5%±7.6%和 96.2%±19.6%。

7 标准修订说明

本标准对《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009) 进行修订，本标准的主要修订内容为：

1、适用范围增加沉积物

原标准适用于土壤的测定，本标准适用范围增加了沉积物，可以同时满足两类样品的测试，利于监测工作的开展。

2、增加石墨电热消解、微波消解方法

原标准的样品前处理除铬 (HJ 491-2009) 只有电热板消解方法，本标准样品前处理增

加了微波和石墨电热消解方法。

3、铜、锌、铅、镍、铬元素的测定整合为一个标准方法

原标准4个元素的测定涉及三个标准，本标准对原标准进行整合，同时增加了土壤和沉积物中铅的火焰原子吸收分光光度法，统一了同类分析方法的预处理和测定过程。

4、补充完善了各元素方法检出限和测定下限

原标准除铬外只给出了检出限，本标准按 HJ 168 方法经方法验证确定了铜、锌、铅、镍、铬元素的方法检出限和测定下限。

5、完善干扰部分内容

在原标准的基础上，编制组实验室内进行干扰实验和比对实验，对原标准的干扰部分内容进行完善。

6、增加质量保证和质量控制要求

原标准方法没有质量保证和质量控制内容，本标准根据验证数据，对土壤和沉积物中铜、锌等元素的测定提出了质量保证和质量控制要求。

鉴于以上几点对原标准进行修订，标准修订内容比对见表 52。

表 52 标准修订内容比对

| 修订内容 | 原标准 | 本标准 |
|-----------|---|-----------------------|
| 适用范围 | 土壤 | 土壤和沉积物 |
| 测定元素 | 铜、锌、镍、铬 | 铜、锌、镍、铬、铅 |
| 检出限、测定下限 | 检出限(铬给出了检出限和测定下限) | 根据 HJ 168-2010 要求进行确定 |
| 消解方法 | 电热板消解(铬含微波消解) | 电热板消解、石墨电热消解、微波消解 |
| 试样介质 | 铜、锌: 1%硝酸+0.5%硝酸铜 镍: 1%硝酸 铬: 3%盐酸+1%氯化铵 | 铜、锌、铅、镍、铬: 1%硝酸 |
| 质量保证和质量控制 | 无 | 增加实验室空白、精密度、准确度等控制要求 |

8 参考文献

- [1] ISO 12914:2012 Soil quality-Microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements
- [2] ISO 14869-1:2001(E) Soil quality—Dissolution for the determination of total element content—Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids
- [3] ISO 16729:2013 Soil quality-Digestion of nitric acid soluble fractions of elements
- [4] BS 7755-3.13:1998 ISO 11047:1998 Soil quality-Part 3:Chemical methods-Section 3.13: Determination of Cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil-Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods
- [5] BS ISO 14869-3:2017 Soil quality—Dissolution for the determination of total element content—Part 3: Dissolution with hydrofluoric, hydrochloric nitric acids using pressurized microwave technique
- [6] BS ISO 17586:2016 Soil quality—Extraction of trace elements using dilute metric acid
- [7] DIN CEN/TS 16188:2012 Sludge, treated biowaste and soil—Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests—Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)

- [8] BS EN 13650-2001 Soil improvers and growing media-Extraction of aqua regia soluble elements
- [9] BS EN 16173:2012 Sludge, treated biowaste and soil—Digestion of nitric acid soluble fractions of elements
- [10] BS EN 16174:2012 Sludge, treated biowaste and soil—Digestion of aqua regia soluble fractions of elements
- [11] BS EN 16179:2012 Sludge, treated biowaste and soil—Guidance for sample pretreatment
- [12] Method 3050B Acid digestion of sediments, Sludges , and soils
- [13] Method 3051 Microwave assisted Acid digestion of sediments, Sludges , and soils
- [14] Method 3052 Microwave assisted Acid digestion of siliceous and organically based matrices
- [15] Method 7000A Atomic absorption method
- [16] Method 7000B Flame atomic absorption spectrophotometry
- [17] Method 7130 Cadmium (Atomic absorption, Direct aspiration)
- [18] Method 7190 Chromium (Atomic absorption, Direct aspiration)
- [19] Method 7200 Copper (Atomic absorption, Direct aspiration)
- [20] Method 7420 Lead (Atomic absorption, Direct aspiration)
- [21] Method 7520 Nickel (Atomic absorption, Direct aspiration)
- [22] ASTM D5258-02(2013) Standard Practice for Acid-Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating
- [23] ASTM D3974-09(2015) Standard Practices for Extraction of Trace Elements from Sediments
- [24] ASTM D4698-92(2013) Standard Practice for Total Digestion of Sediments Samples for Chemical Analysis of Various Metals
- [25] ASTM E1726-01(2009) Standard Practice of Soil Samples by Hotplate Digestion for Subsequent Lead Analysis
- [26] 《区域地球化学勘查样品分析方法》，叶家瑜 江宝林，地质出版社，ISBN7-116-04200-8
- [27] 原子吸收光谱分析，邓勃 何华焜，化学工业出版社 ISBN 7-5025-5700-8
- [28] 原子吸收光谱分析技术，孙汉文，中国科学技术出版社，ISBN 7-5046-0615-4
- [29] 分析测试中的数理统计和质量保证，蒋子刚 顾雪梅，华东化工学院出版社 ISBN7-5628-0173-8
- [30] 土壤元素的近代分析方法，魏复盛主编，中国环境出版社 ISBN 7-80093-243-5/X·658
- [31] GB 15618-2018 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》
- [32] GB 36600-2018 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》
- [33] HJ/T 166-2004 《土壤环境监测技术规范》
- [34] GB 18668-2002 《海洋沉积物质量》
- [35] GB 17378.3-2007 《海洋监测规范 第3部分 样品采集、贮存与运输》
- [36] GB 17378.5-2007 《海洋监测规范 第5部分 沉积物分析》

- [37] GB/T 20260-2006 《海底沉积物化学分析方法》
- [38] HJ/T 332-2006 《食品农产品产地环境质量评价标准》
- [39] HJ/T 333-2006 《温室蔬菜产地环境质量评价标准》
- [40] GB 12988-1991 《水质采样技术规定》
- [41] HJ/T 91-2002 《地表水和污水监测技术规范》
- [42] HJ 803-2016 《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》
- [43] NY/T 1613-2008 《土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法》
- [44] GB/T 17138-1997 《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》
- [45] GB/T 17139-1997 《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》
- [46] GB/T 17140-1997 《土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》
- [47] HJ 491-2009 《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》
- [48] HJ 832-2017 《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》
- [49] HJ 613-2011 《土壤 干物质和水分的测定 重量法》
- [50] 李玲等, 火焰原子吸收分光光度法测定土壤和底质中总铬的研究. 化学工程与装备[J] 2014年 第5 期:169-170.
- [51] 段雪梅等, 石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中总铬. 环境保护科学[J] 2017年4 月第43 卷 第2期:112-115.
- [52] 王小琳等, 土壤中总铬测定方法的比较研究. 土壤[J] 2010, 42 (3): 497-501.
- [53] 字润祥等, 土壤样品中总铬测定方法的改进. 中国环境监测[J] 2016 年2月第 32 卷 第1期: 104-107
- [54] 尤加洪等, 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究. 中国环境监测[J] 2013 年2 月第 29 卷 第1期: 123-126
- [55] 宋志洲等, 石墨消解-等离子发射光谱法测定血液中的.15中元素. 中国卫生检验杂志[J] 2016 年1月第 26 卷 第1期: 28-31
- [56] 张秀丰等, 全自动石墨加热消解 -FAAS法测定土壤中的铅. 安徽农业科学[J] 2013,43(36):31-32
- [57] 黄瑞卿, 程序控温石墨消解法与电热板消解法在土壤铅、镉含量测定中的应用比较. 福建分析测试[J] 2013 ,26(6):38-42
- [58] 张启辉等, 全自动石墨消解-原子荧光法测定土壤中砷和汞. 环境监测管理与技术[J] 2015年6月第 27 卷 第3期: 59-60

附一

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰
原子吸收分光光度法

项目主编单位：南京市环境监测中心站

验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省理化测试中心、国土资源部南京矿产
资源监督检测中心、镇江市环境监测中心站、苏州市环境监测中心、连云港市
环境监测中心站

项目负责人及职称：任兰 高级工程师

通讯地址：江苏省南京市虎踞路 175 号

电 话：025-83336941

报告编写人及职称：任兰 高级工程师 杜青 高级工程师

报告日期：2018 年 5 月 30 日

本方法验证报告中六家实验室统计数据编号依次为江苏省环境监测中心（实验室 1）、江苏省理化测试中心（实验室 2）、国土资源部南京矿产资源监督检测中心（实验室 3）、镇江市环境监测中心站（实验室 4）、苏州市环境监测中心（实验室 5）、连云港市环境监测中心站（实验室 6）。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

| 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|-------------------|-----|----|----|-------|-------|------------|
| 江苏省环境监测中心 | 陈波 | 男 | 38 | 高级工程师 | 环境监测 | 16 |
| | 王骏飞 | 男 | 30 | 工程师 | 环境工程 | 5 |
| 江苏省理化测试中心 | 唐健 | 女 | 42 | 高级工程师 | 海洋生物学 | 19 |
| | 朱晓蕾 | 女 | 34 | 工程师 | 环境工程 | 12 |
| 国土资源部南京矿产资源监督检测中心 | 赵斌 | 男 | 48 | 高级工程师 | 岩矿分析 | 17 |
| | | | | | | |
| 镇江市环境监测中心站 | 黄晶 | 女 | 39 | 工程师 | 环境工程 | 10 |
| | | | | | | |
| 苏州市环境监测中心 | 蔡晔 | 女 | 36 | 高级工程师 | 分析化学 | 12 |
| | 陈冰 | 女 | 28 | 助理工程师 | 应用化学 | 4 |
| 连云港市环境监测中心站 | 叶敏强 | 男 | 30 | 工程师 | 环境科学 | 5 |
| | 曹雷 | 男 | 52 | 高级工程师 | 环境工程 | 29 |
| | 李婷婷 | 女 | 35 | 工程师 | 环境科学 | 13 |
| | 李丽 | 女 | 35 | 工程师 | 环境工程 | 13 |

表1-2 使用仪器情况登记表

| 编号 | 验证实验室 | 规格型号 | 仪器编号 | 性能状况 |
|----|-------------------|-----------------|------------------|------|
| 1 | 江苏省环境监测中心 | Thermo ice3400 | AA01132004 | 良好 |
| | | Labtech EG20B | S503 | 良好 |
| | | CEM | | 良好 |
| 2 | 江苏省理化测试中心 | AA240FS-GTA120 | GSY0011 | 良好 |
| | | 屹尧TOPEX | GSY00 | 良好 |
| | | TT-6 | GSY00 | 正常 |
| 3 | 国土资源部南京矿产资源监督检测中心 | Thermo ice 3300 | AA02122602 | 良好 |
| | | DEENA 2 | 020048 | |
| 4 | 镇江市环境监测中心站 | AA240 | EL05013582 | 良好 |
| | | ECH- II | | 良好 |
| 5 | 苏州市环境监测中心 | PE 900T | PTDS 14031301 | 良好 |
| | | EG37B | | 正常 |
| 6 | 连云港市环境监测中心站 | Vulcan-84 | 10-1129-V6.5.3 | 良好 |
| | | TAS-990F | 18-0995-01-0217 | 正常 |

表1-3 使用试剂及溶剂登记表

| 验证实验室 | 试剂(标液)名称 | 生产厂家、规格 | 纯度 | 备注 |
|-------------------|--------------|-------------------------------|------|----|
| 江苏省环境监测中心 | 硝酸 | 上海国药试剂一厂 | 工艺超纯 | |
| | 盐酸 | 上海国药试剂一厂 | 工艺超纯 | |
| | 高氯酸 | 南京化学试剂有限公司 | 优级纯 | |
| | 氢氟酸 | 南京化学试剂有限公司 | 优级纯 | |
| | 铜标准溶液 | 国家钢铁材料测度中心钢铁研究总院 | / | |
| | 锌标准溶液 | 国家钢铁材料测度中心钢铁研究总院 | / | |
| | 铅标准溶液 | 国家钢铁材料测度中心钢铁研究总院 | / | |
| | 镍标准溶液 | 国家钢铁材料测度中心钢铁研究总院 | / | |
| 江苏省理化测试中心 | 硝酸 | 成都市科隆化学品有限公司 | GR | |
| | 盐酸 | 南京化学试剂股份有限公司 | GR | |
| | 高氯酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 氢氟酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 铜标准溶液 | NSI lab solutions | / | |
| | 锌标准溶液 | NSI lab solutions | / | |
| | 铅标准溶液 | 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院 | / | |
| | 镍标准溶液 | NSI lab solutions | / | |
| 国土资源部南京矿产资源监督检测中心 | 硝酸 | 南京化学试剂厂 | GR | |
| | 盐酸 | 南京化学试剂厂 | GR | |
| | 高氯酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 氢氟酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 铜标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | | |
| | 锌标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| | 铅标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| | 镍标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| 镇江市环境监测中心站 | 硝酸 | 南京化学试剂有限公司 | GR | |
| | 盐酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 高氯酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 氢氟酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 铜标准溶液 | 上海安谱 | / | |
| | 锌标准溶液 | 上海安谱 | / | |
| | 铅标准溶液 | 上海安谱 | / | |
| | 镍标准溶液 | 上海安谱 | / | |
| 苏州市环境监测中心 | 硝酸 | 苏州晶瑞化学股份有限公司 | GR | |
| | 盐酸 | 苏州晶瑞化学股份有限公司 | GR | |
| | 高氯酸 | Aladdin Industrial cororation | GR | |
| | 氢氟酸 | 苏州晶瑞化学股份有限公司 | GR | |
| | 铜标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| | 锌标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| | 铅标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| | 镍标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| 连云港市环境监测中心站 | 硝酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 盐酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 高氯酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 氢氟酸 | 国药集团化学试剂有限公司 | GR | |
| | 铜标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| | 锌标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| | 铅标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| | 镍标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | |
| 铬标准溶液 | 环境保护部标准样品研究所 | / | | |

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-4 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | 铜 (mg/kg) | 锌 (mg/kg) | 铅 (mg/kg) | 镍 (mg/kg) | 铬 (mg/kg) |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 5.4 | 3.3 | 41.6 | 4.9 | 11.5 |
| 2 | 5.9 | 3.0 | 43.5 | 4.5 | 12.4 |
| 3 | 5.4 | 3.1 | 44.3 | 4.8 | 11.9 |
| 4 | 5.8 | 3.1 | 42.3 | 4.9 | 11.3 |
| 5 | 5.9 | 3.5 | 42.4 | 4.9 | 11.6 |
| 6 | 5.6 | 2.9 | 40.4 | 4.8 | 13.4 |
| 7 | 5.3 | 3.8 | 37.6 | 4.4 | 10.6 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | 5.6 | 3.2 | 41.7 | 4.7 | 11.8 |
| 标准偏差 S_1 (mg/kg) | 0.26 | 0.30 | 2.2 | 0.20 | 0.88 |
| t值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.81 | 0.95 | 6.9 | 0.63 | 2.76 |
| 测定下限 (mg/kg) | 3.24 | 3.80 | 27.6 | 2.52 | 11.0 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | |

表1-5 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | 铜 (mg/kg) | 锌 (mg/kg) | 铅 (mg/kg) | 镍 (mg/kg) | 铬 (mg/kg) |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 5.5 | 2.5 | 32.4 | 5.6 | 16.8 |
| 2 | 5.9 | 2.8 | 32.3 | 5.9 | 16.6 |
| 3 | 5.4 | 2.5 | 34.5 | 6.0 | 17.3 |
| 4 | 5.4 | 2.8 | 37.0 | 6.1 | 17.1 |
| 5 | 5.8 | 2.6 | 38.9 | 4.6 | 16.1 |
| 6 | 5.4 | 2.8 | 34.4 | 5.3 | 15.8 |
| 7 | 6.1 | 2.6 | 34.0 | 5.4 | 17.1 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | 5.6 | 2.6 | 34.8 | 5.6 | 16.7 |
| 标准偏差 S_2 (mg/kg) | 0.30 | 0.11 | 2.4 | 0.52 | 0.56 |
| t值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.94 | 0.58 | 7.6 | 1.63 | 1.77 |
| 测定下限 (mg/kg) | 3.76 | 2.32 | 30.4 | 6.52 | 7.08 |
| 注：2为实验室编号。 | | | | | |

表1-6 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | 铜 (mg/kg) | 锌 (mg/kg) | 铅 (mg/kg) | 镍 (mg/kg) | 铬 (mg/kg) |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 5.0 | 2.5 | 40.3 | 6.0 | 19.1 |
| 2 | 4.9 | 3.3 | 45.0 | 6.0 | 19.0 |
| 3 | 5.3 | 3.1 | 47.5 | 6.5 | 17.8 |
| 4 | 5.0 | 3.3 | 45.6 | 4.9 | 19.9 |
| 5 | 5.1 | 2.8 | 49.1 | 5.4 | 17.9 |
| 6 | 5.5 | 3.0 | 46.8 | 6.3 | 19.5 |
| 7 | 5.0 | 2.9 | 48.6 | 6.1 | 18.5 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | 5.1 | 3.0 | 46.1 | 5.9 | 18.8 |
| 标准偏差 S_3 (mg/kg) | 0.21 | 0.28 | 3.0 | 0.56 | 0.80 |
| t值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.66 | 0.87 | 9.4 | 1.76 | 2.50 |
| 测定下限 (mg/kg) | 2.64 | 3.48 | 37.6 | 7.04 | 10.0 |
| 注：3为实验室编号。 | | | | | |

表1-7 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | 铜 (mg/kg) | 锌 (mg/kg) | 铅 (mg/kg) | 镍 (mg/kg) | 铬 (mg/kg) |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 5.7 | 3.0 | 33.4 | 6.1 | 15.5 |
| 2 | 5.6 | 2.9 | 29.1 | 5.5 | 16.3 |
| 3 | 5.9 | 3.1 | 30.1 | 5.6 | 14.3 |
| 4 | 5.9 | 3.0 | 30.3 | 5.7 | 15.2 |
| 5 | 5.9 | 2.8 | 36.0 | 5.4 | 15.0 |
| 6 | 5.6 | 2.9 | 34.6 | 6.0 | 15.3 |
| 7 | 5.8 | 2.9 | 28.0 | 6.0 | 15.0 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | 5.8 | 3.0 | 31.6 | 5.7 | 15.2 |
| 标准偏差 S_4 (mg/kg) | 0.16 | 0.10 | 3.0 | 0.27 | 0.60 |
| t值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.51 | 0.82 | 9.5 | 0.85 | 1.90 |
| 测定下限 (mg/kg) | 2.04 | 3.28 | 38.0 | 3.40 | 7.60 |
| 注：4为实验室编号。 | | | | | |

表1-8 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | 铜 (mg/kg) | 锌 (mg/kg) | 铅 (mg/kg) | 镍 (mg/kg) | 铬 (mg/kg) |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 6.2 | 3.1 | 32.1 | 6.3 | 16.7 |
| 2 | 5.7 | 3.1 | 29.4 | 5.9 | 14.5 |
| 3 | 5.9 | 3.2 | 28.2 | 5.2 | 14.9 |
| 4 | 6.2 | 2.7 | 33.5 | 5.3 | 16.7 |
| 5 | 6.1 | 3.0 | 35.8 | 6.4 | 15.0 |
| 6 | 6.1 | 2.5 | 30.9 | 7.1 | 16.0 |
| 7 | 5.8 | 2.9 | 29.0 | 5.5 | 14.0 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | 6.0 | 2.9 | 31.3 | 6.0 | 15.4 |
| 标准偏差 S_5 (mg/kg) | 0.20 | 0.24 | 2.7 | 0.71 | 1.08 |
| t值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.64 | 0.75 | 8.5 | 2.22 | 3.38 |
| 测定下限 (mg/kg) | 2.56 | 3.00 | 34.0 | 8.88 | 13.5 |

注：5为实验室编号。

表1-9 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | 铜 (mg/kg) | 锌 (mg/kg) | 铅 (mg/kg) | 镍 (mg/kg) | 铬 (mg/kg) |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 5.8 | 3.9 | 37.5 | 6.8 | 17.0 |
| 2 | 5.8 | 4.0 | 36.5 | 5.9 | 16.8 |
| 3 | 5.6 | 4.0 | 42.0 | 5.9 | 16.0 |
| 4 | 5.9 | 3.6 | 36.8 | 5.8 | 15.6 |
| 5 | 5.5 | 3.3 | 34.0 | 5.4 | 15.1 |
| 6 | 5.8 | 4.0 | 35.1 | 6.1 | 15.3 |
| 7 | 6.3 | 3.9 | 38.8 | 6.1 | 18.4 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | 5.8 | 3.8 | 37.2 | 6.0 | 16.3 |
| 标准偏差 S_6 (mg/kg) | 0.24 | 0.28 | 2.6 | 0.42 | 1.16 |
| t值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.74 | 0.87 | 8.2 | 1.33 | 3.63 |
| 测定下限 (mg/kg) | 2.96 | 3.48 | 32.8 | 5.32 | 14.5 |

注：6为实验室编号。

1.3 方法精密度测试数据

表1-10 铜精密度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 22.2 | 103 | 14.9 | 63.6 |
| | 2 | 21.5 | 110 | 14.8 | 64.1 |
| | 3 | 21.8 | 101 | 15.2 | 64.1 |
| | 4 | 20.9 | 103 | 15.4 | 63.4 |
| | 5 | 21.4 | 102 | 15.3 | 65.8 |
| | 6 | 20.6 | 110 | 15.5 | 64.8 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | 21.4 | 105 | 15.2 | 64.3 |
| 标准偏差 S_1 (mg/kg) | | 0.6 | 4.1 | 0.3 | 0.9 |
| 相对标准偏差 RSD_1 (%) | | 2.7 | 3.9 | 1.8 | 1.4 |
| 最大值 (mg/kg) | | 22.2 | 110 | 15.5 | 65.8 |
| 最小值 (mg/kg) | | 20.6 | 101 | 14.8 | 63.4 |
| 最大相对偏差 (%) | | 3.7 | 4.3 | 2.3 | 1.9 |
| 注：1 为实验室编号。 | | | | | |

表1-11 锌精密度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 49.9 | 167 | 61.8 | 192 |
| | 2 | 49.7 | 170 | 62.3 | 200 |
| | 3 | 50.5 | 166 | 61.8 | 199 |
| | 4 | 48.7 | 168 | 63.0 | 199 |
| | 5 | 49.5 | 178 | 61.5 | 206 |
| | 6 | 49.2 | 163 | 61.0 | 199 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | 49.6 | 169 | 61.9 | 199 |
| 标准偏差 S_1 (mg/kg) | | 0.6 | 5.1 | 0.7 | 4.4 |
| 相对标准偏差 RSD_1 (%) | | 1.2 | 3.0 | 1.1 | 2.2 |
| 最大值 (mg/kg) | | 50.5 | 178 | 63.0 | 206 |
| 最小值 (mg/kg) | | 48.7 | 163 | 61.0 | 192 |
| 最大相对偏差 (%) | | 1.8 | 4.4 | 1.6 | 3.5 |
| 注：1 为实验室编号。 | | | | | |

表1-12 铅精密度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实 际 样 品 | | | |
|-------------------------|---|---------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 125 | 154 | / |
| | 2 | / | 134 | 152 | / |
| | 3 | / | 123 | 144 | / |
| | 4 | / | 121 | 147 | / |
| | 5 | / | 120 | 151 | / |
| | 6 | / | 120 | 151 | / |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | / | 124 | 150 | |
| 标准偏差 S_1 (mg/kg) | | / | 5.3 | 3.7 | |
| 相对标准偏差 RSD_1 (%) | | / | 4.3 | 2.4 | |
| 最大值 (mg/kg) | | / | 134 | 154 | |
| 最小值 (mg/kg) | | / | 120 | 144 | |
| 最大相对偏差 (%) | | / | 5.5 | 3.4 | |
| 注：1 为实验室编号。 | | | | | |

表1-13 镍精密度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实 际 样 品 | | | |
|-------------------------|---|---------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 21.9 | 32.6 | 17.8 | 37.1 |
| | 2 | 22.4 | 34.9 | 17.9 | 36.0 |
| | 3 | 23.9 | 32.3 | 18.7 | 34.4 |
| | 4 | 23.1 | 32.5 | 18.8 | 34.3 |
| | 5 | 22.2 | 32.4 | 19.3 | 35.4 |
| | 6 | 22.5 | 33.9 | 19.0 | 34.0 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | 22.7 | 33.1 | 18.6 | 35.2 |
| 标准偏差 S_1 (mg/kg) | | 0.7 | 1.1 | 0.6 | 1.2 |
| 相对标准偏差 RSD_1 (%) | | 3.2 | 3.2 | 3.3 | 3.4 |
| 最大值 (mg/kg) | | 23.9 | 34.9 | 19.3 | 37.1 |
| 最小值 (mg/kg) | | 21.9 | 32.3 | 17.8 | 34.0 |
| 最大相对偏差 (%) | | 4.4 | 3.9 | 4.0 | 4.4 |
| 注：1 为实验室编号。 | | | | | |

表1-14 铬精密度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 68.7 | 75.4 | 61.8 | 75.3 |
| | 2 | 69.3 | 73.9 | 59.5 | 75.5 |
| | 3 | 73.1 | 80.1 | 61.0 | 76.5 |
| | 4 | 66.9 | 79.1 | 61.4 | 78.9 |
| | 5 | 63.1 | 77.8 | 63.5 | 77.6 |
| | 6 | 66.5 | 75.6 | 63.0 | 79.0 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | 67.9 | 77.0 | 61.7 | 77.1 |
| 标准偏差 S_1 (mg/kg) | | 3.3 | 2.4 | 1.4 | 1.6 |
| 相对标准偏差 RSD_1 (%) | | 4.9 | 3.1 | 2.3 | 2.1 |
| 最大值 (mg/kg) | | 73.1 | 80.1 | 63.5 | 79.0 |
| 最小值 (mg/kg) | | 63.1 | 73.9 | 59.5 | 75.3 |
| 最大相对偏差 (%) | | 7.3 | 4.0 | 3.3 | 2.4 |
| 注：1 为实验室编号。 | | | | | |

表1-15 铜精密度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 22.1 | 100 | 16.1 | 64.5 |
| | 2 | 21.5 | 108 | 15.7 | 63.0 |
| | 3 | 21.9 | 103 | 16.3 | 60.5 |
| | 4 | 21.0 | 101 | 16.6 | 60.8 |
| | 5 | 21.6 | 101 | 16.1 | 60.9 |
| | 6 | 21.0 | 107 | 16.8 | 61.2 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | 21.5 | 103 | 16.3 | 61.8 |
| 标准偏差 S_2 (mg/kg) | | 0.5 | 3.4 | 0.4 | 1.6 |
| 相对标准偏差 RSD_2 (%) | | 2.1 | 3.3 | 2.4 | 2.6 |
| 最大值 (mg/kg) | | 22.1 | 108 | 16.8 | 64.5 |
| 最小值 (mg/kg) | | 21.0 | 100 | 15.7 | 60.5 |
| 最大相对偏差 (%) | | 2.6 | 3.8 | 3.4 | 3.2 |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-16 锌精密度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 49.2 | 166 | 59.3 | 196 |
| | 2 | 48.3 | 168 | 59.8 | 190 |
| | 3 | 49.1 | 165 | 58.1 | 184 |
| | 4 | 48.1 | 164 | 60.9 | 187 |
| | 5 | 48.2 | 162 | 58.0 | 189 |
| | 6 | 49.0 | 166 | 60.0 | 186 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | 48.7 | 165 | 59.4 | 189 |
| 标准偏差 S_2 (mg/kg) | | 0.5 | 2.0 | 1.1 | 4.2 |
| 相对标准偏差 RSD_2 (%) | | 1.0 | 1.2 | 1.9 | 2.2 |
| 最大值 (mg/kg) | | 49.2 | 168 | 60.9 | 196 |
| 最小值 (mg/kg) | | 48.1 | 162 | 58.0 | 184 |
| 最大相对偏差 (%) | | 1.1 | 1.8 | 2.4 | 3.2 |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-17 铅精密度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 98.9 | 153 | / |
| | 2 | / | 113 | 154 | / |
| | 3 | / | 107 | 154 | / |
| | 4 | / | 109 | 154 | / |
| | 5 | / | 102 | 146 | / |
| | 6 | / | 118 | 145 | / |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | / | 108 | 151 | / |
| 标准偏差 S_2 (mg/kg) | | / | 7.0 | 4.3 | / |
| 相对标准偏差 RSD_2 (%) | | / | 6.5 | 2.8 | / |
| 最大值 (mg/kg) | | / | 118 | 154 | / |
| 最小值 (mg/kg) | | / | 98.9 | 145 | / |
| 最大相对偏差 (%) | | / | 8.8 | 3.0 | / |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-18 镍精密度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 20.8 | 35.6 | 21.3 | 38.3 |
| | 2 | 24.3 | 35.4 | 21.8 | 34.1 |
| | 3 | 22.5 | 31.9 | 19.0 | 36.0 |
| | 4 | 23.1 | 33.3 | 22.3 | 31.6 |
| | 5 | 23.6 | 33.9 | 18.1 | 33.3 |
| | 6 | 25.6 | 34.3 | 20.3 | 34.5 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | 23.3 | 34.1 | 20.5 | 34.6 |
| 标准偏差 S_2 (mg/kg) | | 1.6 | 1.4 | 1.7 | 2.3 |
| 相对标准偏差 RSD_2 (%) | | 7.0 | 4.0 | 8.1 | 6.7 |
| 最大值 (mg/kg) | | 25.6 | 35.6 | 22.3 | 38.3 |
| 最小值 (mg/kg) | | 20.8 | 31.9 | 18.1 | 31.6 |
| 最大相对偏差 (%) | | 10.3 | 5.5 | 10.4 | 9.6 |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-19 铬精密度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 70.2 | 84.0 | 55.6 | 86.5 |
| | 2 | 68.3 | 81.9 | 57.6 | 89.1 |
| | 3 | 69.2 | 83.6 | 59.7 | 86.3 |
| | 4 | 67.1 | 81.5 | 57.7 | 85.9 |
| | 5 | 68.3 | 80.8 | 59.1 | 83.6 |
| | 6 | 67.8 | 83.1 | 56.4 | 86.8 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | 68.5 | 82.5 | 57.7 | 86.4 |
| 标准偏差 S_2 (mg/kg) | | 1.1 | 1.3 | 1.6 | 1.8 |
| 相对标准偏差 RSD_2 (%) | | 1.6 | 1.5 | 2.7 | 2.0 |
| 最大值 (mg/kg) | | 70.2 | 84.0 | 59.7 | 89.1 |
| 最小值 (mg/kg) | | 67.1 | 80.8 | 55.6 | 83.6 |
| 最大相对偏差 (%) | | 2.3 | 1.9 | 3.6 | 3.2 |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-20 铜精密度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 23.6 | 104 | 15.5 | 66.7 |
| | 2 | 24.2 | 104 | 15.4 | 63.7 |
| | 3 | 23.4 | 105 | 15.0 | 68.3 |
| | 4 | 22.8 | 107 | 14.8 | 62.9 |
| | 5 | 23.1 | 109 | 15.0 | 65.4 |
| | 6 | 24.5 | 106 | 14.7 | 65.6 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | 23.6 | 106 | 15.1 | 65.4 |
| 标准偏差 S_3 (mg/kg) | | 0.6 | 1.9 | 0.3 | 2.0 |
| 相对标准偏差 RSD_3 (%) | | 2.7 | 1.8 | 2.1 | 3.0 |
| 最大值 (mg/kg) | | 24.5 | 109 | 15.5 | 68.3 |
| 最小值 (mg/kg) | | 22.8 | 104 | 14.7 | 62.9 |
| 最大相对偏差(%) | | 3.6 | 2.3 | 2.6 | 4.1 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-21 锌精密度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 47.7 | 156 | 60.9 | 181 |
| | 2 | 48.5 | 151 | 64.6 | 179 |
| | 3 | 49.5 | 158 | 62.1 | 183 |
| | 4 | 49.1 | 168 | 65.0 | 183 |
| | 5 | 50.5 | 162 | 65.8 | 191 |
| | 6 | 46.9 | 161 | 64.2 | 185 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | 48.7 | 159 | 63.8 | 184 |
| 标准偏差 S_3 (mg/kg) | | 1.3 | 5.8 | 1.9 | 4.1 |
| 相对标准偏差 RSD_3 (%) | | 2.6 | 3.6 | 2.9 | 2.2 |
| 最大值 (mg/kg) | | 50.5 | 168 | 65.8 | 191 |
| 最小值 (mg/kg) | | 46.9 | 151 | 60.9 | 179 |
| 最大相对偏差(%) | | 3.7 | 5.3 | 3.9 | 3.2 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-22 铅精密度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 129 | 149 | / |
| | 2 | / | 120 | 154 | / |
| | 3 | / | 117 | 143 | / |
| | 4 | / | 118 | 150 | / |
| | 5 | / | 119 | 149 | / |
| | 6 | / | 126 | 152 | / |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | / | 122 | 150 | / |
| 标准偏差 S_3 (mg/kg) | | / | 4.8 | 3.7 | / |
| 相对标准偏差 RSD_3 (%) | | / | 4.0 | 2.5 | / |
| 最大值 (mg/kg) | | / | 129 | 154 | / |
| 最小值 (mg/kg) | | / | 117 | 143 | / |
| 最大相对偏差(%) | | / | 4.9 | 3.7 | / |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-23 镍精密度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 24.5 | 35.2 | 20.4 | 36.8 |
| | 2 | 25.8 | 36.1 | 20.3 | 37.8 |
| | 3 | 25.2 | 35.5 | 20.2 | 37.8 |
| | 4 | 24.5 | 35.4 | 21.3 | 38.9 |
| | 5 | 23.9 | 32.6 | 20.0 | 36.9 |
| | 6 | 24.2 | 34.9 | 20.5 | 35.6 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | 24.7 | 35.0 | 20.5 | 37.3 |
| 标准偏差 S_3 (mg/kg) | | 0.7 | 1.2 | 0.5 | 1.1 |
| 相对标准偏差 RSD_3 (%) | | 2.8 | 3.5 | 2.2 | 3.0 |
| 最大值 (mg/kg) | | 25.8 | 36.1 | 21.3 | 38.9 |
| 最小值 (mg/kg) | | 23.9 | 32.6 | 20.0 | 35.6 |
| 最大相对偏差(%) | | 3.8 | 5.1 | 3.1 | 4.4 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-24 铬精密度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 55.3 | 82.2 | 59.7 | 88.5 |
| | 2 | 57.6 | 88.0 | 60.5 | 89.7 |
| | 3 | 62.3 | 88.8 | 66.7 | 81.6 |
| | 4 | 63.8 | 86.1 | 61.7 | 86.9 |
| | 5 | 68.2 | 87.7 | 63.3 | 85.0 |
| | 6 | 67.1 | 84.8 | 62.5 | 81.3 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | 62.4 | 86.3 | 62.4 | 85.5 |
| 标准偏差 S_3 (mg/kg) | | 5.1 | 2.5 | 2.5 | 3.5 |
| 相对标准偏差 RSD_3 (%) | | 8.2 | 2.8 | 4.0 | 4.1 |
| 最大值 (mg/kg) | | 68.2 | 88.8 | 66.7 | 89.7 |
| 最小值 (mg/kg) | | 55.3 | 82.2 | 59.7 | 81.3 |
| 最大相对偏差(%) | | 10.4 | 3.9 | 5.5 | 4.9 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-25 铜精密度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 22.0 | 110 | 16.0 | 63.0 |
| | 2 | 22.2 | 112 | 16.0 | 62.9 |
| | 3 | 21.9 | 110 | 16.4 | 61.5 |
| | 4 | 21.5 | 109 | 16.3 | 61.9 |
| | 5 | 21.6 | 110 | 16.3 | 61.9 |
| | 6 | 21.4 | 106 | 16.1 | 61.7 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | 21.8 | 110 | 16.2 | 62.2 |
| 标准偏差 S_4 (mg/kg) | | 0.3 | 2.0 | 0.2 | 0.6 |
| 相对标准偏差 RSD_4 (%) | | 1.4 | 1.8 | 1.1 | 1.0 |
| 最大值 (mg/kg) | | 22.2 | 112 | 16.4 | 63.0 |
| 最小值 (mg/kg) | | 21.4 | 106 | 16.0 | 61.5 |
| 最大相对偏差(%) | | 1.8 | 2.8 | 1.2 | 1.2 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-26 锌精密度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 47.5 | 155 | 59.7 | 198 |
| | 2 | 48.1 | 161 | 56.8 | 194 |
| | 3 | 46.9 | 152 | 59.0 | 178 |
| | 4 | 47.7 | 149 | 61.2 | 177 |
| | 5 | 46.2 | 157 | 56.7 | 186 |
| | 6 | 48.2 | 153 | 58.5 | 186 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | 47.4 | 155 | 58.7 | 187 |
| 标准偏差 S_4 (mg/kg) | | 0.8 | 4.2 | 1.7 | 8.4 |
| 相对标准偏差 RSD_4 (%) | | 1.6 | 2.7 | 3.0 | 4.5 |
| 最大值 (mg/kg) | | 48.2 | 161 | 61.2 | 198 |
| 最小值 (mg/kg) | | 46.2 | 149 | 56.7 | 177 |
| 最大相对偏差 (%) | | 2.1 | 3.9 | 3.8 | 5.6 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-27 铅精密度测定结果

验证单位 镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 110 | 154 | / |
| | 2 | / | 111 | 147 | / |
| | 3 | / | 106 | 153 | / |
| | 4 | / | 114 | 147 | / |
| | 5 | / | 110 | 131 | / |
| | 6 | / | 115 | 136 | / |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | / | 111 | 145 | / |
| 标准偏差 S_4 (mg/kg) | | / | 3.2 | 9.3 | / |
| 相对标准偏差 RSD_4 (%) | | / | 2.9 | 6.4 | / |
| 最大值 (mg/kg) | | / | 115 | 154 | / |
| 最小值 (mg/kg) | | / | 106 | 131 | / |
| 最大相对偏差 (%) | | / | 4.1 | 8.1 | / |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-28 镍精密度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 26.0 | 35.3 | 21.6 | 38.2 |
| | 2 | 25.4 | 35.7 | 21.6 | 38.5 |
| | 3 | 23.4 | 37.5 | 20.7 | 38.1 |
| | 4 | 23.9 | 37.2 | 21.4 | 38.1 |
| | 5 | 23.5 | 35.0 | 20.8 | 37.2 |
| | 6 | 24.4 | 35.1 | 20.6 | 39.9 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | 24.4 | 36.0 | 21.1 | 38.3 |
| 标准偏差 S_4 (mg/kg) | | 1.1 | 1.1 | 0.5 | 0.9 |
| 相对标准偏差 RSD_4 (%) | | 4.3 | 3.1 | 2.2 | 2.3 |
| 最大值 (mg/kg) | | 26.0 | 37.5 | 21.6 | 39.9 |
| 最小值 (mg/kg) | | 23.4 | 35.0 | 20.6 | 37.2 |
| 最大相对偏差 (%) | | 5.3 | 3.4 | 2.4 | 3.5 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-29 铬精密度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 69.4 | 70.0 | 56.8 | 74.9 |
| | 2 | 65.7 | 79.6 | 53.9 | 78.1 |
| | 3 | 65.2 | 74.6 | 56.8 | 76.0 |
| | 4 | 68.5 | 70.6 | 58.4 | 74.3 |
| | 5 | 69.2 | 73.8 | 57.3 | 67.4 |
| | 6 | 68.3 | 87.8 | 54.2 | 67.6 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | 67.7 | 76.1 | 56.2 | 73.1 |
| 标准偏差 S_4 (mg/kg) | | 1.8 | 6.7 | 1.8 | 4.5 |
| 相对标准偏差 RSD_4 (%) | | 2.7 | 8.8 | 3.2 | 6.1 |
| 最大值 (mg/kg) | | 69.4 | 87.8 | 58.4 | 78.1 |
| 最小值 (mg/kg) | | 65.2 | 70.0 | 53.9 | 67.4 |
| 最大相对偏差 (%) | | 3.1 | 11.3 | 4.0 | 7.4 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-30 铜精密度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 23.1 | 106 | 15.6 | 61.1 |
| | 2 | 22.3 | 103 | 14.6 | 60.7 |
| | 3 | 22.2 | 103 | 15.5 | 61.2 |
| | 4 | 20.8 | 106 | 17.1 | 60.6 |
| | 5 | 21.8 | 106 | 17.4 | 59.7 |
| | 6 | 20.9 | 107 | 16.6 | 60.0 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | 21.9 | 105 | 16.1 | 60.6 |
| 标准偏差 S_5 (mg/kg) | | 0.9 | 1.7 | 1.1 | 0.6 |
| 相对标准偏差 RSD_5 (%) | | 4.0 | 1.6 | 6.7 | 1.0 |
| 最大值 (mg/kg) | | 23.1 | 107 | 17.4 | 61.2 |
| 最小值 (mg/kg) | | 20.8 | 103 | 14.6 | 59.7 |
| 最大相对偏差 (%) | | 5.2 | 1.9 | 8.8 | 1.2 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-31 锌精密度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 49.6 | 165 | 57.9 | 175 |
| | 2 | 48.8 | 165 | 56.1 | 178 |
| | 3 | 49.3 | 165 | 57.2 | 179 |
| | 4 | 51.7 | 172 | 58.4 | 178 |
| | 5 | 48.2 | 168 | 59.4 | 182 |
| | 6 | 47.5 | 169 | 58.6 | 179 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | 49.2 | 167 | 57.9 | 179 |
| 标准偏差 S_5 (mg/kg) | | 1.4 | 2.9 | 1.2 | 2.3 |
| 相对标准偏差 RSD_5 (%) | | 2.9 | 1.7 | 2.0 | 1.3 |
| 最大值 (mg/kg) | | 51.7 | 172 | 59.4 | 182 |
| 最小值 (mg/kg) | | 47.5 | 165 | 56.1 | 175 |
| 最大相对偏差 (%) | | 4.2 | 2.1 | 2.9 | 2.0 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-32 铅精密度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 122 | 157 | / |
| | 2 | / | 112 | 168 | / |
| | 3 | / | 113 | 151 | / |
| | 4 | / | 128 | 151 | / |
| | 5 | / | 115 | 154 | / |
| | 6 | / | 113 | 154 | / |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | / | 117 | 156 | / |
| 标准偏差 S_5 (mg/kg) | | / | 6.4 | 6.4 | / |
| 相对标准偏差 RSD_5 (%) | | / | 5.5 | 4.1 | / |
| 最大值 (mg/kg) | | / | 128 | 168 | / |
| 最小值 (mg/kg) | | / | 112 | 151 | / |
| 最大相对偏差 (%) | | / | 6.7 | 5.3 | / |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-33 镍精密度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 23.3 | 34.9 | 22.5 | 36.2 |
| | 2 | 23.4 | 34.2 | 22.0 | 36.5 |
| | 3 | 22.9 | 34.9 | 20.0 | 37.2 |
| | 4 | 23.1 | 35.0 | 19.8 | 36.4 |
| | 5 | 23.2 | 36.7 | 19.7 | 36.1 |
| | 6 | 24.1 | 36.0 | 19.2 | 34.7 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | 23.3 | 35.3 | 20.5 | 36.2 |
| 标准偏差 S_5 (mg/kg) | | 0.4 | 0.9 | 1.4 | 0.8 |
| 相对标准偏差 RSD_5 (%) | | 1.8 | 2.6 | 6.6 | 2.3 |
| 最大值 (mg/kg) | | 24.1 | 36.7 | 22.5 | 37.2 |
| 最小值 (mg/kg) | | 22.9 | 34.2 | 19.2 | 34.7 |
| 最大相对偏差 (%) | | 2.6 | 3.5 | 7.9 | 3.5 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-34 铬精密度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 74.6 | 85.4 | 59.3 | 89.4 |
| | 2 | 74.3 | 87.2 | 57.8 | 78.9 |
| | 3 | 65.7 | 80.9 | 62.8 | 85.2 |
| | 4 | 72.9 | 80.2 | 56.2 | 83.1 |
| | 5 | 68.7 | 82.8 | 58.8 | 80.6 |
| | 6 | 73.7 | 80.1 | 57.4 | 87.9 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | 71.7 | 82.8 | 58.7 | 84.2 |
| 标准偏差 S_5 (mg/kg) | | 3.6 | 3.0 | 2.3 | 4.1 |
| 相对标准偏差 RSD_5 (%) | | 5.1 | 3.6 | 3.9 | 4.9 |
| 最大值 (mg/kg) | | 74.6 | 87.2 | 62.8 | 89.4 |
| 最小值 (mg/kg) | | 65.7 | 80.1 | 56.2 | 78.9 |
| 最大相对偏差 (%) | | 6.3 | 4.2 | 5.5 | 6.2 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-35 铜精密度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 21.3 | 108 | 16.0 | 60.2 |
| | 2 | 22.2 | 108 | 17.1 | 60.4 |
| | 3 | 22.3 | 106 | 16.9 | 60.9 |
| | 4 | 21.8 | 107 | 16.6 | 62.4 |
| | 5 | 21.6 | 107 | 16.8 | 62.2 |
| | 6 | 21.8 | 112 | 16.5 | 60.5 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | 21.8 | 108 | 16.7 | 61.1 |
| 标准偏差 S_6 (mg/kg) | | 0.4 | 2.1 | 0.4 | 1.0 |
| 相对标准偏差 RSD_6 (%) | | 1.7 | 1.9 | 2.3 | 1.6 |
| 最大值 (mg/kg) | | 22.3 | 112 | 17.1 | 62.4 |
| 最小值 (mg/kg) | | 21.3 | 106 | 16.0 | 60.2 |
| 最大相对偏差 (%) | | 2.3 | 2.8 | 3.3 | 1.8 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

表1-36 锌精密度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 52.2 | 180 | 62.9 | 198 |
| | 2 | 49.1 | 178 | 63.4 | 194 |
| | 3 | 51.9 | 176 | 62.9 | 196 |
| | 4 | 52.4 | 175 | 58.9 | 195 |
| | 5 | 52.1 | 175 | 62.4 | 205 |
| | 6 | 54.9 | 177 | 66.3 | 207 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | 52.1 | 177 | 62.8 | 199 |
| 标准偏差 S_6 (mg/kg) | | 1.8 | 1.9 | 2.4 | 5.5 |
| 相对标准偏差 RSD_6 (%) | | 3.5 | 1.1 | 3.8 | 2.8 |
| 最大值 (mg/kg) | | 54.9 | 180 | 66.3 | 207 |
| 最小值 (mg/kg) | | 49.1 | 175 | 58.9 | 194 |
| 最大相对偏差 (%) | | 5.6 | 1.4 | 5.9 | 3.2 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

表1-37 铅精密度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 114 | 158 | / |
| | 2 | / | 123 | 159 | / |
| | 3 | / | 113 | 153 | / |
| | 4 | / | 119 | 157 | / |
| | 5 | / | 107 | 163 | / |
| | 6 | / | 107 | 159 | / |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | / | 114 | 158 | / |
| 标准偏差 S_6 (mg/kg) | | / | 6.4 | 3.3 | / |
| 相对标准偏差 RSD_6 (%) | | / | 5.6 | 2.1 | / |
| 最大值 (mg/kg) | | / | 123 | 163 | / |
| 最小值 (mg/kg) | | / | 107 | 153 | / |
| 最大相对偏差 (%) | | / | 7.0 | 3.2 | / |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

表1-38 镍精密度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 25.4 | 35.3 | 22.5 | 37.2 |
| | 2 | 25.5 | 36.1 | 22.0 | 36.8 |
| | 3 | 24.2 | 34.4 | 20.0 | 35.4 |
| | 4 | 23.3 | 34.4 | 19.8 | 37.1 |
| | 5 | 23.8 | 34.8 | 19.7 | 35.6 |
| | 6 | 24.0 | 35.4 | 19.2 | 36.7 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | 24.4 | 35.1 | 20.5 | 36.5 |
| 标准偏差 S_6 (mg/kg) | | 0.9 | 0.7 | 1.4 | 0.8 |
| 相对标准偏差 RSD_6 (%) | | 3.7 | 1.9 | 6.6 | 2.1 |
| 最大值 (mg/kg) | | 25.5 | 36.1 | 22.5 | 37.2 |
| 最小值 (mg/kg) | | 23.3 | 34.4 | 19.2 | 35.4 |
| 最大相对偏差 (%) | | 4.5 | 2.4 | 7.9 | 2.5 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

表1-39 铬精密度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 土壤样品A | 土壤样品B | 沉积物样品C | 沉积物样品D |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 67.0 | 86.5 | 59.4 | 85.9 |
| | 2 | 71.5 | 86.1 | 64.6 | 82.4 |
| | 3 | 69.8 | 84.8 | 61.3 | 84.8 |
| | 4 | 72.3 | 85.2 | 60.6 | 86.5 |
| | 5 | 68.9 | 89.3 | 61.2 | 88.7 |
| | 6 | 64.1 | 89.2 | 56.2 | 86.5 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | 68.9 | 86.9 | 60.6 | 85.8 |
| 标准偏差 S_6 (mg/kg) | | 3.0 | 2.0 | 2.7 | 2.1 |
| 相对标准偏差 RSD_6 (%) | | 4.4 | 2.3 | 4.5 | 2.4 |
| 最大值 (mg/kg) | | 72.3 | 89.3 | 64.6 | 88.7 |
| 最小值 (mg/kg) | | 64.1 | 84.8 | 56.2 | 82.4 |
| 最大相对偏差 (%) | | 6.0 | 2.6 | 7.0 | 3.7 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

1.4 方法准确度测试数据

表1-40 铜准确度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 28.6 | 143 | 24.1 | 120 |
| | 2 | 28.3 | 145 | 23.6 | 117 |
| | 3 | 28.4 | 143 | 24.3 | 120 |
| | 4 | 28.3 | 145 | 24.1 | 119 |
| | 5 | 29.0 | 148 | 24.8 | 122 |
| | 6 | 29.1 | 144 | 24.3 | 121 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | 28.6 | 145 | 24.2 | 120 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 29±1 | 144±6 | 25±3 | 118±4 |
| 相对误差 RE ₁ (%) | | -1.3 | 0.7 | -3.2 | 1.6 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | |

表1-41 锌准确度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 77.8 | 503 | 59.4 | 269 |
| | 2 | 77.1 | 483 | 59.4 | 266 |
| | 3 | 77.6 | 510 | 59.5 | 264 |
| | 4 | 76.5 | 518 | 58.8 | 265 |
| | 5 | 78.1 | 520 | 59.9 | 263 |
| | 6 | 77.3 | 513 | 58.1 | 259 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | 77.4 | 508 | 59.2 | 264 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 78±5 | 494±25 | 61±5 | 263±5 |
| 相对误差 RE ₁ (%) | | -0.8 | 2.8 | -3.0 | 0.5 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | |

表1-42 铅准确度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 584 | / | 102 |
| | 2 | / | 556 | / | 102 |
| | 3 | / | 561 | / | 106 |
| | 4 | / | 559 | / | 109 |
| | 5 | / | 575 | / | 105 |
| | 6 | / | 563 | / | 106 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | / | 566 | / | 105 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | / | 552±29 | / | 102±4 |
| 相对误差 RE ₁ (%) | | / | 2.6 | / | 2.9 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | |

表1-43 镍准确度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 31.3 | 36.8 | 31.1 | 30.3 |
| | 2 | 32.5 | 35.5 | 29.3 | 30.6 |
| | 3 | 30.0 | 37.3 | 29.1 | 31.6 |
| | 4 | 30.1 | 36.8 | 30.6 | 31.8 |
| | 5 | 29.9 | 36.3 | 30.5 | 29.9 |
| | 6 | 32.6 | 36.0 | 31.6 | 30.1 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | 31.1 | 36.5 | 30.4 | 30.7 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 32±1 | 40±4 | 33±3 | 31±1 |
| 相对误差 RE ₁ (%) | | -2.9 | -8.9 | -8.0 | -0.9 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | |

表1-44 铬准确度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 61.4 | 113 | 72.5 | 66.6 |
| | 2 | 57.9 | 116 | 75.4 | 70.0 |
| | 3 | 57.1 | 110 | 76.9 | 68.9 |
| | 4 | 57.4 | 113 | 73.9 | 69.1 |
| | 5 | 58.8 | 122 | 77.9 | 71.1 |
| | 6 | 59.6 | 111 | 75.3 | 70.0 |
| 平均值 \bar{X}_1 (mg/kg) | | 58.7 | 114 | 75.3 | 69.3 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 59±2 | 118±7 | 75±5 | 68±2 |
| 相对误差 RE ₁ (%) | | -0.5 | -3.4 | 0.4 | 1.9 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | |

表1-45 铜准确度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 28.4 | 151 | 24.6 | 116 |
| | 2 | 28.6 | 148 | 24.6 | 122 |
| | 3 | 28.4 | 144 | 24.9 | 123 |
| | 4 | 28.4 | 150 | 24.5 | 114 |
| | 5 | 29.8 | 149 | 24.1 | 113 |
| | 6 | 28.9 | 149 | 24.5 | 114 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | 28.8 | 149 | 24.5 | 117 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 29±1 | 144±6 | 25±3 | 118±4 |
| 相对误差 RE ₂ (%) | | -0.7 | 3.5 | -1.9 | -0.8 |
| 注：2为实验室编号。 | | | | | |

表1-46 锌准确度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 74.0 | 513 | 58.5 | 258 |
| | 2 | 74.6 | 508 | 57.8 | 264 |
| | 3 | 75.0 | 519 | 57.9 | 263 |
| | 4 | 73.8 | 496 | 57.6 | 266 |
| | 5 | 76.0 | 510 | 60.4 | 258 |
| | 6 | 75.8 | 483 | 57.5 | 259 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | 74.9 | 505 | 58.3 | 261 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 78±5 | 494±25 | 61±5 | 263±5 |
| 相对误差 RE ₂ (%) | | -4.0 | 2.2 | -4.5 | -0.8 |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-47 铅准确度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 566 | / | 99.0 |
| | 2 | / | 582 | / | 98.6 |
| | 3 | / | 581 | / | 100 |
| | 4 | / | 568 | / | 105 |
| | 5 | / | 533 | / | 104 |
| | 6 | / | 558 | / | 97.5 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | / | 565 | / | 101 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | / | 552±29 | / | 102±4 |
| 相对误差 RE ₂ (%) | | / | 2.3 | / | -1.0 |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-48 镍准确度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 33.1 | 36.3 | 32.5 | 29.6 |
| | 2 | 32.0 | 37.1 | 33.1 | 30.0 |
| | 3 | 31.0 | 37.0 | 33.3 | 30.8 |
| | 4 | 31.5 | 36.0 | 30.9 | 29.5 |
| | 5 | 30.5 | 36.3 | 32.6 | 30.0 |
| | 6 | 31.1 | 38.1 | 32.0 | 32.0 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | 31.5 | 36.8 | 32.4 | 30.3 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 32±1 | 40±4 | 33±3 | 31±1 |
| 相对误差 RE ₂ (%) | | -1.5 | -8.0 | -1.8 | -2.2 |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-49 铬准确度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 62.0 | 111 | 73.0 | 68.9 |
| | 2 | 61.1 | 122 | 71.1 | 68.9 |
| | 3 | 60.8 | 111 | 72.5 | 69.5 |
| | 4 | 58.0 | 115 | 71.1 | 70.5 |
| | 5 | 62.6 | 110 | 71.0 | 69.8 |
| | 6 | 59.5 | 116 | 73.0 | 70.0 |
| 平均值 \bar{X}_2 (mg/kg) | | 60.7 | 114 | 72.0 | 69.6 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 59±2 | 118±7 | 75±5 | 68±2 |
| 相对误差 RE ₂ (%) | | 2.8 | -3.4 | -4.1 | 2.4 |
| 注：2 为实验室编号。 | | | | | |

表1-50 铜准确度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 27.9 | 138 | 23.8 | 113 |
| | 2 | 28.3 | 141 | 23.5 | 113 |
| | 3 | 28.3 | 138 | 24.2 | 113 |
| | 4 | 28.9 | 141 | 24.4 | 115 |
| | 5 | 28.3 | 142 | 24.5 | 117 |
| | 6 | 28.6 | 142 | 24.0 | 116 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | 28.4 | 140 | 24.1 | 115 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 29±1 | 144±6 | 25±3 | 118±4 |
| 相对误差 RE ₃ (%) | | -2.1 | -2.8 | -3.7 | -2.5 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-51 锌准确度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 73.5 | 477 | 59.5 | 260 |
| | 2 | 75.3 | 480 | 56.5 | 261 |
| | 3 | 73.2 | 464 | 57.1 | 266 |
| | 4 | 75.3 | 466 | 58.1 | 260 |
| | 5 | 73.1 | 459 | 56.9 | 259 |
| | 6 | 74.6 | 481 | 57.1 | 260 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | 74.2 | 471 | 57.5 | 261 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 78±5 | 494±25 | 61±5 | 263±5 |
| 相对误差 RE ₃ (%) | | -4.9 | -4.6 | -5.7 | -0.8 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-52 铅准确度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 581 | / | 102 |
| | 2 | / | 556 | / | 102 |
| | 3 | / | 569 | / | 100 |
| | 4 | / | 576 | / | 104 |
| | 5 | / | 556 | / | 99.0 |
| | 6 | / | 573 | / | 101 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | / | 569 | / | 101 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | / | 552±29 | / | 102±4 |
| 相对误差 RE ₃ (%) | | / | 3.0 | / | -1.0 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-53 镍准确度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 30.6 | 36.0 | 31.0 | 30.9 |
| | 2 | 31.5 | 35.7 | 30.9 | 30.5 |
| | 3 | 31.5 | 36.8 | 32.0 | 29.3 |
| | 4 | 31.6 | 37.9 | 32.0 | 30.6 |
| | 5 | 32.1 | 38.4 | 31.3 | 30.9 |
| | 6 | 30.7 | 36.6 | 31.8 | 31.2 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | 31.3 | 36.9 | 31.5 | 30.6 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 32±1 | 40±4 | 33±3 | 31±1 |
| 相对误差 RE ₃ (%) | | -2.1 | -7.8 | -4.5 | -1.4 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-54 铬准确度测定结果

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 59.6 | 116 | 81.0 | 69.4 |
| | 2 | 57.3 | 110 | 76.2 | 67.1 |
| | 3 | 58.7 | 117 | 73.2 | 66.3 |
| | 4 | 57.9 | 116 | 75.3 | 65.1 |
| | 5 | 54.9 | 119 | 73.0 | 68.0 |
| | 6 | 60.8 | 113 | 70.7 | 71.5 |
| 平均值 \bar{X}_3 (mg/kg) | | 58.2 | 115 | 74.9 | 67.9 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 59±2 | 118±7 | 75±5 | 68±2 |
| 相对误差 RE ₃ (%) | | -1.4 | -2.4 | -0.1 | -0.1 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | |

表1-55 铜准确度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 28.6 | 141 | 23.8 | 112 |
| | 2 | 28.5 | 143 | 23.8 | 118 |
| | 3 | 28.8 | 141 | 23.6 | 114 |
| | 4 | 28.7 | 141 | 24.4 | 116 |
| | 5 | 27.5 | 141 | 24.2 | 116 |
| | 6 | 27.8 | 142 | 24.7 | 113 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | 28.3 | 142 | 24.1 | 115 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 29±1 | 144±6 | 25±3 | 118±4 |
| 相对误差 RE ₄ (%) | | -2.4 | -1.4 | -3.7 | -2.5 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-56 锌准确度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 79.9 | 501 | 61.2 | 257 |
| | 2 | 80.9 | 471 | 61.8 | 265 |
| | 3 | 77.2 | 511 | 60.3 | 252 |
| | 4 | 74.9 | 500 | 57.6 | 266 |
| | 5 | 71.3 | 480 | 59.2 | 261 |
| | 6 | 73.6 | 506 | 59.9 | 264 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | 76.3 | 495 | 60.0 | 261 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 78±5 | 494±25 | 61±5 | 263±5 |
| 相对误差 RE ₄ (%) | | -2.2 | 0.2 | -1.6 | -0.8 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-57 铅准确度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 538 | / | 101 |
| | 2 | / | 533 | / | 98.4 |
| | 3 | / | 547 | / | 102 |
| | 4 | / | 556 | / | 99.3 |
| | 5 | / | 543 | / | 99.9 |
| | 6 | / | 575 | / | 100 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | / | 549 | / | 100 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | / | 552±29 | / | 102±4 |
| 相对误差 RE ₄ (%) | | / | -0.6 | / | -1.9 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-58 镍准确度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 31.7 | 35.6 | 34.6 | 29.9 |
| | 2 | 31.1 | 39.8 | 35.6 | 29.8 |
| | 3 | 31.9 | 40.6 | 35.2 | 30.8 |
| | 4 | 30.5 | 36.0 | 32.2 | 30.3 |
| | 5 | 31.9 | 36.8 | 34.8 | 31.4 |
| | 6 | 30.6 | 39.0 | 33.9 | 31.0 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | 31.3 | 38.0 | 34.4 | 30.5 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 32±1 | 40±4 | 33±3 | 31±1 |
| 相对误差 RE ₄ (%) | | -2.2 | -5.1 | 4.2 | -1.5 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-59 铬准确度测定结果

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD5 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 60.4 | 117 | 71.9 | 65.8 |
| | 2 | 60.5 | 118 | 72.5 | 66.9 |
| | 3 | 61.9 | 116 | 73.6 | 67.2 |
| | 4 | 59.2 | 119 | 70.8 | 67.8 |
| | 5 | 58.9 | 117 | 74.4 | 65.6 |
| | 6 | 60.4 | 116 | 73.9 | 66.2 |
| 平均值 \bar{X}_4 (mg/kg) | | 60.2 | 117 | 72.9 | 66.6 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 59±2 | 118±7 | 75±5 | 68±2 |
| 相对误差 RE ₄ (%) | | 2.1 | -0.8 | -2.9 | -2.1 |
| 注：4 为实验室编号。 | | | | | |

表1-60 铜准确度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 29.0 | 142 | 25.5 | 114 |
| | 2 | 27.9 | 143 | 24.4 | 114 |
| | 3 | 29.3 | 142 | 24.0 | 118 |
| | 4 | 28.5 | 144 | 24.5 | 117 |
| | 5 | 29.3 | 142 | 25.5 | 115 |
| | 6 | 30.5 | 143 | 26.9 | 114 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | 29.1 | 143 | 25.1 | 115 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 29±1 | 144±6 | 25±3 | 118±4 |
| 相对误差 RE ₅ (%) | | 0.3 | -0.7 | 0.5 | -2.5 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-61 锌准确度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 82.3 | 498 | 63.4 | 268 |
| | 2 | 82.1 | 483 | 63.6 | 266 |
| | 3 | 82.7 | 482 | 65.6 | 264 |
| | 4 | 82.2 | 486 | 66.3 | 267 |
| | 5 | 80.5 | 517 | 65.6 | 266 |
| | 6 | 81.0 | 516 | 65.6 | 265 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | 81.8 | 497 | 65.0 | 266 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 78±5 | 494±25 | 61±5 | 263±5 |
| 相对误差 RE ₅ (%) | | 4.9 | 0.6 | 6.6 | 1.1 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-62 铅准确度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 577 | / | 105 |
| | 2 | / | 577 | / | 104 |
| | 3 | / | 581 | / | 106 |
| | 4 | / | 526 | / | 105 |
| | 5 | / | 531 | / | 102 |
| | 6 | / | 538 | / | 106 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | / | 555 | / | 105 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | / | 552±29 | / | 102±4 |
| 相对误差 RE ₅ (%) | | / | 0.5 | / | 2.9 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-63 镍准确度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 31.1 | 43.0 | 36.0 | 31.7 |
| | 2 | 31.7 | 42.2 | 33.8 | 30.7 |
| | 3 | 31.5 | 42.1 | 35.6 | 30.9 |
| | 4 | 31.9 | 40.2 | 35.0 | 32.0 |
| | 5 | 31.8 | 43.1 | 35.4 | 32.3 |
| | 6 | 32.6 | 43.9 | 34.3 | 31.4 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | 31.8 | 42.4 | 35.0 | 31.5 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 32±1 | 40±4 | 33±3 | 31±1 |
| 相对误差 RE ₅ (%) | | -0.7 | 6.0 | 6.1 | 1.6 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-64 铬准确度测定结果

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 57.1 | 119 | 75.1 | 67.3 |
| | 2 | 59.2 | 112 | 69.5 | 66.6 |
| | 3 | 57.3 | 113 | 74.2 | 66.4 |
| | 4 | 58.5 | 113 | 71.5 | 67.8 |
| | 5 | 56.7 | 112 | 69.6 | 66.4 |
| | 6 | 57.4 | 112 | 70.0 | 67.5 |
| 平均值 \bar{X}_5 (mg/kg) | | 57.7 | 113 | 71.7 | 67.0 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 59±2 | 118±7 | 75±5 | 68±2 |
| 相对误差 RE ₅ (%) | | -2.2 | -4.2 | -4.5 | -1.5 |
| 注：5 为实验室编号。 | | | | | |

表1-65 铜准确度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 28.9 | 144 | 23.6 | 121 |
| | 2 | 30.2 | 147 | 23.8 | 117 |
| | 3 | 29.6 | 145 | 23.8 | 116 |
| | 4 | 30.0 | 147 | 24.4 | 121 |
| | 5 | 29.7 | 148 | 23.6 | 118 |
| | 6 | 29.4 | 146 | 24.2 | 117 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | 29.6 | 146 | 23.9 | 118 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 29±1 | 144±6 | 25±3 | 118±4 |
| 相对误差 RE ₆ (%) | | 2.2 | 1.5 | -4.4 | 0.0 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

表1-66 锌准确度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 79.9 | 513 | 60.2 | 263 |
| | 2 | 78.2 | 522 | 60.5 | 267 |
| | 3 | 74.0 | 508 | 61.9 | 267 |
| | 4 | 81.3 | 512 | 59.9 | 267 |
| | 5 | 75.7 | 517 | 63.1 | 265 |
| | 6 | 75.7 | 511 | 62.2 | 267 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | 77.5 | 514 | 61.3 | 266 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 78±5 | 494±25 | 61±5 | 263±5 |
| 相对误差 RE ₆ (%) | | -0.7 | 4.0 | 0.5 | 1.1 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

表1-67 铅准确度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|--------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | / | 541 | / | 103 |
| | 2 | / | 578 | / | 102 |
| | 3 | / | 585 | / | 103 |
| | 4 | / | 566 | / | 101 |
| | 5 | / | 555 | / | 102 |
| | 6 | / | 552 | / | 102 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | / | 563 | / | 102 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | / | 552±29 | / | 102±4 |
| 相对误差 RE ₆ (%) | | / | 2.0 | / | 0.0 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

表1-68 镍准确度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 33.0 | 42.0 | 33.9 | 31.1 |
| | 2 | 32.7 | 39.6 | 31.6 | 31.4 |
| | 3 | 31.0 | 41.8 | 30.1 | 31.8 |
| | 4 | 33.0 | 38.5 | 31.9 | 31.4 |
| | 5 | 32.1 | 38.4 | 30.4 | 30.6 |
| | 6 | 32.8 | 38.4 | 30.5 | 31.2 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | 32.4 | 39.8 | 31.4 | 31.3 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 32±1 | 40±4 | 33±3 | 31±1 |
| 相对误差 RE ₆ (%) | | 1.2 | -0.5 | -4.8 | 1.0 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

表1-69 铬准确度测定结果

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 有证标准物质 | | | |
|--------------------------|---|--------|-------|------|--------|
| | | GSS12 | GSS5 | GSS9 | GSD-5a |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 60.4 | 119 | 75.3 | 69.4 |
| | 2 | 59.8 | 124 | 75.4 | 69.9 |
| | 3 | 60.0 | 115 | 75.1 | 68.8 |
| | 4 | 60.3 | 112 | 71.5 | 69.0 |
| | 5 | 60.1 | 113 | 70.3 | 68.5 |
| | 6 | 58.8 | 114 | 70.6 | 68.3 |
| 平均值 \bar{X}_6 (mg/kg) | | 59.9 | 116 | 73.0 | 69.0 |
| 有证标准物质含量 (mg/kg) | | 59±2 | 118±7 | 75±5 | 68±2 |
| 相对误差 RE ₆ (%) | | 1.5 | -1.6 | -2.6 | 1.4 |
| 注：6 为实验室编号。 | | | | | |

1.5 加标回收测试数据

表1-70 实际样品铜加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 22.2 | 38.8 | 61.3 | 14.9 | 30.3 | 57.8 |
| | 2 | 21.5 | 37.7 | 56.1 | 14.8 | 31.2 | 55.4 |
| | 3 | 21.8 | 39.2 | 60.9 | 15.2 | 30.9 | 56.5 |
| | 4 | 20.9 | 39.6 | 61.4 | 15.4 | 31.7 | 58.5 |
| | 5 | 21.4 | 38.6 | 61.8 | 15.3 | 30.7 | 57.1 |
| | 6 | 20.6 | 39.1 | 62.3 | 15.5 | 31.3 | 57.6 |
| 平均值 (mg/kg) | | 21.4 | 38.8 | 60.6 | 15.2 | 31.0 | 57.1 |
| 加标量 μ (μ g) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_1 (%) | | / | 105 | 94.2 | / | 95.0 | 101 |
| 最大加标回收率 P_{1max} (%) | | / | 112 | 100 | / | 98.4 | 103 |
| 最小加标回收率 P_{1min} (%) | | / | 97.2 | 83.0 | / | 92.4 | 97.4 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-71 实际样品锌加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 49.9 | 67.5 | 88.8 | 61.8 | 77.5 | 108 |
| | 2 | 49.7 | 68.8 | 89.6 | 62.3 | 77.1 | 108 |
| | 3 | 50.5 | 67.1 | 87.9 | 61.8 | 78.3 | 103 |
| | 4 | 48.7 | 67.9 | 86.7 | 63.0 | 77.1 | 109 |
| | 5 | 49.5 | 67.5 | 85.8 | 61.5 | 77.1 | 108 |
| | 6 | 49.2 | 66.7 | 90.8 | 61.0 | 77.1 | 108 |
| 平均值 (mg/kg) | | 49.6 | 67.6 | 88.3 | 61.9 | 77.4 | 107 |
| 加标量 μ (μ g) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_1 (%) | | / | 108 | 92.8 | / | 92.8 | 109 |
| 最大加标回收率 P_{1max} (%) | | / | 115 | 99.8 | / | 99.0 | 113 |
| 最小加标回收率 P_{1min} (%) | | / | 99.6 | 87.1 | / | 84.6 | 98.9 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-72 实际样品铅加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-----------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品B | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品B | 样品B 加标1 | 样品B 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 125 | 243 | 359 | 154 | 234 | 323 |
| | 2 | 134 | 245 | 358 | 152 | 240 | 318 |
| | 3 | 123 | 269 | 353 | 144 | 237 | 317 |
| | 4 | 121 | 245 | 364 | 147 | 243 | 309 |
| | 5 | 120 | 262 | 373 | 151 | 229 | 316 |
| | 6 | 120 | 251 | 355 | 151 | 246 | 323 |
| 平均值 (mg/kg) | | 124 | 252 | 360 | 150 | 238 | 318 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 25.0 | 50.0 | / | 25.0 | 50.0 |
| 平均加标回收率 P_1 (%) | | / | 103 | 94.6 | / | 106 | 101 |
| 最大加标回收率 $P_{1\max}$ (%) | | / | 117 | 101 | / | 115 | 104 |
| 最小加标回收率 $P_{1\min}$ (%) | | / | 88.8 | 89.6 | / | 93.6 | 97.2 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-73 实际样品镍加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-----------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 21.9 | 39.8 | 64.0 | 17.8 | 35.8 | 57.6 |
| | 2 | 22.4 | 39.1 | 58.6 | 17.9 | 35.1 | 56.0 |
| | 3 | 23.9 | 39.8 | 62.4 | 18.7 | 35.3 | 56.3 |
| | 4 | 23.1 | 39.2 | 63.0 | 18.8 | 34.6 | 57.4 |
| | 5 | 22.2 | 38.3 | 63.2 | 19.3 | 35.3 | 56.3 |
| | 6 | 22.5 | 39.1 | 64.9 | 19.0 | 35.5 | 57.6 |
| 平均值 (mg/kg) | | 22.7 | 39.2 | 62.7 | 18.6 | 35.3 | 56.9 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_1 (%) | | / | 99.3 | 96.0 | / | 100 | 91.9 |
| 最大加标回收率 $P_{1\max}$ (%) | | / | 107 | 102 | / | 108 | 95.5 |
| 最小加标回收率 $P_{1\min}$ (%) | | / | 95.4 | 86.9 | / | 94.8 | 88.8 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-74 实际样品铬加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-----------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 68.7 | 85.8 | 106 | 61.8 | 78.8 | 109 |
| | 2 | 69.3 | 84.5 | 110 | 59.5 | 77.1 | 105 |
| | 3 | 73.1 | 91.3 | 108 | 61.0 | 77.1 | 108 |
| | 4 | 66.9 | 85.8 | 103 | 61.4 | 78.3 | 106 |
| | 5 | 63.1 | 80.4 | 105 | 63.5 | 78.8 | 108 |
| | 6 | 66.5 | 85.0 | 108 | 63.0 | 81.7 | 107 |
| 平均值 (mg/kg) | | 67.9 | 85.5 | 107 | 61.7 | 78.6 | 107 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_1 (%) | | / | 105 | 93.0 | / | 102 | 109 |
| 最大加标回收率 $P_{1\max}$ (%) | | / | 113 | 101 | / | 112 | 113 |
| 最小加标回收率 $P_{1\min}$ (%) | | / | 91.2 | 83.8 | / | 91.8 | 106 |
| 注：1为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-75 实际样品铜加标测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-----------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 22.1 | 40.2 | 72.0 | 16.1 | 35.7 | 62.5 |
| | 2 | 21.5 | 41.9 | 73.2 | 15.7 | 34.4 | 60.5 |
| | 3 | 21.9 | 42.1 | 70.3 | 16.3 | 36.3 | 60.9 |
| | 4 | 21.0 | 42.5 | 70.1 | 16.6 | 36.3 | 62.2 |
| | 5 | 21.6 | 40.9 | 68.1 | 16.1 | 36.7 | 60.7 |
| | 6 | 21.0 | 40.5 | 70.9 | 16.8 | 34.9 | 64.2 |
| 平均值 (mg/kg) | | 21.5 | 41.4 | 70.8 | 16.3 | 35.7 | 61.8 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_2 (%) | | / | 99.2 | 98.5 | / | 97.3 | 91.1 |
| 最大加标回收率 $P_{2\max}$ (%) | | / | 107 | 103 | / | 103 | 94.8 |
| 最小加标回收率 $P_{2\min}$ (%) | | / | 90.5 | 93.0 | / | 90.5 | 89.2 |
| 注：2为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-76 实际样品锌加标测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 49.2 | 68.3 | 101 | 59.3 | 80.4 | 111 |
| | 2 | 48.3 | 70.4 | 101 | 59.8 | 78.8 | 110 |
| | 3 | 49.1 | 70.4 | 98.8 | 58.1 | 78.5 | 111 |
| | 4 | 48.1 | 69.4 | 101 | 60.9 | 79.5 | 111 |
| | 5 | 48.2 | 69.9 | 101 | 58.0 | 80.0 | 111 |
| | 6 | 49.0 | 69.4 | 102 | 60.0 | 79.2 | 112 |
| 平均值 (mg/kg) | | 48.7 | 69.6 | 101 | 59.4 | 79.4 | 111 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_2 (%) | | / | 105 | 104 | / | 100 | 103 |
| 最大加标回收率 $P_{2\text{max}}$ (%) | | / | 110 | 106 | / | 110 | 106 |
| 最小加标回收率 $P_{2\text{min}}$ (%) | | / | 95.5 | 99.4 | / | 93.0 | 100 |
| 注：2为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-77 实际样品铅加标测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品B | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品B | 样品B 加标1 | 样品B 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 98.9 | 210 | 308 | 153 | 248 | 334 |
| | 2 | 113 | 199 | 307 | 154 | 254 | 344 |
| | 3 | 107 | 201 | 310 | 154 | 245 | 349 |
| | 4 | 109 | 208 | 307 | 154 | 241 | 342 |
| | 5 | 102 | 205 | 307 | 146 | 248 | 341 |
| | 6 | 118 | 206 | 303 | 145 | 240 | 331 |
| 平均值 (mg/kg) | | 108 | 203 | 307 | 151 | 246 | 340 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 25.0 | 50.0 | / | 25.0 | 50.0 |
| 平均加标回收率 P_2 (%) | | / | 96.9 | 99.5 | / | 95.0 | 94.6 |
| 最大加标回收率 $P_{2\text{max}}$ (%) | | / | 111 | 105 | / | 102 | 97.5 |
| 最小加标回收率 $P_{2\text{min}}$ (%) | | / | 86.0 | 92.5 | / | 87.0 | 90.5 |
| 注：2为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-78 实际样品镍加标测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 20.8 | 42.5 | 75.8 | 21.3 | 39.2 | 66.8 |
| | 2 | 24.3 | 44.0 | 73.1 | 21.8 | 38.8 | 67.1 |
| | 3 | 22.5 | 43.9 | 73.1 | 19.0 | 40.6 | 72.1 |
| | 4 | 23.1 | 43.7 | 73.6 | 22.3 | 40.8 | 69.9 |
| | 5 | 23.6 | 44.0 | 71.6 | 18.1 | 39.1 | 72.7 |
| | 6 | 25.6 | 42.2 | 74.1 | 20.3 | 39.1 | 73.4 |
| 平均值 (mg/kg) | | 23.3 | 43.4 | 73.5 | 20.5 | 39.6 | 70.4 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_2 (%) | | / | 100 | 100 | / | 95.7 | 99.7 |
| 最大加标回收率 $P_{2\text{max}}$ (%) | | / | 108 | 110 | / | 108 | 109 |
| 最小加标回收率 $P_{2\text{min}}$ (%) | | / | 83.0 | 96.0 | / | 85.0 | 90.6 |
| 注：2为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-79 实际样品铬加标测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2018.4

消解方式：微波消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 70.2 | 86.9 | 117 | 55.6 | 76.9 | 107 |
| | 2 | 68.3 | 86.4 | 118 | 57.6 | 76.5 | 105 |
| | 3 | 69.2 | 86.6 | 117 | 59.7 | 77.6 | 107 |
| | 4 | 67.1 | 86.5 | 115 | 57.7 | 76.7 | 105 |
| | 5 | 68.3 | 87.8 | 115 | 59.1 | 77.5 | 106 |
| | 6 | 67.8 | 88.5 | 116 | 56.4 | 77.3 | 103 |
| 平均值 (mg/kg) | | 68.5 | 87.1 | 116 | 57.7 | 77.1 | 106 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_2 (%) | | / | 93.2 | 95.7 | / | 97.0 | 98.7 |
| 最大加标回收率 $P_{2\text{max}}$ (%) | | / | 104 | 99.4 | / | 106 | 112 |
| 最小加标回收率 $P_{2\text{min}}$ (%) | | / | 83.5 | 93.4 | / | 89.5 | 93.8 |
| 注：2为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-80 实际样品铜加标测试数据

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 23.6 | 38.0 | 60.6 | 15.5 | 30.8 | 52.6 |
| | 2 | 24.2 | 39.0 | 63.2 | 15.4 | 31.3 | 53.0 |
| | 3 | 23.4 | 38.7 | 64.9 | 15.0 | 30.4 | 53.7 |
| | 4 | 22.8 | 38.4 | 63.3 | 14.8 | 31.3 | 53.8 |
| | 5 | 23.1 | 38.3 | 62.7 | 15.0 | 30.9 | 55.3 |
| | 6 | 24.5 | 39.3 | 63.5 | 14.7 | 30.8 | 54.2 |
| 平均值 (mg/kg) | | 23.6 | 38.6 | 63.0 | 15.1 | 30.9 | 53.7 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_3 (%) | | / | 90.1 | 94.6 | / | 95.1 | 92.9 |
| 最大加标回收率 $P_{3\text{max}}$ (%) | | / | 93.6 | 99.6 | / | 99.0 | 96.7 |
| 最小加标回收率 $P_{3\text{min}}$ (%) | | / | 86.4 | 88.8 | / | 91.8 | 89.0 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-81 实际样品锌加标测试数据

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 47.7 | 64.3 | 86.2 | 60.9 | 78.9 | 99.3 |
| | 2 | 48.5 | 65.5 | 93.8 | 64.6 | 79.0 | 103 |
| | 3 | 49.5 | 63.6 | 86.7 | 62.1 | 79.9 | 101 |
| | 4 | 49.1 | 64.1 | 84.6 | 65.0 | 82.9 | 108 |
| | 5 | 50.5 | 65.5 | 86.0 | 65.8 | 81.7 | 109 |
| | 6 | 46.9 | 64.1 | 85.7 | 64.2 | 81.7 | 105 |
| 平均值 (mg/kg) | | 48.7 | 64.5 | 87.2 | 63.8 | 80.7 | 104 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_3 (%) | | / | 94.9 | 92.3 | / | 102 | 97.1 |
| 最大加标回收率 $P_{3\text{max}}$ (%) | | / | 103 | 109 | / | 108 | 104 |
| 最小加标回收率 $P_{3\text{min}}$ (%) | | / | 84.6 | 85.2 | / | 86.4 | 92.2 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-82 实际样品铅加标测试数据

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品B | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品B | 样品B 加标1 | 样品B 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 129 | 255 | 382 | 149 | 224 | 307 |
| | 2 | 120 | 261 | 375 | 154 | 224 | 323 |
| | 3 | 117 | 251 | 364 | 143 | 232 | 307 |
| | 4 | 118 | 251 | 369 | 150 | 221 | 330 |
| | 5 | 119 | 248 | 356 | 149 | 222 | 314 |
| | 6 | 126 | 243 | 365 | 152 | 229 | 321 |
| 平均值 (mg/kg) | | 122 | 252 | 369 | 149 | 225 | 317 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 25.0 | 50.0 | / | 25.0 | 50.0 |
| 平均加标回收率 P_3 (%) | | / | 104 | 98.8 | / | 91.0 | 101 |
| 最大加标回收率 $P_{3\text{max}}$ (%) | | / | 113 | 102 | / | 107 | 108 |
| 最小加标回收率 $P_{3\text{min}}$ (%) | | / | 93.6 | 94.8 | / | 84.0 | 94.8 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-83 实际样品镍加标测试数据

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 24.5 | 40.2 | 62.2 | 20.4 | 35.9 | 57.5 |
| | 2 | 25.8 | 39.8 | 68.3 | 20.2 | 35.0 | 57.6 |
| | 3 | 25.2 | 40.1 | 64.8 | 20.1 | 37.9 | 57.2 |
| | 4 | 24.5 | 41.3 | 65.8 | 21.3 | 38.8 | 60.9 |
| | 5 | 23.9 | 39.3 | 66.8 | 20.0 | 37.6 | 60.2 |
| | 6 | 24.2 | 38.8 | 66.3 | 20.5 | 38.5 | 59.3 |
| 平均值 (mg/kg) | | 24.7 | 39.9 | 65.7 | 20.4 | 37.3 | 58.8 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_3 (%) | | / | 91.4 | 98.4 | / | 101 | 92.1 |
| 最大加标回收率 $P_{3\text{max}}$ (%) | | / | 101 | 103 | / | 108 | 96.5 |
| 最小加标回收率 $P_{3\text{min}}$ (%) | | / | 84.0 | 90.5 | / | 88.8 | 89.0 |
| 注：3 为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-84 实际样品铬加标测试数据

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检查中心

测试日期：2018.4-2018.5

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 55.3 | 71.0 | 100 | 59.7 | 78.5 | 103 |
| | 2 | 57.6 | 71.3 | 98.6 | 60.5 | 79.0 | 103 |
| | 3 | 62.3 | 76.2 | 110 | 66.7 | 81.1 | 103 |
| | 4 | 63.8 | 78.6 | 104 | 61.7 | 78.8 | 106 |
| | 5 | 68.2 | 82.1 | 112 | 63.3 | 77.5 | 101 |
| | 6 | 67.1 | 84.3 | 110 | 62.5 | 77.5 | 99.6 |
| 平均值 (mg/kg) | | 62.4 | 77.3 | 106 | 62.4 | 78.7 | 103 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_3 (%) | | / | 89.2 | 104 | / | 98.0 | 96.5 |
| 最大加标回收率 $P_{3\text{max}}$ (%) | | / | 103 | 114 | / | 113 | 106 |
| 最小加标回收率 $P_{3\text{min}}$ (%) | | / | 82.2 | 96.5 | / | 85.2 | 87.1 |
| 注：3为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-85 实际样品铜加标测试数据

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 22.0 | 38.7 | 60.6 | 16.0 | 32.0 | 57.5 |
| | 2 | 22.2 | 38.7 | 61.5 | 16.0 | 30.3 | 55.4 |
| | 3 | 21.9 | 38.6 | 63.5 | 16.4 | 30.8 | 55.0 |
| | 4 | 21.5 | 38.1 | 62.5 | 16.3 | 31.8 | 56.0 |
| | 5 | 21.6 | 38.1 | 62.0 | 16.3 | 31.1 | 55.7 |
| | 6 | 21.4 | 38.0 | 60.7 | 16.1 | 31.8 | 55.4 |
| 平均值 (mg/kg) | | 21.8 | 38.4 | 61.8 | 16.2 | 31.3 | 55.8 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_4 (%) | | / | 99.6 | 96.1 | / | 90.7 | 95.2 |
| 最大加标回收率 $P_{4\text{max}}$ (%) | | / | 100 | 99.8 | / | 96.0 | 99.6 |
| 最小加标回收率 $P_{4\text{min}}$ (%) | | / | 99.0 | 92.6 | / | 85.8 | 92.6 |
| 注：4为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-86 实际样品锌加标测试数据

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 47.5 | 63.3 | 84.8 | 59.7 | 76.0 | 98.1 |
| | 2 | 48.1 | 63.8 | 92.3 | 56.8 | 72.6 | 93.0 |
| | 3 | 46.9 | 63.8 | 89.1 | 59.0 | 75.0 | 99.1 |
| | 4 | 47.7 | 62.1 | 87.2 | 61.2 | 76.3 | 95.8 |
| | 5 | 46.2 | 60.0 | 82.8 | 56.7 | 74.2 | 98.2 |
| | 6 | 48.2 | 65.3 | 86.6 | 58.5 | 74.1 | 92.8 |
| 平均值 (mg/kg) | | 47.4 | 63.1 | 87.1 | 58.7 | 74.7 | 96.1 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_4 (%) | | / | 93.7 | 95.3 | / | 96.3 | 90.0 |
| 最大加标回收率 $P_{4\text{max}}$ (%) | | / | 103 | 106 | / | 105 | 99.6 |
| 最小加标回收率 $P_{4\text{min}}$ (%) | | / | 82.8 | 87.8 | / | 90.6 | 82.3 |
| 注：4为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-87 实际样品铅加标测试数据

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品B | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品B 加标1 | 样品B 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 110 | 233 | 356 | 154 | 226 | 302 |
| | 2 | 111 | 235 | 353 | 147 | 220 | 282 |
| | 3 | 106 | 230 | 344 | 153 | 225 | 294 |
| | 4 | 114 | 229 | 327 | 147 | 232 | 313 |
| | 5 | 110 | 226 | 352 | 131 | 210 | 286 |
| | 6 | 115 | 234 | 346 | 136 | 218 | 273 |
| 平均值 (mg/kg) | | 111 | 231 | 346 | 145 | 222 | 292 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 25.0 | 50.0 | / | 25.0 | 50.0 |
| 平均加标回收率 P_4 (%) | | / | 96.1 | 94.1 | / | 92.6 | 88.2 |
| 最大加标回收率 $P_{4\text{max}}$ (%) | | / | 99.2 | 98.4 | / | 102 | 99.6 |
| 最小加标回收率 $P_{4\text{min}}$ (%) | | / | 92.0 | 85.2 | / | 86.4 | 81.0 |
| 注：4为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-88 实际样品镍加标测试数据

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 26.0 | 42.0 | 67.0 | 21.6 | 37.9 | 62.0 |
| | 2 | 25.4 | 41.7 | 65.3 | 21.6 | 35.9 | 62.2 |
| | 3 | 23.4 | 40.5 | 66.1 | 20.7 | 36.9 | 60.9 |
| | 4 | 23.9 | 40.0 | 64.9 | 21.4 | 36.5 | 61.5 |
| | 5 | 23.5 | 39.5 | 63.5 | 20.8 | 35.9 | 61.5 |
| | 6 | 24.4 | 40.2 | 63.9 | 20.6 | 35.1 | 61.9 |
| 平均值 (mg/kg) | | 24.4 | 40.6 | 65.1 | 21.1 | 36.4 | 61.7 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_4 (%) | | / | 97.3 | 97.6 | / | 91.5 | 97.3 |
| 最大加标回收率 $P_{4\text{max}}$ (%) | | / | 103 | 103 | / | 97.8 | 99.1 |
| 最小加标回收率 $P_{4\text{min}}$ (%) | | / | 94.8 | 94.8 | / | 85.8 | 96.2 |
| 注：4为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-89 实际样品铬加标测试数据

验证单位：镇江市环境监测中心站

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 69.4 | 86.1 | 108 | 56.8 | 73.0 | 97.0 |
| | 2 | 65.7 | 82.6 | 107 | 53.9 | 68.5 | 91.2 |
| | 3 | 65.2 | 80.4 | 101 | 56.8 | 70.7 | 92.0 |
| | 4 | 68.5 | 83.9 | 107 | 58.4 | 74.2 | 93.1 |
| | 5 | 69.2 | 83.1 | 108 | 57.3 | 74.0 | 91.9 |
| | 6 | 68.3 | 84.7 | 110 | 54.2 | 69.0 | 94.1 |
| 平均值 (mg/kg) | | 67.7 | 83.5 | 107 | 56.2 | 71.6 | 93.2 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_4 (%) | | / | 94.5 | 93.9 | / | 92.0 | 88.8 |
| 最大加标回收率 $P_{4\text{max}}$ (%) | | / | 101 | 100 | / | 100 | 96.5 |
| 最小加标回收率 $P_{4\text{min}}$ (%) | | / | 83.4 | 85.9 | / | 83.4 | 83.0 |
| 注：4为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-90 实际样品铜加标测试数据

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实 际 样 品 | | | | | |
|-------------------------------|---|---------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 23.1 | 36.7 | 60.6 | 15.6 | 30.1 | 53.6 |
| | 2 | 22.3 | 36.3 | 60.4 | 14.6 | 31.5 | 55.2 |
| | 3 | 22.2 | 36.5 | 61.4 | 15.5 | 30.6 | 55.5 |
| | 4 | 20.8 | 37.3 | 60.5 | 17.1 | 30.8 | 56.0 |
| | 5 | 21.8 | 36.2 | 60.3 | 17.4 | 31.0 | 55.2 |
| | 6 | 20.9 | 37.0 | 59.7 | 16.6 | 30.2 | 55.0 |
| 平均值 (mg/kg) | | 21.9 | 36.7 | 60.5 | 16.1 | 30.7 | 55.1 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_5 (%) | | / | 88.9 | 92.7 | / | 87.4 | 93.5 |
| 最大加标回收率 $P_{5\text{max}}$ (%) | | / | 99.0 | 95.3 | / | 101 | 97.4 |
| 最小加标回收率 $P_{5\text{min}}$ (%) | | / | 81.6 | 90.0 | / | 81.6 | 90.7 |
| 注：5为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-91 实际样品锌加标测试数据

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实 际 样 品 | | | | | |
|-------------------------------|---|---------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 49.6 | 64.1 | 86.5 | 57.9 | 72.4 | 94.0 |
| | 2 | 48.8 | 65.6 | 85.2 | 56.1 | 72.3 | 95.9 |
| | 3 | 49.3 | 64.3 | 85.0 | 57.2 | 72.4 | 96.2 |
| | 4 | 51.7 | 65.4 | 85.8 | 58.4 | 72.5 | 96.1 |
| | 5 | 48.2 | 64.2 | 84.0 | 59.4 | 73.5 | 97.9 |
| | 6 | 47.5 | 62.0 | 85.3 | 58.6 | 73.2 | 96.4 |
| 平均值 (mg/kg) | | 49.2 | 64.3 | 85.3 | 57.9 | 72.7 | 96.1 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_5 (%) | | / | 90.5 | 86.7 | / | 88.7 | 91.6 |
| 最大加标回收率 $P_{5\text{max}}$ (%) | | / | 101 | 90.7 | / | 97.2 | 95.5 |
| 最小加标回收率 $P_{5\text{min}}$ (%) | | / | 82.2 | 81.8 | / | 84.6 | 86.6 |
| 注：5为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-92 实际样品铅加标测试数据

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品B | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品B | 样品B 加标1 | 样品B 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 122 | 246 | 368 | 157 | 232 | 297 |
| | 2 | 112 | 225 | 385 | 168 | 241 | 307 |
| | 3 | 113 | 222 | 373 | 151 | 221 | 285 |
| | 4 | 128 | 229 | 349 | 151 | 225 | 309 |
| | 5 | 115 | 233 | 363 | 154 | 225 | 291 |
| | 6 | 113 | 225 | 362 | 154 | 227 | 293 |
| 平均值 (mg/kg) | | 117 | 230 | 367 | 156 | 228 | 297 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 25.0 | 50.0 | / | 25.0 | 50.0 |
| 平均加标回收率 P_5 (%) | | / | 90.3 | 99.8 | / | 87.2 | 84.7 |
| 最大加标回收率 $P_{5\text{max}}$ (%) | | / | 99.2 | 109 | / | 90.0 | 94.8 |
| 最小加标回收率 $P_{5\text{min}}$ (%) | | / | 80.8 | 88.4 | / | 84.0 | 80.4 |
| 注：5为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-93 实际样品镍加标测试数据

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 23.3 | 37.1 | 59.2 | 22.5 | 36.5 | 57.2 |
| | 2 | 23.4 | 40.1 | 64.3 | 22.0 | 36.5 | 55.6 |
| | 3 | 22.9 | 36.7 | 65.6 | 20.0 | 37.4 | 55.9 |
| | 4 | 23.1 | 36.9 | 63.3 | 19.8 | 37.7 | 55.3 |
| | 5 | 23.2 | 39.0 | 61.6 | 19.7 | 35.8 | 56.8 |
| | 6 | 24.1 | 37.8 | 60.0 | 19.2 | 38.3 | 54.7 |
| 平均值 (mg/kg) | | 23.3 | 37.9 | 62.3 | 20.5 | 37.0 | 55.9 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_5 (%) | | / | 87.6 | 93.6 | / | 99.0 | 84.9 |
| 最大加标回收率 $P_{5\text{max}}$ (%) | | / | 100 | 102 | / | 114 | 89.0 |
| 最小加标回收率 $P_{5\text{min}}$ (%) | | / | 82.2 | 86.2 | / | 84.0 | 80.6 |
| 注：5为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-94 实际样品铬加标测试数据

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2018.4

消解方式：电热板消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 74.6 | 90.3 | 117 | 59.3 | 74.5 | 104 |
| | 2 | 74.3 | 92.1 | 108 | 57.8 | 74.1 | 92.4 |
| | 3 | 65.7 | 83.3 | 106 | 62.8 | 77.1 | 100 |
| | 4 | 72.9 | 88.2 | 112 | 56.2 | 73.2 | 92.4 |
| | 5 | 68.7 | 87.0 | 104 | 58.8 | 77.1 | 97.2 |
| | 6 | 73.7 | 89.6 | 110 | 57.4 | 76.1 | 97.1 |
| 平均值 (mg/kg) | | 71.7 | 88.4 | 109 | 58.7 | 75.3 | 97.2 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_5 (%) | | / | 101 | 90.8 | / | 99.8 | 92.4 |
| 最大加标回收率 $P_{5\text{max}}$ (%) | | / | 110 | 102 | / | 112 | 107 |
| 最小加标回收率 $P_{5\text{min}}$ (%) | | / | 91.8 | 80.9 | / | 85.8 | 83.0 |
| 注：5为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-95 实际样品铜加标测试数据

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 21.3 | 37.9 | 60.8 | 16.0 | 33.1 | 60.5 |
| | 2 | 22.2 | 38.2 | 62.8 | 17.1 | 34.0 | 57.9 |
| | 3 | 22.3 | 38.3 | 62.7 | 16.9 | 33.4 | 58.5 |
| | 4 | 21.8 | 38.1 | 63.4 | 16.6 | 33.4 | 58.9 |
| | 5 | 21.6 | 38.1 | 62.1 | 16.8 | 33.0 | 59.0 |
| | 6 | 21.8 | 38.8 | 61.8 | 16.5 | 33.3 | 60.0 |
| 平均值 (mg/kg) | | 21.8 | 38.2 | 62.3 | 16.7 | 33.5 | 58.9 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_6 (%) | | / | 98.4 | 97.0 | / | 100 | 102 |
| 最大加标回收率 $P_{6\text{max}}$ (%) | | / | 102 | 99.8 | / | 103 | 107 |
| 最小加标回收率 $P_{6\text{min}}$ (%) | | / | 96.0 | 94.8 | / | 97.2 | 97.8 |
| 注：6为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-96 实际样品锌加标测试数据

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 52.2 | 67.3 | 94.5 | 62.9 | 77.6 | 104 |
| | 2 | 49.1 | 68.7 | 94.1 | 63.4 | 78.8 | 103 |
| | 3 | 51.9 | 68.6 | 93.4 | 62.9 | 78.5 | 105 |
| | 4 | 52.4 | 67.7 | 94.1 | 58.9 | 78.7 | 105 |
| | 5 | 52.1 | 67.9 | 94.1 | 62.4 | 79.8 | 104 |
| | 6 | 54.9 | 68.9 | 94.9 | 66.3 | 81.0 | 105 |
| 平均值 (mg/kg) | | 52.1 | 68.2 | 94.2 | 62.8 | 78.7 | 104 |
| 加标量 μ (μ g) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_6 (%) | | / | 96.5 | 101 | / | 97.6 | 99.7 |
| 最大加标回收率 P_{6max} (%) | | / | 118 | 108 | / | 119 | 111 |
| 最小加标回收率 P_{6min} (%) | | / | 84.0 | 96.0 | / | 88.2 | 92.9 |
| 注：6为实验室编号。 | | | | | | | |

表1-97 实际样品铅加标测试数据

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品B | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品B | 样品B 加标1 | 样品B 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 114 | 245 | 353 | 158 | 241 | 317 |
| | 2 | 123 | 235 | 347 | 159 | 240 | 313 |
| | 3 | 113 | 243 | 348 | 153 | 237 | 314 |
| | 4 | 119 | 236 | 347 | 157 | 240 | 312 |
| | 5 | 107 | 239 | 354 | 163 | 237 | 314 |
| | 6 | 107 | 240 | 363 | 159 | 244 | 320 |
| 平均值 (mg/kg) | | 114 | 240 | 352 | 158 | 240 | 315 |
| 加标量 μ (μ g) | | / | 25.0 | 50.0 | / | 25.0 | 50.0 |
| 平均加标回收率 P_6 (%) | | / | 101 | 95.3 | / | 98.0 | 94.1 |
| 最大加标回收率 P_{6max} (%) | | / | 106 | 102 | / | 102 | 96.6 |
| 最小加标回收率 P_{6min} (%) | | / | 89.6 | 89.6 | / | 88.8 | 90.6 |
| 注：6为实验室编号。 | | | | | | | |

表 1-98 实际样品镍加标测试数据

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 25.4 | 40.9 | 65.5 | 22.5 | 36.5 | 63.8 |
| | 2 | 25.5 | 41.6 | 66.5 | 22.0 | 36.5 | 62.7 |
| | 3 | 24.2 | 41.2 | 65.3 | 20.0 | 37.4 | 63.9 |
| | 4 | 23.3 | 40.8 | 66.3 | 19.8 | 37.7 | 64.9 |
| | 5 | 23.8 | 40.6 | 67.1 | 19.7 | 35.8 | 64.4 |
| | 6 | 24.0 | 41.0 | 66.2 | 19.2 | 38.3 | 64.6 |
| 平均值 (mg/kg) | | 24.4 | 41.0 | 66.1 | 20.5 | 39.6 | 64.1 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_6 (%) | | / | 99.9 | 100 | / | 99.0 | 104 |
| 最大加标回收率 $P_{6\text{max}}$ (%) | | / | 105 | 104 | / | 115 | 109 |
| 最小加标回收率 $P_{6\text{min}}$ (%) | | / | 93.0 | 96.2 | / | 84.0 | 97.7 |
| 注：6为实验室编号。 | | | | | | | |

表 1-99 实际样品铬加标测试数据

验证单位：连云港市环境监测中心站

测试日期：2018.03.25-05.08

消解方式：石墨电热消解法

| 平行样编号 | | 实际样品 | | | | | |
|-------------------------------|---|-------|------------|------------|--------|------------|------------|
| | | 土壤样品A | | | 沉积物样品C | | |
| | | 样品A | 样品A 加标1 | 样品A 加标2 | 样品C | 样品C 加标1 | 样品C 加标2 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 67.0 | 85.3 | 114 | 59.4 | 75.5 | 104 |
| | 2 | 71.5 | 86.6 | 114 | 64.6 | 78.1 | 106 |
| | 3 | 69.8 | 86.5 | 109 | 61.3 | 78.0 | 98.2 |
| | 4 | 72.3 | 85.9 | 109 | 60.6 | 78.9 | 110 |
| | 5 | 68.9 | 84.8 | 109 | 61.2 | 79.4 | 103 |
| | 6 | 64.1 | 83.1 | 107 | 56.2 | 75.6 | 104 |
| 平均值 (mg/kg) | | 68.9 | 85.4 | 110 | 60.6 | 77.6 | 104 |
| 加标量 μ (μg) | | / | 5.0 | 12.5 | / | 5.0 | 12.5 |
| 平均加标回收率 P_6 (%) | | / | 98.6 | 99.4 | / | 102 | 105 |
| 最大加标回收率 $P_{6\text{max}}$ (%) | | / | 114 | 113 | / | 116 | 119 |
| 最小加标回收率 $P_{6\text{min}}$ (%) | | / | 81.6 | 88.1 | / | 81.0 | 88.6 |
| 注：6为实验室编号。 | | | | | | | |

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限测试数据汇总

按照 HJ168 的检出限确定方法，六家实验室测定《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》中铜、锌、铅、镍、铬。

六家实验室数据汇总表见表 2-1。

表 2-1 方法检出限、测定下限测试数据汇总表 单位：mg/kg

| 实验室 编号 | 铜 | | 锌 | | 铅 | | 镍 | | 铬 | |
|------------------|------|----------|------|----------|-----|----------|------|----------|------|----------|
| | 检出限 | 测定 下限 | 检出限 | 测定 下限 | 检出限 | 测定 下限 | 检出限 | 测定 下限 | 检出限 | 测定 下限 |
| 1 | 0.81 | 3.24 | 0.95 | 3.80 | 6.9 | 27.6 | 0.63 | 2.52 | 2.76 | 11.0 |
| 2 | 0.94 | 3.76 | 0.58 | 2.32 | 7.6 | 30.4 | 1.63 | 6.52 | 1.77 | 7.08 |
| 3 | 0.66 | 2.64 | 0.87 | 3.48 | 9.4 | 37.6 | 1.76 | 7.04 | 2.50 | 10.0 |
| 4 | 0.51 | 2.04 | 0.82 | 3.28 | 9.5 | 38.0 | 0.85 | 3.40 | 1.90 | 7.60 |
| 5 | 0.64 | 2.56 | 0.75 | 3.00 | 8.5 | 34.0 | 2.22 | 8.88 | 3.38 | 13.5 |
| 6 | 0.74 | 2.96 | 0.87 | 3.48 | 8.2 | 32.8 | 1.33 | 5.32 | 3.63 | 14.5 |
| 编制组 实验室 室内 | 0.7 | 2.8 | 0.8 | 3.2 | 9.1 | 36.4 | 1.9 | 7.6 | 2.2 | 8.8 |
| 本标准 | 1 | 4 | 1 | 4 | 10 | 40 | 3 | 12 | 4 | 16 |

根据编制组实验室内和六家验证实验室的验证结果，以所测最大值为本标准的检出限和测定下限。本标准测定土壤和沉积物中铜、锌、铅、镍、铬的方法检出限分别为 1 mg/kg、1 mg/kg、10 mg/kg、3 mg/kg、4 mg/kg，测定下限分别为 4 mg/kg、4 mg/kg、40 mg/kg、12 mg/kg、16 mg/kg。锌的检出限高于原标准的方法检出限。铜、锌、铅、镍、铬的检出限均能满足《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）等标准的要求。

2.2 精密度数据汇总

六家实验室数据汇总表见表 2-2~表 2-10。

表 2-2 精密度测试数据汇总表（铜）

| 实验室 编号 | 样品 A | | | 样品 B | | |
|-----------|-------------|-------|---------|-------------|-------|---------|
| | \bar{X}_i | S_i | RSD_i | \bar{X}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 21.4 | 0.6 | 2.7 | 105 | 4.1 | 3.9 |
| 2 | 21.5 | 0.5 | 2.1 | 103 | 3.4 | 3.3 |
| 3 | 23.6 | 0.6 | 2.7 | 106 | 1.9 | 1.8 |
| 4 | 21.8 | 0.3 | 1.4 | 110 | 2.0 | 1.8 |
| 5 | 21.9 | 0.9 | 4.0 | 105 | 1.7 | 1.6 |
| 6 | 21.8 | 0.4 | 1.7 | 108 | 2.1 | 1.9 |

| | | |
|----------------|------|-----|
| \bar{x} | 22.0 | 106 |
| S' | 0.8 | 2.5 |
| Sr | 0.6 | 2.6 |
| S _R | 0.9 | 3.4 |
| RSD' | 1.6 | 2.3 |
| 重复性限 r | 1.6 | 7.1 |
| 再现性限 R | 2.7 | 9.5 |

表 2-3 精密度测试数据汇总表（铜）

| 实验室 编号 | 样品 C | | | 样品 D | | |
|----------------|-------------|----------------|------------------|-------------|----------------|------------------|
| | \bar{X}_i | S _i | RSD _i | \bar{X}_i | S _i | RSD _i |
| 1 | 15.2 | 0.3 | 1.8 | 64.3 | 0.9 | 1.4 |
| 2 | 16.3 | 0.4 | 2.4 | 61.8 | 1.6 | 2.6 |
| 3 | 15.1 | 0.3 | 2.1 | 65.4 | 2.0 | 3.0 |
| 4 | 16.2 | 0.2 | 1.1 | 62.2 | 0.6 | 1.0 |
| 5 | 16.1 | 1.1 | 6.7 | 60.6 | 0.6 | 1.0 |
| 6 | 16.7 | 0.4 | 2.3 | 61.1 | 1.0 | 1.6 |
| \bar{x} | 15.9 | | | 62.6 | | |
| S' | 0.6 | | | 1.9 | | |
| Sr | 0.5 | | | 1.2 | | |
| S _R | 0.8 | | | 2.2 | | |
| RSD' | 4.0 | | | 3.0 | | |
| 重复性限 r | 1.4 | | | 3.2 | | |
| 再现性限 R | 2.2 | | | 6.1 | | |

结论：六家实验室对土壤样品 A、土壤样品 B、沉积物样品 C、沉积物样品 D 中铜进行测定，实验室间相对偏差分别为 1.6%、2.3%、4.0%和 3.0%，重复性限 r 分别为 1.6 mg/kg、7.1 mg/kg、1.4 mg/kg 和 3.2 mg/kg，再现性限 R 分别为 2.7 mg/kg、9.5 mg/kg、2.2 mg/kg 和 6.1 mg/kg。

表 2-4 精密度测试数据汇总表（锌）

| 实验室 编号 | 样品 A | | | 样品 B | | |
|-----------|-------------|----------------|------------------|-------------|----------------|------------------|
| | \bar{X}_i | S _i | RSD _i | \bar{X}_i | S _i | RSD _i |
| 1 | 49.6 | 0.6 | 1.2 | 169 | 5.1 | 3.0 |
| 2 | 48.7 | 0.5 | 1.0 | 165 | 2.0 | 1.2 |
| 3 | 48.7 | 1.3 | 2.6 | 159 | 5.8 | 3.6 |

| | | | | | | |
|----------------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| 4 | 47.4 | 0.8 | 1.6 | 155 | 4.2 | 2.7 |
| 5 | 49.2 | 1.4 | 2.9 | 167 | 2.9 | 1.7 |
| 6 | 52.1 | 1.8 | 3.5 | 177 | 1.9 | 1.1 |
| \bar{x} | 49.3 | | | 165 | | |
| S' | 1.6 | | | 7.7 | | |
| Sr | 0.9 | | | 3.9 | | |
| S _R | 1.8 | | | 8.5 | | |
| RSD' | 3.2 | | | 4.7 | | |
| 重复性限 r | 2.5 | | | 10.8 | | |
| 再现性限 R | 5.0 | | | 23.8 | | |

表 2-5 精密度测试数据汇总表（锌）

| 实验室 编号 | 样品 C | | | 样品 D | | |
|----------------|-------------|----------------|------------------|-------------|----------------|------------------|
| | \bar{X}_i | S _i | RSD _i | \bar{X}_i | S _i | RSD _i |
| 1 | 61.9 | 0.7 | 1.1 | 199 | 4.4 | 2.2 |
| 2 | 59.4 | 1.1 | 1.9 | 189 | 4.2 | 2.2 |
| 3 | 63.8 | 1.9 | 2.9 | 184 | 4.1 | 2.2 |
| 4 | 58.7 | 1.7 | 3.0 | 187 | 8.4 | 4.5 |
| 5 | 57.9 | 1.2 | 2.0 | 179 | 2.3 | 1.3 |
| 6 | 62.8 | 2.4 | 3.8 | 199 | 5.5 | 2.8 |
| \bar{x} | 60.8 | | | 190 | | |
| S' | 2.4 | | | 8.1 | | |
| Sr | 1.3 | | | 4.6 | | |
| S _R | 2.7 | | | 9.1 | | |
| RSD' | 4.0 | | | 4.3 | | |
| 重复性限 r | 3.6 | | | 13.0 | | |
| 再现性限 R | 7.5 | | | 25.6 | | |

结论：六家实验室对土壤样品 A、土壤样品 B、沉积物样品 C、沉积物样品 D 中锌进行测定，实验室间相对偏差为 3.2%、4.7%、4.0%和 4.3%，重复性限 r 分别为 2.5 mg/kg、10.8 mg/kg、3.6 mg/kg 和 13.0 mg/kg，再现性限 R 分别为 5.0 mg/kg、23.8 mg/kg、7.5 mg/kg 和 25.6 mg/kg。

表 2-6 精密度测试数据汇总表（铅）

| 实验室 编号 | 样品 B | | | 样品 C | | |
|-----------|-------------|-------|---------|-------------|-------|---------|
| | \bar{X}_i | S_i | RSD_i | \bar{X}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 124 | 5.3 | 4.3 | 150 | 3.7 | 2.4 |
| 2 | 108 | 7.0 | 6.5 | 151 | 4.3 | 2.8 |
| 3 | 122 | 4.8 | 4.0 | 150 | 3.7 | 2.5 |
| 4 | 111 | 3.2 | 2.9 | 145 | 9.3 | 6.4 |
| 5 | 117 | 6.4 | 5.5 | 156 | 6.4 | 4.1 |
| 6 | 114 | 6.4 | 5.6 | 158 | 3.3 | 2.1 |
| \bar{x} | 116 | | | 152 | | |
| S' | 6.2 | | | 4.7 | | |
| S_r | 5.0 | | | 5.4 | | |
| S_R | 7.7 | | | 6.8 | | |
| RSD' | 5.4 | | | 3.1 | | |
| 重复性限 r | 14.1 | | | 15.0 | | |
| 再现性限 R | 21.7 | | | 19.0 | | |

结论：六家实验室对土壤样品 B、沉积物样品 C 中铅进行测定，实验室间相对偏差分别为 5.4% 和 3.1%，重复性限 r 分别为 14.1 mg/kg 和 15.0 mg/kg，再现性限 R 分别为 21.7 mg/kg 和 19.0 mg/kg。

表 2-7 精密度测试数据汇总表（镍）

| 实验室 编号 | 样品 A | | | 样品 B | | |
|-----------|-------------|-------|---------|-------------|-------|---------|
| | \bar{X}_i | S_i | RSD_i | \bar{X}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 22.7 | 0.7 | 3.2 | 33.1 | 1.1 | 3.2 |
| 2 | 23.3 | 1.6 | 7.0 | 34.1 | 1.4 | 4.0 |
| 3 | 24.7 | 0.7 | 2.8 | 35.0 | 1.2 | 3.5 |
| 4 | 24.4 | 1.1 | 4.3 | 36.0 | 1.1 | 3.1 |
| 5 | 23.3 | 0.4 | 1.8 | 35.3 | 0.9 | 2.6 |
| 6 | 24.4 | 0.9 | 3.7 | 35.1 | 0.7 | 1.9 |
| \bar{x} | 23.8 | | | 34.8 | | |
| S' | 0.8 | | | 1.0 | | |
| S_r | 0.9 | | | 1.1 | | |
| S_R | 1.2 | | | 1.4 | | |
| RSD' | 3.4 | | | 2.9 | | |

| | | |
|--------|-----|-----|
| 重复性限 r | 2.5 | 2.9 |
| 再现性限 R | 3.2 | 3.9 |

表 2-8 精密度测试数据汇总表（镍）

| 实验室 编号 | 样品 C | | | 样品 D | | |
|----------------|------------------|-------|---------|------------------|-------|---------|
| | \overline{X}_i | S_i | RSD_i | \overline{X}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 18.6 | 0.6 | 3.3 | 35.2 | 1.2 | 3.4 |
| 2 | 20.5 | 1.7 | 8.1 | 34.6 | 2.3 | 6.7 |
| 3 | 20.5 | 0.5 | 2.2 | 37.3 | 1.1 | 3.0 |
| 4 | 21.1 | 0.5 | 2.2 | 38.3 | 0.9 | 2.3 |
| 5 | 20.5 | 1.4 | 6.6 | 36.2 | 0.8 | 2.3 |
| 6 | 20.5 | 1.4 | 6.6 | 36.5 | 0.8 | 2.1 |
| \overline{x} | 20.3 | | | 36.4 | | |
| S' | 0.9 | | | 1.4 | | |
| S_r | 1.0 | | | 1.3 | | |
| S_R | 1.3 | | | 1.8 | | |
| RSD' | 4.2 | | | 3.7 | | |
| 重复性限 r | 2.7 | | | 3.5 | | |
| 再现性限 R | 3.5 | | | 5.0 | | |

结论：六家实验室对土壤样品 A、土壤样品 B、沉积物样品 C、沉积物样品 D 中镍进行测定，实验室间相对偏差分别为 3.4%、2.9%、4.2%和 3.7%，重复性限 r 分别为 2.5 mg/kg、2.9 mg/kg、2.7 mg/kg 和 3.5 mg/kg，再现性限 R 分别为 3.2 mg/kg、3.9 mg/kg、3.5 mg/kg 和 5.0 mg/kg。

表 2-9 精密度测试数据汇总表（铬）

| 实验室 编号 | 样品 A | | | 样品 B | | |
|----------------|------------------|-------|---------|------------------|-------|---------|
| | \overline{X}_i | S_i | RSD_i | \overline{X}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 67.9 | 3.3 | 4.9 | 77.0 | 2.4 | 3.1 |
| 2 | 68.5 | 1.1 | 1.6 | 82.5 | 1.3 | 1.5 |
| 3 | 62.4 | 5.1 | 8.2 | 86.3 | 2.5 | 2.8 |
| 4 | 67.7 | 1.8 | 2.7 | 76.1 | 6.7 | 8.8 |
| 5 | 71.7 | 3.6 | 5.1 | 82.8 | 3.0 | 3.6 |
| 6 | 68.9 | 3.0 | 4.4 | 86.9 | 2.0 | 2.3 |
| \overline{x} | 67.9 | | | 81.9 | | |
| S' | 3.0 | | | 4.5 | | |

| | | |
|----------------|------|------|
| Sr | 3.0 | 3.4 |
| S _R | 4.1 | 5.5 |
| RSD' | 4.5 | 5.5 |
| 重复性限 r | 8.4 | 9.4 |
| 再现性限 R | 11.5 | 15.3 |

表 2-10 精密度测试数据汇总表（铬）

| 实验室 编号 | 样品 C | | | 样品 D | | |
|----------------|------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| | \overline{X}_i | S _i | RSD _i | \overline{X}_i | S _i | RSD _i |
| 1 | 61.7 | 1.4 | 2.3 | 77.1 | 1.6 | 2.1 |
| 2 | 57.7 | 1.6 | 2.7 | 86.4 | 1.8 | 2.0 |
| 3 | 62.4 | 2.5 | 4.0 | 85.5 | 3.5 | 4.1 |
| 4 | 56.2 | 1.8 | 3.2 | 73.1 | 4.5 | 6.1 |
| 5 | 58.7 | 2.3 | 3.9 | 84.2 | 4.1 | 4.9 |
| 6 | 60.6 | 2.7 | 4.5 | 85.8 | 2.1 | 2.4 |
| \bar{x} | 59.6 | | | 82.0 | | |
| S' | 2.4 | | | 5.6 | | |
| Sr | 1.8 | | | 3.0 | | |
| S _R | 2.9 | | | 6.2 | | |
| RSD' | 4.1 | | | 6.8 | | |
| 重复性限 r | 5.0 | | | 8.5 | | |
| 再现性限 R | 8.2 | | | 17.4 | | |

结论：六家实验室对土壤样品 A、土壤样品 B、沉积物样品 C、沉积物样品 D 中铬进行测定，实验室间相对偏差为分别 4.5%、5.5%、4.1%和 6.8%，重复性限 r 分别为 8.4 mg/kg、9.4 mg/kg、5.0 mg/kg 和 8.5 mg/kg，再现性限 R 分别为 11.5 mg/kg、15.3 mg/kg、8.2 mg/kg 和 17.4 mg/kg。

2.3 平行双样相对标准偏差

六家实验室测定实际样品最大值和最小值间的相对标准偏差汇总表见表 2-11~表 2-15。

表 2-11 平行样测试数据汇总表（铜）

| 实验室编号 | 样品 A (RSD _{max}) | 样品 B (RSD _{max}) | 样品 C (RSD _{max}) | 样品 D (RSD _{max}) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 3.7 | 4.3 | 2.3 | 1.9 |
| 2 | 2.6 | 3.8 | 3.4 | 3.2 |
| 3 | 3.6 | 2.3 | 2.6 | 4.1 |
| 4 | 1.8 | 2.8 | 1.2 | 1.2 |
| 5 | 5.2 | 1.9 | 8.8 | 1.2 |

| | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|
| 6 | 2.3 | 2.8 | 3.3 | 1.8 |
|---|-----|-----|-----|-----|

表 2-12 平行样测试数据汇总表（锌）

| 实验室编号 | 样品 A (RSD _{max}) | 样品 B (RSD _{max}) | 样品 C (RSD _{max}) | 样品 D (RSD _{max}) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 1.8 | 4.4 | 1.6 | 3.5 |
| 2 | 1.1 | 1.8 | 2.4 | 3.2 |
| 3 | 3.7 | 5.3 | 3.9 | 3.2 |
| 4 | 2.1 | 3.9 | 3.8 | 5.6 |
| 5 | 4.2 | 2.1 | 2.9 | 2.0 |
| 6 | 5.6 | 1.4 | 5.9 | 3.2 |

表 2-13 平行样测试数据汇总表（铅）

| 实验室编号 | 样品 A (RSD _{max}) | 样品 B (RSD _{max}) | 样品 C (RSD _{max}) | 样品 D (RSD _{max}) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | / | 5.5 | 3.4 | / |
| 2 | / | 8.8 | 3.0 | / |
| 3 | / | 4.9 | 3.7 | / |
| 4 | / | 4.1 | 8.1 | / |
| 5 | / | 6.7 | 5.3 | / |
| 6 | / | 7.0 | 3.2 | / |

表 2-14 平行样测试数据汇总表（镍）

| 实验室编号 | 样品 A (RSD _{max}) | 样品 B (RSD _{max}) | 样品 C (RSD _{max}) | 样品 D (RSD _{max}) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 4.4 | 3.9 | 4.0 | 4.4 |
| 2 | 10.3 | 5.5 | 10.4 | 9.6 |
| 3 | 3.8 | 5.1 | 3.1 | 4.4 |
| 4 | 5.3 | 3.4 | 2.4 | 3.5 |
| 5 | 2.6 | 3.5 | 7.9 | 3.5 |
| 6 | 4.5 | 2.4 | 7.9 | 2.5 |

表 2-15 平行样测试数据汇总表（铬）

| 实验室编号 | 样品 A (RSD _{max}) | 样品 B (RSD _{max}) | 样品 C (RSD _{max}) | 样品 D (RSD _{max}) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 7.3 | 4.0 | 3.3 | 2.4 |
| 2 | 2.3 | 1.9 | 3.6 | 3.2 |
| 3 | 10.4 | 3.9 | 5.5 | 4.9 |
| 4 | 3.1 | 11.3 | 4.0 | 7.4 |
| 5 | 6.3 | 4.2 | 5.5 | 6.2 |
| 6 | 6.0 | 2.6 | 7.0 | 3.7 |

结论：六家实验室对土壤样品 A、土壤样品 B、沉积物样品 C、沉积物样品 D 中铜、锌、铅、镍、铬进行平行 6 次测定，最大值和最小值之间的相对标准偏差在 1.1%~11.3%之间。

本标准推荐平行双样的相对偏差小于等于 20%。

2.4 准确度数据汇总

六家实验室数据汇总表见表 2-16~表 2-20。

表 2-16 准确度测试数据汇总表（铜）

| 实验室 编号 | GSS12 | | GSS5 | | GSS9 | | GSD-5a | |
|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | \bar{X}_i (mg/kg) | RE _i (%) |
| 1 | 28.6 | -1.3 | 145 | 0.7 | 24.2 | -3.2 | 120 | 1.6 |
| 2 | 28.8 | -0.7 | 149 | 3.5 | 24.5 | -1.9 | 117 | -0.8 |
| 3 | 28.4 | -2.1 | 140 | -2.8 | 24.1 | -3.7 | 115 | -2.5 |
| 4 | 28.3 | -2.4 | 142 | -1.4 | 24.1 | -3.7 | 115 | -2.5 |
| 5 | 29.1 | 0.3 | 143 | -0.7 | 25.1 | 0.5 | 115 | -2.5 |
| 6 | 29.6 | 2.2 | 146 | 1.5 | 23.9 | -4.4 | 118 | 0.0 |
| \overline{RE} | -0.7 | | 0.1 | | -2.7 | | -1.1 | |
| $S_{\overline{RE}}$ | 1.7 | | 2.2 | | 1.8 | | 1.7 | |

结论：六家实验室对有证标准样品 GSS12、GSS5、GSS9、GSD-5a 中铜进行测定，相对误差分别为-2.4%~2.2%、-2.8%~3.5%、-4.4%~0.5%、-2.5%~1.6%，相对误差最终值分别为-0.7%±3.4%、0.1%±4.4%、-2.7%±3.6%、-1.1%±3.4%。

表 2-17 准确度测试数据汇总表（锌）

| 实验室 编号 | GSS12 | | GSS5 | | GSS9 | | GSD-5a | |
|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | \bar{X}_i (mg/kg) | RE _i (%) |
| 1 | 77.4 | -0.8 | 508 | 2.8 | 59.2 | -3.0 | 264 | 0.5 |
| 2 | 74.9 | -4.0 | 505 | 2.2 | 58.3 | -4.5 | 261 | -0.8 |
| 3 | 74.2 | -4.9 | 471 | -4.6 | 57.5 | -5.7 | 261 | -0.8 |
| 4 | 76.3 | -2.2 | 495 | 0.2 | 60.0 | -1.6 | 261 | -0.8 |
| 5 | 81.8 | 4.9 | 497 | 0.6 | 65.0 | 6.6 | 266 | 1.1 |
| 6 | 77.5 | -0.7 | 514 | 4.0 | 61.3 | 0.5 | 266 | 1.1 |
| \overline{RE} | -1.3 | | 0.9 | | -1.3 | | 0.0 | |
| $S_{\overline{RE}}$ | 3.5 | | 3.0 | | 4.4 | | 1.0 | |

结论：六家实验室对有证标准样品 GSS12、GSS5、GSS9、GSD-5a 中锌进行测定，相对误差分别为-4.9%~4.9%、-4.6%~4.0%、-5.7%~6.6%、-0.8%~1.1%，相对误差最终值分别为-1.3%±7.0%、0.9%±6.0%、-1.3%±8.8%、0.0%±2.0%。

表 2-18 准确度测试数据汇总表（铅）

| 实验室 编号 | GSS12 | | GSS5 | | GSS9 | | GSD-5a | |
|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | \bar{X}_i (mg/kg) | RE _i (%) |
| 1 | / | / | 566 | 2.6 | / | / | 105 | 2.9 |
| 2 | / | / | 565 | 2.3 | / | / | 101 | -1.0 |
| 3 | / | / | 569 | 3.0 | / | / | 101 | -1.0 |
| 4 | / | / | 549 | -0.6 | / | / | 100 | -1.9 |
| 5 | / | / | 555 | 0.5 | / | / | 105 | 2.9 |
| 6 | / | / | 563 | 2.0 | / | / | 102 | 0.0 |
| \overline{RE} | / | | 1.6 | | / | | 0.3 | |
| $S_{\overline{RE}}$ | / | | 1.4 | | / | | 2.1 | |

结论：六家实验室对有证标准样品 GSS5、GSD-5a 中铅进行测定，相对误差分别为 -0.6%~3.0%、-1.9%~2.9%，相对误差最终值分别为 1.6%±2.8%、0.3%±4.2%。

表 2-19 准确度测试数据汇总表（镍）

| 实验室 编号 | GSS12 | | GSS5 | | GSS9 | | GSD-5a | |
|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | \bar{X}_i (mg/kg) | RE _i (%) |
| 1 | 31.3 | -2.9 | 36.5 | -8.9 | 30.4 | -8.0 | 30.7 | -0.9 |
| 2 | 31.5 | -1.5 | 36.8 | -8.0 | 32.4 | -1.8 | 30.3 | -2.2 |
| 3 | 31.3 | -2.1 | 36.9 | -7.8 | 31.5 | -4.5 | 30.6 | -1.4 |
| 4 | 31.3 | -2.2 | 38.0 | -5.1 | 34.4 | 4.2 | 30.5 | -1.5 |
| 5 | 31.8 | -0.7 | 42.4 | 6.0 | 35.0 | 6.1 | 31.5 | 1.6 |
| 6 | 32.4 | 1.2 | 39.8 | -0.5 | 31.4 | -4.8 | 31.3 | 1.0 |
| \overline{RE} | -1.4 | | -4.1 | | -1.5 | | -0.6 | |
| $S_{\overline{RE}}$ | 1.5 | | 5.8 | | 5.5 | | 1.5 | |

结论：六家实验室对有证标准样品 GSS12、GSS5、GSS9、GSD-5a 中镍进行测定，相对误差分别为 -2.9%~1.2%、-8.9%~6.0%、-8.0%~6.1%、-2.2%~1.6%，相对误差最终值分别为 -1.4%±3.0%、-4.1%±11.6%、-1.5%±11.0%、-0.6%±3.0%。

表 2-20 准确度测试数据汇总表（铬）

| 实验室 编号 | GSS12 | | GSS5 | | GSS9 | | GSD-5a | |
|-----------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | \bar{X}_i (mg/kg) | RE _i (%) |
| 1 | 58.7 | -0.5 | 114 | -3.4 | 75.3 | 0.4 | 69.3 | 1.9 |
| 2 | 60.7 | 2.8 | 114 | -3.4 | 72.0 | -4.1 | 69.6 | 2.4 |

| | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 3 | 58.2 | -1.4 | 115 | -2.4 | 74.9 | -0.1 | 67.9 | -0.1 |
| 4 | 60.2 | 2.1 | 117 | -0.8 | 72.9 | -2.9 | 66.6 | -2.1 |
| 5 | 57.7 | -2.2 | 113 | -4.2 | 71.7 | -4.5 | 67.0 | -1.5 |
| 6 | 59.9 | 1.5 | 116 | -1.6 | 73.0 | -2.6 | 69.0 | 1.4 |
| \overline{RE} | 0.4 | | -2.6 | | -2.3 | | -0.3 | |
| $S_{\overline{RE}}$ | 2.0 | | 1.3 | | 2.0 | | 1.9 | |

结论：六家实验室对有证标准样品 GSS12、GSS5、GSS9、GSD-5a 中铬进行测定，相对误差分别为-2.2%~2.8%、-4.2%~-0.8%、-4.5%~0.4%、-2.1%~2.4%，相对误差最终值分别为 0.4%±4.0%、-2.6%±2.6%、-2.3%±4.0%、-0.3%±3.8%。

六家实验室对有证标准样品测定铜、锌、铅、镍、铬的最大和最小相对误差为 9.8%~11.8%，本标准推荐测定有证标准样品，其测定结果与保证值的相对误差应控制在 ±15% 以内。

2.4 加标回收数据汇总

六家实验室数据汇总表见表 2-21~表 2-25。

表 2-21 加标回收测试数据汇总表（铜）

| 实验室编号 | 样品 A | | 样品 C | |
|--------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | (加标 5.0 μg)P _i % | (加标 12.5 μg)P _i % | (加标 5.0 μg)P _i % | (加标 12.5 μg)P _i % |
| 1 | 105 | 94.2 | 95.0 | 101 |
| 2 | 99.2 | 98.5 | 97.3 | 91.1 |
| 3 | 90.1 | 94.6 | 95.1 | 92.9 |
| 4 | 99.6 | 96.1 | 90.7 | 95.2 |
| 5 | 88.9 | 92.7 | 87.4 | 93.5 |
| 6 | 98.4 | 97.0 | 100 | 102 |
| \overline{P} % | 96.9 | 95.5 | 94.3 | 96.0 |
| $S_{\overline{P}}$ | 6.2 | 2.1 | 4.5 | 4.5 |
| P_{\max} | 112 | 103 | 103 | 107 |
| P_{\min} | 81.6 | 83.0 | 81.6 | 89.0 |

结论：六家实验室对土壤样品 A 中铜进行加标回收实验，加标量分别为 5.0 μg 和 12.5 μg，加标回收率分别为 88.9%~105%和 92.7%~98.5%，加标回收率最终值分别为 96.9%±12.4%，95.5%±4.2%，最大加标回收率为 112%，最小加标回收率为 81.6%。

六家实验室对沉积物样品 C 中铜进行加标回收实验，加标量分别为 5.0 μg 和 12.5 μg，加标回收率分别为 87.4%~100%和 91.1%~102%，加标回收率最终值分别为 94.3%±9.0%，96.0%±9.0%，最大加标回收率为 107%，最小加标回收率为 81.6%。

表 2-22 加标回收测试数据汇总表 (锌)

| 实验室编号 | 样品 A | | 样品 C | |
|---------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | (加标 5.0 μg) $P_i\%$ | (加标 12.5 μg) $P_i\%$ | (加标 5.0 μg) $P_i\%$ | (加标 12.5 μg) $P_i\%$ |
| 1 | 108 | 92.8 | 92.8 | 109 |
| 2 | 105 | 104 | 100 | 103 |
| 3 | 94.9 | 92.3 | 102 | 97.1 |
| 4 | 93.7 | 95.3 | 96.3 | 90.0 |
| 5 | 90.5 | 86.7 | 88.7 | 91.6 |
| 6 | 96.5 | 101 | 97.6 | 99.7 |
| $\bar{P}\%$ | 98.1 | 95.4 | 96.2 | 98.4 |
| $S_{\bar{P}}$ | 6.9 | 6.3 | 4.9 | 7.1 |
| P_{\max} | 118 | 109 | 119 | 112 |
| P_{\min} | 82.2 | 81.8 | 84.6 | 82.3 |

结论:六家实验室对土壤样品 A 中锌进行加标回收实验,加标量分别为 5.0 μg 和 12.5 μg ,加标回收率分别为 90.5%~108%和 86.7%~104%,加标回收率最终值分别为 98.1% \pm 13.8%,95.4% \pm 12.6%,最大加标回收率为 118%,最小加标回收率为 81.8%。

六家实验室对沉积物样品 C 中锌进行加标回收实验,加标量分别为 5.0 μg 和 12.5 μg ,加标回收率分别为 88.7%~102%和 90.0%~109%,加标回收率最终值分别为 96.2% \pm 9.8%,98.4% \pm 14.2%,最大加标回收率为 119%,最小加标回收率为 82.3%。

表 2-23 加标回收测试数据汇总表 (铅)

| 实验室编号 | 样品 B | | 样品 C | |
|---------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | (加标 25.0 μg) $P_i\%$ | (加标 50.0 μg) $P_i\%$ | (加标 25.0 μg) $P_i\%$ | (加标 50.0 μg) $P_i\%$ |
| 1 | 103 | 94.6 | 106 | 101 |
| 2 | 96.9 | 99.5 | 95.0 | 94.6 |
| 3 | 104 | 98.8 | 91.0 | 101 |
| 4 | 96.1 | 94.1 | 92.6 | 88.2 |
| 5 | 90.3 | 99.8 | 87.2 | 84.7 |
| 6 | 101 | 95.3 | 98.0 | 94.1 |
| $\bar{P}\%$ | 97.5 | 97.5 | 92.8 | 92.5 |
| $S_{\bar{P}}$ | 5.1 | 2.6 | 4.1 | 6.3 |
| P_{\max} | 117 | 109 | 115 | 108 |
| P_{\min} | 80.8 | 85.2 | 84.0 | 80.4 |

结论:六家实验室对土壤样品 B 中铅进行加标回收实验,加标量分别为 25.0 μg 和 50.0 μg ,加标回收率分别为 90.3%~104%和 94.1%~99.8%,加标回收率最终值分别为

97.5%±10.2%，97.5%±5.2%，最大加标回收率为 117%，最小加标回收率为 80.8%。

六家实验室对沉积物样品 C 中铅进行加标回收实验，加标量分别为 25.0 μg 和 50.0 μg，加标回收率分别为 87.2%~106%和 84.7%~101%，加标回收率最终值分别为 92.8%±8.2%，92.5%±12.6%，最大加标回收率为 115%，最小加标回收率为 80.4%。

表 2-24 加标回收测试数据汇总表（镍）

| 实验室编号 | 样品 A | | 样品 C | |
|---------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | (加标 5.0 μg)P _i % | (加标 12.5 μg)P _i % | (加标 5.0 μg)P _i % | (加标 12.5 μg)P _i % |
| 1 | 99.3 | 96.0 | 100 | 91.9 |
| 2 | 100 | 100 | 95.7 | 99.7 |
| 3 | 91.4 | 98.4 | 101 | 92.1 |
| 4 | 97.3 | 97.6 | 91.5 | 97.3 |
| 5 | 87.6 | 93.6 | 99.0 | 84.9 |
| 6 | 99.9 | 100 | 99.0 | 104 |
| \bar{P} % | 95.9 | 97.6 | 97.7 | 95.0 |
| $S_{\bar{P}}$ | 5.2 | 2.5 | 3.5 | 6.8 |
| P_{\max} | 109 | 110 | 115 | 109 |
| P_{\min} | 82.2 | 86.2 | 84.0 | 80.6 |

结论：六家实验室对土壤样品 A 中镍进行加标回收实验，加标量分别为 5.0 μg 和 12.5 μg，加标回收率分别为 87.6%~100%和 93.6%~100%，加标回收率最终值分别为 95.9%±10.4%，97.6%±5.0%，最大加标回收率为 110%，最小加标回收率为 82.2%。

六家实验室对沉积物样品 C 中镍进行加标回收实验，加标量分别为 5.0 μg 和 12.5 μg，加标回收率分别为 91.5%~101%和 84.9%~104%，加标回收率最终值分别为 97.7%±7.0%，95.0%±13.6%，最大加标回收率为 115%，最小加标回收率为 80.6%。

表 2-25 加标回收测试数据汇总表（铬）

| 实验室编号 | 样品 A | | 样品 C | |
|---------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | (加标 5.0 μg)P _i % | (加标 12.5 μg)P _i % | (加标 5.0 μg)P _i % | (加标 12.5 μg)P _i % |
| 1 | 105 | 93.0 | 102 | 109 |
| 2 | 93.2 | 95.7 | 97.0 | 98.7 |
| 3 | 89.2 | 104 | 98.0 | 96.5 |
| 4 | 94.5 | 93.9 | 92.0 | 88.8 |
| 5 | 101 | 90.8 | 99.8 | 92.4 |
| 6 | 98.6 | 99.4 | 102 | 105 |
| \bar{P} % | 96.9 | 96.1 | 98.5 | 96.2 |
| $S_{\bar{P}}$ | 5.7 | 4.8 | 3.8 | 9.8 |

| | | | | |
|------------|------|------|------|------|
| P_{\max} | 114 | 114 | 116 | 119 |
| P_{\min} | 81.6 | 80.9 | 81.0 | 83.0 |

结论:六家实验室对土壤样品 A 中铬进行加标回收实验,加标量分别为 5.0 μg 和 12.5 μg ,加标回收率分别为 89.2%~105%和 90.8%~99.4%,加标回收率最终值分别为 96.9% \pm 11.4%,96.1% \pm 9.6%,最大加标回收率为 114%,最小加标回收率为 80.9%。

六家实验室对沉积物样品 C 中铬进行加标回收实验,加标量分别为 5.0 μg 和 12.5 μg ,加标回收率分别为 92.0%~102%和 88.8%~109%,加标回收率最终值分别为 98.5% \pm 7.6%,96.2% \pm 19.6%,最大加标回收率为 119%,最小加标回收率为 81.0%。

本标准推荐对土壤和沉积物的加标回收率控制范围为 80%~120%。

2.5 六家实验室标准曲线相关系数

表 2-26 各元素相关系数汇总表

| 实验室编号 | 铜 | 锌 | 铅 | 镍 | 铬 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.9999 | 0.9993 | 0.9999 | 0.9998 | 0.9999 |
| 2 | 0.9997 | 0.9997 | 0.9995 | 0.9996 | 0.9999 |
| 3 | 0.9999 | 0.9997 | 0.9998 | 0.9999 | 0.9998 |
| 4 | 0.9999 | 0.9994 | 0.9993 | 0.9996 | 0.9992 |
| 5 | 0.9993 | 0.9992 | 0.9996 | 0.9992 | 0.9997 |
| 6 | 0.9998 | 0.9994 | 0.9997 | 0.9997 | 0.9991 |

六家实验室在验证过程中,铜、锌、铅、镍、铬元素标准曲线的相关系数分别为 0.9993~0.9999、0.9992~0.9997、0.9993~0.9999、0.9992~0.9999、0.9991~0.9999。因此质控部分要求相关系数应大于等于 0.999。

3 方法验证结论

3.1 方法检查限和测定下限

本标准的方法检出限(按称样量 0.2 g,定容至 25 ml 计算)和测定下限见表 3-1。

表 3-1 方法检出限及测定下限

| 元素 | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) |
|----|-------------|--------------|
| 铜 | 1 | 4 |
| 锌 | 1 | 4 |
| 铅 | 10 | 40 |
| 镍 | 3 | 12 |
| 铬 | 4 | 16 |

3.2 精密度

六家实验室对统一土壤和沉积物样品进行了测定,方法的重复性、再现性等精密度指标见表 3-2。

表 3-2 土壤和沉积物方法精密度汇总数据

| 元素 | 测定均值 (mg/kg) | 实验室内相对 标准偏差 (%) | 实验室间相对 标准偏差 (%) | 重复性限 r(mg/kg) | 再现性限 R(mg/kg) |
|----|-----------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| 铜 | 22 | 1.4~4.0 | 1.6 | 2 | 3 |
| | 106 | 1.6~3.9 | 2.3 | 8 | 10 |
| | 16 | 1.1~6.7 | 4.0 | 2 | 3 |
| | 63 | 1.0~3.0 | 3.0 | 4 | 7 |
| 锌 | 49 | 1.0~3.5 | 3.2 | 3 | 6 |
| | 165 | 1.1~3.6 | 4.7 | 11 | 24 |
| | 61 | 1.1~3.8 | 4.0 | 4 | 8 |
| | 190 | 1.3~4.5 | 4.3 | 13 | 26 |
| 铅 | 116 | 2.9~6.5 | 5.4 | 15 | 22 |
| | 152 | 2.1~6.4 | 3.1 | 16 | 20 |
| 镍 | 24 | 1.8~7.0 | 3.4 | 3 | 4 |
| | 35 | 1.9~4.0 | 2.9 | 3 | 4 |
| | 20 | 2.2~8.1 | 4.2 | 3 | 4 |
| | 36 | 2.1~6.7 | 3.7 | 4 | 6 |
| 铬 | 68 | 1.6~8.2 | 4.5 | 9 | 12 |
| | 82 | 1.5~8.8 | 5.5 | 10 | 16 |
| | 60 | 2.3~4.5 | 4.1 | 6 | 9 |
| | 82 | 2.0~6.1 | 6.8 | 9 | 18 |

3.3 准确度

六家实验室对统一土壤和沉积物标准样品进行了测定，方法的相对误差指标见表 3-3。六家实验室对不同质量浓度土壤和沉积物的统一样品进行了加标回收测定，方法的准确度指标见表 3-4。

表 3-3 土壤和沉积物方法准确度汇总数据

| 元素 | 标样 信息 | 保证值 (mg/kg) | 样品测定 平均值(mg/kg) | 相对误 差范围 RE_i (%) | 相对误差 均值 \overline{RE} (%) | 相对误差 标准偏差 S_{RE} (%) | 相对误差终值 $(\overline{RE} \pm 2S_{RE})$ (%) |
|----|----------|----------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---|
| 铜 | GSS12 | 29±1 | 29 | -2.4~2.2 | -0.7 | 1.7 | -0.7±3.4 |
| | GSS5 | 144±6 | 144 | -2.8~3.5 | 0.1 | 2.2 | 0.1±4.4 |
| | GSS9 | 25±3 | 24 | -4.4~0.5 | -2.7 | 1.8 | -2.7±3.6 |

| | | | | | | | |
|---|--------|--------|-----|-----------|------|-----|-----------|
| | GSD-5a | 118±4 | 117 | -2.5~1.6 | -1.1 | 1.7 | -1.1±3.4 |
| 锌 | GSS12 | 78±5 | 77 | -4.9~4.9 | -1.3 | 3.5 | -1.3±7.0 |
| | GSS5 | 494±25 | 498 | -4.6~4.0 | 0.9 | 3.0 | 0.9±6.0 |
| | GSS9 | 61±5 | 60 | -5.7~6.6 | -1.3 | 4.4 | -1.3±8.8 |
| | GSD-5a | 263±5 | 263 | -0.8~1.1 | 0.0 | 1.0 | 0.0±2.0 |
| 铅 | GSS5 | 552±29 | 561 | -0.6~3.0 | 1.6 | 1.4 | 1.6±2.8 |
| | GSD-5a | 102±4 | 102 | -1.9~2.9 | 0.3 | 2.1 | 0.3±4.2 |
| 镍 | GSS12 | 32±1 | 32 | -2.9~1.2 | -1.4 | 1.5 | -1.4±3.0 |
| | GSS5 | 40±4 | 38 | -8.9~6.0 | -4.1 | 5.8 | -4.1±11.6 |
| | GSS9 | 33±3 | 32 | -8.0~6.1 | -1.5 | 5.5 | -1.5±11.0 |
| | GSD-5a | 31±1 | 31 | -2.2~1.6 | -0.6 | 1.5 | -0.6±3.0 |
| 铬 | GSS12 | 59±2 | 59 | -2.2~2.8 | 0.4 | 2.0 | 0.4±4.0 |
| | GSS5 | 118±7 | 115 | -4.2~-0.8 | -2.6 | 1.3 | -2.6±2.6 |
| | GSS9 | 75±5 | 73 | -4.5~0.4 | -2.3 | 2.0 | -2.3±4.0 |
| | GSD-5a | 68±2 | 66 | -2.1~2.4 | -0.3 | 1.9 | -0.3±3.8 |

表 3-4 土壤和沉积物方法加标回收汇总数据

| 元素 | 实际样品平均值 (mg/kg) | 加标量 (μg) | 加标回收率 范围 P_i (%) | 加标回收率 均值 \bar{P} (%) | 加标回收率 标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%) | 加标回收率终值 ($\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$) (%) |
|----|--------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|
| 铜 | 22 | 5.0 | 88.9~105 | 96.9 | 6.2 | 96.9±12.4 |
| | 22 | 12.5 | 92.7~98.5 | 95.5 | 2.1 | 95.5±4.2 |
| | 16 | 5.0 | 87.4~100 | 94.3 | 4.5 | 94.3±9.0 |
| | 16 | 12.5 | 91.1~102 | 96.0 | 4.5 | 96.0±9.0 |
| 锌 | 49 | 5.0 | 90.5~108 | 98.1 | 6.9 | 98.1±13.8 |
| | 49 | 12.5 | 86.7~104 | 95.4 | 6.3 | 95.4±12.6 |
| | 61 | 5.0 | 88.7~102 | 96.2 | 4.9 | 96.2±9.8 |
| | 61 | 12.5 | 90.0~109 | 98.4 | 7.1 | 98.4±14.2 |
| 铅 | 116 | 25.0 | 90.3~104 | 97.5 | 5.1 | 97.5±10.2 |
| | 116 | 50.0 | 94.1~99.8 | 97.5 | 2.6 | 97.5±5.2 |
| | 152 | 25.0 | 87.2~106 | 92.8 | 4.1 | 92.8±8.2 |
| | 152 | 50.0 | 84.7~101 | 92.5 | 6.3 | 92.5±12.6 |
| 镍 | 24 | 5.0 | 87.6~100 | 95.9 | 5.2 | 95.9±10.4 |
| | 24 | 12.5 | 93.6~100 | 97.6 | 2.5 | 97.6±5.0 |
| | 20 | 5.0 | 91.5~101 | 97.7 | 3.5 | 97.7±7.0 |

| | | | | | | |
|---|----|------|----------|------|-----|-----------|
| | 20 | 12.5 | 84.9~104 | 95.0 | 6.8 | 95.0±13.6 |
| 铬 | 68 | 5.0 | 89.2~105 | 96.9 | 5.7 | 96.9±11.4 |
| | 68 | 12.5 | 90.8~104 | 96.1 | 4.8 | 96.1±9.6 |
| | 60 | 5.0 | 92.0~102 | 98.5 | 3.8 | 98.5±7.6 |
| | 60 | 12.5 | 88.8~109 | 96.2 | 9.8 | 96.2±19.6 |

3.4 该方法具有较好地重复性和再现性，方法检出限、精密度和准确度各项特性指标达到预期要求。