

附件11

《土壤 17 种元素的测定 便携式能量色散 X 射线 荧光光谱法（征求意见稿）》 编制说明

《土壤 17 种元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法》

标准编制组

二〇二五年十二月

项目名称：土壤 17 种元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法

项目统一编号：2018-5

项目承担单位：生态环境部南京环境科学研究所、中国环境监测总站、
华南农业大学、中山大学

编制组主要成员：龙 涛、冯艳红、仇荣亮、田志仁、郭 洋、
刘仁彬、应蓉蓉、杨 楠、王诗忠、夏菲洋

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

国家分析测试中心技术负责人：张翼翔

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	3
2.1	相关法律法规要求	3
2.2	重金属的环境危害	4
2.3	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	5
2.4	本标准在框架体系中的定位	10
3	国内外相关分析方法研究	12
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	12
3.2	国内相关分析方法研究	14
3.3	文献资料研究	19
3.4	本标准与国内外相关标准的关系及其定位	21
4	标准制订的基本原则和技术路线	24
4.1	标准制订的基本原则	24
4.2	标准制订的技术路线	24
5	方法研究报告	27
5.1	方法研究的目标	27
5.2	试剂和材料	53
5.3	仪器和设备	54
5.4	样品	55
5.5	分析步骤	70
5.6	结果表示	71
5.7	实验室内方法特性指标确定	71
5.8	干扰和消除	85
5.9	质量控制和质量保证	86
6	方法比对	94
6.1	方法比对方案	94
6.2	方法比对过程及结论	97
7	方法验证	111
7.1	方法验证方案	111
7.2	方法验证过程及结论	113
7.3	方法验证结论	113
8	与开题报告的差异	115
9	标准征求意见稿技术审查情况	115
10	标准实施建议	115
11	参考文献	115
	附件一 方法验证报告	119

《土壤 17种元素的测定 便携式能量色散X射线 荧光光谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2018 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2018〕225 号），生态环境部南京环境科学研究所承担《土壤 重金属的测定 便携式 X 射线荧光光谱法》（项目统一编号：2018-5）制订工作，中国环境监测总站为协作单位。

1.2 工作过程

1.2.1 成立编制组

2018 年任务下达后，生态环境部南京环境科学研究所和中国环境监测总站立即成立标准编制组，专门承担此项标准的研究制订工作，并完成了任务书和合同书的填报。编制组成员中包括有多年监测标准制订工作经验的专家和目前从事该项目分析工作的技术人员。

1.2.2 项目开题

2018 年 4 月至 2019 年 4 月，根据《国家环保标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，并根据国内相关质量标准，对目前土壤重金属便携式 X 射线荧光法测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴的基础上，对测定过程和干扰消除等主要内容进行了初步的研究和探讨，拟定标准方法制订的基本原则和技术路线。

2019 年 4 月至 2019 年 7 月，标准编制组根据拟定的技术路线，进行了方法的条件优化试验，在此基础上编写了开题论证报告和标准草案。

（1）第一次专家咨询会

2019 年 8 月 13 日，标准编制组组织召开专家咨询会。专家组听取了标准编制组对标准草案内容和标准开题论证报告的汇报，认为标准编制拟采用的方法和技术路线可行，拟开展的主要工作明确、充分，同时提出修改意见和建议如下：

- 1) 将标准名称修改为《土壤 重金属元素筛查测定 便携式 X 射线荧光法》；
- 2) 明确标准的适用范围和元素测定范围，按照半定量和定量两部分分别进行规定；
- 3) 补充完善相关质量标准和方法标准，说明与本标准的关系，完善验证方案。

2019 年 9 月至 2020 年 4 月，根据专家咨询会的意见，编制组对开题论证报告和标准草案进行针对性修改。

（2）第二次专家咨询会

2020 年 6 月 24 日，标准编制组组织召开专家咨询会，专家组听取了标准编制单位对标准草案内容和标准开题论证报告的汇报，经讨论和质询，提出修改意见和建议如下：

- 1) 标准适用范围主要定位为土壤样品金属元素的快筛筛查和应急监测;
- 2) 补充完善文献调研及市场主流仪器的调研;
- 3) 通过文献和实验研究来确定适用元素;
- 4) 建议方法性能指标验证应增加实际样品的验证, 方法验证的仪器设备和土壤样品需具有代表性。

2020 年 7 月至 9 月, 编制组按照专家咨询会意见详细调研了国内外市场占有率较高的仪器, 进一步调研了国内外的文献资料, 修改了开题论证报告和标准草案。

(3) 第三次专家咨询会

2020 年 12 月 23 日, 编制组再次组织召开专家咨询会, 与会专家听取了标准内容的汇报, 经讨论和质询, 提出修改意见和建议如下:

- 1) 标准中的仪器定位需明确, 确定 XRF 仪器类型为台式便携式 XRF;
- 2) 关于 XRF 设备校准方面, 需根据实际应用情况进一步明确校准要求;
- 3) 关于样品制备, 需适当细化现场测定步骤, 明确样品制备要求;
- 4) 编制说明中仪器设备调研表可适当简化, 重点介绍仪器类型、适用元素种类、测定范围、样品测定要求等。

2021 年 1 月至 3 月, 编制组按照专家意见, 细化校准和样品制备要求, 简化仪器设备调研, 进一步修改了开题论证报告和标准草案。

(4) 第四次专家咨询会

2021 年 4 月 8 日, 编制组组织召开专家咨询会。与会专家听取了标准内容的汇报, 经讨论和质询, 提出修改意见和建议如下:

- 1) 标准使用仪器限定为便携式台式机, 适用元素范围尽可能涵盖建设用地和农用地等标准中有标准限值的元素, 并考虑酸消解体系中难以完全消解的元素;
- 2) 实际样品的测试补充 HJ780-2015 波谱法测试结果;
- 3) 补充元素适用范围筛选的判断方法, 如以相对误差和相对偏差的统计结果;
- 4) 按照 HJ162-2020 的规定, 方法的检出限和测定下限尽量使用低含量标准样品。

2021 年 5 月至 6 月, 编制组按照专家咨询会意见进一步补充实验, 修改了开题论证报告和标准草案。

2021 年 6 月、2023 年 3 月、2024 年 6 月编制单位多次召开专家咨询会, 并根据专家咨询意见, 修改完善开题论证报告和标准草案。

(5) 标准开题论证会

2025 年 5 月 26 日, 生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准项目开题论证会。专家组听取了标准编制组所作的开题论证报告和标准草案内容介绍, 经质询、讨论, 形成以下审查意见:

- 1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容完整;
- 2) 标准主编单位对国内外方法标准及文献进行充分调研;
- 3) 标准定位基本准确, 技术路线合理可行。

专家组通过该标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议如下:

- 1) 标准名称改为《土壤 无机元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法》;

- 2) 按照不同的仪器类型、前处理方式等汇总统计实验数据;
- 3) 进一步完善方法验证方案; 方法验证所用仪器类型应覆盖手持式、便携台式、单波长激发等类型的仪器;
- 4) 通过实验室间验证结果确定质量控制与质量保证指标;
- 5) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020),《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010)的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

会后,标准编制组采纳专家意见,对文本和编制说明进行了修改,相关意见处理情况如下:1)将标准名称修改为《土壤 无机元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法》;2)重新按照仪器类型和前处理方式统计了实验数据;3)进一步完善了方法验证方案;4)补充了验证数据,按照实验室验证的数据确定相对偏差和相对误差等质量保证指标。

1.2.3 征求意见稿技术审查会

2026年3月26日,生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准项目开题论证会。专家组听取了标准编制组所作的开题论证报告和标准草案内容介绍,经质询、讨论,形成以下审查意见:

- 1)标准名称修改为《土壤 17种元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法》;
- 2)标准适用范围定位为现场快速测定;
- 3)按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020),《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后,标准编制组采纳专家意见,对文本和编制说明进行了修改,相关意见处理情况如下:1)将标准名称修改为《土壤 17种元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法》;2)修改标准的适用范围;3)按照相关导则和指南要求,重新修改标准文本和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 相关法律法规要求

《中华人民共和国生态环境法典》第七十六条规定“国务院生态环境主管部门会同有关部门制定生态环境监测规范,构建陆海统筹、天地一体、上下协同、信息共享的生态环境监测网络,统一规划国家生态环境质量监测站点的设置,推进综合监测、协同监测和常态化监测,建立健全监测数据共享机制,加强对生态环境监测的管理。”《生态环境监测条例》第五条规定“第五条 国家加强生态环境监测能力建设,加快建立现代化生态环境监测体系,构建陆海统筹、天地一体、上下协同、信息共享的生态环境监测网络,全面提升生态环境监测的自动化、数字化、智能化水平。”

因此,为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》《生态环境监测条例》,防治环境污染,改善生态环境质量,规范土壤中无机元素的快速测定方法,有必要开展土壤中无机元素快速监测标准制订。

2.2 重金属的环境危害

镉 (Cd) 在自然界中主要以化合物形式存在, 人体对镉 (Cd) 的吸收主要是经由呼吸道及消化道进入人体后和低分子量的金属结合蛋白络合而停留在人体内, 储存在肝脏及肾脏中, 对人体的危害主要包括肾脏、骨骼、呼吸系统、心血管系统及致癌性的危害。储存在肾脏中的镉 (Cd), 破坏肾小管, 造成蛋白尿、糖尿、氨基酸尿、钙尿等范可尼综合征症状, 严重的造成尿毒症等。镉 (Cd) 对骨骼造成的影响, 最著名的就是日本的“痛痛病”, 开始时是出现腰、手等关节痛, 几年后, 转为全身骨痛, 不能行动。最后骨骼软化萎缩, 自然骨折, 在全身疼痛中死亡。对于呼吸系统, 主要造成慢性鼻炎、咽喉炎或肺气肿等症状。对于心血管系统, 可导致高血压及其他心脑血管疾病。对于致癌性, 有研究指出, 在镉 (Cd) 污染场所作业的工人, 肺癌和前列腺癌的发生率较高。

汞 (Hg) 具有很强的毒性, 汞 (Hg) 对人体的危害主要涉及中枢神经系统、消化系统及肾脏, 此外对呼吸系统、皮肤、血液及眼睛也有一定的影响。不同汞及汞化物进入人体后, 会蓄积在不同的部位, 从而造成这些部位受损。如单体汞主要蓄积在肾和脑, 无机汞主要蓄积在肾脏, 而有机汞主要蓄积在血液及中枢神经系统。汞 (Hg) 也可通过胎盘屏障进入胎儿体内, 使胎儿的神经元从中心脑部到外周皮层部分的移动受到抑制, 导致大脑麻痹。汞 (Hg) 在水中经微生物作用生成甲基汞, 甲基汞易在鱼、贝壳等水产品体内富集, 形成很高浓度的甲基汞, 人或动物食用了含有甲基汞的水/海产品, 可引起甲基汞中毒, 如日本著名的“水俣病”。

砷 (As) 是自然界中普遍存在的元素, 是类金属。地壳中砷 (As) 的平均丰度为 1.5mg/kg。砷 (As) 随岩石的风化, 砷矿与有色金属矿的开采和冶炼, 还有煤炭燃烧而被带到空气、土壤和水环境中, 环境中砷 (As) 污染主要由于含砷“三废”的排放、含砷农药的施用以及特殊的地质条件所造成的。砷 (As) 容易在人体内累积, 可造成急性或慢性中毒, 砷 (As) 也是一种强致癌物。因此, 砷 (As) 污染的防治已引起人们的充分重视, 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 15618-2018) 砷 (As) 为必测项目。

铬 (Cr) 在自然界主要以三价铬和六价铬的形式存在。三价铬参与人和动物体内的糖与脂肪的代谢, 是人体必需的微量元素; 六价铬则是明确的有害元素, 能使人体血液中某些蛋白质沉淀, 引起贫血、肾炎、神经炎等疾病。

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

人类活动如矿山开采、金属冶炼、农田污灌、污泥农用以及肥料和杀虫剂的施用, 已经造成了大量的土壤重金属污染, 严重威胁着生态平衡、食品安全和人体健康。其中镉 (Cd)、汞 (Hg)、砷 (As)、铬 (Cr) 和铅 (Pb) 被认为是主要重金属污染物中的“五毒”。另外, 其他重金属如锌 (Zn)、铜 (Cu)、钴 (Co)、镍 (Ni)、锡 (Sn) 等也具有一定的

毒性。我国 24 个省份（及城市）开展的受污染农作物种植地调查发现，受污染的农用地中 80% 污染因子为重金属，其中矿冶活动是重金属污染的主要来源。

2014 年发布的《全国土壤污染状况调查报告》^[1]中指出全国土壤中镉（Cd）、汞（Hg）、砷（As）、铅（Pb）等无机污染物超标点位数占全部超标点位的 82.8%。我国近年来以铅（Pb）、镉（Cd）、铬（Cr）、砷（As）、汞（Hg）为代表的重金属和类金属污染事故频发，对公众健康和社会稳定造成了恶劣影响。如全国瞩目的“镉大米”事件，广西金河矿业股份有限公司、河池市金城江区鸿泉立德粉材料厂违法排放工业污水，广西龙江河发生的严重镉污染，引发全国关注的“柳州保卫战”等。

2.3 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.3.1 国家土壤环境风险管控标准

目前生态环境部颁布的农用地和建设用土壤风险管控标准均对重金属提出了限值指标。主要包括《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）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）。

（1）《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）
该标准是我国 2018 年发布的农用地土壤污染风险管控标准。标准规定了农用地土壤污染风险筛选值和管制值，对 8 种元素，根据 pH 的不同，规定了风险筛选值（见表 1）。对镉（Cd）、汞（Hg）、砷（As）、铅（Pb）、铬（Cr），规定了风险管制值（见表 2）。

8 种元素铜（Cu）、铅（Pb）、铬（Cr）、砷（As）、镍（Ni）、锌（Zn）、镉（Cd）、汞（Hg），最低限值依次为 50 mg/kg、70 mg/kg、150 mg/kg、20 mg/kg、60 mg/kg、200 mg/kg、0.3 mg/kg 和 0.5 mg/kg（见表 4），上述限值均按照元素总量计。但需要指出的是，该标准中污染物分析方法需按照标准中推荐的分析方法执行，不可使用等效方法，标准中引用的分析方法均未注明日期，表示分析方法后续如有更新，其最新版本可适用于该标准。

表 1 农用地土壤污染风险筛选值（基本项目）

序号	污染物项目 ^{①②}		风险筛选值（mg/kg）			
			pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	镉（Cd）	水田	0.3	0.4	0.6	0.8
		其他	0.3	0.3	0.3	0.6
2	汞（Hg）	水田	0.5	0.5	0.6	1.0
		其他	1.3	1.8	2.4	3.4
3	砷（As）	水田	30	30	25	20
		其他	40	40	30	25
4	铅（Pb）	水田	80	100	140	240
		其他	70	90	120	170
5	铬（Cr）	水田	250	250	300	350
		其他	150	150	200	250
6	铜（Cu）	果园	150	150	200	200
		其他	50	50	100	100

序号	污染物项目 ^{①②}	风险筛选值 (mg/kg)			
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
7	镍 (Ni)	60	70	100	190
8	锌 (Zn)	200	200	250	300
注：①重金属和类金属砷 (As) 均按元素总量计。 ②对于水旱轮作地，采用其中较严格的风险筛选值。					

表 2 农用地土壤污染风险管制值

序号	污染物项目	风险管制值 (mg/kg)			
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	镉 (Cd)	1.5	2.0	3.0	4.0
2	汞 (Hg)	2.0	2.5	4.0	6.0
3	砷 (As)	200	150	120	100
4	铅 (Pb)	400	500	700	1000
5	铬 (Cr)	800	850	1000	1300

(2) 《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)
该标准是我国 2018 年发布的建设地土壤污染风险管控标准。标准规定了建设地土壤污染风险筛选值和管制值,包括 7 种基本项目和 3 种其他项目重金属的风险筛选值和管控值(见表 3)。

10 种元素铜 (Cu)、铅 (Pb)、砷 (As)、镍 (Ni)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、锑 (Sb)、铍 (Be)、钴 (Co) 和钒 (V) 最低限值依次为 2000 mg/kg、400 mg/kg、20 mg/kg、150 mg/kg、20 mg/kg、8 mg/kg、20 mg/kg、15 mg/kg、20 mg/kg、165 mg/kg (见表 4), 上述限值均按照元素总量计。但需要指出的是,该标准中污染物分析方法需按照标准中推荐的分析方法执行,不可使用等效方法,标准中引用的分析方法均未注明日期,表示分析方法后续如有更新,其最新版本可适用于该标准。

需要注意的是,上述两个土壤风险管控标准指定的分析方法包括电感耦合等离子体原子发射光谱法 (以下简称 ICP-OES)、石墨炉原子吸收光谱法 (以下简称 GF-AAS)、火焰原子吸收光谱法 (以下简称 F-AAS) 和波长色散 X 射线荧光光谱法 (以下简称波谱法, WD-XRF)。大部分标准的检测方法是基于大型分析仪器的检测方法。这些国家监测标准、行业监测标准,都是基于样品采集后,运输到实验室进行分析,仪器的方法检出限低,数据可靠性高。但样品前处理过程复杂,耗时长,有些仪器价格高昂且维护成本高,且无法实现土壤重金属现场快速分析或应急监测的要求。

表 3 建设用地土壤污染风险筛选值和管制值

序号	污染物项目	CAS No.	筛选值（mg/kg）		管制值（mg/kg）	
			第一类 用地	第二类 用地	第一类 用地	第二类 用地
重金属和无机物（基本项目）						

序号	污染物项目	CAS No.	筛选值 (mg/kg)		管制值 (mg/kg)	
			第一类 用地	第二类 用地	第一类 用地	第二类 用地
1	砷 (As)	7440-38-2	20 ^①	60 ^①	120	140
2	镉 (Cd)	7440-43-9	20	65	47	172
3	铬 (Cr) (六价)	18540-29-9	3.0	5.7	30	78
4	铜 (Cu)	7440-50-8	2000	18000	8000	36000
5	铅 (Pb)	7439-92-1	400	800	800	2500
6	汞 (Hg)	7439-97-6	8	38	33	82
7	镍 (Ni)	7440-02-0	150	900	600	2000
重金属和无机物 (其他项目)						
1	锑 (Sb)	7440-36-0	20	180	40	360
2	铍 (Be)	7440-41-7	15	29	98	290
3	钴 (Co)	7440-48-4	20 ^①	70 ^①	190	350
注: ①具体地块土壤中污染物检测含量超过筛选值, 但等于或者低于土壤环境背景值水平的, 不纳入污染地块管理。						

表 4 土壤风险管控标准中重金属相关限值 (mg/kg)

元素	《土壤环境质量 农用地土壤污染 风险管控标准 (试行)》 (GB 15618-2018)	《土壤环境质量 建设用地土壤 污染风险管控标准 (试行)》 (GB 36600-2018)	其他
铬 (Cr)	150	/	/
镍 (Ni)	60	150	/
铜 (Cu)	50	2000	/
锌 (Zn)	200	/	10000
砷 (As)	30	20	/
铅 (Pb)	70	400	/
镉 (Cd)	0.3	20	/
钴 (Co)	/	20	/
钒 (V)	/	165	/
锑 (Sb)	/	20	/
铍 (Be)	/	15	/
汞 (Hg)	0.5	8	/
硒 (Se)	/	/	236
锡 (Sn)	/	/	10000
锰 (Mn)	/	/	2000
钼 (Mo)	/	/	250
锶 (Sr)	/	/	/
钍 (Th)	/	/	/

元素	《土壤环境质量 农用地土壤污染 风险管控标准（试行）》 （GB 15618-2018）	《土壤环境质量 建设用地土壤 污染风险管控标准（试行）》 （GB 36600-2018）	其他
锆（Zr）	/	/	/
注1：以上限值取标准中最小值。“/”表示没有相关指标。 注2：其他一列中，硒和锡限值来自深圳地方标准《建设用地土壤污染风险筛选值和管制值》（DB4403/T 131167-2020）中第一类用地筛选值；锌和钼限值来自天津地方标准《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（DB12/1311-2024）中第一类用地筛选值；锰限值来自江西省地方标准《建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（DB36/1282-2020）。			

2.3.2 本标准对土壤风险管控标准和管理工作的支撑

2016年以来，随着国家《土壤环境保护和污染治理行动计划》《中华人民共和国土壤污染防治法》等相关工作的不断推进，农用地土壤污染监测、建设用地污染地块调查和环境应急、执法等有关土壤重金属的现场快速分析需求在快速增长。因此迫切需要制订现场快速分析的监测方法标准，用以指导农用地土壤污染监测、建设用地污染地块调查和环境应急、执法工作的开展。

便携式X射线荧光光谱法可快速实现土壤重金属的定性和定量分析，一般定性分析仅需1 min，定量分析（需简单样品处理）时间在0.5 h以内，操作简单方便且无需消耗化学试剂。目前国外制定了关于便携式X射线荧光光谱法的标准，如国际上ISO 组织标准方法 Soil quality - Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument（ISO 13196:2013）^[2]、美国的标准分析方法 Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment（EPA 6200）^[3]和 ASTM 标准方法 Soil quality - Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument（ASTM D8064-16）^[4]，我国尚未有类似标准方法。该方法可大幅度减少分析时间，而且能实现样品无损分析，可在现场快速获得监测结果，不仅可满足突发环境事件应急监测需要快速、相对准确定性、定量的要求，还可用于土壤污染筛查及污染场地修复现场监测等，而且还是一种环境友好的绿色检测方法。基于上述原因，在当前背景下制订该标准具有非常高的必要性和紧迫性。

2.3.2.1 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）

（1）本标准适用元素与 GB 15618 标准指标对比

本标准适用于土壤样品中17种元素的快速测定，包括：锑（Sb）、砷（As）、镉（Cd）、铬（Cr）、钴（Co）、铜（Cu）、铅（Pb）、镍（Ni）、硒（Se）、锡（Sn）、钒（V）、锌（Zn）、钼（Mo）、铷（Rb）、锶（Sr）、钍（Th）、锆（Zr）。标准适用元素种类与GB 15618标准对比，未包含此标准中的汞（Hg）。

（2）本标准测定下限与 GB 15618 标准最低限值对比

本标准17种元素的测定下限为0.08 mg/kg~120 mg/kg，其中7个元素（Cr、Ni、Cu、

Zn、As、Pb、Cd) 在 GB 15618 标准有限值。本标准中 Cu 元素的测定下限为 56 mg/kg, Cd 元素的测定下限为 0.8 mg/kg, Ni 元素的测定下限为 120 mg/kg, 这 3 个元素高于 GB 15618 风险管控标准中对应元素的最低限值。其他 4 个元素 (Cr、Ni、Zn、Pb) 的测定下限均未超过 GB 15618 标准的最低限值, 能满足测试要求。

(3) 本标准与 GB 15618 标准监测方法对比

本标准与 GB 15618 标准配套分析方法均测定土壤元素总量, 但二者样品前处理和方法原理等方面存在差异, 如下:

本标准采用 X 射线荧光光谱法 (XRF), 根据特征 X 射线荧光物理激发原理, 通过待测元素受激产生的特征谱线定性定量, 包含原位、异位两种测定模式: 原位测定应清除土体表层植物根系、石块等异物, 平整压实待测土面, 保证检测面平整密实、无孔隙; 异位测定样品需充分混匀均质, 潮湿土样 (手握土块时, 在手指上留有湿印或有水流出) 经烘干至松散可轻碾破碎后待测。本标准前处理流程简便, 不要求样品风干、研磨、过筛等规范化操作, 方法定位为土壤无机元素现场快速测定, 适用于污染应急和筛查检测结果以定性、半定量为主。

GB 15618 标准配套分析方法采用传统湿法化学分析, 样品需经风干、研磨、过筛及强酸全消解等标准化前处理后, 再通过原子吸收、电感耦合等离子体等仪器测定, 方法准确度与精密度较好, 可实现元素准确定量。

综上, 本标准与 GB 15618 标准配套分析方法在样品前处理和方法原理均有较大差异, 因此, 测试结果不具备直接等效比对条件, 本标准仅适用于土壤无机元素的快速测定。

2.3.2.2 《土壤环境质量 建设地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 36600-2018)

(1) 本标准适用元素与 GB 36600 标准指标对比

本标准适用于土壤样品中 17 种元素的快速测定, 包括: 锑 (Sb)、砷 (As)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、钴 (Co)、铜 (Cu)、铅 (Pb)、镍 (Ni)、硒 (Se)、锡 (Sn)、钒 (V)、锌 (Zn)、钼 (Mo)、铷 (Rb)、锶 (Sr)、钍 (Th)、锆 (Zr)。本标准适用元素种类与 GB 36600 标准指标对比, 未包含此标准中的汞 (Hg) 和铍 (Be)。

(2) 本标准测定下限与 GB 36600 标准最低限值对比

本标准 17 种元素的测定下限为 0.08 mg/kg~120 mg/kg, 其中 8 个元素 (Ni、Cu、As、Pb、Cd、Co、V、Sb) 在 GB 36600 标准有限值。本标准 8 种元素的测定下限均未超过 GB 36600 标准的最低限值, 能满足测试要求。

(3) 本标准与 GB 36600 标准监测方法对比

本标准与 GB 36600 标准配套方法均测土壤元素总量, 原理与前处理差异和前文 GB 15618-2018 对比内容一致: 本标准 XRF 法前处理简易, 侧重现场定性和半定量筛查; GB 36600 标准配套湿法消解方法前处理繁琐, 可实现元素准确定量。

2.3.2.3 对两项标准的支撑汇总

本标准适用于土壤中 17 种无机元素的现场快速检测, 与 GB 15618、GB 36600 两项土壤风险管控标准的管控指标比对: 本标准检测项目未覆盖两项标准管控的汞 (Hg)、铍 (Be)。

本标准 17 种元素的测定下限为 0.08 mg/kg~120 mg/kg, 其中 7 个元素 (Cr、Ni、Cu、

Zn、As、Pb、Cd）在 GB 15618 标准有限值，8 个元素（Ni、Cu、As、Pb、Cd、Co、V、Sb）在 GB 36600 标准有限值，本标准铜（Cu）、镉（Cd）、镍（Ni）3 种元素的测定下限高于 GB 15618 对应项目最低限值；其余元素的测定下限均低于两项标准对应项目最低限值。

本标准采用 X 射线荧光光谱快速分析法，样品前处理、测试原理与两项管控标准配套湿法消解实验室检测方法存在本质区别，检测结果存在固有方法偏差。结合本标准现场快速测定、筛查、应急监测的标准定位，本方法可满足农用地土壤污染监测、建设用地污染地块调查和环境应急、执法工作，在筛查层面支撑两项管控标准落地实施。

表 5 本标准对生态环境质量标准的支撑汇总

测定下限			相关排放标准、质量标准及限值	支撑管理情况
铜	铅	铬	风险管控标准 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）铬、镍、铜、锌、砷、铅、镉的最低限值依次为：150 mg/kg、60 mg/kg、50 mg/kg、200 mg/kg、30 mg/kg、70 mg/kg、0.3 mg/kg； 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）等，铜、铅、镉、镍、砷、钴、钒和锑的最低限值依次为：2000 mg/kg、400 mg/kg、20 mg/kg、150 mg/kg、20 mg/kg、20 mg/kg、165 mg/kg、20 mg/kg。	本标准适用于现场快速测定土壤重金属；可从重金属现场快速测定、筛查及应急监测等维度支撑农用地、建设用地等风险管控标准的监测需求。
56 mg/kg	8 mg/kg	80 mg/kg		
镉	镍	锌		
0.8 mg/kg	120 mg/kg	44 mg/kg		
砷	钴	钒		
8 mg/kg	4 mg/kg	104 mg/kg		
锑				
0.16 mg/kg				

2.4 本标准在框架体系中的定位

2.4.1 监测对象

在国家生态环境标准体系中，本标准明确归属于土壤环境质量监测方法标准，但因其技术特性，兼具对污染源周边影响的筛查功能。在监测对象上，本标准精准切合我国土壤重金属风险管控和精细化管理的实际需要。本标准的核心监测对象为土壤（包括农用地土壤、建设用地土壤等环境要素），涵盖了锑（Sb）、砷（As）、镉（Cd）、铬（Cr）、钴（Co）、铜（Cu）、铅（Pb）、镍（Ni）、硒（Se）、锡（Sn）、钒（V）、锌（Zn）、钼（Mo）、铷（Rb）、锶（Sr）、钍（Th）、锆（Zr）等 17 种无机元素，全面支撑《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）等核心管控标准中无机污染物的监测需求。传统环境质量监测对象分析主要依赖大型实验室仪器（如 ICP-MS、AAS）进行“精准定量”，本标准则定位于对环境质量底数进行大面积、多元素的“现场快速测定”，与现有实验室标准互补，形成我国“筛查—精测”相结合的无机元素监测体系。

2.4.2 监测流程

本标准所采用方法涉及网络、运控两大环节。网络方面，本标准明确了便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪的能量分辨率、靶材、电压等核心硬件及性能指标要求，与国家生态环境监测标准中尚无便携式 XRF 仪器现成的专用技术要求规定一致，实现了现场快速测定的准入技术门槛。运控方面，本标准对样品的采集与保存、样品的处理与分析均作出了明确规定。在样品采集与保存上，对于需要原位现场测定的样品无需采集，异位现场测定的采样原理与引用标准一致，现场测定的点位布设、样品代表性与引用标准完全一致；在样品的处理与分析上，本方法依据《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 780-2015）、《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解法》（HJ 832-2017）、《土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 1315-2023）、《全国土壤污染状况详查 土壤样品分析测试方法技术规范》等同类型标准，经检验本标准与上述标准对元素 As、Cr、Cu、Pb、Ni、Rb、V、Zn、Sr、Zr、Mo、Sn 的测定结果具有等效性；对元素 Se、Co、Th、Sb、Cd 受方法原理、基体效应等因素影响，测定结果与上述方法存在一定差异，不具有等效性。

2.4.3 应用场景

在应用场景方面，本标准主要定位为定性半定量筛查测定方法，适用于现场快速测定土壤中 17 种无机元素，作为实验室分析方法的补充和前置手段，适用于对时效性要求高、需在采样现场快速获取土壤无机元素浓度信息的监测场景，可应用于农用地、建设用地、污染地块及历史遗留污染区域等土壤无机元素的现场快速筛查，以及环境应急、执法、督察等监管工作。

表 6 本标准监测维度分析

维度	大类	细类	相关标准		结论
监测对象	环境质量	土壤—重金属	管理标准	《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）	本标准未被管理标准推荐，待验证
				《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）	
监测流程	网络	仪器设备要求	仪器要求	国家生态环境监测标准中尚无便携式 XRF 仪器的专	本标准明确了便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪的能量分辨

				门技术要求标准	率、靶材、电压等核心硬件及性能指标要求，规范了现场快速测定的准入技术门槛。
	运控	样品采集及保存	《土壤环境监测技术规范》（HJ 166）		对于需要原位现场测定的样品无需采集，异位现场测定的采样原理与引用标准一致；现场测定的点位布设、样品代表性等要求与引用标准完全一致。
		处理与分析	同类标准	《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 780-2015）、土壤和沉积物 金属元素总量的消解微波消解法（HJ 832-2017）、土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法（HJ 1315-2023）、《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规范》等方法标准	根据 HJ168 规定开展样品比对，经检验本标准对元素 As、Cr、Cu、Pb、Ni、Rb、V、Zn、Sr、Zr、Mo、Sn 的测定结果于 HJ780、HJ 832-2017、HJ 1315-2023 测定结果可比，具有等效性；对元素 Se、Co、Th、Sb、Cd 受方法原理、基体效应等因素影响，测定结果与上述方法存在一定差异，不具有等效性。
应用场景	应急监测、监督执法	/	国家生态环境监测标准中尚无便携式 XRF 仪器现场快速测定标准		本方法主要定位为定性半定量筛查测定方法，适用于现场快速测定土壤中 17 种无机元素。作为实验室精密分析方法的补充和前置手段，适用于对时效性要求高、需在采样现场快速获取土壤重金属浓度信息的监测场景。

结论：经等效性和适用性验证后，本标准可用于现场土壤中无机元素的快速测定。

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

X 射线荧光光谱仪诞生于 20 世纪 50 年代，而便携式 X 射线荧光光谱仪的发展和普及随着 20 世纪末半导体探测器技术的进步取得了突破性的进展，在金属分析、野外采矿、环境监测、消费品检测和粮食重金属检测等领域都成为行业的常规分析方法。国外主要分析方法标准见表 2。其中与土壤和沉积物测定相关的标准美国 EPA Method 6200、ASTM 标准方法 ASTM D8064 和 ISO 13196。

美国 EPA Method 6200（Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment）规定了利用便携式 X 射线荧光

光谱法测定土壤和沉积物中锑、砷、钡、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锰、汞、钼、镍、钾、铷、硒、银、锑、铊、钍、铀、钒、锡、钛、锌、钼、锆共 26 种元素的标准分析方法。

ISO 13196:2013（Soil quality - Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument）采用便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪测定土壤和沉积物中的砷、镉、钴、铬、铜、汞、钼、镍、铅、锑、锡、钒、锌。

美国标准 ASTM D8064-16^[4]（Standard test method for elemental analysis of soil and solid waste by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using multiple monochromatic excitation beams）使用单波长激发能谱法测定土壤和固废中铬、镍、砷、镉、汞、铅，给出了完整的分析方法正确度和精密度数据，为实验室提供了土壤和固废样品重金属定量分析标准方法。

欧盟标准 EN ISO 18227:2025^[5]（Environmental solid matrices-Determination of elemental composition by X-ray fluorescence spectrometry）规定了土壤、废弃物和类似土壤基体的样品中元素测定的波谱法和能谱法，其样品制备包括粉末直接进样、压片、熔片和活性炭吸附等方法，测定下限约为 10 mg/kg。

ISO 18227:2025^[6]包括波谱法和能谱法两种方法，其中能谱法采用高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱法。但高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱法由于仪器购置费高等原因在国内应用不多，目前此类仪器已停产。ISO 18227:2025 标准中试样制备方式较多，包括融片、粉末压片及粉末直接进样，并可使用经验系数法（empirical correction coefficients）、基本参数法（the fundamental parameter approach）和理论校正系数法（theoretical correction coefficients）等方法进行结果计算。

俄罗斯标准 ГОСТ 33850-2016^[7]（Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии土壤化学成分 XRF 分析法）同样包含波谱法和能谱法，测定下限约为 10 mg/kg。

美国标准 ASTM C1255-18^[8]（Standard test method for analysis of uranium and thorium in soils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy）用能谱法分析土壤中铀和钍。

日本标准 JIS K0470-2008^[9]（Determination of arsenic and lead in clay and sand using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry）使用能谱法测定土壤和沙地中的砷和铅含量。

表7 国外主要相关标准

序号	国家	标准编号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
1	美国	EPA Method 6200	Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment	Sb、As、Ba、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Hg、Mo、Ni、K、Rb、Se、Ag、Sr、Tl、Th、Sn、Ti、Zn、V、Zr

序号	国家	标准编号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
2	ISO	13196:2013	Soil quality - Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument	As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mo、Ni、Pb、Sb、Sn、V、Zn
3	美国	ASTM D8064-16	Standard test method for elemental analysis of soil and solid waste by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using multiple monochromatic excitation beams	Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb
4	欧盟	EN ISO 18227:2025	Environmental solid matrices-Determination of elemental composition by X-ray fluorescence spectrometry	Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、I、Cs、Ba、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U
5	ISO	ISO18227:2025	Environmental solid matrices-Determination of elemental composition by X-ray fluorescence spectrometry	Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、I、Cs、Ba、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U
6	俄罗斯	ГОСТ 33850-2016	Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (土壤化学成分XRF分析法)	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、CaO、MgO、K ₂ O、Na ₂ O、Fe ₂ O ₃ 、P ₂ O ₅ 、SO ₃ 、TiO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、MnO、As、Cl、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Zr、Rb、Ga、Nb、Br、Y
7	日本	JIS K0470-2008	Determination of arsenic and lead in clay and sand using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry	As、Pb
8	美国	ASTM C1255-18	Standard test method for elemental analysis of soil and solid waste by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using multiple monochromatic excitation beams	U、Th

3.2 国内相关分析方法研究

目前,对于土壤重金属的检测标准,大部分标准的检测方法是基于大型分析仪器的检测方法,见表8。其中,已正式发布的标准有35项,根据已有的信息,除本标准外,目前正在制修订关于土壤重金属的监测标准有3项。

表8 国内土壤重金属监测方法标准一览表

序号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
已发布		
1	《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》(HJ 680-2013)	Hg、As、Se、Bi、Sb
2	《土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法》(GB/T 17135-1997)	As
3	《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)	Pb
4	《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)	Cu、Zn
5	《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)	Ni
6	《土壤质量 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》(GB/T 17134-1997)	As
7	《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 17136-1997)	Hg
8	《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)	Pb、Cd
9	《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015)	As、Ba、Br、Ce、Cl、Co、Cr、Cu、Ga、Hf、La、Mn、Ni、P、Pb、Rb、S、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、K ₂ O、Na ₂ O、CaO、MgO
10	《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ974-2018)	Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Ti、Mn、Ba、V、Sr
11	《土壤和沉积物 金属元素总量的消解微波消解法》(HJ 832-2017)	As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V、Zn
12	《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 1080-2019)	Tl
13	《土壤和沉积物 钴的测定 原子吸收分光光度法》(HJ 1081-2019)	Co
14	《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1082-2019)	Cr(VI)
15	《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2019)	Cu、Zn、Pb、Ni、Cr
16	《土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 1315-2023)	Ag、As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Sr、Tl、U、Th、V、Zn
17	《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)	Cd、Co、Cu、Cr、Mn、Ni、Pb、Zn、V、As、Mo、Sb

序号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
18	《土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 804-2016)	Cu、Fe、Mn、Zn、Cd、Co、Ni、Pb
19	《土壤和底泥中元素浓度快速筛选方法-便携式 X 射线荧光光谱仪分析法》(中国台湾地区)	Sb、As、Ba、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Hg、Mo、Ni、K、Rb、Se、Ag、Sr、Tl、Th、Sn、Ti、Zn、Zr
20	《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)	Be
21	《土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法》(HJ 923-2017)	Hg
22	《土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1081-2019)	Co
23	《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 1080-2019)	Tl
24	《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1082-2019)	Cr(VI)
25	《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法》(GB/T 22105-2008)	Hg、As、Pb
26	《硅酸盐岩石化学分析方法 第 28 部分: 16 个主次成分量测定》(GB/T 14506.28-2010)	Na ₂ O、MgO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、P ₂ O ₅ 、K ₂ O、CaO、TiO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、MnO、BaO、Ni、Cu、Sr、Zr
27	《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分: 44 个元素量测定》(GB/T 14506.30-2010)	Li、Be、Sc、Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、HF、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Th、U
28	《农田土壤中镉、砷、铅、铬、铜、镍、锌的快速检测 能量色散型 X 射线荧光光谱法》(河北省地方标准 DB 13/T 5396-2021)	Cd、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn
29	《土壤 重金属元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》(陕西省地方标准 DB 61/T 1162-2018)	Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Se、Hg、Sb、As、Pb
30	《土壤和沉积物 无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》(陕西省地方标准 DB61/T 1580-2022)	As、Br、Ce、Cr、Cu、Ga、Mn、Nb、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、V、Zn、Zr
31	《区域地球化学样品分析方法 第 1 部分: 三氧化二铝等 24 个成分量测定 粉末压片-X 射线荧光光谱法》(DZ/T 0279.1-2016)	Na ₂ O、MgO、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、K ₂ O、CaO、Fe ₂ O ₃ 、Ce、Cr、Ga、La、Mn、Nb、P、Pb、Rb、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr
32	《区域地球化学样品分析方法 第 2 部分: 氧化钙等 27 个成分量测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(DZ/T 0279.2-2016)	CaO、TF ₂ O ₃ 、K ₂ O、Na ₂ O、MgO、Ba、Be、Ce、Co、Cr、Cu、Ga、La、Li、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Pb、Rb、

序号	标准名称	适用范围 (目标元素或化合物)
		Sc、Sr、Th、Ti、V、Zn
33	《区域地球化学样品分析方法 第3部分：钡、铍铋等15个元素量测定 电感耦合等离子体质谱法》（DZ/T 0279.3-2016）	Ba、Be、Bi、Ce、Co、Cs、Cu、La、Li、Ni、Pb、Sb、Sc、Sr、Th
34	《土壤中铜、锌、铅、铬和砷含量的测定 能量色散X射线荧光光谱法（普通能谱法）》（NY/T 4435-2023）	Cu、Zn、Pb、Cr、As
35	《土壤和沉积物 11种元素的测定 能量色散X射线荧光光谱法》（HJ 1425-2025）	As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn、Cd、Mo、Sb
正在制修订		
1	《土壤、沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法》	Al、Ba、Be、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、La、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sr、Ti、V、Zn
2	《土壤和沉积物 总锡的测定 原子荧光法》	Sn
3	《土壤和沉积物 铜、铅、锌、铬、镉、镍等重金属的测定 石墨炉原子吸收法》	Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni

从表 8 可见，大多数分析方法标准均需要将样品消解后，使用 ICP-MS、ICP-OES、GF-AAS 或 F-AAS 等方法进行测定。目前生态环境监测领域土壤和沉积物 XRF 方法主要依据标准为 2015 年发布的 HJ 780-2015^[10]，该方法已逐步应用于基层实验室。另外陕西省地方标准 DB61/T 1162-2018^[11]适用于使用能量色散 X 射线荧光光谱法快速测定土壤中重金属元素，但未开展方法验证。2021 年 7 月，河北省地方标准 DB 13/T5396-2021^[12]发布。该方法主要依据能量色散 X 射线荧光光谱法进行农田土壤中金属元素的快速检测，但未开展方法验证。陕西省地方标准 DB 61/T1580-2022^[13]适用于土壤和沉积物中 17 种元素的测定，但目标元素中不包括重要污染金属镉。同时基于便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪《土壤和沉积物 11 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》^[14]已于 2025 年发布，编制单位为国家环境分析测试中心，该标准使用能量色散 X 射线荧光光谱法（包括单波长激发和常规能量色散 X 射线荧光光谱法）测定土壤和沉积物中 8 种元素，包括砷（As）、铬（Cr）、铜（Cu）、锰（Mn）、镍（Ni）、铅（Pb）、钒（V）、锌（Zn）；还适用于使用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中另外 3 种元素，包括镉（Cd）、钼（Mo）、锑（Sb）。与本标准相比，其测定元素少（仅 11 种），仪器主要是台式能量色散 X 射线荧光仪，未包含手持式，且适用定位不同，该标准为定量标准。

从上述已发布的行业标准可以看出，目前，仅有《土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 780-2015）、《环境空气颗粒物中无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 830-2017）、《环境空气颗粒物中无机元素的测定能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）和《土壤和沉积物 11 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 1425-2025），以上 4 个标准，是通过 X 射线荧光光谱法进行的测定，与本标准项目所使用的方法原理具有一定的相关性，中国台湾地区的《土壤和底泥中元素浓度快速筛选方法—便携式 X 射线荧光光谱仪分析法》是汉化版的 EPA 6200，原理与本标准类似，

因此对上述几个标准分别进行阐述。

(1) 《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015)

该标准是我国 2015 年发布的第 1 个利用 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物的生态环境标准,其原理是将土壤或沉积物样品经过衬垫压片或铝环(或塑料环)压片,试样中的原子受到适当的高能辐射激发后,放射出该原子所具有的特征 X 射线,通过测量特征 X 射线的强度来定量分析试样中各元素的含量。波长色散 X 射线荧光光谱仪是大型的仪器设备,与便携式 X 射线荧光光谱仪相比,采用的检测技术原理不同。

标准明确了其适用范围是土壤和沉积物中 25 种无机元素和 7 种氧化物的测定,包括砷(As)、钡(Ba)、溴(Br)、铈(Ce)、氯(Cl)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、镓(Ga)、铪(Hf)、镧(La)、锰(Mn)、镍(Ni)、磷(P)、铅(Pb)、铷(Rb)、硫(S)、钪(Sc)、锶(Sr)、钍(Th)、钛(Ti)、钒(V)、钇(Y)、锌(Zn)、锆(Zr)、二氧化硅(SiO₂)、三氧化二铝(Al₂O₃)、三氧化二铁(Fe₂O₃)、氧化钾(K₂O)、氧化钠(Na₂O)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)。但需要指出的是,该标准的适用范围未包括镉(Cd)和汞(Hg)。该标准还规定了 22 种无机元素的检出限为 1.0 mg/kg~50.0 mg/kg,测定下限为 3.0 mg/kg~150 mg/kg; 7 种氧化物的检出限为 0.05%~0.27%,测定下限为 0.15%~0.81%。

标准还规定了干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、注意事项等内容。其中,需要指出的是,与 EPA 6200 等方法不同的是,待测样品需经研磨过 200 目筛,于 105 °C 烘干后进行压片处理。另外标准规定,不同型号的仪器,其测定条件不同,应参照仪器厂商提供的数据库选择最佳工作条件并建立测量方法。

(2) 《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 830-2017)

该标准规定了测定环境空气和无组织排放颗粒物中无机元素的波长色散 X 射线荧光光谱法(WD-XRF)。

标准适用于利用滤膜采集的环境空气和无组织排放颗粒物中钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、硅(Si)、磷(P)、硫(S)、氯(Cl)、钾(K)、钙(Ca)、钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、硒(Se)、锶(Sr)、溴(Br)、镉(Cd)、钡(Ba)、铅(Pb)、锡(Sn)、锑(Sb)等元素的测定。与前面所述的标准有所不同的是,该标准适用范围中有钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、硅(Si)、磷(P)、硫(S)、氯(Cl)、钾(K)等轻质元素。另外,该标准还规定,其他无机元素若经方法验证能够达到准确度和精密度要求的,也可适用于该标准,这也是与其他标准不同的地方。

标准还规定了干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、注意事项等内容。由于该标准是适用于环境空气颗粒物,因此在样品制备方面和土壤样品的制备有明显的差别。

(3) 《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 829-2017)

该标准规定了测定环境空气和无组织排放颗粒物中无机元素的能量色散 X 射线荧光光谱法。

标准适用范围和 HJ 830-2017 一样,适用于利用滤膜采集的环境空气和无组织排放颗粒物中钠 (Na)、镁 (Mg)、铝 (Al)、硅 (Si)、磷 (P)、硫 (S)、氯 (Cl)、钾 (K)、钙 (Ca)、钪 (Sc)、钛 (Ti)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、砷 (As)、硒 (Se)、锶 (Sr)、溴 (Br)、镉 (Cd)、钡 (Ba)、铅 (Pb)、锡 (Sn)、锑 (Sb) 等元素的测定,以及经方法验证能够达到准确度和精密度要求的其他无机元素。

标准与 HJ 830-2017 不同的是其测定的方法原理。标准还规定了干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、注意事项等内容。其中,由于该标准是使用能量色散 X 射线荧光光谱仪,在仪器和设备、分析步骤等章节与 HJ830-2017 有所不同,如对于轻元素的测定,增加了可配备氦气置换或抽真空功能的内容。

(4)《土壤和沉积物 11 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 1425-2025)

本标准规定了测定土壤和沉积物中 11 种元素的能量色散 X 射线荧光光谱法。

本标准常规能量色散 X 射线荧光光谱法适用于测定土壤和沉积物中砷 (As)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、钒 (V) 和锌 (Zn) 8 种元素,单波长激发—能量色散 X 射线荧光光谱法适用于测定土壤和沉积物中砷 (As)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、钒 (V)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、钼 (Mo) 和锑 (Sb) 11 种元素。

标准还规定了干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、注意事项等内容。由于该标准是适用于土壤和沉积物中重金属元素的定量测定,因此在样品制备方面要求较高。

(5)《土壤和底泥中元素浓度快速筛选方法—便携式 X 射线荧光光谱仪分析法》(中国台湾地区)

该标准是台湾地区于 2006 年 1 月 18 日发布的。它基本是 EPA 6200 的汉化版,明确了其适用范围是仅提供在现场快速筛选土壤及底泥中元素种类及浓度初估值。但标准中引用的是中国台湾地区已有的其他标准,如有关土壤和底泥中重金属的相关检测方法,参考的是《重金属检测总则》(NIEAM 103)、《土壤中重金属检测方法—王水消化法》(NIE AS321)、《土壤、固体或半固体废弃物中总汞检测方法—冷蒸汽原子吸收光谱法》(NIEAM 317)及《土壤中砷检测方法—砷化氢原子吸收光谱法》(NIEAS 310)等。

3.3 文献资料研究

X 射线荧光分析技术的研究始于 20 世纪 50 年代末,主要用于科研院所和地质科学研究。过去对环境的评估只能在实验室进行,现场采集的样品运送到实验室后才能分析,耗时费力。而便携式 X 射线荧光光谱仪具有体积小,重量轻,便于检测人员在现场直接对环境进行评估,且省去了样品前处理,特别是强酸消解的繁琐。

XRF 方法在生态环境监测领域有多年应用历史,主要监测对象包括土壤和沉积物、颗

粒物和固体废弃物等。文献中应用波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物样品中无机元素的论文较多^[15-19], 也有波长色散 X 射线荧光光谱法应用论文^[20-22]。波长色散 X 射线荧光光谱法在国外实验室已成为土壤和沉积物中重金属元素常规检测手段^[23-28]。

国内波长色散 X 射线荧光光谱法早在 20 世纪 70 年代起就开始使用于地质部组织的“地球化学填图计划”^[29]。该计划所测定的样品大部分是深层及表层土壤, 还有沉积物和岩石层。黄衍初等 1986 年发表的论文《X 射线荧光光谱分析法在土壤背景调查中的应用》中总结了当时部分国内外使用 XRF 方法测定土壤中化学元素的应用案例, 并肯定了 XRF 方法在土壤标准物质钴、镍、铜、锌、铅、钒、铷、铁、钛、钙、锰等元素定值中的作用^[30]。在地质部水系沉积物成分分析标准物质 GBW 07301 (GSD-1)~GBW 07312 (GSD-12) 和土壤成分分析标准物质 GBW 07401 (GSS-1)~GBW 07408 (GSS-8) 研制中, XRF 方法被应用于 25 种元素含量定值测试工作。

与传统实验室方法相比, X 射线荧光光谱法能快速检测土壤重金属含量, 同时和实验室方法数据有一定的相关性。有研究者研究了 X 射线荧光光谱法和传统实验室分析方法 (如 AAS、AFS、ICP-MS 等) 测定比对下的数据质量^[31-33]。Radu 和 Diamond^[34]用两种不同类型的 X 射线荧光光谱法以及原子吸收法分别定量测定了爱尔兰老矿区的土壤样品中铅 (Pb)、砷 (As)、铜 (Cu) 和锌 (Zn) 的浓度。他们发现了这两种方法之间具有很好的相关性, 最终说明 X 射线荧光光谱技术更便于使用, 因为其测定快速且不需要消解样品。C.Kilbride 等人^[35]比较了在实验室使用两种不同型号的 X 射线荧光光谱仪与 ICP-OES 测定 81 个土壤样品中铜 (Cu)、铅 (Pb)、砷 (As)、镉 (Cd)、锌 (Zn)、铁 (Fe)、镍 (Ni) 和锰 (Mn) 含量, 并分析了测定时间与粒径对测定结果的影响。结果显示两种仪器 (同位素光源与 X 射线管) (Niton) 均能较好地快速检测土壤重金属含量, 测试时间增加, 铜 (Cu)、铅 (Pb) 和锰 (Mn) 的测试结果更加准确, 但对其他元素影响不大, 并且认为粒径大小对测试结果影响不大。另外, 对于 ICP-OES 测定的数据, 其发现同位素光源的 PXRF 对铁 (Fe)、铜 (Cu)、铅 (Pb)、锌 (Zn)、镉 (Cd) 和锰 (Mn) 具有较高的线性度, 而 X 射线管的便携式 X 射线荧光光谱仪对铁 (Fe) 和铅 (Pb) 具有更好的线性度。Stephen J 等人^[36]发现, 除了在浓度非常低的情况下, 便携式 X 射线荧光光谱仪对大多数重金属元素的测试浓度值相对稳定, 且表现出比较好的精确性。冉景等人^[37]将便携式 X 射线荧光光谱仪实验室法测定结果与国标分析方法相比, 其准确度在 76.4%~147%之间, 其中镉 (Cd) 的测定准确度波动相对较大, 铜 (Cu) 的测定准确度相对较好, 均在 85%~110%之间, 锌 (Zn) 的测定准确度在 76.4%~130%之间, 铅 (Pb) 和砷 (As) 的测定准确度分别在 80%~130% 和 78%~128%之间, 可考虑将便携式 X 射线荧光光谱技术直接用于部分元素的定量分析。邝荣禧^[38]等通过比较分析土壤重金属便携式 X 射线荧光光谱法测定值与传统实验室测定值之间的相关性可以发现, 土壤中砷 (As)、铅 (Pb)、铜 (Cu) 和锌 (Zn) 的传统实验室测定值与便携式 X 射线荧光光谱法原位、异位测定值均具有良好的相关性, 便携式 X 射线荧光光谱法异位测定与传统实验室的测定结果优于原位测定。

X 射线荧光光谱法监测结果易受土壤理化性质的影响。由于土壤样品组成成分复杂, 土壤污染样品的流动性和均匀性较差, 即使同一区域不同地方的土壤物理化学性质也会有一定不同, 实际测量时需要考虑到土壤条件的干扰, 样品制备对便携式 X 射线荧光光谱检测有

显著影响^[39-41]。Binstock 等人^[41]在用 P-XRF 测定样品中铅 (Pb) 的浓度时, 运用新的现场样品的筛选方案尽量减少现场和实验室结果之间的差异。结果发现当样品干燥并过筛至 <50 μm 粒径时 P-XRF 和 ICP-AES 测量结果之间没有统计学差异。杨桂兰^[42]等研究表明, 含水量是影响检测结果的主要因素之一, 随着土壤含水量的增加, 检测精密度变差, 土壤粒径和紧实度对结果的影响并不明显, 但是随着土壤粒径的减小, 整体相对标准偏差呈减小趋势。彭洪柳^[43]等研究表明, 土壤粒径对重金属浓度测定结果有一定影响, 样品过 100 目筛时的测定结果较理想; 土壤含水量对 PXRF 法的测定结果影响较大, 应保证测试土壤样品干燥; 有机质对 PXRF 法的测定结果存在影响, 但可通过调整方程的常数进行校准。

利用 X 射线荧光光谱法测定土壤, 不同的仪器、测定方式和样品前处理均会对监测结果产生影响。Chen^[44]等人利用便携式台式和手持式 X 射线荧光光谱仪分析研究了农用地土壤样品中砷 (As)、铅 (Pb)、铜 (Cu) 和锌 (Zn) 的总浓度, 研究表明便携式台式 X 射线荧光光谱仪的数据质量明显优于手持式, 并且适用于土壤的快速检测或者筛选。邝荣禧^[38]等通过比较分析土壤重金属便携式 X 射线荧光光谱法测定值与传统实验室测定值之间的相关性可以发现, 土壤中砷 (As)、铅 (Pb)、铜 (Cu) 和锌 (Zn) 的传统实验室测定值与便携式 X 射线荧光光谱法原位、异位测定值均具有良好的相关性, 便携式 X 射线荧光光谱法异位测定与传统实验室的测定结果优于原位测定。

便携式 X 射线荧光光谱仪在对污染事故现场进行的快速应急监测中应用较多, 其开展现场快速分析的功能有利于及时判断污染状况并迅速采取有效应对措施。陈素兰等人发表的《X-荧光光谱法在土壤调查中的应用》为生态环境监测领域最早的关于 XRF 方法测定土壤和沉积物中元素的研究论文之一^[45]。其研究结论为, XRF 分析具有准确度高、分析速度快、试样形态多样性及测定时的非破坏性等特点, 常用于常量元素的定性和定量分析以及进行微量元素的测定, 检出限可达 mg/kg 级测量的元素范围广。在十几分钟之内可同时测定 20 多种元素的含量。由于制样简单、分析速度快, 尤其适用于基体复杂多变的土壤和沉积物样品中常量和痕量元素的分析。

综上, 对于便携式 X 射线荧光光谱仪在土壤重金属方面的监测, 可以归纳出几点:

(1) XRF 与传统的实验室方法比, 可实现样品的快速测定, 大部分元素均可实现定性和半定量分析;

(2) XRF 监测数据受土壤性质的影响较大, 土壤含水量、粒径等是主要的影响因素。

3.4 本标准与国内外相关标准的关系及其定位

3.4.1 本标准与国外相关标准的关系

本标准和国外标准的异同情况见表 9。本标准在制定时, 参考了 EPA 6200、ASTM D8604 和 ISO 13196 中的部分规定。由于 XRF 技术的发展和进步, 国外标准中有关方法检出限的参数性能已经明显落后于目前设备, 本标准将根据方法验证的测试结果确定检出限等参数。

表 9 本标准与国外标准对比情况

方法	ISO 13196	EPA 6200	ASTM D8064	本标准
适用范围	土壤	土壤和沉积物	土壤和固体废物	土壤
测试范围	—	—	1 mg/kg~5000 mg/kg	测定下限
色散方式	能量色散	能量色散	能量色散	能量色散
仪器类型	手持式和便携台式	手持式和便携台式	便携台式	手持式和便携台式
元素	未明确规定适用元素	Sb、As、Ba、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Hg、Ni、Se、Ag、Tl、Sn、V、Zn、Ca、Fe、Mn、Mo、K、Rb、Sr、Th、Ti、Zr	Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb	Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Ni、Se、Sn、V、Zn、Mo、Rb、Sr、Th、Zr
测试模式	定性或半定量	定性为主	定量	定性或半定量
前处理	(1) 定性: 剔除杂质后, 直接测定; (2) 半定量: 在剔除外来物后, 用勺子将土壤压成较小的颗粒, 用筛子剔除大于2mm的部分, 随后用研钵进行研磨。若水分含量大于10%, 需干燥。	(1) 剔除杂质, 直接测定; (2) 在 150 °C 烘干 2 h~4 h。研磨, 全部过 60 目过筛。将过筛后的 150 g~200 g 的土, 放置在牛皮纸或其他厚的纸上, 使土壤在纸上来回反复翻动至少 20 次, 使土壤完全均匀。取其中的 5 g 样品, 放置在样品杯中进行 FPXRF 的测定。	如果样品中的含水量超过 15%, 则应干燥。彻底研磨样品, 至其能通过 50 目或更小 (< 275 μm 粒径) 孔径。将足够量样品装入样品池, 并盖上 X 射线薄膜。	(1) 原位测定无需进行样品采集, 剔除土壤表面的根系、石块等杂物, 用采样工具整平、压实土壤表面, 使待测表面平整、密实、无空隙。(2) 异位测定土壤采样量不少于 500 g, 测试土样厚度应≥5 mm 或满足仪器测定要求, 充分混合均质样品, 对于潮湿 (手捏土块时, 在手指上留有湿印或有水流出) 的样品, 测试前需放在干燥装置内烘干。

3.4.2 本标准与国内相关标准的关系

考虑已发布的行业标准, 仅有《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015) 和《土壤和沉积物 11 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 1425-2025) 与本标准原理相同, 测定环境介质类似, 因此选择本标准和 HJ 780 及 HJ 1425 进行比较见表 10。

表 10 本方法与其他国内标准的异同

方法	HJ 780-2015	HJ 1425-2025	本标准
适用范围	土壤和沉积物	土壤和沉积物	土壤
测试范围	测定下限为 3.0 mg/kg~150 mg/kg	测定下限为 0.24 mg/kg~60 mg/kg	测定下限为 0.08 mg/kg~120 mg/kg
色散方式	波长色散	能量色散	能量色散
仪器类型	台式	台式	手持式和便携台式
元素	As、Ba、Br、Ce、Cl、Co、Cr、Cu、Ga、Hf、La、Mn、Ni、P、Pb、Rb、S、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、K ₂ O、Na ₂ O、CaO、MgO	As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn、Cd、Mo、Sb	Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Ni、Se、Sn、V、Zn、Mo、Rb、Sr、Th、Zr
测试模式	定量	定量	定性和半定量
前处理	待测样品需研磨后过 200 目筛，在 105 °C 烘干后需进行压片处理。	土壤样品按照 HJ/T 166 相关规定进行风干，沉积物样品按照 GB 17378.5 相关规定烘干，按照 HJ/T 166 相关规定使用研磨装置多级研磨过筛后，过非金属筛，于烘箱中（105±5）°C 干燥 2 h。	（1）原位测定无需进行样品采集，剔除土壤表面的根系、石块等杂物，用采样工具整平、压实土壤表面，使待测表面平整、密实、无空隙。（2）异位测定土壤采样量不少于 500 g，测试土样厚度应≥5 mm 或满足仪器测定要求，充分混合均质样品，对于潮湿（手捏土块时，在手指上留有湿印或有水流出）的样品测试前需放在干燥装置内烘干。

3.4.3 本标准定位

分析国内外现行土壤 XRF 标准中（见表 11），国内已发布标准主要采样台式设备实现实验室精确定量，国外相关标准对样品前处理要求严格，均无法满足现场快速测定和筛查需求。本标准采用手持式和便携台式 XRF，设置原位、异位两种测定模式、简化样品前处理，方法定位为土壤无机元素现场快速测定，适用于污染应急和筛查，检测结果以定性、半定量为主。

表 11 本方法立项优势

国外相关标准	国内相关标准	立项理由/优势
--------	--------	---------

土 壤 / 沉 积 物	能量色散X射线光谱法 ISO 13196、美国 EPA 6200、美国 ASTM D8064	已有分析方法标准，但无相关仪器及技术要求 能量色散 X 射线光谱法 《土壤和沉积物 11 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 1425-2025） 波长色散 X 射线光谱法 《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 780-2015）	1. 我国目前无利用能量色散 X 射线光谱法现场快测测定土壤无机元素的技术要求标准，填补了空白； 2. 针对影响重金属现场监测的水分、粒径等因素，提供了解决方法。规范了重金属现场快速测定标准化的要求，满足重金属快速测定、筛查及现场应急监测的要求。
-------------------------	---	---	---

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准制修订过程中严格遵守《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）等的要求，在参考国内外相关文献资料的基础上，兼顾国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准具有一定的科学性、先进性、可行性和可操作性，明确标准制修订的基本原则，如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境保护工作的要求。

为满足生态环境工作的要求，标准方法的测定下限应低于国内外质量标准、风险管控标准或排放标准中的限值规定，测定范围应尽可能涵盖《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），目前除了农用地土壤环境质量标准中汞元素和建设用地土壤环境质量中的铍元素，其余元素均有 XRF 仪器产品可以满足上述要求。

（2）制定的方法准确可靠，能够满足各项方案特性指标的要求。

应采用实际样品、有证标准物质对本标准进行方法验证。选取 6 家通过检验检测机构资质认定且具有代表性的实验室进行方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本方法标准结合了土壤重金属 X 射线荧光光谱法分析技术发展趋势和国内监测机构能力现状，制订的监测方法能适应我国大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

4.2 标准制订的技术路线

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020），标准的制修订技术路线，见图 1。环境监测分析方法标准制订的主要技术工作内容包括标准制订需求分析、国

内外相关标准及文献调研、方法条件试验研究、实验室内方法特性指标确认、方法比对、方法验证以及标准文本和编制说明编写。基于此，本方法标准主要研究技术路线如下：

（1）调查、收集文献资料，筛选并确定土壤中拟分析常见无机元素的种类，参考 EPA 6200，结合编制组实验结果，本方法适用于土壤中锑、砷、镉、铬、钴、铜、铅、镍、硒、锡、钒、锌、钼、铷、锶、钽、锆等多个元素或组分的快速鉴别、筛查和现场测定。

（2）通过实验室内和实验室间的方法考察及验证，编写 XRF 分析方法标准草案、开题报告和方法验证实验方案。确定参与验证实验的协作单位名单。通过实验室间协作研究，确定方法主要性能参数，如检出限、测定下限，精密度、正确度等。

（3）方法验证完成后，编写标准方法验证实验报告，形成标准征求意见稿与编制说明，送交业内长期从事 XRF 工作的 3 位专家函审。根据专家函审意见修改标准征求意见稿和编制说明，并经专家审查会审议，根据专家审查会意见修改和完善征求意见稿，并上报。经监测司审核同意后上网公开征求意见，形成送审稿。召开专家审查会，完成送批稿。

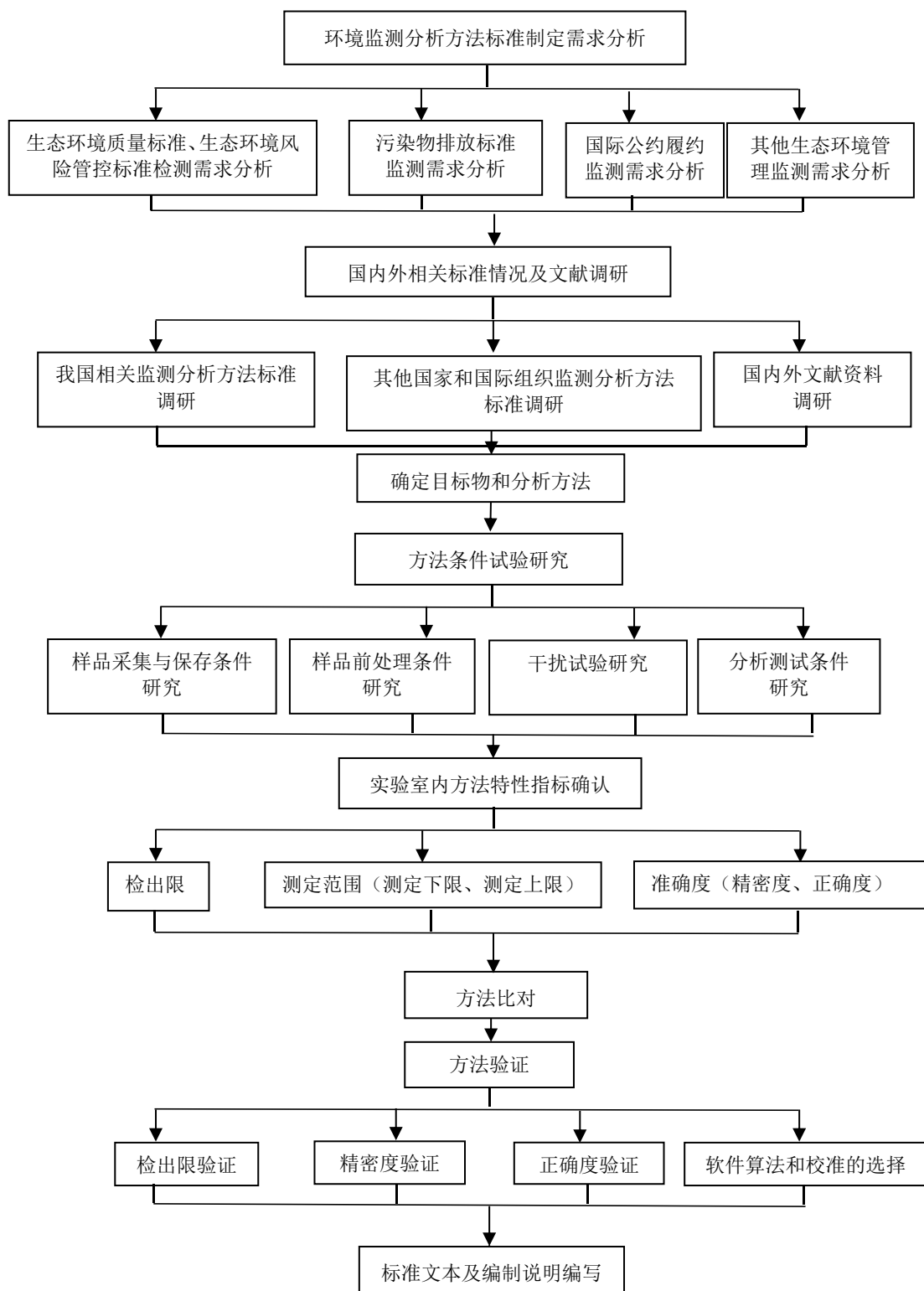


图 1 标准制修订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围研究

本标准规定了测定土壤中 17 种元素的便携式能量色散 X 射线荧光光谱法。

本标准适用于现场快速测定土壤中锑 (Sb)、砷 (As)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、钴 (Co)、铜 (Cu)、铅 (Pb)、镍 (Ni)、硒 (Se)、锡 (Sn)、钒 (V)、锌 (Zn)、钼 (Mo)、铷 (Rb)、锶 (Sr)、钍 (Th)、锆 (Zr) 17 种元素。

本方法定 17 种元素的检出限为 0.04 mg/kg~30 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg~120 mg/kg。

5.1.1.1 适用设备的筛选

目前便携式 X 射线荧光光谱仪产品主要基于能量色散 X 射线荧光原理，其分析元素范围为元素周期表从钠 (Na) 元素 (11 号) 到铀 (U) 元素 (92 号)，针对土壤中重金属分析含量范围在 $\mu\text{g/kg}$ ~ mg/kg 。便携式 X 射线荧光设备以及软硬件的发展使得其分析速度越来越快 (秒、分钟级)，分析精度越来越高。其软件算法已经从传统的经验系数法 (EC 曲线) 发展至基本参数法 (FP)。基本参数法在 19 世纪 50 年代开始被研究，随着科技的发展，硬件加工精密度提升，各项硬件参数更加精确，软件水平也迅速提升，该算法已经开始广泛应用于 XRF 设备。

目前市场上主要 X 射线荧光光谱仪按照色散方式、仪器设计和激发原理不同的分类见表 12。

表12 X射线荧光光谱仪的分类

分类依据	设备名称	具体分类	设备特点	备注
色散方式	波长色散X射线荧光光谱仪 (WDXRF)	/	基本结构：激发源、分光系统、探测器和记录分析 使用特点：功率高，需在实验室使用，设备成本高	非本标准适用仪器类型
	能量色散X射线荧光光谱仪 (EDXRF)	/	基本结构：激发源、探测器和多道谱及运算处理器 使用特点：功率低、可在野外使用，设备成本低	本标准适用仪器类型
仪器设计	便携式X射线荧光光谱仪 (FPXRF)	手持式X射线荧光光谱仪	设备重量：1kg~3kg 是否使用电池：是 样品测试方式：开放式X射线辐射安全等级：非豁免、豁免	本标准适用仪器类型，适用于现场原位测试和异位测试
		便携台式X射线荧光光谱仪	设备重量：5kg~25kg 是否使用电池：是 样品测试方式：开放式	本标准适用仪器类型，适用于现场原位测试和异位测试

			X射线辐射安全等级：豁免	
	台式X射线 荧光光谱仪	/	设备重量：大于25kg 是否使用电池：否 样品测试方式：封闭式 X射线辐射安全等级：豁免	非本标准适用仪器类型， 仅适用于异位测试
激发原理	单色光激发 X射线荧光 光谱仪	/	结构复杂、重量略重、成本略高， 目标元素的检测下限更低，适用于 痕量元素的检测应用	本标准适用仪器类型
	多色光激发 X射线荧光 光谱仪	/	结构简单，便携性好，成本较低， 目标元素的检测下限较单色光激发 仪器略高	非本标准适用仪器类型
注：关于X射线辐射安全等级，豁免是指仪器符合辐射豁免的要求，可以取得豁免，非豁免是指仪器不符合辐射豁免的要求，无法取得豁免。				

根据色散方式的不同，可将 X 射线荧光光谱仪分为波长色散 X 射线荧光光谱仪（Wave length dispersive X-Ray fluorescence spectrometer，WDXRF）和能量色散 X 射线荧光光谱仪（Energy dispersive X-Ray spectroscopy，EDXRF）。其中能量色散 X 射线荧光光谱仪在市场上占有率比较高，波长色散 X 射线荧光光谱仪市场占有率较低，此类仪器一般在实验室使用，仅用于异位分析，该类仪器的品牌主要有 Bruker、panalytical、Shimazu 等。

随着“土十条”与《中华人民共和国土壤污染防治法》相关工作的推进，各省每年都有一定数额的土壤污染防治专项资金，便携式 X 射线荧光光谱仪在经济发达和土壤重污染省份的普及率较高（表 13），在不发达和非污染地区普及也在逐步提高。

表 13 生态环境系统 XRF 的使用情况一览表

色散类型 分类	价格 (万元)	品牌	普及率			
			省级环监 站及环科 院	市级环监 站及环科 院	区县一 级环监 站	大型土壤 修复公司 等
EDXRF	20~60	Niton、奥林巴斯、天瑞、XOS、 安科惠生、浪声、苏州佳谱、 帕纳科等	99%	70%	35%	99%
WDXRF	180~250	Bruker、panalytical、Shimazu 等	25%	15%	1%	0%

根据仪器设计的不同，可将 X 射线荧光光谱仪分为便携式 X 射线荧光光谱仪（Field portable X-ray fluorescence，FPXRF）和台式 X 射线荧光光谱仪，其中便携式 X 射线荧光光谱仪按照设备特点，又可分为手持式 X 射线荧光光谱仪（Handheld X-ray fluorescence analyzer）和便携台式 X 射线荧光光谱仪（Portable X-ray fluorescence fluorescence analyzer）。

手持式 X 射线荧光光谱仪，相比便携台式 X 射线荧光光谱仪，其体积更小（手持）、重量更轻（5 kg 以下）、分析速度快、但准确度相对较差、无辐射保护，可在原位，不经过采样直接对准土壤进行测定。但在分析之前，应清除土壤表面较大或不具代表性的碎片，包

括岩石、鹅卵石、树叶、植被、树根和混凝土等。此外，应尽可能确保土壤表面平整、顺滑，使探针窗口能够很好地接触土壤表面。另外，手持式 X 射线荧光光谱仪进行土壤原位测试时，对土壤含水率、密度和紧实度有一定的要求，对土壤含水率在 5%~20%，测试效果较好；对于水分饱和和土壤或表面有积水的土壤，其测试准确性较差。对于松散土壤，原位测试时可通过夯实土壤的方式，提高土壤密度和紧实度，确保分析结果具有更好的重复性和再现性。由于土壤样品的不均匀性，直接原位分析仪仅提供定性或半定量的数据，不能对重金属进行准确定量。

便携台式 X 射线荧光光谱仪，主要用于异位分析样品，此类仪器的重量在 2.5 kg~12.5 kg 之间，具有辐射保护功能。分析前，应确保样品已经过均化、干燥和研磨处理。均化处理可选择在干燥前或干燥后进行。

仪器的核心硬件参数和软件算法直接影响测试效果，主要硬件配置与测试结果的影响如下：

（1）探测器参数

探测器为仪器核心部件，直接决定检测结果的能量分辨率、检出限、计数率，是影响定性定量准确性的关键因素，主流配置为硅漂移探测器（SDD），硅 PIN 探测器（Si-PIN）仅适用于常规半定量检测。

①能量分辨率

配置范围：一般高能量分辨率 X 射线探测器能量分辨率都在 135eV~145eV；

对结果影响：分辨率 ≤ 145 eV 可有效分离 As、Pb、Cd 等相邻元素特征峰，减少谱线重叠干扰，提升定性定量准确性；分辨率大易导致峰形重叠，定性误判率升高。

②有效面积

配置范围：高精度痕量检测 ≥ 30 mm²，通用检测 10~25 mm²；

对结果影响：面积越大，X 射线接收量越多，信号强度越高、检出限越低（痕量重金属可低至 1~10 ppm）；面积过小则信号弱，计数率偏低，检测结果统计误差增大，重复性（RSD）变差。

③计数率性能

计数率不足则信号采集量少，结果精密度差；计数率过高且分辨率衰减超过 5%时，易出现脉冲堆积，峰形畸变；峰背比过低则背景噪声高，痕量元素特征峰被掩盖，检出限升高。

（2）X 射线管（激发源）参数

X 射线管为元素激发核心部件，其参数决定待测元素激发效率，直接影响检测结果的信号强度、稳定性及痕量元素检出能力，主流最大激发功率 ≥ 4 W，高精度检测需 $\geq 5\sim 10$ W。

①靶材

配置范围：通用/轻+重元素检测用 Rh（铑）靶，重金属/稀土检测用 Ta（钽）/W（钨）靶，土壤/Cl/S 检测用 Ag（银）靶

对结果影响：靶材特征 X 射线需与待测元素激发能匹配，Rh 靶适配土壤中绝大多数重金属（Cr、Ni、As、Pb、Cd 等），激发效率最高；靶材匹配度低则待测元素激发不充分，信号强度偏低，定量结果偏小，检出限升高。

②管电压

配置范围：高精度/痕量/重元素检测 50 kV，通用检测 40~45 kV，最低 ≥ 30 kV

对结果影响：电压过低（ < 30 kV）无法激发 Pb、Hg 等重元素的特征 X 射线，结果未检出或严重偏低；电压过高易激发基体中干扰元素，谱线重叠增多、基体效应增强，定量结果偏差增大；土壤重金属检测选用 40~50 kV，可兼顾轻重元素激发效率。

③管电流

配置范围：50 kV 机型 200~400 μA ，40~45 kV 机型 100~200 μA

对结果影响：电流与信号强度正相关，电流过小则计数率低，检测结果误差大；电流过大易导致探测器饱和、计数率失真，且加速光管老化，长期检测结果漂移性增加。

（3）准直器与滤光片参数

准直器与滤光片为光学核心部件，决定光斑范围、谱线信噪比，有效减少基体散射及谱线干扰，提升检测结果的准确性与重复性。

①准直器（孔径）

配置范围：高精度 $\Phi 1.0$ mm，通用检测 $\Phi 2.0$ mm，快速检测 $\Phi 4.0$ mm。

对结果影响：光斑 $\Phi 2.0$ mm 为土壤均匀样品检测最优配置，兼顾计数率与检测代表性；光斑过小（ $\Phi 1.0$ mm）适用于微区/非均匀样品，但信号强度低，检测时间延长，结果易受样品局部不均影响；光斑过大（ $\Phi 4.0$ mm）计数率高，但易受样品边缘效应干扰，代表性变差。

②滤光片组合

配置范围：基础级 3~4 种（Al、Ti、Cu、Mo/Pb），高精度级 ≥ 6 种（含薄/厚、极化滤片），需支持自动切换。

对结果影响：滤光片可滤除 X 射线管连续谱及基体散射背景，提升特征峰信噪比；无滤光或滤光片匹配不当，背景噪声高，痕量元素峰被掩盖，检出限升高；专用极化滤片可有效分离 Pb/As、Cd/Sn 等重叠峰，减少定量结果偏差。

（4）软件算法

①基本参数法

基本参数法基于物理理论和已知的物理参数（如质量吸收系数、荧光产额、探测效率等），通过理论计算模拟 X 射线与物质的相互作用过程，最终迭代逼近元素含量。它对标准样品依赖小，适用于复杂基体或未知样品。

②经验系数法

经验系数法则依赖于大量已知成分的标准样品，通过回归分析建立荧光强度与元素含量之间的数学关系（如校准曲线）。它在标样充足、基体匹配良好时精度高，但适用范围窄。

编制组对目前市场占有率较大的手持式仪器和便携台式进行了调研，主要有赛默飞、奥林巴斯、天瑞、布鲁克、SciAps、谱育、朗声、苏州三值、安科慧生（便携台式）、苏州佳谱（便携台式）等，不同仪器核心参数比对见表 14。

表 14 国内不同仪器的核心参数对比

序号	设备类型	仪器品牌	探测器	探测器供应商	滤光片	能量分辨率 (eV)	探测器有效面积 (mm ²)	靶材	管电压 (kV)	管电流 (μA)	光管最大激发功率 (W)	准直器 (孔径 mm)	计数率 (CPS)	软件算法
1	手持式	设备 1	SDD	Amptek	六种滤光片 (银、铜、钛、铝、两个空位)	<135	50	金靶	55	100~200	4	无准直/扫描光斑尺寸 4mm	500000	基本参数法+经验系数法
2		设备 2	SDD	Kentek	六种滤光片 (铝、铁、钛、铝、铜、空白材质)	145	20	银靶	50	500	5	8	270000	基本参数法
3		设备 3	SDD	Moxtek	八种滤光片 (铜、铝材质)	135	30	钨靶	55	5~200	4	3	110000	基本参数法/经验系数法
4		设备 4	SDD	Amptek	六种滤光片 (空滤、MoTi、Cu、Al、CuTi 材质)	135	25	银靶	48	50~200	4	2/4	400000	基本参数法和经验系数法
5		设备 5	Fast SDD	Amptek	多种滤光片 (铜、铝等材质)	129	25	银靶	50	5~200	4	3	400000	结合经验系数法+基本参数法
6		设备 6	SDD	Amptek	六种滤光片 (银、钼、铁、铝材质)	122	25	银靶	50	200	4	2	1000000	基本参数法
7		设备 7	CUBE SDD	Bruker	4 滤镜	<145	20	铈靶	5-50	200	4	8	450000	经验系数法
8		设备 8	SDD	Amptek	七种滤光片	145	25	铈靶	50	200	4	2	400000	基本参数法
9	便携	设备 9	Fast SDD	Amptek	双曲面弯晶	125	25	钨靶	50	/	40	/	/	基本参数法
10	台式	设备 10	Cube SDD	Ketek	高通量双曲面弯晶	129	70	铈靶	70	/	12	/	/	基本参数法

5.1.1.2 试验样品的选择

考虑到本标准的适用元素和各元素的检出限和测定下限，对市场上的 ESS、GSS、GSR 等一系列标准样品进行调研，选取测试的标样涵盖了适用元素的高中低浓度，最终选取了 GSS-1a、GSS-2a、GSS-3a、GSS-4a、GSS-5a、GSS-6a、GSS-7a 和 GSS-8a 共 8 种标样用于方法研究。

5.1.1.3 适用元素的筛选

编制组调研了目前国内便携式设备（包括手持式和便携台式）的 10 个品牌，主要有赛默飞 XL 3t 960、奥林巴斯、天瑞、布鲁克、SciAps、谱育、朗声、苏州三值、安科慧生（便携台式）、苏州佳谱（便携台式）等，采用上述仪器对 8 种标准土壤中 26 种元素进行测试，不同的仪器厂家用 A~J 表示（排名不分先后）。

适用元素的筛选原则首先采用 Horwitz 经验模型和合格率来判断。Horwitz 经验模型描述了固体样品目标物分析含量 ω 与再现性标准偏差 S_r 之间的关系，由美国 Horwitz 博士于 20 世纪 80 年代提出，其原理是将测试数据的统计值稳健标准偏差（ S_r 实验）与经验模型计算值（ S_r 计算）的比值（ $H = S_r \text{ 实验值} / S_r \text{ 计算值}$ ）来判断统计结论的合理性。研究结论表明，当 H 值小于 2 时，认为数据正确度较好。元素合格率是指统计范围内所有仪器厂家测试数据中， H 值 ≤ 2 的数据占比，以百分比计（示例：总测试数据 80 个， $H \leq 2$ 合格数据 72 个，元素合格率为 90%）。

按照选定仪器测定条件，对土壤标准样品进行测定，每个仪器测定 7 次。选择超过三种仪器测得的相对误差允许值 $\leq 50\%$ （表 12），以及 Horwitz 经验模型（I 类）和 $H \leq 2$ 判断不同元素的精密度（表 13）和合格率大于 60%（表 14），兼顾《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）中包含的污染物项目作为元素筛选判别依据，其工作流程见图 2。

从表 15 可以看出，汞（Hg）、银（Ag）、铊（Tl）这三种元素不能满足三种仪器测得的相对误差允许值 $\leq 50\%$ 的要求，因此不纳入本标准适用元素，并且不进入 H 值的计算。从表 16 和表 17 可以看出，锰（Mn）和钛（Ti）的 H 值远大于 2，合格率为 0%，因此不纳入本标准适用元素。铁（Fe）、钾（K）、钙（Ca）是地壳与土壤原生矿物核心组成元素，广泛存在于岩石风化产物中，是土壤天然固有组分，不属于污染元素，因此不筛选为适用元素。钡（Ba）在土壤中的背景值较高，测试时钛对其有严重干扰，土壤中钛普遍存在，因此不筛选为适用元素。

同时针对表 15 中各元素异常数据开展分析，其原因主要具体如下：

（1）样品检测浓度高于或者接近仪器检出限浓度（异常数据标黄）。如 Sb 元素在 GSS-1a（仪器 G）、GSS-2a（仪器 E）、GSS-4a（仪器 C）；As 元素在 GSS-3a（仪器 H）；Cd 元素在 GSS-4a（仪器 B）、GSS-6a（仪器 E）、GSS-7a（仪器 B）相对误差超 50%是因为仪器检出限高于或者接近实际浓度，导致相对误差偏大；

（2）仪器硬件参数影响（异常数据标蓝）。能量分辨率决定仪器区分不同能量光子的能力，直接影响了数据的正确度，对于 B、C、D、G 仪器而言，能量分辨率相对于其他仪

器较低；另外，计数率相较于其他仪器较低，计数率反映单位时间内探测器接收的光子数量，其直接关联数据的正确度，有效信号光子能量少，导致测量结果波动大，无法反映真实浓度；

(3) 不同仪器标准曲线范围设置影响（异常数据标绿）。部分仪器的标准曲线未覆盖样品实际浓度，导致测量准确度显著下降。如仪器 A 的标线范围设置偏离样品 GSS-8a 中 As 元素的实际浓度，导致样品相对误差较大；

(4) Hg 元素因常温液态易挥发、La 线（9.9 keV）探测器响应低；Ag 多为痕量（接近检出限）、特征线易与 Pb/Br 谱线重叠（仪器分辨率难排除干扰），还易与样品中 Cl 形成沉淀；Tl 特征 K α 线（70.5 keV）超仪器激发能力（ ≤ 50 kV），导致便携式 XRF 对这三种元素的检测结果偏离真实值。

综上，本标准适用于土壤样品中 17 种元素的快速测定，包括：锑（Sb）、砷（As）、镉（Cd）、铬（Cr）、钴（Co）、铜（Cu）、铅（Pb）、镍（Ni）、硒（Se）、锡（Sn）、钒（V）、锌（Zn）、钼（Mo）、铷（Rb）、锶（Sr）、钍（Th）、锆（Zr）。未包含《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）中规定的汞（Hg）、铍（Be）。

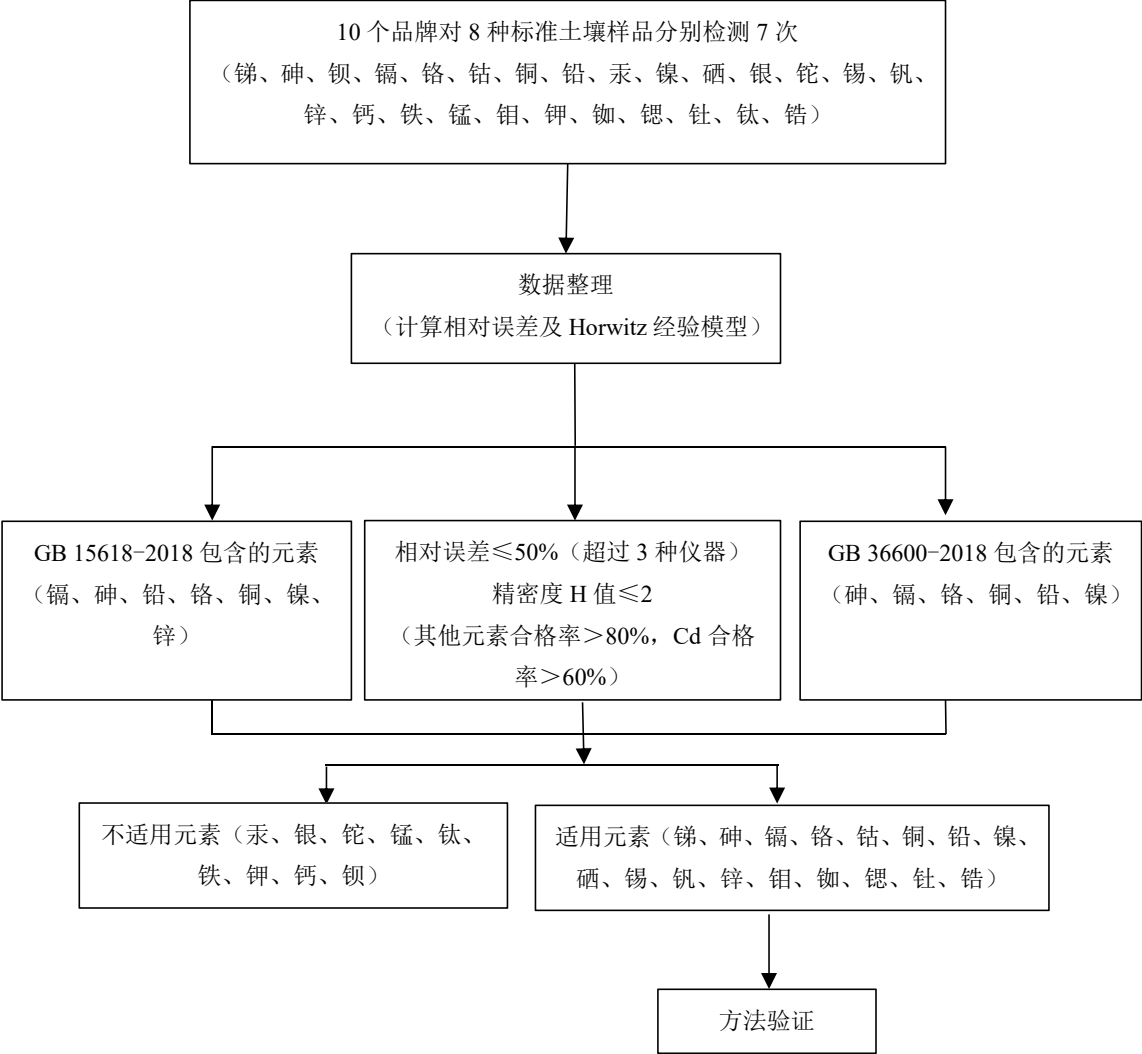


图 2 筛选工作流程图

表 15 不同仪器测定结果的相对误差值

样品	仪器厂家	锑 (Sb)	砷 (As)	钡 (Ba)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	汞 (Hg)
GSS-1a	A	/	4.17%	17.57%	/	23.91%	/	19.62%	13.93%	/
	B	1.79%	1.21%	0.04%	0.57%	1.36%	1.11%	1.53%	0.17%	3.23%
	C	41.67%	70.97%	55.56%	/	/	/	2.76%	/	/
	D	/	15.58%	2.71%	/	4.87%	/	0.34%	1.73%	/
	E	47.16%	26.78%	2.53%	/	7.95%	27.51%	14.49%	3.57%	66.64%
	F	/	5.19%	1.27%	/	/	/	40.82%	13.99%	/
	G	66.79%	1.31%	0.20%	/	9.34%	6.75%	6.21%	0.20%	7.73%
	H	/	15.58%	34.67%	/	31.06%	/	27.89%	8.01%	/
	I	3.01%	15.07%	1.80%	8.67%	6.12%	21.67%	11.12%	0.13%	/
	J	13.18%	9.13%	9.95%	0.63%	2.21%	46.73%	1.03%	1.71%	7.19%
RE≤50%仪器个数		5	9	9	3	8	5	10	9	3
GSS-2a	A	/	47.51%	5.43%	/	47.33%	/	26.94%	1.97%	/
	B	17.94%	31.59%	34.09%	28.57%	24.75%	0.51%	10.71%	22.54%	/
	C	/	85.00%	41.05%	/	15.16%	6.51%	/	/	/
	D	/	0.79%	4.30%	/	13.74%	/	4.29%	0.53%	/
	E	68.16%	28.19%	0.04%	42.79%	8.34%	8.79%	12.24%	8.20%	/
	F	/	21.43%	5.74%	/	/	/	40.00%	15.34%	/
	G	/	1.30%	2.55%	/	9.57%	4.39%	2.70%	7.72%	27.15%
	H	/	6.35%	53.69%	/	26.15%	/	7.14%	22.75%	/
	I	3.69%	9.28%	2.86%	2.86%	14.32%	28.49%	1.75%	0.75%	/
	J	1.54%	2.82%	10.82%	19.15%	22.40%	5.50%	10.98%	8.27%	/
RE≤50%仪器个数		3	9	9	4	9	6	9	9	1
GSS-3a	A	/	/	19.59%	/	56.78%	/	53.98%	2.86%	/
	B	35.82%	29.26%	9.67%	26.58%	6.41%	19.67%	13.97%	6.22%	13.79%

样品	仪器厂家	锑 (Sb)	砷 (As)	钡 (Ba)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	汞 (Hg)
	C	25.05%	/	6.17%	/	48.39%	60.87%	49.45%	3.65%	/
	D	/	35.48%	0.27%	/	6.12%	/	13.01%	4.08%	/
	E	/	4.02%	2.52%	/	8.76%	6.38%	10.59%	8.15%	26.48%
	F	/	19.35%	7.41%	/	/	/	/	12.24%	/
	G	/	6.31%	2.63%	/	10.45%	1.87%	0.24%	9.80%	5.26%
	H	/	53.23%	40.61%	/	67.76%	/	28.11%	17.86%	/
	I	3.64%	7.20%	0.19%	31.16%	8.75%	/	17.55%	3.30%	/
	J	15.85%	6.19%	0.30%	41.66%	15.73%	38.23%	24.64%	2.18%	65.47%
RE≤50%仪器个数		4	7	10	3	7	4	8	10	3
GSS-4a	A	/	62.04%	9.00%	/	1.74%	/	16.88%	5.09%	/
	B	33.67%	/	/	68.83%	7.04%	12.36%	11.89%	0.73%	38.89%
	C	50.82%	35.52%	/	27.27%	56.69%	65.57%	68.83%	23.99%	62.70%
	D	/	17.56%	3.94%	/	0.35%	/	1.66%	1.93%	/
	E	7.26%	27.14%	5.22%	12.73%	1.53%	0.78%	9.87%	7.06%	10.52%
	F	/	7.74%	9.43%	/	/	/	40.31%	10.04%	/
	G	/	14.68%	0.81%	/	3.47%	3.07%	13.98%	8.05%	0.85%
	H	/	22.02%	49.04%	/	30.16%	45.00%	7.97%	11.97%	/
	I	5.48%	10.28%	4.99%	41.55%	3.25%	10.89%	6.56%	4.79%	/
	J	1.71%	10.06%	1.60%	2.01%	4.74%	13.93%	4.53%	4.57%	25.11%
RE≤50%仪器个数		4	8	8	4	8	6	9	10	4
GSS-5a	A	42.44%	1.92%	13.85%	/	10.17%	/	12.75%	10.39%	/
	B	/	7.83%	66.33%	37.50%	34.80%	58.02%	/	30.19%	/
	C	0.94%	0.46%	0.63%	0.00%	0.16%	0.52%	0.14%	0.56%	0.20%
	D	10.83%	6.32%	0.67%	/	8.60%	/	7.29%	3.56%	/
	E	/	1.41%	17.27%	14.11%	11.96%	/	4.30%	0.79%	/
	F	7.16%	18.00%	11.91%	/	/	/	16.13%	10.15%	/

样品	仪器厂家	锑 (Sb)	砷 (As)	钡 (Ba)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	汞 (Hg)
	G	10.99%	2.45%	0.08%	/	3.58%	37.48%	6.56%	2.33%	10.36%
	H	14.09%	1.12%	36.19%	/	10.24%	50.00%	19.34%	12.94%	/
	I	0.11%	1.94%	1.02%	16.97%	3.09%	0.37%	3.08%	1.93%	12.28%
	J	1.44%	0.18%	17.15%	2.72%	1.63%	51.16%	9.14%	7.96%	22.48%
RE≤50%仪器个数		8	10	9	5	9	3	9	10	4
GSS-6a	A	/	18.38%	0.45%	/	20.70%	/	0.78%	15.58%	/
	B	1.22%	0.62%	0.06%	0.00%	0.96%	1.14%	0.89%	0.14%	16.28%
	C	0.07%	0.12%	0.26%	0.57%	0.47%	0.01%	0.61%	0.28%	4.65%
	D	13.27%	6.98%	1.66%	/	5.98%	/	0.80%	1.43%	/
	E	/	7.72%	25.46%	75.31%	32.19%	/	1.53%	0.44%	48.50%
	F	18.37%	6.82%	22.57%	/	/	/	11.81%	14.91%	/
	G	72.80%	16.92%	2.93%	5.10%	6.77%	54.95%	0.64%	0.34%	4.49%
	H	/	5.19%	55.88%	/	21.76%	/	10.85%	11.92%	/
	I	/	38.09%	5.58%	62.44%	15.12%	26.72%	22.66%	26.01%	49.55%
	J	7.20%	6.15%	49.33%	/	15.87%	23.57%	2.23%	0.31%	26.18%
RE≤50%仪器个数		5	10	9	3	9	4	10	10	6
GSS-7a	A	/	/	38.20%	/	14.58%	/	12.14%	40.68%	/
	B	24.53%	18.03%	23.52%	56.52%	7.94%	3.58%	18.04%	23.97%	72.41%
	C	0.27%	0.10%	0.18%	0.00%	0.14%	0.74%	0.04%	0.02%	3.45%
	D	/	22.45%	5.49%	/	5.24%	/	4.59%	4.61%	/
	E	/	16.19%	22.66%	26.89%	3.28%	1.58%	1.66%	/	15.76%
	F	/	/	20.37%	/	/	/	61.90%	39.11%	/
	G	/	15.44%	2.13%	0.95%	4.48%	5.71%	1.31%	9.41%	1.66%
	H	/	/	45.87%	/	11.95%	27.60%	9.86%	4.61%	/
	I	37.04%	/	29.65%	28.20%	25.48%	46.18%	44.10%	5.55%	/
	J	63.79%	35.63%	45.59%	16.83%	0.69%	4.48%	2.47%	5.27%	/

样品	仪器厂家	锑 (Sb)	砷 (As)	钡 (Ba)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	汞 (Hg)
RE≤50%仪器个数		3	6	10	5	9	7	9	9	3
GSS-8a	A	/	65.89%	10.13%	/	10.73%	/	27.91%	12.06%	/
	B	11.90%	3.90%	1.71%	28.57%	4.44%	3.48%	0.83%	0.54%	/
	C	0.36%	0.01%	0.09%	0.00%	1.00%	0.21%	0.48%	0.22%	11.11%
	D	/	0.43%	7.72%	/	18.24%	/	4.76%	4.08%	/
	E	17.10%	7.03%	1.87%	16.12%	22.97%	3.43%	2.31%	8.44%	/
	F	/	11.26%	3.51%	/	/	/	33.33%	29.25%	/
	G	/	0.14%	5.50%	/	7.75%	0.63%	3.78%	8.95%	8.35%
	H	/	0.43%	40.56%	/	41.32%	/	8.33%	15.65%	/
	I	0.94%	2.19%	6.91%	18.50%	8.29%	31.16%	5.49%	1.83%	/
	J	3.03%	12.76%	21.01%	5.15%	7.61%	12.41%	8.15%	15.80%	/
RE≤50%仪器个数		5	9	10	5	9	6	10	10	2
注：“/”代表无相关数据。										

样品	仪器厂家	镍 (Ni)	硒 (Se)	银 (Ag)	铊 (Tl)	锡 (Sn)	钒 (V)	锌 (Zn)	钙 (Ca)	铁 (Fe)
GSS-1a	A	7.27%	/	/	/	49.41%	18.73%	11.81%	28.29%	29.59%
	B	1.61%	9.09%	/	1.19%	0.87%	1.26%	0.35%	29.46%	0.88%
	C	/	40.26%	72.73%	/	42.83%	/	/	/	56.14%
	D	10.40%	/	/	/	19.83%	41.22%	2.50%	36.94%	5.92%
	E	27.16%	31.30%	20.58%	30.27%	1.81%	5.68%	3.47%	16.76%	33.21%
	F	/	/	/	/	6.41%	41.22%	7.91%	35.62%	20.20%
	G	0.32%	21.36%	/	/	19.22%	66.61%	2.14%	26.38%	6.60%
	H	8.20%	/	/	/	/	/	8.18%	37.21%	4.43%
	I	5.56%	6.50%	/	/	5.41%	2.13%	2.80%	1.34%	0.19%
	J	19.77%	51.19%	/	10.90%	24.37%	18.98%	1.61%	15.08%	9.62%

样品	仪器厂家	镍 (Ni)	硒 (Se)	银 (Ag)	铊 (Tl)	锡 (Sn)	钒 (V)	锌 (Zn)	钙 (Ca)	铁 (Fe)
RE<50%仪器个数		8	5	1	3	9	7	9	9	9
GSS-2a	A	3.19%	/	/	/	/	22.44%	24.45%	30.17%	31.40%
	B	10.00%	28.57%	61.54%	11.56%	12.86%	8.90%	8.57%	7.56%	2.04%
	C	29.05%	15.38%	/		/	6.16%	/	50.06%	3.95%
	D	0.60%	/	/	/	/	/	3.20%	41.07%	5.29%
	E	7.04%	32.86%	72.64%	37.44%	13.74%	2.96%	0.83%	29.33%	30.57%
	F	/	/	/	/	/	/	22.91%	38.07%	25.79%
	G	2.32%	21.95%	45.65%	/	47.27%	/	0.97%	29.78%	2.34%
	H	13.10%	/	/	/	/	15.00%	14.04%	50.20%	11.03%
	I	3.74%	30.84%	31.70%	14.69%	9.31%	2.42%	0.51%	1.86%	0.79%
	J	0.09%	46.62%	/	16.60%	7.26%	12.88%	3.58%	2.04%	1.84%
RE≤50%仪器个数		9	6	2	4	5	7	9	8	10
GSS-3a	A	17.21%	/	/	/	/	14.05%	29.86%	37.64%	32.69%
	B	19.24%	16.67%	16.67%	1.96%	2.75%	18.29%	18.32%	8.81%	23.18%
	C	60.60%	/	41.67%	/	23.24%	44.57%	49.10%	/	59.15%
	D	25.71%	/	/	/	/	/	9.89%	50.36%	8.28%
	E	4.53%	28.69%	43.33%	12.97%	21.91%	1.62%	8.61%	26.48%	32.06%
	F	/	/	/	/	/	/	27.84%	45.70%	28.56%
	G	1.69%	5.47%	25.58%	/	35.46%	77.66%	2.26%	27.67%	7.12%
	H	4.76%	/	/	/	/	25.00%	8.06%	48.78%	9.70%
	I	1.28%	/	/	7.88%	5.96%	16.02%	7.06%	2.56%	0.02%
	J	6.40%	49.81%	/	40.33%	11.17%	28.24%	17.19%	4.75%	7.24%
RE≤50%仪器个数		8	4	4	4	6	7	10	8	9
GSS-4a	A	8.08%	/	/	/	/	11.74%	21.46%	60.61%	29.33%
	B	14.13%	3.23%	49.31%	25.71%	15.82%	4.40%	2.03%	/	5.04%

样品	仪器厂家	镍 (Ni)	硒 (Se)	银 (Ag)	铊 (Tl)	锡 (Sn)	钒 (V)	锌 (Zn)	钙 (Ca)	铁 (Fe)
	C	58.81%	61.29%	75.58%	/	53.24%	64.22%	57.44%	/	61.96%
	D	9.13%	/	/	/	5.61%	22.97%	0.78%	64.51%	12.19%
	E	18.47%	37.37%	71.43%	52.10%	12.58%	10.89%	3.08%	/	16.00%
	F	/	/	/	/	28.57%	17.37%	18.32%	30.87%	14.73%
	G	2.10%	21.48%	62.32%	/	4.84%	7.12%	0.38%	11.37%	2.93%
	H	0.79%	/	/	/	/	/	12.58%	52.76%	2.94%
	I	4.43%	11.73%	29.29%	49.89%	0.09%	2.37%	2.09%	1.63%	2.67%
	J	5.42%	/	/	41.84%	1.95%	9.22%	5.16%	5.81%	6.08%
RE≤50%仪器个数		8	4	2	3	7	8	9	4	9
GSS-5a	A	19.52%	/	/	/	/	19.61%	17.27%	/	27.20%
	B	37.97%	79.05%	73.33%	/	/	3.87%	43.07%	/	16.08%
	C	0.47%	0.00%	/	/	0.58%	0.49%	0.28%	28.36%	1.05%
	D	7.14%	/	/	/	15.08%	17.44%	4.49%	/	25.58%
	E	31.04%	62.08%	20.27%	5.03%	18.51%	0.77%	2.57%	28.96%	13.76%
	F	/	/	/	/	25.93%	12.29%	18.11%	29.49%	4.06%
	G	1.98%	12.41%	/	/	9.09%	12.99%	0.25%	21.05%	1.04%
	H	20.30%	/	/	/	/	/	16.45%	54.57%	1.86%
	I	1.20%	57.65%	/	5.84%	1.60%	3.20%	4.99%	23.66%	0.14%
	J	4.57%	15.27%	/	31.65%	2.16%	9.76%	4.42%	8.84%	7.16%
RE≤50%仪器个数		9	3	1	3	7	9	10	6	10
GSS-6a	A	39.01%	/	/	/	1.42%	22.95%	14.19%	62.88%	21.16%
	B	0.55%	3.34%	57.45%	1.59%	0.63%	0.93%	2.23%	28.71%	0.35%
	C	0.32%	0.30%	48.94%	/	0.32%	0.39%	0.63%	28.58%	0.26%
	D	3.81%	/	/	/	6.12%	16.53%	4.84%	74.76%	50.12%
	E	21.97%	10.03%	28.54%	68.15%	1.46%	11.65%	0.31%	28.62%	18.53%

样品	仪器厂家	镍 (Ni)	硒 (Se)	银 (Ag)	铊 (Tl)	锡 (Sn)	钒 (V)	锌 (Zn)	钙 (Ca)	铁 (Fe)
	F	/	/	/	/	11.26%	9.79%	6.22%	20.02%	15.44%
	G	7.18%	15.17%	3.03%	/	8.22%	17.65%	0.01%	13.16%	3.68%
	H	11.24%	/	/	/	52.88%	/	11.31%	37.93%	2.77%
	I	40.80%	56.41%	71.43%	63.80%	9.48%	34.65%	28.81%	/	20.39%
	J	11.24%	18.61%	/	66.04%	0.33%	11.34%	1.88%	19.80%	3.25%
RE≤50%仪器个数		9	5	3	1	9	9	10	7	9
GSS-7a	A	18.24%	/	/	/	/	52.63%	52.61%	49.02%	20.89%
	B	25.15%	11.76%	70.59%	33.33%	28.29%	4.02%	24.76%	42.28%	5.61%
	C	0.34%	0.84%	/	/	0.26%	0.02%	0.86%	28.35%	0.15%
	D	2.37%	/	/	/	/	2.14%	4.20%	65.65%	69.12%
	E	4.43%	40.17%	70.80%	68.62%	1.94%	1.92%	4.42%	31.10%	17.84%
	F	62.61%	/	/	/	0.00%	34.17%	18.95%	1.39%	30.44%
	G	2.77%	25.86%	53.09%	/	5.90%	2.21%	0.57%	11.09%	0.59%
	H	1.78%	/	/	/	/	/	16.04%	32.56%	4.65%
	I	49.33%	25.54%	/	/	52.64%	31.33%	40.36%	70.65%	27.92%
	J	0.31%	47.69%	44.99%	55.67%	11.07%	5.13%	6.99%	35.64%	3.25%
RE≤50%仪器个数		9	6	1	1	6	8	9	8	9
GSS-8a	A	11.79%	/	/	/	/	15.62%	21.53%	24.03%	31.24%
	B	4.24%	2.04%	2.04%	5.26%	2.96%	2.09%	2.99%	20.97%	2.74%
	C	0.07%	2.04%	28.57%	/	0.20%	0.29%	0.25%	28.15%	0.40%
	D	3.81%	/	/	/	/	11.07%	2.81%	32.10%	2.00%
	E	5.68%	69.39%	11.22%	30.10%	2.66%	28.82%	0.02%	27.59%	29.83%
	F	/	/	/	/	/	0.18%	17.32%	29.82%	23.62%
	G	0.72%	1.39%	35.93%	/	43.33%	26.82%	22.81%	28.17%	0.22%
	H	14.76%	/	/	/	/	/	3.03%	43.39%	6.18%

样品	仪器厂家	镍 (Ni)	硒 (Se)	银 (Ag)	铈 (Ti)	锡 (Sn)	钒 (V)	锌 (Zn)	钙 (Ca)	铁 (Fe)
	I	5.27%	/	/	9.28%	8.40%	1.69%	2.83%	2.39%	2.91%
	J	4.92%	/	/	5.25%	7.33%	3.16%	2.07%	8.63%	4.60%
RE≤50%仪器个数		9	3	4	4	6	9	10	10	10
注: “/” 代表无相关数据。										

样品	仪器厂家	锰 (Mn)	钼 (Mo)	钾 (K)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	钛 (Ti)	锆 (Zr)
GSS-1a	A	10.71%	/	19.54%	2.28%	3.08%	4.54%	0.31%	3.55%
	B	0.84%	1.43%	17.90%	0.09%	0.86%	1.53%	1.00%	2.70%
	C	77.10%	64.93%	13.12%	11.25%	69.72%	44.37%	40.88%	8.25%
	D	11.97%	/	22.74%	0.73%	3.13%	23.66%	9.75%	0.00%
	E	4.44%	8.56%	16.07%	1.75%	3.56%	9.89%	9.24%	2.13%
	F	9.38%	21.43%	22.24%	5.53%	2.46%	12.76%	1.03%	20.12%
	G	0.82%	22.79%	15.64%	0.30%	3.19%	3.79%	5.19%	0.16%
	H	19.02%	/	24.95%	1.36%	30.13%	/	15.95%	56.09%
	I	1.17%	9.18%	4.80%	1.09%	0.37%	26.85%	2.48%	2.19%
	J	3.37%	1.21%	8.05%	0.40%	4.91%	/	10.11%	1.03%
RE≤50%仪器个数		9	6	10	10	9	8	10	9
GSS-2a	A	9.56%	/	19.05%	1.88%	3.85%	2.24%	6.71%	2.67%
	B	13.23%	33.04%	26.49%	5.71%	8.20%	21.80%	17.96%	10.38%
	C	42.58%	24.82%	21.94%	42.36%	22.93%	2.08%	16.37%	0.12%
	D	12.93%	/	23.86%	3.31%	3.57%	16.22%	14.79%	2.22%
	E	0.76%	20.47%	21.53%	1.06%	0.67%	12.53%	6.84%	0.87%
	F	11.44%	9.37%	23.58%	7.97%	3.69%	15.15%	1.90%	13.96%
	G	1.93%	22.02%	17.89%	1.49%	1.69%	2.39%	7.73%	0.65%
	H	7.72%	/	38.36%	3.76%	15.96%	44.86%	61.66%	67.84%
	I	2.81%	2.45%	2.18%	0.59%	0.94%	4.78%	0.67%	1.34%

样品	仪器厂家	锰 (Mn)	钼 (Mo)	钾 (K)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	钛 (Ti)	锆 (Zr)
	J	15.36%	5.60%	4.10%	8.82%	0.19%	/	7.20%	1.88%
RE≤50%仪器个数		10	7	10	10	10	9	9	9
GSS-3a	A	14.42%	/	24.89%	1.93%	4.32%	5.69%	5.60%	5.03%
	B	6.49%	40.00%	13.81%	2.15%	17.59%	10.02%	1.68%	0.14%
	C	/	/	12.91%	12.35%	23.72%	/	22.17%	10.51%
	D	17.88%	/	36.03%	1.34%	5.49%	6.61%	22.89%	0.81%
	E	30.62%	/	30.39%	11.03%	0.80%	1.81%	1.69%	14.30%
	F	14.50%	/	34.11%	4.03%	5.89%	8.32%	4.21%	10.47%
	G	0.63%	15.30%	20.35%	1.63%	4.44%	1.64%	10.86%	5.23%
	H	11.17%	/	33.51%	0.17%	21.98%	40.30%	50.71%	37.59%
	I	1.78%	43.04%	0.33%	1.85%	3.21%	0.70%	3.29%	2.88%
	J	1.91%	27.48%	9.57%	7.95%	0.31%	/	13.18%	11.63%
RE≤50%仪器个数		9	4	10	10	10	8	9	10
GSS-4a	A	13.69%	/	18.25%	2.93%	0.19%	3.63%	5.56%	0.45%
	B	/	24.49%	32.43%	20.18%	85.91%	20.75%	10.31%	12.74%
	C	9.92%	28.37%	19.80%	44.03%	/	64.83%	50.44%	5.69%
	D	34.19%	/	19.73%	0.85%	0.49%	6.77%	1.25%	2.87%
	E	14.33%	/	10.81%	7.43%	0.88%	34.73%	1.40%	10.08%
	F	3.95%	/	18.09%	5.36%	3.69%	6.77%	4.89%	13.55%
	G	7.07%	3.22%	17.10%	0.63%	1.30%	1.44%	1.39%	1.15%
	H	25.29%	/	24.49%	1.41%	15.27%	37.59%	12.12%	48.17%
	I	0.54%	13.99%	1.23%	2.29%	0.28%	9.86%	4.21%	1.23%
	J	2.17%	40.59%	3.88%	3.83%	3.84%	50.19%	1.29%	5.06%
RE≤50%仪器个数		9	5	10	10	8	8	9	10
GSS-5a	A	6.08%	/	16.80%	3.23%	1.57%	2.05%	12.49%	2.38%
	B	/	/	34.48%	69.90%	1.58%	33.14%	27.13%	18.97%

样品	仪器厂家	锰 (Mn)	钼 (Mo)	钾 (K)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	钛 (Ti)	锆 (Zr)
	C	0.20%	0.25%	17.07%	0.35%	0.19%	0.81%	0.27%	0.31%
	D	17.37%	/	14.15%	0.50%	1.83%	11.13%	1.58%	5.04%
	E	38.71%	8.29%	4.21%	21.11%	4.34%	8.94%	1.66%	10.89%
	F	8.91%	13.04%	10.35%	9.05%	9.89%	71.10%	19.89%	22.79%
	G	4.52%	19.56%	17.23%	3.90%	2.14%	0.53%	0.32%	0.05%
	H	20.95%	/	25.45%	1.41%	8.79%	39.53%	6.71%	49.58%
	I	4.32%	5.93%	2.13%	1.16%	2.98%	22.99%	6.54%	1.88%
	J	1.66%	24.14%	9.48%	2.46%	5.95%	/	2.35%	0.47%
RE≤50%仪器个数		9	6	10	9	10	8	10	10
GSS-6a	A	6.32%	41.78%	13.70%	6.99%	5.64%	28.18%	21.84%	5.17%
	B	0.05%	0.53%	17.90%	1.00%	0.52%	0.98%	1.80%	1.56%
	C	0.29%	0.15%	17.16%	0.07%	0.25%	0.10%	0.65%	0.50%
	D	6.26%	1.27%	12.16%	1.82%	3.81%	5.31%	20.87%	3.85%
	E	0.69%	3.23%	10.52%	27.08%	4.67%	4.35%	4.36%	2.16%
	F	36.86%	3.72%	5.71%	17.43%	20.95%	/	24.95%	/
	G	0.48%	0.29%	17.95%	0.47%	3.48%	2.27%	0.13%	2.03%
	H	24.19%	53.51%	30.48%	1.57%	3.33%	33.47%	2.82%	23.72%
	I	26.72%	15.70%	29.18%	23.19%	38.22%	17.25%	32.58%	24.55%
	J	5.94%	0.24%	26.54%	10.06%	1.44%	19.21%	18.84%	10.64%
RE≤50%仪器个数		10	9	10	10	10	9	10	9
GSS-7a	A	5.13%	/	11.82%	8.10%	4.96%	/	22.42%	5.14%
	B	7.63%	8.04%	52.62%	43.27%	29.31%	12.79%	3.86%	15.59%
	C	0.58%	0.13%	16.51%	0.90%	0.24%	0.50%	0.16%	0.72%
	D	3.95%	/	9.06%	14.80%	3.09%	12.93%	0.48%	8.38%
	E	14.64%	12.60%	16.28%	5.29%	7.40%	6.75%	3.14%	1.54%
	F	48.46%	/	21.36%	20.41%	28.19%	/	62.79%	52.16%

样品	仪器厂家	锰 (Mn)	钼 (Mo)	钾 (K)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	钛 (Ti)	锆 (Zr)
	G	0.52%	16.65%	17.82%	4.00%	46.05%	0.38%	3.98%	5.77%
	H	28.06%	/	35.26%	6.63%	8.11%	/	1.66%	14.94%
	I	30.82%	26.53%	51.51%	8.38%	39.26%	4.57%	22.06%	35.30%
	J	10.98%	26.43%	16.79%	12.38%	2.87%	/	1.98%	1.44%
RE≤50%仪器个数		10	6	8	10	10	6	9	9
GSS-8a	A	14.66%	/	16.05%	0.44%	3.88%	7.46%	0.84%	2.93%
	B	3.40%	48.50%	12.59%	0.61%	19.96%	2.81%	3.58%	6.63%
	C	0.83%	0.19%	17.64%	0.27%	0.34%	0.04%	0.20%	0.68%
	D	4.10%	/	15.33%	0.89%	6.53%	25.06%	1.44%	3.32%
	E	1.49%	/	9.98%	1.58%	0.19%	12.27%	0.88%	4.64%
	F	9.16%	/	16.42%	9.67%	2.97%	18.03%	7.82%	13.57%
	G	1.26%	6.71%	16.07%	1.89%	1.79%	1.60%	0.27%	0.73%
	H	6.39%	/	28.69%	2.23%	8.77%	42.62%	25.25%	46.30%
	I	1.11%	17.79%	0.37%	0.06%	1.95%	2.80%	3.09%	3.04%
	J	15.27%	7.50%	3.42%	5.95%	1.96%	/	2.11%	5.07%
RE≤50%仪器个数		10	5	10	10	10	9	10	10
注：“/”代表无相关数据。									

表 16 依据 Horwitz 经验模型 (I 类) 计算得到不同元素的 H

样品名称	仪器厂家	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Ni	Se	Sn	V
GSS-1a	A	11.448	4.290	0.000	7.937	0.000	2.529	1.130	0.000	0.000	0.000	5.360	0.863
	B	0.234	0.315	0.402	0.108	0.301	0.213	0.297	0.418	0.198	0.000	0.204	0.284
	C	0.057	0.044	0.110	0.000	0.290	0.187	0.109	0.023	0.174	0.086	0.043	0.264
	D	0.000	0.430	0.063	/	0.337	0.000	0.351	0.059	0.760	0.000	0.960	0.255
	E	0.623	1.272	0.532	0.371	1.507	0.356	1.443	0.241	1.422	1.591	1.318	1.084

样品名称	仪器厂家	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Ni	Se	Sn	V
	F	0.000	0.937	0.166	0.000	0.000	0.000	1.047	0.178	0.000	0.000	0.876	0.530
	G	0.680	0.382	0.176	4.360	0.207	0.283	1.029	0.198	0.633	0.219	0.585	0.867
	H	0.000	2.288	1.851	0.000	0.000	0.000	0.936	0.351	2.004	0.000	0.000	0.000
	I	0.276	0.398	0.687	0.276	0.611	6.288	0.395	0.129	0.765	0.552	0.234	1.028
	J	0.385	0.049	1.440	0.048	1.135	1.773	0.101	0.056	0.556	4.153	0.229	1.152
GSS-2a	A	8.875	9.881	0.000	111.212	0.000	1.034	0.543	0.000	0.000	0.000	22.07	0.393
	B	0.760	2.601	5.127	1.312	2.952	0.294	1.139	2.124	0.876	2.100	0.772	1.393
	C	0.183	0.159	0.146	0.422	0.139	0.087	0.309	1.566	0.051	0.000	0.439	0.112
	D	0.000	0.721	0.073	0.000	0.292	0.000	0.659	0.511	0.564	0.000	0.000	0.242
	E	2.332	0.605	0.474	0.837	1.774	0.110	1.303	0.722	1.408	1.301	2.035	0.335
	F	0.000	0.370	0.230	0.000	0.000	0.000	0.000	0.406	2.669	0.000	0.000	0.518
	G	0.432	0.335	0.148	45.62	0.295	0.295	0.578	0.454	0.699	0.112	1.371	0.872
	H	0.000	2.444	1.400	0.000	0.000	0.000	1.807	2.292	2.723	0.000	58.834	0.000
	I	1.118	0.262	0.644	1.058	0.295	7.014	0.830	0.440	0.515	0.849	0.385	1.907
	J	0.397	0.108	0.910	0.682	1.243	0.563	0.252	0.044	0.175	3.258	0.187	1.183
GSS-3a	A	0.000	16.54	0.000	166.7	0.000	0.000	1.132	0.000	0.000	0.000	7.483	0.429
	B	0.458	0.194	0.451	0.000	0.214	0.137	0.185	0.299	0.196	0.000	0.210	0.284
	C	0.081	0.274	0.235	0.000	0.223	0.142	0.140	0.144	0.171	0.000	0.060	0.216
	D	0.000	0.765	0.042	0.000	0.409	0.000	0.926	0.495	0.841	0.000	0.000	0.331
	E	3.576	1.417	1.138	1.395	1.413	0.354	0.446	0.613	0.281	1.179	1.743	1.190
	F	0.000	1.082	0.186	0.000	0.000	0.000	0.000	0.700	0.000	0.000	0.000	0.857
	G	0.424	0.560	0.194	53.374	0.388	0.192	0.644	0.780	0.632	0.343	1.594	0.795
	H	0.000	0.000	1.362	0.000	9.317	0.000	0.000	1.935	1.644	0.000	0.000	0.000
	I	1.601	0.444	0.833	2.622	0.679	14.41	0.821	0.283	0.683	1.630	0.272	1.745
	J	0.835	0.292	0.241	1.246	1.451	0.983	0.108	0.080	0.480	3.994	0.111	1.528
GSS-4a	A	0.000	7.163	0.000	117.7	0.000	1.633	0.608	0.000	0.000	0.000	10.811	0.248

样品名称	仪器厂家	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Ni	Se	Sn	V
	B	1.004	4.060	7.586	1.542	0.512	0.410	0.514	0.352	0.775	0.000	0.460	0.408
	C	0.042	0.068	0.420	0.000	0.068	0.044	0.026	0.132	0.019	0.000	0.046	0.054
	D	0.000	1.146	0.118	0.000	0.187	0.000	0.320	0.364	0.373	0.000	0.705	0.129
	E	1.273	1.172	2.083	1.953	1.352	0.102	0.958	0.809	1.243	1.206	1.056	0.804
	F	0.000	0.822	0.406	0.000	0.000	0.000	0.000	0.401	3.198	0.000	0.000	0.551
	G	0.384	0.626	0.494	58.374	0.263	0.222	1.033	0.630	0.760	0.179	0.567	0.775
	H	0.000	3.489	2.630	0.000	4.229	0.000	2.237	1.641	0.981	0.000	0.000	0.000
	I	0.454	0.554	1.110	1.799	0.482	5.501	0.387	0.229	0.553	0.855	0.225	1.472
	J	0.352	0.326	2.118	0.639	0.842	0.883	0.053	0.052	0.195	2.304	0.068	0.777
GSS-5a	A	2.845	0.653	0.000	142.985	0.000	2.039	0.118	0.000	0.000	9.872	8.196	0.253
	B	1.255	0.360	0.103	0.000	0.172	0.119	0.749	0.626	0.395	0.427	2.365	0.320
	C	0.077	0.152	0.115	0.000	0.153	0.050	0.132	0.110	0.143	0.065	0.103	0.177
	D	0.789	0.074	0.109	0.000	0.141	0.000	0.113	0.073	0.356	0.000	0.570	0.120
	E	0.363	0.241	2.155	1.013	1.019	1.419	0.332	0.409	1.127	1.690	0.628	0.227
	F	0.000	0.148	0.362	0.000	0.000	0.000	0.494	0.320	3.983	0.000	0.000	0.705
	G	3.368	0.276	0.258	41.241	0.370	0.325	0.576	0.457	0.720	0.211	0.769	1.011
	H	0.000	0.348	3.058	0.000	4.313	0.000	0.620	0.679	1.930	0.000	0.000	0.000
	I	0.169	0.040	1.200	1.280	0.410	3.527	0.085	0.107	0.457	0.380	0.142	0.343
	J	0.089	0.056	2.093	0.541	0.202	1.238	0.107	0.072	0.414	1.671	0.226	0.740
GSS-6a	A	2.061	2.012	0.000	67.293	0.000	2.338	0.199	0.000	0.000	0.000	0.364	1.011
	B	0.308	0.444	0.374	0.000	0.325	0.222	0.485	0.532	0.361	0.449	0.440	0.361
	C	0.124	0.164	0.163	0.055	0.136	0.142	0.187	0.149	0.154	0.107	0.199	0.143
	D	0.892	0.187	0.199	0.000	0.191	0.000	0.057	0.044	0.214	5.794	0.048	0.157
	E	0.138	0.667	1.489	0.499	1.185	1.003	0.552	0.283	1.135	0.467	0.473	0.904
	F	1.003	0.359	0.729	0.000	0.000	0.000	0.216	0.164	0.989	0.000	0.100	0.917
	G	0.494	0.482	0.378	0.101	0.164	0.447	0.285	0.257	1.262	0.280	0.818	1.860

样品名称	仪器厂家	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Ni	Se	Sn	V
	H	0.000	2.540	5.571	0.000	4.354	0.000	0.499	0.458	1.287	0.000	0.919	0.000
	I	0.328	0.168	2.671	1.155	0.292	4.520	0.108	0.181	0.110	2.269	0.227	0.767
	J	0.117	0.114	3.946	0.000	0.947	1.052	0.083	0.067	0.242	1.281	0.015	0.676
GSS-7a	A	0.000	31.475	0.000	190.757	0.000	0.492	0.000	0.000	0.000	0.000	32.661	0.269
	B	0.000	0.099	0.340	0.000	0.503	0.124	0.284	0.148	0.508	0.000	0.233	0.586
	C	0.074	0.092	0.180	0.000	0.164	0.136	0.138	0.110	0.166	0.076	0.084	0.157
	D	0.000	2.483	0.158	0.000	0.054	0.000	0.195	0.711	0.087	12.767	2.141	0.080
	E	5.063	0.577	1.469	1.280	0.825	0.077	1.181	2.599	1.235	1.070	1.690	0.260
	F	0.000	0.000	0.442	0.000	0.000	0.000	0.000	1.309	0.786	0.000	0.000	1.260
	G	0.217	0.250	0.400	0.287	0.540	0.389	0.443	0.867	0.341	2.520	0.749	0.413
	H	0.000	0.000	5.301	0.000	1.820	0.000	1.266	3.639	0.572	0.000	12.375	0.000
	I	1.435	1.106	1.138	2.565	0.299	2.648	0.198	0.499	0.183	1.859	0.142	0.873
	J	0.548	0.528	4.933	1.102	0.129	0.412	0.095	0.224	0.114	3.566	0.139	0.818
GSS-8a	A	5.686	7.278	0.000	145.608	0.000	1.358	0.361	0.000	0.000	0.000	5.154	0.435
	B	0.286	0.313	0.524	0.000	0.458	0.319	0.278	0.229	0.209	0.000	0.174	0.435
	C	0.092	0.117	0.157	0.000	0.129	0.121	0.131	0.148	0.142	0.000	0.054	0.126
	D	0.000	0.938	0.085	0.000	0.242	0.000	0.564	0.632	0.467	0.000	0.000	0.203
	E	1.037	1.341	1.499	0.875	0.557	0.231	0.988	1.227	1.622	1.907	2.289	0.679
	F	0.000	0.663	0.275	0.000	0.000	0.000	0.000	0.788	4.197	0.000	0.000	0.237
	G	0.316	0.357	0.314	31.238	0.315	0.254	0.574	0.671	0.427	0.341	1.724	2.154
	H	0.000	1.361	2.802	0.000	4.045	0.000	1.625	3.005	1.076	0.000	0.000	0.000
	I	0.411	0.311	0.764	0.906	0.634	0.000	0.785	0.192	0.793	2.390	0.155	0.792
	J	0.498	0.245	1.145	0.789	0.395	1.058	0.153	0.053	0.178	5.982	0.080	0.705

样品名称	仪器厂家	Zn	Ca	Fe	Mn	Mo	K	Rb	Sr	Th	Ti	Zr
GSS-1a	A	3.052	0.128	0.083	0.000	476	0.164	0.149	0.088	23.6	0.000	0.000

样品名称	仪器厂家	Zn	Ca	Fe	Mn	Mo	K	Rb	Sr	Th	Ti	Zr
	B	0.395	0.759	0.859	1728	0.262	0.806	0.349	0.390	0.303	1659	0.297
	C	0.022	0.011	0.650	81.2	0.024	0.456	0.140	0.051	0.084	1049	0.068
	D	0.045	0.008	0.006	91.8	0.000	0.008	0.135	0.101	0.992	77.7	0.139
	E	0.167	0.918	0.487	1498	0.399	1.425	0.219	0.123	0.425	3237	0.226
	F	0.165	0.099	0.110	385	1.853	0.177	0.198	0.080	0.893	298	0.058
	G	0.251	0.117	0.025	40.50	0.287	0.286	0.372	0.237	0.469	236	0.208
	H	0.487	0.215	0.129	1267	0.000	0.124	0.194	0.622	0.000	1392	0.686
	I	0.118	0.152	0.093	506	0.505	0.150	0.037	0.061	0.409	487	0.087
	J	0.055	0.124	0.071	338	0.508	0.179	0.051	0.038	0.128	324	0.032
GSS-2a	A	24.463	0.127	0.128	0.000	507.4	0.138	0.211	0.042	23.39	0.000	0.000
	B	0.846	14.376	0.375	6178	1.947	3.304	0.800	1.596	1.775	9479	1.078
	C	1.250	0.263	0.329	690	0.083	0.307	0.089	0.105	0.122	372	0.157
	D	0.267	0.007	0.007	162	0.000	0.007	0.175	0.078	0.932	97.6	0.167
	E	0.930	0.503	0.208	1209	1.119	0.933	0.224	0.107	0.674	1277	0.250
	F	0.357	0.112	0.088	979	0.000	0.117	0.070	0.102	0.338	352	0.133
	G	0.830	0.122	0.034	285	0.242	0.206	0.331	0.393	0.486	412	0.353
	H	0.000	0.142	0.248	0.244	0.000	1265	0.545	0.000	0.142	0.248	0.244
	I	0.180	0.097	0.148	260	0.687	0.143	0.070	0.089	0.646	584	0.096
	J	0.072	0.202	0.058	144	1.109	0.328	0.045	0.039	0.174	222	0.542
GSS-3a	A	7.752	0.108	0.102	0.000	730	0.076	0.243	0.020	29.189	0.000	0.000
	B	0.224	1.022	0.560	1002	0.000	1.058	0.327	0.480	0.118	1236	0.343
	C	0.195	0.468	0.519	1272	0.155	0.385	0.151	0.122	0.201	362	0.115
	D	0.373	0.025	0.011	300	0.000	0.008	0.193	0.062	1.669	87.3	0.153
	E	1.307	1.064	0.236	1230	3.223	2.018	0.438	0.074	1.375	1981	0.561
	F	0.518	0.139	0.121	1618	0.000	0.232	0.162	0.100	0.856	289	0.147
	G	0.691	0.262	0.062	1034	1.046	0.212	0.353	0.298	0.403	407	0.281

样品名称	仪器厂家	Zn	Ca	Fe	Mn	Mo	K	Rb	Sr	Th	Ti	Zr
	H	0.000	0.129	0.795	0.600	0.000	1738	0.570	0.000	0.129	0.795	0.600
	I	0.308	0.332	0.131	533	0.942	0.145	0.083	0.075	0.688	974	0.072
	J	0.076	0.430	0.104	194	1.301	0.155	0.027	0.044	0.337	471	0.254
GSS-4a	A	2.273	0.320	0.083	0.000	1189	0.161	0.050	0.155	20.72	0.000	0.000
	B	0.399	70.952	1.188	30973	0.640	2.351	1.238	4.270	0.747	3462	0.608
	C	0.050	1.062	0.126	456	0.058	0.289	0.084	0.680	0.033	407	0.179
	D	0.168	0.070	0.005	395	/	0.008	0.110	0.248	0.641	66.9	0.151
	E	0.839	8.451	0.193	908	2.121	0.950	0.278	0.457	0.241	608	0.344
	F	0.237	1.404	0.246	2113	0.000	0.274	0.128	0.178	0.487	412	0.139
	G	0.358	0.461	0.032	660	0.347	0.186	0.417	0.300	0.993	72.601	0.316
	H	0.000	0.164	0.447	0.312	1.991	1103	0.701	0.000	0.164	0.447	0.312
	I	0.132	0.400	0.111	793	1.523	0.277	0.053	0.088	0.260	224	0.071
	J	0.096	1.063	0.060	253	0.387	0.248	0.033	0.035	0.078	464	0.019
GSS-5a	A	0.000	0.000	0.067	0.000	362	0.180	0.063	0.530	29.53	0.000	0.000
	B	0.208	1.203	0.677	3828	1.828	0.562	0.541	0.240	0.328	1142	0.375
	C	0.151	0.181	0.279	414	0.071	0.297	0.168	0.145	0.120	745	0.207
	D	0.099	0.000	0.003	293	0.000	0.010	0.116	0.348	0.698	59.63	0.133
	E	0.666	0.886	0.137	4053	0.718	1.299	0.157	0.458	0.895	661	0.287
	F	0.568	1.246	0.185	1388	0.000	0.142	0.125	0.297	0.438	685	0.119
	G	0.190	0.314	0.024	686	0.288	0.335	0.240	0.350	0.634	63.70	0.289
	H	0.000	0.158	0.358	1.097	0.000	917	0.581	0.000	0.158	0.358	1.097
	I	0.221	0.825	0.159	573	0.408	0.286	0.023	0.068	0.238	248	0.071
	J	0.057	2.273	0.132	176	0.279	0.279	0.026	0.039	0.111	237	0.194
GSS-6a	A	0.132	0.203	0.062	31	4.695	0.344	0.028	1.134	21.0	0.000	0.000
	B	0.428	0.519	0.312	1664	0.432	0.663	0.429	0.339	0.401	1065	0.301
	C	0.218	0.232	0.299	500	0.132	0.272	0.136	0.159	0.109	539	0.148

样品名称	仪器厂家	Zn	Ca	Fe	Mn	Mo	K	Rb	Sr	Th	Ti	Zr
	D	0.032	0.025	0.003	58	0.107	0.023	0.146	0.467	0.409	50.5	0.226
	E	0.209	0.795	0.863	1069	0.233	2.926	1.059	0.438	0.181	1839	0.225
	F	0.116	1.107	0.174	1283	0.171	0.737	0.151	0.435	0.579	1041	0.000
	G	0.002	0.903	0.013	53	0.354	0.287	0.390	0.424	0.523	53.3	0.394
	H	1.238	0.190	0.498	1.079	2.316	842	1.088	1.238	0.190	0.498	1.079
	I	0.141	0.347	0.088	223	0.339	0.152	0.168	0.083	0.250	426	0.114
	J	0.116	1.564	0.105	260	0.035	1.005	0.070	0.061	0.042	431	0.208
GSS-7a	A	2.446	0.437	0.055	0.000	99.741	0.305	0.117	0.000	85.166	0.000	0.000
	B	0.350	0.505	1.009	1579	0.124	0.386	0.130	0.195	0.293	2317	0.362
	C	0.184	0.267	0.451	604	0.070	0.133	0.106	0.127	0.082	846	0.137
	D	0.099	0.035	0.002	68	0.000	0.028	0.495	0.391	1.139	19.62	0.109
	E	0.274	1.758	0.343	1075	0.657	1.798	0.316	0.574	0.329	1067	0.270
	F	0.250	0.868	0.397	1545	0.000	1.165	0.278	0.369	1.294	809	0.047
	G	0.348	0.248	0.014	54	0.318	0.311	0.359	0.369	0.475	149	0.282
	H	0.000	0.390	0.912	0.750	0.000	493	0.543	0.000	0.390	0.912	0.750
	I	0.233	0.604	0.042	177	0.331	0.180	0.259	0.065	0.442	943	0.089
	J	0.031	0.851	0.053	157	0.403	1.174	0.056	0.068	0.525	110	0.090
GSS-8a	A	46.87	0.157	0.098	0.000	741.7	0.135	0.211	0.038	19.19	0.000	0.000
	B	0.415	0.762	1.091	1535	0.385	0.886	0.309	0.319	0.370	1548	0.231
	C	0.104	0.446	0.323	407	0.054	0.411	0.166	0.182	0.128	606	0.171
	D	0.239	0.005	0.008	261	0.000	0.012	0.174	0.094	1.003	96	0.156
	E	0.731	0.312	0.802	1599	1.198	1.336	0.259	0.290	0.403	1540	0.110
	F	0.457	0.198	0.146	1347	0.000	0.159	0.178	0.187	0.609	402	0.126
	G	0.296	0.101	0.048	509	0.661	0.429	0.373	0.271	0.680	101	0.398
	H	0.000	0.154	0.519	0.354	0.000	1337	0.243	0.000	0.154	0.519	0.354
	I	0.121	0.262	0.132	610	0.546	0.208	0.113	0.093	0.499	444	0.059

样品名称	仪器厂家	Zn	Ca	Fe	Mn	Mo	K	Rb	Sr	Th	Ti	Zr
	J	0.044	0.112	0.013	207	0.827	0.139	0.025	0.028	0.090	237	0.037

表 17 依据 Horwitz 经验模型（I 类）计算得到不同元素的合格率

H 值	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Se	Sn	V	Zn	Ca
H≤2	83.64%	81.82%	80.56%	63.04%	90.32%	81.48%	98.63%	91.43%	93.06%	69.77%	80.30%	98.61%	92.41%	93.59%
H 值	Fe	Mn	Mo	K	Rb	Sr	Th	Ti	Zr	/				
H≤2	100.00%	0.00%	81.67%	95.00%	100.00%	98.73%	87.84%	0.00%	100.00%					

表 18 标准物质及土壤标准中不同元素的含量范围 (mg/kg)

项目	Sb	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Ni	Se	Sn	V	Zn	Mo	Rb	Sr	Th	Zr
标准物质中元素含量范围																	
最小值	0.53	4.2	0.079	35	6.9	13.4	18.3	15	0.098	2	45	39	0.5	28	30	6.7	156
最大值	14.9	242	2.5	379	93	358	478	217	0.75	439	240	1529	169	152	325	35	370
农用地土壤污染风险筛选值																	
最小值	/	20	0.3	150	/	50	70	60	/	/	/	200	/	/	/	/	/
最大值	/	40	0.8	350	/	200	240	190	/	/	/	300	/	/	/	/	/
建设用地土壤污染风险筛选值 (第一类用地和第二类用地)																	
最小值	20	20	20	/	20	2000	400	150	/	/	/	/	/	/	/	/	/
最大值	180	60	65	/	70	18000	800	900	/	/	/	/	/	/	/	/	/
注: “/” 代表无相关数据。																	

5.1.2 方法原理

一束高能粒子（射线）在与原子的相互作用下，如果其能量大于或等于原子某一轨道电子的结合能时，可以将该轨道的电子逐出，形成空穴；此时原子处于非稳定的状态，在极短的时间内，轨道的外层电子向空穴跃迁，使原子恢复至稳定状态。在外层电子跃迁的过程中，2个壳层之间的能量差就以特征的X射线形式溢出原子。

样品测定时，X射线管产生的初级X射线照射到土壤颗粒表面，激发待测元素释放出特征X射线荧光直接进入检测器。经电子学系统处理得到不同能量（元素）的X射线荧光能谱。采用全谱图拟合或特定峰面积积分的方式获得特征X射线荧光强度。被测元素特征X射线荧光强度与其含量成正比。

以上主要参考《环境空气颗粒物中无机元素的测定能量色散X射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）。

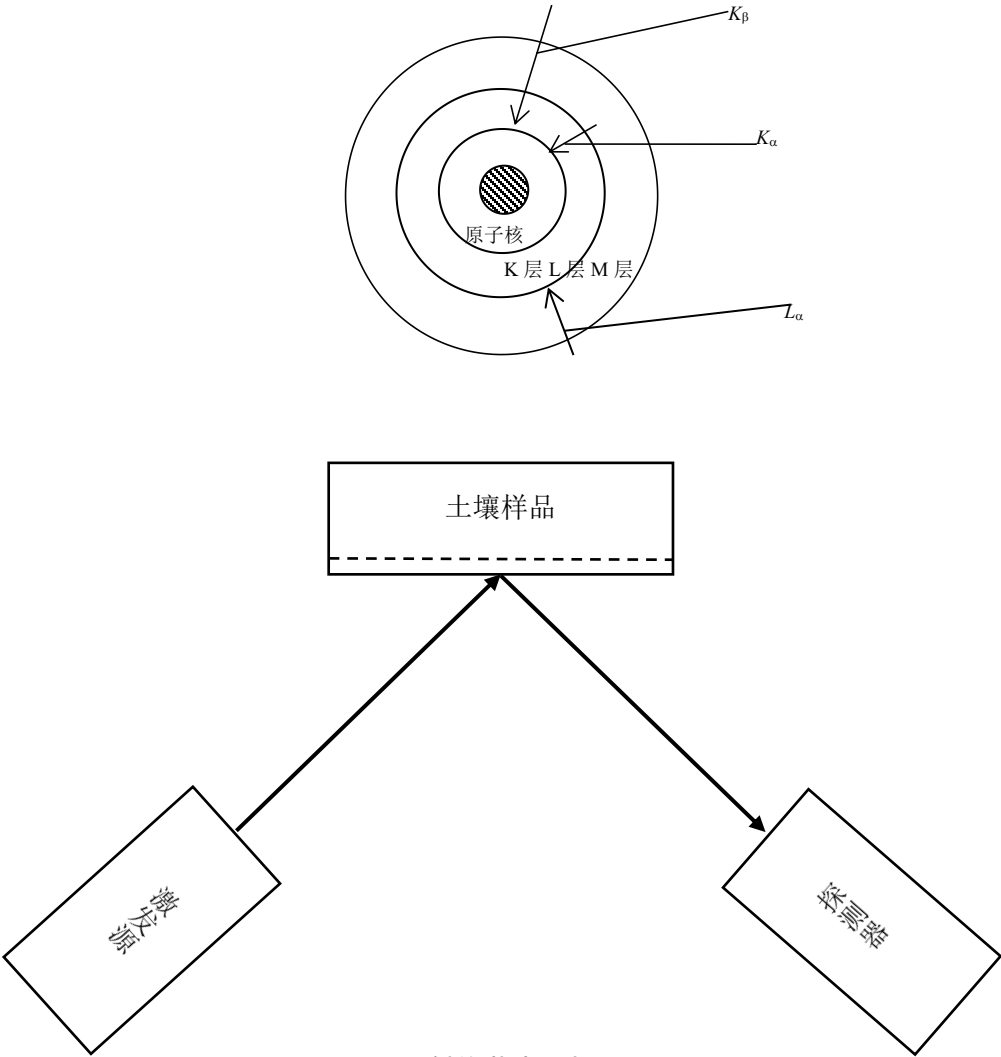


图3 X射线荧光分析原理

5.2 试剂和材料

5.2.1 标准样品：含目标元素的市售土壤有证标准物质或有证标准样品。

5.2.2 样品杯：内径尺寸与仪器的样品口直径匹配。

5.2.3 测试膜：直径 60~90 mm 或其他规格，材质为麦拉膜或聚丙烯膜，厚度 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 。

5.3 仪器和设备

5.3.1 采样工具：木铲、取土钻、泥刀、竹片等。

5.3.2 样品袋：材质为聚乙烯。

5.3.3 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪：具备激发系统、光学元件、探测器等基本结构，包括手持式（X 光管最大功率 $\leq 10\ \text{W}$ ，最高激发电压 $\leq 50\ \text{kV}$ ）和便携台式（X 光管最大功率 $\geq 10\ \text{W}$ ，最高激发电压 $\leq 70\ \text{kV}$ ），能量分辨率 $\leq 145\ \text{eV}$ ，带电池。其软件算法需为基本参数法。

由于本标准是针对便携式仪器，编制组调研了国内外规范和标准对便携式仪器的规定，如下：

《电子测量仪器通用规范》(GB/T 6587-2012)第 3.4 条，台式设备(bench-top equipment)定义为：规定在试验台、桌面或车载的设备。重量超过 5 kg 且没有把手，或重量超过 20 kg 的有把手或无把手的设备应认为是台式设备。第 3.5 条，便携式设备(portable equipment)定义为：在几个使用地之间容易携带的设备，重量小于 5 kg，且能够安全移动而无把手的设备，或重量小于 20 kg 带有把手的设备亦可认为是便携式设备。便携式设备可以携带使用或在试验台上使用。

《测试与诊断术语》(GJB 3385-98)第 3.1.8.15 条，便携式设备(portable equipment)定义为：在使用场地之间容易携带的设备。不大于 5 kg 不带提手易于手持的设备，不大于 23 kg 带有提手的设备都是便携式设备。

美国国防部标准《军事标准测试、测量与诊断术语定义》(MIL-STD-1309D-1992)，第 3.1.469 条，便携式仪器(Portable equipment)定义为：便携式设备设计为便于在使用地点之间携带。重量小于或等于 5 kg 且无手柄的设备，或重量小于或等于 20 kg 并配有手柄的设备应视为便携式设备。

美国国防部标准《电气和电子设备用试验设备性能规范通用规范》(MIL-PRF-28800F-1996)第 6.5.2.4 条，台式设备(Bench-top equipment)定义为：台式设备设计用于固定工作台或桌子或移动推车上。重量大于 5kg 且无手柄的设备，或大于 20 kg 且有手柄或无手柄的，视为台式设备。第 6.5.2.20 条，便携式设备(Portable equipment)定义为：便携式设备设计为便于在使用地点之间携带。重量小于或等于 5 kg 且无需手柄即可安全移动的设备，或重量小于或等于 20 kg 且配有手柄的设备被视为便携式设备。便携式设备可设计为便携式和台式设备。

根据上述标准和规范对便携式的规定，目前市场上便携台式射线荧光光谱仪也满足便携式的定义，因此本标准中的便携式 X 射线荧光光谱仪定义为具备激发系统、光学元件、探测器等基本结构，包括手持式（X 光管最大功率 $\leq 10\ \text{W}$ ，最高激发电压 $\leq 50\ \text{kV}$ ）和便携台式（X 光管最大功率 $\geq 10\ \text{W}$ ，最高激发电压 $\leq 70\ \text{kV}$ ）。

对于能量分辨率的规定，不同的标准规定不同：

《冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则》(GB/T 16597-2019)第 5.2.2.2 条：能

量色散 X 荧光分析仪器没有分光系统，样品产生的 X 荧光射线直接进入探测器，一般采用高能量分辨率硅（锂）X 射线探测器，能量分辨率大都在 135 eV~145 eV 之间；

《进口矿产品现场检测 手持式能量色散 X 射线荧光光谱法》（SN/T 5686-2024）规定：手持式能量色散 X 射线荧光光谱仪分辨率 ≤ 180 eV；

《便携式 X 射线荧光现场分析技术规程》（DZ/T 0370-2021）第 5.1.3 条规定：特征 X 射线（能量为 5.9 keV）能量分辨率应不大于 190 eV；

《氧化锌富集物中 ZnO、Fe、Cl、Cd、As 的快速筛查方法 便携式 X 射线荧光光谱法》（SN/T 5697-2024）规定，便携式 X 射线荧光光谱仪分辨率 ≤ 180 eV；

《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》（JJF 2024-2023）中计量特性技术要求规定能量分辨率 ≤ 280 eV。

结合编制组调研的目前市场上仪器能量分辨率和软件算法的规定（见表 11），本标准规定便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪能量分辨率 ≤ 145 eV，软件算法为基本参数法。

5.3.4 干燥装置：便携式烘箱或其他烘干工具。

5.4 样品

5.4.1 样品采集

5.4.1.1 原位测定

美国 EPA 6200 标准和 ISO 13196 方法规定了原位测定的要求。EPA 6200 规定对于原位测定，测定前，需剔除大的有机残体以及树枝、树叶、根茎、昆虫、沥青和岩石等物体，可使用不锈钢的泥刀，使土壤表面尽可能平整以便于探头可以与测定的表面进行良好接触。同时需注意，土壤或者沉积物不能被水饱和。一般来讲，土壤水分在 5%~20%之间，不会影响数据结果。此外，测定前需要夯实土壤，从而增加土壤密度和紧实度，以便有良好的重复性和代表性。同时，EPA 6200 方法对原位测定采样面积进行规定，建议从 1 英寸（2.4 cm）深的 4×4 英寸正方形（10 cm×10 cm）中收集样品。ISO 13196 规定测定前需去除土壤中的异物，用样品匙使土样表面光滑，将 X 射线荧光光谱仪固定在平整的地面上进行测定，可以测定表面和最外层土层上的元素。

综合考虑 EPA 6200 标准和 ISO 13196 的测定方法，本标准对原位测定的样品采集规定如下：

无需进行样品采集，测定前需整理出 ≥ 100 cm²土壤面积（有效测定土壤深度 2.5cm），同时剔除土壤表面的根系、石块等杂物，用采样工具（5.3.1）整平、压实土壤表面，使待测表面平整、密实、无空隙，确保探测窗口与测定表面良好接触。

同时对原位测定的适用场景进行了规定，仅适用于含水率不高（手握土块时，无明显湿印和渗流水迹）、植被根系少、粗砾杂质少，表面均匀平整的土壤样品测定。

5.4.1.2 异位测定

EPA 6200 标准规定原位测定，考虑实际仪器使用过程中，还存在另外一种测定模式，即把土壤样品采集到样品袋中经简单处理后进行测定，本标准称之为异位测定。

EPA 6200 标准对异位测定采样量进行规定，建议从 1 英寸（2.4 cm）深的 4×4 英寸正

方形（10 cm×10 cm）中收集样品，估算土壤样品大小约为 250 cm³，重量约 375 克。

ISO 13196方法规定需取足够重量的土样（例如10 克～10000 克），清除样品中的异物，用样品匙将集料压成细土颗粒。

HJ 166标准规定取表层0 cm～20 cm土壤，采样时首先清除土壤表面的植物残骸和石块等杂物，取土时尽可能垂直方向等量取样，避免斜切，土壤采样量不低于500 克。

综合考虑上述标准的采样规定，本标准对异位测定的样品采集规定如下：

异位测定按照 HJ 166 执行。使用采样工具（5.3.1）采集土壤至样品袋（5.3.2），土壤采样量不少于 500 g。

同时对异位测定的适用场景进行了规定，适用于经采集、均质（必要时需干燥）后的土壤样品测定。

5.4.2 样品制备

5.4.2.1 原位测定

整理出≥100 cm²土壤面积（有效测定土壤深度 2.5 cm），剔除土壤表面的根系、石块等杂物，用采样工具（5.3.1）整平、压实土壤表面，使待测表面平整、密实、无空隙，确保探测窗口与测定表面良好接触。

5.4.2.2 异位测定

美国 EPA 6200 方法规定了异位测定的制样要求，样品在测试前应进行均质、干燥和研磨。其中均质可在干燥前均质或干燥后均质。如果在干燥前进行均质，则应在烧杯或类似容器中充分混合，如果样品潮湿且粘土含量高，则可以在样品袋中进行揉捏。均质后的样品应进行干燥，可取 20～50 g 的土壤进行烘干，或者使用 10g～20 g 土壤在室温下晾干。当样品重量恒定时，干燥结束。干燥后的样品进行研磨，过 60 目筛，此过程也保证了样品的均质。

ISO 13196 规定样品制备方法，测试前采用过筛方式去除大于约 2 mm 的颗粒，在容器中均质化样品。将预处理过的土壤样品装入一个样品杯/透明聚乙烯袋中。在干净的平面上轻敲样品杯几次，以确保土壤颗粒紧密堆积。对于黏土或潮湿样品，使用样品匙将土样压入样品杯。如果样品杯底部的薄膜上有可见的空隙，重新包装土样或重复敲打，直到土样均匀地填满薄膜的整个表面。根据土壤的类别，需要对样品进行压缩，以减少空隙，以改善结果。如果使用塑料袋代替样品杯，则需要摇动或定型，以形成平整、光滑的表面。摇动袋子，将粉末转移到袋子底部。确保袋子中没有空隙，并将袋子折叠起来，紧紧地包裹住样品。土样厚度应不小于 5 mm。经过简单处理，剔除树枝、树叶、根茎、昆虫、沥青和岩石等物体，对样品进行摇动，充分混匀，如含水率较高（不大于 30%），则需揉捏定型，确保样品袋紧密包裹样品进行测定。土壤水分大于 10%，应干燥样品，可通过晾干或使用便携式干燥设备。

ASTM D8064 规定测试前需在采样容器内完全搅拌、混合和研磨样品，打碎大块的土壤。如果样品的含水量超过 15%，则应干燥。干燥时将样品放在干燥容器中，可放在烘箱中烘烤，直到质量恒定，也可在现场自然干燥或太阳晒干。之后，去除不具有代表性的材料，如树枝、树叶、根茎等，彻底研磨样品，至其能通过 50 目或更小（<275 μm），将足够量样

品装入样品池，并盖上 X 射线薄膜。

由此可见，上述标准均考虑了样品的均质性、水分和粒径对测试结果的影响。同时在水质 EPA 6200 和 ASTM D8064 中提到的样品的干扰主要为样品的物理特性（均质性、粒径、含水量）。在试样的制备过程中，为了判断含水量和粒径对测试结果的影响，编制组对不同含水量和不同粒径的样品进行分析测试，筛选确定本方法适用的含水量和粒径要求。

（1）含水量对测定的影响

ASTM D8064 中规定“如果样品中的含水量超过 15%，则应干燥”；EPA 6200 中规定“一般来讲，土壤水分在 5%~20%之间，不会影响数据结果”；ISO 13196 中规定“如果样品湿度大于 10%，在测定前需要将土壤晾干”。

编制组利用实际土壤，105℃烘干后过 100 目筛，测定 3 次，将测定结果记为标准值，然后人工按照质量比添加去离子水，制备 10%、20%、30%和 40%含水量的试样进行测定，测定结果正确度和精密度见表 19。

从表 19 可以看出，不同含水量对测定误差影响不同。含水量增加到 10%时，对大部分元素测定结果影响不大，常见元素 As、Cr、Cu、Pb 和 Ni 的相对误差分别为-7.67%、-11.4%、-8.57%、-8.37%和-11.1%。含水量为 20%时，测定结果受其影响较为明显，相对误差随相应含水量的增加而增加，As、Cr、Cu、Pb 和 Ni 的相对误差达-21.8%、-6.06%、-20.7%、-22.9%和-25.5%。含水量增加至 30%后，大部分元素的相对误差与 20%含水量相差不大。含水量至 40%后，大部分元素的相对误差大于 25%。从表 20 可以看出，不同含水量对测定精密度影响不大，常见元素 As、Cr、Cu、Pb 和 Ni 在不同含水量下测定相对偏差基本在 5%左右。

因此，结合筛查和应急监测实际样品的可能含水量，综合考虑相对误差的因素，测定时含水量≤30%，其测试误差可满足筛查和应急监测的直接测定需求。考虑实际测定场景，需要对于含水量小于 30%有直观简单的判断，参照原 HJ/ T 166 的对重潮和极潮的规定，本标准规定潮湿的样品需干燥。

综合上述标准规定，结合编制组的实验数据，规定样品制备情况如下：“充分混合均质样品，对于潮湿（手捏土块时，在手指上留有湿印或有水流出）的样品需放在干燥装置内烘干（松散，轻压可碾碎）。 ”

表 19 不同含水量对测定正确度的影响 (mg/kg)

编号	锑 (Sb)	砷 (As)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	硒 (Se)	锡 (Sn)
干燥-1	1.66	11.2	0.157	46.3	4.78	14.9	20.0	32.4	0.2	2.84
干燥-2	1.46	11.2	0.157	50.3	5.35	14.7	20.1	32.8	0.19	2.88
干燥-3	1.39	11.5	0.157	44.4	4.32	15.2	19.6	32.7	0.18	2.93
平均值	1.50	11.3	0.157	47.0	4.82	14.9	19.9	32.6	0.19	2.88
10%水-1	1.78	10.3	0.189	40.8	4.85	13.2	18.3	28.9	0.19	2.65
10%水-2	1.35	10.5	0.189	37.6	5.07	13.9	18.3	28.8	0.19	2.61
10%水-3	1.72	10.5	0.189	46.5	4.98	13.9	18.2	29.3	0.18	2.59
平均值	1.62	10.4	0.189	41.6	4.97	13.6	18.3	29.0	0.19	2.62
相对误差	7.61%	-7.67%	20.6%	-11.4%	3.11%	-8.57%	-8.37%	-11.1%	-1.75%	-9.23%
20%水-1	1.65	8.77	0.076	41.1	6.69	11.7	15.2	25.0	0.14	2.55
20%水-2	1.39	8.96	0.182	42.9	6.77	11.9	15.3	23.8	0.14	2.52
20%水-3	1.69	8.78	0.105	48.3	6.62	12.0	15.6	24.1	0.14	2.47
平均值	1.58	8.84	0.121	44.1	6.69	11.8	15.4	24.3	0.14	2.51
相对误差	4.90%	-21.8%	-22.8%	-6.06%	39.0%	-20.7%	-22.9%	-25.5%	-26.3%	-12.8%
30%水-1	1.25	9.63	0.201	41.3	6.52	13.0	15.5	23.2	0.15	2.71
30%水-2	1.14	9.73	0.201	48.1	6.23	13.1	15.4	22.5	0.16	2.68
30%水-3	1.26	9.92	0.201	39.2	6.52	13.7	15.5	23.0	0.14	2.72
平均值	1.21	9.76	0.201	42.9	6.42	13.3	15.5	22.9	0.15	2.7
相对误差	-19.2%	-13.7%	28.2%	-8.76%	33.4%	-11.2%	-22.4%	-29.9%	-21.1%	-6.32%
40%水-1	1.04	8.15	0.14	39.8	7.18	9.95	14.2	24.1	0.17	2.07
40%水-2	1.03	8.20	0.14	37.7	6.84	11.2	14.2	23.7	0.16	2.10
40%水-3	1.27	8.28	0.14	37.8	6.45	10.5	14.3	23.5	0.16	2.06

编号	铋 (Sb)	砷 (As)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	硒 (Se)	锡 (Sn)
平均值	1.11	8.21	0.14	38.4	6.82	10.6	14.2	23.8	0.163	2.08
相对误差	-25.9%	-27.4%	-10.7%	-18.2%	41.7%	-29.3%	-28.7%	-27.1%	-14.0%	-28.0%

样品编号	钒 (V)	锌 (Zn)	钼 (Mo)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	锆 (Zr)
干燥-1	55.5	39.2	0.934	78.8	189	15.5	202
干燥-2	56.3	39.3	0.934	78.7	189	15.5	203
干燥-3	67.4	38.9	0.934	78.6	189	15.6	202
平均值	59.7	39.1	0.934	78.7	189	15.5	202
10%水-1	59.9	35.6	0.912	72.1	171	14.2	206
10%水-2	64.2	35.8	0.912	72.2	171	14.1	207
10%水-3	63.7	35.8	0.912	72.3	172	14.1	207
平均值	62.6	35.8	0.912	72.2	171	14.1	207
相对误差	4.78%	-8.63%	-2.37%	-8.25%	-9.59%	-9.15%	2.10%
20%水-1	63.9	30.5	0.894	61.7	148	12.2	179
20%水-2	61.2	30.3	0.806	61.8	147	12.2	180
20%水-3	62.4	30.6	0.966	61.8	148	12.0	180
平均值	62.5	30.4	0.889	61.8	148	12.1	180
相对误差	4.61%	-22.2%	-4.87%	-21.5%	-22.1%	-22.0%	-11.1%
30%水-1	72.3	33.1	0.785	60.6	142	12.0	155
30%水-2	78.8	33.8	0.785	61.1	143	12.0	154
30%水-3	73.5	34.2	0.785	61.2	143	12.1	152
平均值	74.9	33.7	0.785	61.0	143	12.0	154
相对误差	25.30%	-13.8%	-15.9%	-22.5%	-24.6%	-22.6%	-24.0%

40%水-1	56.6	28.3	0.709	56.8	134	11.2	144
40%水-2	58.0	28.3	0.709	56.8	134	11.2	144
40%水-3	57.6	28.4	0.709	56.9	134	11.3	145
平均值	57.4	28.3	0.709	56.8	134	11.2	144
相对误差	-3.89%	-27.6%	-24.1%	-27.8%	-29.3%	-27.7%	-28.7%

表 20 不同含水量对测定精密度的影响 (mg/kg)

编号	锑 (Sb)	砷 (As)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	硒 (Se)	锡 (Sn)
干燥-1	1.66	11.2	0.157	46.3	4.78	14.9	20.0	32.4	0.2	2.84
干燥-2	1.46	11.2	0.157	50.3	5.35	14.7	20.1	32.8	0.19	2.88
干燥-3	1.39	11.5	0.157	44.4	4.32	15.2	19.6	32.7	0.18	2.93
RSD(%)	9.20	1.64	0.00	6.41	10.7	1.69	1.27	0.588	5.26	1.54
10%水-1	1.78	10.3	0.189	40.8	4.85	13.2	18.3	28.9	0.19	2.65
10%水-2	1.35	10.5	0.189	37.6	5.07	13.9	18.3	28.8	0.19	2.61
10%水-3	1.72	10.5	0.189	46.5	4.98	13.9	18.2	29.3	0.18	2.59
RSD(%)	14.2	1.26	0.000	10.7	2.23	2.71	0.129	1.04	3.09	1.08
20%水-1	1.65	8.77	0.076	41.1	6.69	11.7	15.2	25.0	0.14	2.55
20%水-2	1.39	8.96	0.182	42.9	6.77	11.9	15.3	23.8	0.14	2.52
20%水-3	1.69	8.78	0.105	48.3	6.62	12.0	15.6	24.1	0.14	2.47
RSD(%)	10.3	1.23	45.1	8.51	1.12	1.36	1.17	2.49	0.00	1.57
30%水-1	1.25	9.63	0.201	41.3	6.52	13.0	15.5	23.2	0.15	2.71
30%水-2	1.14	9.73	0.201	48.1	6.23	13.1	15.4	22.5	0.16	2.68
30%水-3	1.26	9.92	0.201	39.2	6.52	13.7	15.5	23.0	0.14	2.72
RSD(%)	5.52	1.51	0.000	10.8	2.61	3.18	0.421	1.50	6.67	0.683
40%水-1	1.04	8.15	0.14	39.8	7.18	9.95	14.2	24.1	0.17	2.07
40%水-2	1.03	8.20	0.14	37.7	6.84	11.2	14.2	23.7	0.16	2.10
40%水-3	1.27	8.28	0.14	37.8	6.45	10.5	14.3	23.5	0.16	2.06
RSD(%)	12.5	0.811	0.000	3.05	5.35	5.90	0.421	1.28	3.54	0.857

样品编号	钒 (V)	锌 (Zn)	钼 (Mo)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	锆 (Zr)
干燥-1	55.5	39.2	0.934	78.8	189	15.5	202
干燥-2	56.3	39.3	0.934	78.7	189	15.5	203
干燥-3	67.4	38.9	0.934	78.6	189	15.6	202
RSD(%)	11.2	0.421	0.000	0.137	0.051	0.113	0.112
10%水-1	59.9	35.6	0.912	72.1	171	14.2	206
10%水-2	64.2	35.8	0.912	72.2	171	14.1	207
10%水-3	63.7	35.8	0.912	72.3	172	14.1	207
RSD(%)	3.79	0.050	0.000	0.086	0.200	0.026	0.089
20%水-1	63.9	30.5	0.894	61.7	148	12.2	179
20%水-2	61.2	30.3	0.806	61.8	147	12.2	180
20%水-3	62.4	30.6	0.966	61.8	148	12.0	180
RSD(%)	2.12	0.153	0.080	0.036	0.094	0.066	0.267
30%水-1	72.3	33.1	0.785	60.6	142	12.0	155
30%水-2	78.8	33.8	0.785	61.1	143	12.0	154
30%水-3	73.5	34.2	0.785	61.2	143	12.1	152
RSD(%)	4.60	0.273	0.000	0.142	0.212	0.039	1.03
40%水-1	56.6	28.3	0.709	56.8	134	11.2	144
40%水-2	58.0	28.3	0.709	56.8	134	11.2	144
40%水-3	57.6	28.4	0.709	56.9	134	11.3	145
RSD(%)	1.28	0.017	0.000	0.041	0.043	0.044	0.291

（2）土壤粒径对测定结果的影响

HJ/T 166 规定“研磨后过 0.15 mm（100 目）筛，用于土壤元素全量分析”。EPA 6200 中规定“当样品干燥后，剔除大的有机残体以及树叶、根系、昆虫、石块等物体，研磨，全部过 60 目筛”；ASTM D8064 规定“去除不具有代表性的材料，如树枝，树叶，根茎，昆虫，沥青和岩石。彻底研磨样品，至其能通过 50 目或更小（ $<275\ \mu\text{m}$ 粒径）孔径”；ISO 13196 仅规定“用筛子剔除 $>2\ \text{mm}$ 的部分，随后用研钵进行研磨”，未规定具体的粒径大小；HJ 780-2015 中规定“研磨后过 200 目筛，105℃烘干后需进行压片处理”，HJ 1425-2025 中规定“研磨后过 200 目筛”。

编制组选择实际土壤，对比样品在 20 目、60 目和 100 目下的测试结果影响。实验结果显示随着测试样品土壤粒径的减小，对大部分元素测定结果的影响减小。从表 21 可以看出，土壤样品在 20 目和 60 目条件下，元素 Zr 的部分测试结果相对误差大于 20%，其他元素的相对误差均小于 20%。从表 22 可以看出，不同粒径对测定精密度影响不大，土壤样品在 20 目和 60 目条件下，Ni 的相对偏差大于 20%，其他元素的相对偏差均小于 20%。

综上，结合实验数据，粒径不是影响测定结果的主要因素，本标准不对样品粒径进行规定。

表 21 不同粒径大小的土壤测定误差结果 (mg/kg)

测试样品		锑 (Sb)	砷 (As)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	硒 (Se)	锡 (Sn)
100 目	1	ND	7.39	ND	79.6	11.8	47.4	21.6	29.2	0.214	10
	2	ND	10.3	ND	81.1	10.7	46.0	20.0	35.3	0.207	10
	3	ND	7.98	ND	83.0	11.1	49.3	22.2	23.8	0.206	10
	平均值	ND	8.55	ND	81.2	11.2	47.6	21.3	29.5	0.209	10
60 目	1	ND	9.14	ND	68.8	11.2	41.0	20.3	32.3	0.217	10
	2	ND	8.96	ND	68.7	11.2	37.6	19.3	26.7	0.211	10
	3	ND	8.78	ND	65.9	11.5	44.6	20.3	18.8	0.213	10
	平均值	ND	8.96	ND	67.8	11.3	41.1	19.9	25.9	0.214	10
	相对误差	/	4.82%	/	-16.6%	1.41%	-13.6%	-6.33%	-12.1%	2.10%	0.00%
20 目	1	ND	9.08	ND	73.9	11.9	43.9	23.3	41.7	0.215	10
	2	ND	11.4	ND	73.4	10.9	41.8	21.2	35.7	0.206	10
	3	ND	10.1	ND	76.0	11.4	47.7	23.1	23.5	0.207	10
	平均值	ND	10.2	ND	74.4	11.4	44.5	22.5	33.6	0.21	10
	相对误差	/	19.4%	/	-8.39%	2.08%	-6.50%	5.89%	14.1%	0.17%	0.00%
测试样品		钒 (V)	锌 (Zn)	钼 (Mo)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	锆 (Zr)	/		
100 目	1	118	93.2	0.5	147	69.0	17.7	484			
	2	114	89.7	0.5	148	68.6	18.3	489			
	3	116	84.3	0.5	149	68.4	18.4	490			
	平均值	116	89.1	0.5	148	68.7	18.1	488			
60 目	1	92.5	88.9	0.5	140	58.1	16.0	370			
	2	103	81.0	0.5	144	59.5	17.3	368			

	3	89.0	78.9	0.5	140	58.3	15.5	374	
	平均值	94.8	82.9	0.5	141	58.6	16.2	370	
	相对误差	-6.89%	-6.89%	0.00%	-4.43%	-14.6%	-10.5%	-24.1%	
20 目	1	101	90.2	0.5	144	63.6	16.0	406	
	2	108	90.4	0.5	143	65.3	16.3	407	
	3	82.7	92.3	0.5	142	65.1	19.0	411	
	平均值	96.9	90.9	0.5	143	64.6	17.1	408	
	相对误差	2.12%	2.12%	0.00%	-3.26%	-5.90%	-5.71%	-16.33%	
注：“ND”代表有检出未超出检出限，“/”代表无相关数据。									

表 22 不同粒径大小对土壤测定精密度的影响 (mg/kg)

测试样品		锑 (Sb)	砷 (As)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	硒 (Se)	锡 (Sn)
100 目	1	ND	7.39	ND	79.6	11.8	47.4	21.6	29.2	0.214	10
	2	ND	10.3	ND	81.1	10.7	46.0	20.0	35.3	0.207	10
	3	ND	7.98	ND	83.0	11.1	49.3	22.2	23.8	0.206	10
	RSD(%)	/	17.8	/	2.04	5.10	3.51	5.41	19.4	2.03	0.00
60 目	1	ND	9.14	ND	68.8	11.2	41.0	20.3	32.3	0.217	10
	2	ND	8.96	ND	68.7	11.2	37.6	19.3	26.7	0.211	10
	3	ND	8.78	ND	65.9	11.5	44.6	20.3	18.8	0.213	10
	RSD(%)	/	2.05	/	2.45	1.71	8.53	2.92	26.2	1.44	0.00
20 目	1	ND	9.08	ND	73.9	11.9	43.9	23.3	41.7	0.215	10
	2	ND	11.4	ND	73.4	10.9	41.8	21.2	35.7	0.206	10
	3	ND	10.1	ND	76.0	11.4	47.7	23.1	23.5	0.207	10
	RSD(%)	/	11.6	/	1.92	4.45	6.70	5.29	27.5	2.39	0.00
测试样品		钒 (V)	锌 (Zn)	钼 (Mo)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	锆 (Zr)	/		
100 目	1	118	93.2	0.5	147	69.0	17.7	484			
	2	114	89.7	0.5	148	68.6	18.3	489			
	3	116	84.3	0.5	149	68.4	18.4	490			
	RSD(%)	1.66	5.05	0.00	0.631	0.429	2.09	0.720			
60 目	1	92.5	88.9	0.5	140	58.1	16.0	370			
	2	103	81.0	0.5	144	59.5	17.3	368			
	3	89.0	78.9	0.5	140	58.3	15.5	374			
	RSD(%)	7.58	6.39	0.00	1.35	1.30	5.69	0.849			

20 目	1	101	90.2	0.5	144	63.6	16.0	406	
	2	108	90.4	0.5	143	65.3	16.3	407	
	3	82.7	92.3	0.5	142	65.1	19.0	411	
	RSD(%)	13.2	1.31	0.00	0.506	1.43	9.61	0.673	
注：“ND”代表有检出未超出检出限，“/”代表无相关数据。									

（3）有机质对测定结果的影响

土壤有机质对测试结果的影响，编制组进行了文献调研。蒋夏松等使用腐殖酸代替有机质进行添加实验，研究发现测定样品中 Cd 时，腐殖酸含量的大小对其干扰较小。陈曾思澈通过氧化去除和实际测量土壤中的有机质，并结合 EDXRF 的检测结果进行分析，认为有机质对 EDXRF 测定值的影响较小，并且该影响可以通过方程常数进行校准。

为了进一步考察有机质的影响，编制组选择实际土壤，研磨过 100 目筛，通过高温灰化法去除有机质，其有机质含量记为 OM0，通过添加不同量的腐殖质，设置 6 个有机质含量梯度，记为 OM0、OM1、OM2、OM3、OM4 和 OM5，其有机质含量分别为 0%、1%、2.5%、5%、10%和 20%。不同有机质对测定结果的统计见表 20。

从表 23 可以看出，随着有机质含量的增加，Sb、As、Cr、Rb、Sr 的测定值呈现降低的趋势，说明有机质对上述元素有一定的干扰。其他元素 Cu、Pb、Ni、V、Mo、Th 受有机质含量的影响不明显。总体上，不同含量有机质下，大部分元素的 RSD 小于 10%，仅有 Cd、Co 和 Se 的相对偏差大于 20%。由此可见，有机质对测定结果影响较小。

综上，结合实验数据，有机质含量对测定结果并无显著影响，因此本标准未将去除有机质纳入样品前处理的强制性规定。

表 23 不同有机质含量对测定结果的影响 (mg/kg)

样品编号	Sb	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Ni	Se	Sn	V	Zn	Mo	Rb	Sr	Th	Zr
OM0	4.67	12.9	0.26	64.0	19.0	33.3	14.1	24.5	0.65	6.31	101	89	1.32	80.3	404	6.96	192
OM1	4.67	12.4	0.19	61.3	29.8	44.8	14.6	26.0	0.73	7.45	101	86	1.18	78.6	401	7.39	203
OM2	4.53	12.0	0.32	59.6	26.3	33.7	15.6	25.4	0.71	6.24	96	89	1.11	77.8	400	7.47	192
OM3	4.53	12.0	0.29	59.6	26.3	33.7	15.6	25.4	0.71	6.24	96	89	1.11	77.8	400	7.47	192
OM4	4.29	11.9	0.37	53.5	14.4	33.2	15.9	26.7	1.08	5.66	103	87	1.39	74.1	392	8.61	191
OM5	3.80	11.0	0.35	50.3	18.8	32.6	15.9	27.8	1.25	4.47	110	82	1.58	68.6	389	8.81	201
平均值	4.41	12.0	0.30	58.0	22.4	35.2	15.3	25.9	0.86	6.06	101	87	1.28	76.2	398	7.79	195
RSD (%)	7.50	5.35	21.8	8.86	26.2	13.4	4.98	4.50	28.9	16.1	5.02	3.32	14.2	5.58	1.49	9.54	2.62

5.5 分析步骤

5.5.1 仪器自检和预热

仪器开机后自动进行系统自检，自检合格后方可进行预热，预热时间按仪器操作手册规定执行。

5.5.2 仪器测量条件

根据仪器操作手册，选择合适的测量条件建立方法。需要优化的主要测定参数有：测定时间、滤光片（或单色激发能量）、X 射线管电压及电流、干扰元素及其干扰测定等。仪器测量主要参数示例见《土壤 17 种元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法》附录 C。

5.5.3 能量的校准核查

每天开始样品测定前，按照仪器测定条件（5.5.2），通过内置校准源或仪器配套能量校准块自动完成能量校准检查。

注：能量校准检查频率应与仪器制造商建议频率一致。此处参照 EPA6200。

5.5.5 校准曲线的绘制

根据仪器调研，仪器在出厂时有内置校准曲线，实际使用过程中，可以根据仪器操作手册，重新建立校准曲线。校准曲线的建立示例可参见《土壤 17 种元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法》附录 D。

选择与待测样品成分相似、覆盖待测样品浓度范围、目标元素质量分数范围尽量广、具有一定梯度的标准样品系列（5.2.1），按照与待测样品相同的方式（5.4.2）制备试样。根据所用仪器操作手册，在仪器软件相关界面建立标准样品数据表。输入空白样品和标准样品中各元素的标准值。按照优化后的测定条件（5.5.2）测定系列标准样品。标准样品的个数根据不少于 9 个。

根据所用仪器提供的线性回归校正模型和程序对一系列标准样品的含量和强度进行回归分析，建立校准曲线，求出回归方程斜率并储存于仪器中。在样品测试前，若校准符合 5.9.1 中的相关要求，则用预制校准曲线定量。

因为测定钴时，铁元素对其有干扰，因此增加了注解，明确绘制钴校准曲线时，应引入铁作为校正元素，同时测定铁元素特征 X 射线谱线强度，以消除铁对钴测定的谱线重叠干扰。

5.5.6 样品测定

按照优化后的测定条件（5.5.2），将仪器的探测窗口与待测样品（5.4）紧密接触进行测定，根据样品中目标元素特征峰强度测定值，校准曲线斜率计算样品目标元素含量。

为了进一步保证原位测定的代表性和准确性，原位测定时，在土壤测定点周围（测定点之间的距离不大于 10 cm）再布置 3 个测定点，取平均值作为该点的测定结果。

5.6 结果表示

5.6.1 结果计算

原位测定应在仪器上读取 4 次测定结果，取其平均值作为最终测定结果。异位测定不需要自行进行结果计算，直接在仪器上读取测定结果。

5.6.2 结果表示

测定结果小数点后的保留位数与方法检出限保持一致，测定结果最多保留 3 位有效数字。

以上表述参考 HJ 829-2017。

5.7 实验室内方法特性指标确定

5.7.1 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中有关方法检出限的规定，按照样品分析的全部步骤，重复 7 次标样试验。以估计方法检出限的 2~5 倍含量选择标准土壤，再按照样品分析的全部步骤进行测定。

按公式（1）计算方法检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限。

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

其中， $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数，连续分析 7 个样品，在99%的置信区间， $t_{(6, 0.99)}=3.143$ ； S 为7次平行测定的标准偏差。

EPA 6200 中描述的方法检出限、各仪器厂商正式宣传的不同型号配置检出限有较大差异，本方法以满足土壤环境质量标准为根本目的同时兼顾应用普遍性并引导行业各厂家逐步改进技术。

表 24 和表 25 是编制组针对不同元素的低含量标准物质采样手持式和台式仪器的测定数据，表 26 按照 5.5.6 中的测定方法，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中有关方法检出限的规定，分析得到的检出限和测定下限。17 种元素的检出限为 0.2 mg/kg~11 mg/kg，测定下限为 0.8 mg/kg~44 mg/kg。测定下限均低于 GB 15618 和 GB 36600 中的标准限值。

表 24 手持式仪器低含量标准物质测定结果 (mg/kg)

样品 编号	测定 次数	锑 (Sb)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	锡 (Sn)	钒 (V)	锌 (Zn)	钍 (Th)	样品 编号	测定 次数	锶 (Sr)	锆 (Zr)	硒 (Se)
GSS- 3a	1	0.50	33.3	5.60	11.6	27.0	12.3	2.60	35.9	32.5	5.90	GSS-6a	1	28.8	155	0.50
	2	0.40	32.9	5.40	11.2	25.2	12.3	2.50	37.5	31.7	6.00		2	31.0	155	0.50
	3	0.40	31.7	5.70	11.7	25.2	12.0	2.60	37.4	31.5	6.00		3	30.0	157	0.50
	4	0.40	31.8	5.60	11.4	26.8	11.7	2.50	35.1	32.9	6.00		4	29.0	160	0.50
	5	0.50	33.3	6	12.0	26.7	12.6	2.50	37.5	30.4	6		5	29.9	164	0.50
	6	0.50	33.2	6	11.5	25.9	11.8	2.40	35.8	32.2	6		6	31.2	156	0.40
	7	0.40	33.1	5.40	11.3	27.0	12.1	2.60	38.2	31.8	6.20		7	29.0	162	0.50
	平均值	0.44	32.8	6	11.5	26.3	12.1	2.53	36.8	31.9	6		平均值	29.8	158	0.49
	标准值	0.69	35.0	6.90	13.4	28.0	15.0	2.60	45.0	39.0	6.70		标准值	30.0	156	0.47
	相对误差	35.8%	6.41%	19.7%	14.0%	6.22%	19.2%	2.75%	18.3%	18.3%	10.0%		相对误差	0.52%	1.56%	3.34%
	SD	0.05	0.70	0.11	0.27	0.81	0.31	0.08	1.15	0.81	0.10		SD	0.98	3.52	0.04
	RSD	12.1%	2.14%	2.05%	2.33%	3.09%	2.59%	2.99%	3.14%	2.53%	1.58%		RSD	3.27%	2.22%	7.78%
样品 编号	测定次 数	砷 (As)	铷 (Rb)	样品编 号	测定次 数	钼 (Mo)	镉 (Cd)									
GSS- 7a	1	5.00	15.8	GSS-4a	1	0.90	0.20									
	2	4.90	15.9		2	0.90	0.20									
	3	5.00	15.3		3	0.70	0.10									
	4	5.00	15.7		4	0.90	0.20									
	5	4.90	16.4		5	0.90	0.20									
	6	4.90	15.9		6	0.90	0.20									
	7	5.00	16.2		7	0.90	0.20									

	平均值	4.96	15.9		平均值	0.87	0.19	
	标准值	4.20	28.0		标准值	0.70	0.11	
	相对误差	18.0%	43.3%		相对误差	24.5%	68.8%	
	SD	0.05	0.35		SD	0.08	0.04	
	RSD	1.08%	2.22%		RSD	8.67%	20.4%	

表 25 台式仪器低含量标准物质测定结果 (mg/kg)

样品编号	测定次数	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	硒 (Se)	锡 (Sn)	钒 (V)	锌 (Zn)	钼 (Mo)	钍 (Th)
GSS-3a	1	0.07	33.8	5.16	16.5	27.3	14.9	0.00	2.36	67.6	45.7	0.52	6.81
	2	0.06	30.0	5.04	16.8	27.8	14.4	0.17	2.25	53.0	46.1	0.42	7.23
	3	0.05	26.8	3.46	16.6	27.4	14.5	0.00	2.32	53.7	45.8	0.38	6.59
	4	0.00	34.6	3.51	16.7	27.3	13.7	0.00	2.29	51.9	45.3	0.36	6.30
	5	0.04	33.7	5.14	16.7	27.3	14.0	0.25	2.27	64.0	45.4	0.35	6.44
	6	0.07	24.1	3.95	16.7	27.5	14.2	0.00	2.32	60.2	45.6	0.37	6.15
	7	0.04	23.4	3.58	17.0	27.3	12.5	0.00	2.35	53.6	46.0	0.14	7.71
	平均值	0.05	29.5	4.26	16.7	27.4	14.0	0.06	2.31	57.7	45.7	0.36	6.75
	标准值	0.08	35.0	6.90	13.4	28.0	15.0	0.12	2.60	45.0	39.0	0.50	6.70
	相对误差	41.7%	15.7%	38.2%	24.6%	2.18%	6.40%	49.8%	11.2%	28.2%	17.2%	27.5%	0.7%
	SD	0.02	4.77	0.81	0.16	0.22	0.77	0.11	0.04	6.22	0.28	0.12	0.55
	RSD	50.0%	16.2%	19.1%	0.94%	0.79%	5.47%	175%	1.74%	10.8%	0.60%	31.9%	8.21%
样品编号	测定次数	锆 (Zr)	锶 (Sr)	样品编号	测定次数	铋 (Sb)	砷 (As)	铷 (Rb)					
GSS-6a	1	167	30.2	GSS-7a	1	0.52	5.78	31.4					
	2	174	30.6		2	0.14	6.01	31.5					

	3	173	30.5		3	0.24	5.91	31.3	
	4	173	30.2		4	0.42	5.76	31.4	
	5	174	30.6		5	0.22	5.27	31.5	
	6	173	30.5		6	0.41	5.82	31.5	
	7	173	30.4		7	0.37	5.33	31.8	
	平均值	173	30.4		平均值	0.33	5.70	31.5	
	标准值	156	30.0		标准值	0.53	4.20	28.0	
	相对误差	10.6%	1.44%		相对误差	37.0%	35.6%	12.4%	
	SD	2.44	0.18		SD	0.13	0.29	0.15	
	RSD	1.41%	0.58%		RSD	40.1%	5.02%	0.49%	

表 26 方法检出限和测定下限 (mg/kg)

项目	CAS No.	手持式仪器		台式仪器		GB 15618 风 险筛选值	GB 36600 第 一类用地风 险筛选值
		检出限	测定下限	检出限	测定下限		
Sb	7440-36-0	0.2	0.8	0.4	1.6	/	20
As	7440-38-2	0.2	0.8	1	4	20	20
Cd	7440-43-9	0.1	0.4	0.1	0.4	0.3	20
Cr	7440-47-3	2	8	15	60	150	3
Co	7440-48-4	0.4	1.6	2.6	10.4	/	20
Cu	7440-50-8	1	4	0.5	2	50	2000
Pb	7439-92-1	3	12	1	4	70	400
Ni	7440-02-0	1	4	2.4	9.6	60	150
Se	7782-49-2	0.1	0.4	0.3	1.2	/	/
Sn	7440-31-5	0.2	0.8	0.1	0.4	/	/
V	7440-62-2	4	16	20	80	/	165
Zn	7440-66-6	3	12	1	4	200	/
Mo	7439-98-7	0.2	0.8	0.4	1.6	/	/
Rb	7440-17-7	1	4	0.5	2	/	/
Sr	7440-24-6	3	12	1	4	/	/
Th	7440-29-1	0.3	1.2	2	8	/	/
Zr	7440-67-7	11	44	8	32	/	/
注：“/”代表无相关数据。							

5.7.2 精密度

编制组采取手持式仪器和台式仪器对 8 个土壤标准样品 (GSS-1a~GSS-8a) 和 16 个实际土壤样品 (S1~S16) 进行精密度测试, 连续测试 7 次, 从上述土壤标准样品中和实际土壤中分别选取低、中、高浓度样品进行 RSD 的计算, 土壤标准样品的精密度见表 27 和表 28, 实际样品的精密度见表 29 和表 30。

从表 27 手持式仪器测试土壤标样来看, 多数元素呈现随含量增加, 相对偏差逐渐减小的趋势。其中锑、硒、钼的低浓度标样、镉的中低浓度标样均接近方法检出限, 未检出, 无法统计其精密度。锡含量 < 2 mg/kg、铷含量 > 150 mg/kg, 其相对偏差在 10% 左右; 其他元素在不同浓度下, 其相对偏差均小于 5%。

从表 28 台式仪器测定土壤标样来看, 多数元素呈现随含量增加, 相对偏差逐渐减小的趋势。针对低浓度标样, 镉标样其含量 < 0.08 mg/kg, 相对偏差达 50%, 当镉含量达 2.5 mg/kg, 相对偏差可提升至 0.67%; 铬含量 < 35 mg/kg、钴含量 < 6.9 mg/kg, 相对偏差在 15% 左右; 硒含量 < 0.2 mg/kg, 相对偏差在 45% 左右; 钼含量 < 0.5 mg/kg, 相对偏差在 30% 左右。其他元素在不同浓度下, 其相对偏差均在 5% 左右, 其中铜、锌、铷、锶不同浓度的相对偏差均小于 1%。

从表 29 手持式仪器测试实际土壤样品来看, 多数元素呈现随含量增加, 相对偏差逐渐

减小的趋势。针对低浓度样品，常见元素砷含量 $<7\text{ mg/kg}$ 、铅含量 $<15\text{mg/kg}$ 、镍含量 $<15\text{ mg/kg}$ ，锡元素含量 $<2.5\text{mg/kg}$ ，相对偏差在 20%左右，镉含量 $<6\text{mg/kg}$ ，铜含量 $<12\text{ mg/kg}$ ，相对偏差在 10%左右，其他元素的相对偏差多集中在 10%~20%之间。

从表 30 台式仪器测试实际土壤样品来看，多数元素呈现随含量增加，相对偏差逐渐减小的趋势。针对低浓度样品，钴含量 $<30\text{mg/kg}$ 、硒含量 $<0.3\text{ mg/kg}$ ，相对偏差在 30%左右；其他元素的低浓度样品的标准偏差多在 5%~10%之间。

5.7.3 正确度

编制组采取手持式仪器和台式仪器对 8 个土壤标准样品（GSS-1a~GSS-8a）和 16 个实际土壤样品（S1~S16）进行正确度测试，连续测试 7 次，从上述土壤标准样品中和实际土壤中分别选取低、中、高浓度样品进行相对误差的计算，土壤标准样品的正确度见表 27 和表 28，实际样品的正确度见表 29 和表 30。多数元素呈现随浓度含量增加，相对误差逐渐减小的趋势。部分元素在高浓度水平下测定的相对误差大于中低浓度水平，主要原因是：高浓度对应的真值处于仪器校准标准曲线的浓度范围上线，从而对测定结果的准确性影响更为显著，导致相对误差增大。

从表 27 手持式仪器测试土壤标样来看，常见元素砷的相对误差范围为 1.21%~18.0%，铬的相对误差范围在 0.14%~6.41%，铜的误差范围在 0.89%~14%，铅的误差范围在 1.14%~30.2%，镍的相对误差范围在 0.55%~25.2%、锌的相对误差范围在 0.35%~18.3%。

从表 28 台式仪器测试土壤标样来看，常见元素砷的相对误差范围为 0.18%~35.6%，铬的相对误差范围在 0.69%~15.7%、铜的误差范围在 2.23%~24.6%，铅的误差范围在 0.31%~7.96%，镍的相对误差范围在 0.31%~11.2%、锌的相对误差范围在 1.61%~17.2%。

从表 29 手持式仪器测试实际土壤样品来看常见元素砷的相对误差范围为 12.2%~23.0%，铬的相对误差范围在 19.9%~35.4%，铜的误差范围为 0.1~17.7，铅的误差范围为 16.6~29.4，镍的相对误差范围在 27%左右，锌的相对误差范围在 16.43%~35.8%。

从表 30 台式仪器测试实际土壤样品来看常见元素砷的相对误差范围为 7.74%~22.6%，铬的相对误差范围在 14.8%~19.5%，铜的误差范围在 2.39%~27.1%，铅的误差范围在 15.6%~34.3%左右，镍的相对误差范围在 8.93%~18.5%，锌的相对误差范围在 25.8%~29.5%。

表 27 手持式仪器测定土壤标准样品方法的精密度和正确度评估

测试次数	锑 (Sb)			砷 (As)			镉 (Cd)			铬 (Cr)			钴 (Co)			铜 (Cu)		
	GSS-7a	GSS-1a	GSS-5a	GSS-7a	GSS-1a	GSS-5a	GSS-3a	GSS-6a	GSS-1a	GSS-3a	GSS-5a	GSS-7a	GSS-3a	GSS-4a	GSS-7a	GSS-3a	GSS-5a	GSS-6a
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
标准值 (mg/kg)	0.53	2.4	14.9	4.2	33	242	0.079	0.5	2.5	35	113	379	6.9	20	93	13.4	136	358
1	ND	2.4	13	5.0	32.5	228	ND	ND	2.5	33.3	114	378	5.6	17.1	96.6	11.6	137	371
2	ND	2.5	14	4.9	33.7	219	ND	ND	2.5	32.9	111	379	5.4	17	97.2	11.2	134	367
3	ND	2.4	11	5	32.1	215	ND	ND	2.5	31.7	112	386	5.7	19.2	97.6	11.7	138	346
4	ND	2.3	15	5	34.1	229	ND	ND	2.6	31.8	113	378	5.6	17	96.3	11.4	136	371
5	ND	2.3	13	4.9	32.6	220	ND	ND	2.5	33.3	114	373	5.6	17.8	95.7	12.0	137	345
6	ND	2.3	14	4.9	34.6	231	ND	ND	2.5	33.2	113	382	5.5	16.8	96.1	11.5	136	359
7	ND	2.3	13.29	5.0	34.2	220	ND	ND	2.5	33.1	115	380	5.4	17.8	94.8	11.3	136	370
RSD (%)	/	3.34	9.44	1.08	2.94	2.74	/	/	1.5	2.14	1.2	1.07	2.05	4.78	0.97	2.33	0.92	3.19
RE (%)	/	1.79	10.8	18.0	1.21	7.83	/	/	0.57	6.41	0.16	0.14	19.7	12.4	3.58	14.0	7.29	0.89
测定次数	铅 (Pb)			镍 (Ni)			硒 (Se)			锡 (Sn)			钒 (V)			锌 (Zn)		
	GSS-7a	GSS-5a	GSS-6a	GSS-3a	GSS-6a	GSS-7a	GSS-8a	GSS-2a	GSS-5a	GSS-2a	GSS-1a	GSS-6a	GSS-3a	GSS-6a	GSS-7a	GSS-3a	GSS-1a	GSS-6a
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
标准值 (mg/kg)	18.3	245	478	15	75	217	0.098	0.26	0.75	2	9.8	439	45	108	240	39	475	1529
1	13.5	322	466	12.3	75.6	266	ND	ND	0.67	2.1	9.6	425	35.9	107	251	32.5	474	1491
2	13.9	304	460	12.3	71.9	273	ND	ND	0.62	2.4	9.6	433	37.5	104	240	31.7	483	1563
3	14.2	324	480	12	75.9	288	ND	ND	0.67	2.4	9.9	435	37.4	105	240	31.5	494	1513
4	14.2	303	501	11.7	75.0	268	ND	ND	0.64	2.4	9.4	458	35.1	109	260	32.9	462	1474

5	13.6	327	469	12.6	72.1	266	ND	ND	0.67	2.5	10.1	444	37.5	113	259	30.4	462	1468
6	14.1	324	499	11.8	78.2	274	ND	ND	0.69	1.9	9.7	458	35.8	104	239	32.2	475	1495
7	13.9	329	475	12.1	73.4	267	ND	ND	0.63	2.1	9.7	440	38.2	106	259	31.8	486	1461
RSD (%)	2.01	3.37	2.29	2.59	3.04	2.9	/	/	4.03	9.86	2.33	2.81	3.14	2.89	3.96	2.53	2.5	2.33
RE (%)	24.0	30.2	1.14	19.2	0.55	25.2	/	/	12.4	12.9	9.09	3.34	18.3	0.93	4.02	18.3	0.35	2.23
测试次数	钼（Mo）			铷（Rb）			锶（Sr）			钍（Th）			锆（Zr）			/		
	GSS-3a	GSS-7a	GSS-6a	GSS-7a	GSS-8a	GSS-4a	GSS-6a	GSS-1a	GSS-3a	GSS-3a	GSS-1a	GSS-6a	GSS-6a	GSS-3a	GSS-7a			
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度			
标准值 （mg/kg）	0.5	3.2	169	28	96	152	30	192	325	6.7	13.1	35	156	247	370			
1	ND	3.0	174	15.8	97.3	112	28.8	188	373	5.9	13.7	34.4	155	250	328			
2	ND	3.0	163	15.9	92.2	121	31	184	393	6.0	12.6	36.6	155	248	305			
3	ND	2.9	175	15.3	99.2	152	30	191	376	6.0	12.6	33.6	157	239	317			
4	ND	2.9	167	15.7	97.3	115	29	190	393	6.0	12.7	36.3	160	251	311			
5	ND	2.9	175	16.4	94.9	114	29.9	185	394	6.0	13.3	33.7	164	239	305			
6	ND	3.0	173	15.9	96.5	122	31.2	199	372	6.1	12.8	34.7	156	254	318			
7	ND	2.9	164	16.2	98.7	114	29	196	375	6.2	12.6	33.3	162	246	303			
RSD (%)	/	1.82	3.18	2.22	2.48	11.7	3.27	2.86	2.74	1.58	3.35	3.8	2.22	2.4	2.82			
RE (%)	/	8.04	0.53	43.3	0.61	20.2	0.52	0.86	17.6	10.0	1.53	0.98	1.56	0.14	15.6			
注：“ND”代表有检出未超出检出限，“/”代表无相关数据。																		

表 28 台式仪器测定土壤标准样品方法的精密度和正确度评估

测试次数	锑 (Sb)			砷 (As)			镉 (Cd)			铬 (Cr)			钴 (Co)			铜 (Cu)		
	GSS-7a	GSS-1a	GSS-5a	GSS-7a	GSS-1a	GSS-5a	GSS-3a	GSS-6a	GSS-1a	GSS-3a	GSS-5a	GSS-7a	GSS-3a	GSS-4a	GSS-7a	GSS-3a	GSS-5a	GSS-6a
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
标准值 (mg/kg)	0.53	2.4	14.9	4.2	33	242	0.079	0.5	2.50	35	113	379	6.9	20	93	13.4	147	358
1	ND	2.83	14.6	5.78	29.9	241	ND	ND	2.50	33.8	108	380	5.6	23.7	96.6	16.5	133	363
2	ND	2.74	14.8	6.01	29.8	241	ND	ND	2.49	30.0	113	372	5.4	23.4	97.2	16.8	134	365
3	ND	2.61	14.5	5.91	30.2	243	ND	ND	2.48	26.8	112	377	5.7	23.1	97.6	16.6	134	365
4	ND	2.54	14.7	5.76	30.1	241	ND	ND	2.50	34.6	110	381	5.6	24.9	96.3	16.7	133	367
5	ND	2.76	14.7	5.27	30.0	242	ND	ND	2.48	33.7	112	376	5.6	20.7	95.7	16.7	134	366
6	ND	2.63	14.8	5.82	29.8	242	ND	ND	2.49	24.1	111	374	5.5	23.9	96.1	16.7	135	369
7	ND	2.91	14.8	5.33	30.1	240	ND	ND	2.45	23.4	112	375	5.4	19.9	94.8	17	131	367
RSD (%)	/	4.77	0.96	5.02	0.51	0.39	/	/	0.67	16.2	1.61	0.85	19.1	7.91	3.5	0.94	0.89	0.54
RE (%)	/	13.2	1.44	35.6	9.13	0.18	/	/	0.63	15.7	1.63	0.69	38.2	13.9	4.48	24.6	9.14	2.23
测定次数	铅 (Pb)			镍 (Ni)			硒 (Se)			锡 (Sn)			钒 (V)			锌 (Zn)		
	GSS-7a	GSS-5a	GSS-6a	GSS-3a	GSS-6a	GSS-7a	GSS-8a	GSS-2a	GSS-5a	GSS-2a	GSS-1a	GSS-6a	GSS-3a	GSS-6a	GSS-7a	GSS-3a	GSS-1a	GSS-6a
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
标准值 (mg/kg)	18.3	245	478	15	75	217	0.098	0.26	0.75	2.0	9.8	439	45	108	240	39	475	1529
1	17.1	225	476	14.9	81.6	217	ND	ND	ND	1.8	12.7	440	67.6	120	244	45.7	485	1537

2	17.0	225	478	14.4	84.9	213	ND	ND	ND	1.85	12.1	440	53.0	115	227	46.1	481	1559
3	17.9	224	479	14.5	83.8	217	ND	ND	ND	1.78	12.0	440	53.7	117	211	45.8	483	1557
4	16.9	225	480	13.7	83.3	215	ND	ND	ND	1.93	12.1	440	51.9	122	225	45.3	484	1563
5	17.2	226	480	14.0	84.1	217	ND	ND	ND	1.83	12.1	441	64.0	128	216	45.4	482	1566
6	17.4	225	480	14.2	81.2	217	ND	ND	ND	1.88	12.2	441	60.2	113	223	45.6	483	1561
7	17.9	228	483	12.5	85.1	218	ND	ND	ND	1.9	12.1	441	53.6	128	249	46.0	481	1561
RSD (%)	2.44	0.55	0.42	5.47	1.82	0.81	/	/	/	2.92	2.09	0.09	10.8	4.82	6.07	0.6	0.34	0.61
RE (%)	5.27	7.96	0.31	6.4	11.2	0.31	/	/	/	7.26	24.4	0.33	28.2	11.3	5.13	17.2	1.61	1.88
测试次数	钼 (Mo)			铷 (Rb)			锶 (Sr)			钍 (Th)			锆 (Zr)			/		
	GSS-3a	GSS-7a	GSS-6a	GSS-7a	GSS-8a	GSS-4a	GSS-6a	GSS-1a	GSS-3a	GSS-3a	GSS-1a	GSS-6a	GSS-6a	GSS-3a	GSS-7a			
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度			
标准值 (mg/kg)	0.5	3.2	169	28	96	152	30.0	192	325	6.7	13.1	35	156	247	370			
1	ND	3.99	169	31.4	90.4	147	30.2	203	324	6.81	9.26	41.5	167	216	375			
2	ND	4.11	169	31.5	90.5	146	30.6	201	325	7.23	9.31	41.7	174	216	376			
3	ND	3.76	170	31.3	90.1	146	30.5	201	324	6.59	10.1	41.7	173	217	375			
4	ND	3.93	169	31.4	90.2	146	30.2	201	324	6.3	8.84	41.7	173	217	374			
5	ND	4.1	170	31.5	90.5	146	30.6	201	324	6.44	9.34	41.8	174	217	374			
6	ND	4.12	169	31.5	90.1	146	30.5	201	324	6.15	9.64	41.7	173	217	373			
7	ND	4.31	170	31.8	90.4	146	30.4	201	322	7.71	10.6	41.9	173	228	380			
RSD (%)	/	4.29	0.26	0.49	0.21	0.26	0.58	0.26	0.29	8.21	6.09	0.33	1.41	2.01	0.58			
RE (%)	/	26.4	0.24	12.4	5.95	3.83	1.44	4.91	0.31	0.7	26.9	19.2	10.6	11.6	1.44			
注：“ND”代表有检出未超出检出限，“/”代表无相关数据。																		

表 29 手持式仪器测定土壤实际样品方法的精密度和正确度评估

测试次数	锑 (Sb)			砷 (As)			镉 (Cd)			铬 (Cr)			钴 (Co)			铜 (Cu)		
	S8	S1	S2	S13	S14	S2	S6	S2	S14	S5	S1	S2	S13	S3	S14	S11	S14	S3
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
实验室数据 (mg/kg)	0.68	15.0	28.4	7.05	24.0	243	0.22	1.37	6.35	51.3	117	195	7.37	14.6	28.3	12.3	41.6	158
1	ND	12.0	33.0	5.00	20	213	ND	0.86	4.00	33.0	76.4	152	9.83	10.9	22.9	10.0	38.0	160
2	ND	12.0	33.0	6.00	21	218	ND	0.85	4.00	32.0	77.6	145	9.56	11.2	22.1	9.0	37.0	159
3	ND	12.0	33.0	6.00	20	215	ND	0.85	4.00	34.0	88.9	170	9.67	11.1	22.3	11.0	39.0	161
4	ND	11.0	32.0	4.00	20.5	214	ND	0.84	3.00	31.0	85.1	159	9.82	11.2	23.6	8.0	36.0	165
5	ND	13.0	34.0	5.00	21	211	ND	0.84	5.00	35.0	88.0	161	9.76	11.1	23.6	12.0	40.0	152
6	ND	12.0	33.0	7.00	21	213	ND	0.85	4.00	33.0	86.1	148	9.54	10.8	22.4	10.0	38.0	152
7	ND	12.0	33.0	5.00	22	212	ND	0.85	4.00	34.0	81.1	170	9.64	11.0	23.1	11.0	39.0	152
RSD (%)	/	4.81	1.75	18.0	3.36	1.00	/	0.81	14.4	4.06	6.00	6.44	1.22	1.25	2.68	13.3	3.53	3.3
RE (%)	/	19.7	16.4	23.0	12.2	12.2	/	38.2	37.0	35.4	28.6	19.1	31.5	24.5	19.3	17.7	8.36	0.1
测定次数	铅 (Pb)			镍 (Ni)			硒 (Se)			锡 (Sn)			钒 (V)			锌 (Zn)		
	S5	S3	S2	S8	S3	S2	S7	S13	S9	S8	S3	S2	S11	S3	S2	S11	S3	S2
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
实验室数据 (mg/kg)	15.4	54.9	228	13.8	42.6	162	0.16	0.27	1.01	2.55	9.65	163	46.4	95	394	39.9	124	675
1	13.2	41.7	191	10.0	35.2	117	ND	ND	0.88	4.73	5.04	217	30.2	71	290	46.1	91.1	596
2	9.50	40.0	195	11.0	27.7	116	ND	ND	0.87	3.64	3.89	219	30.7	66	282	23.8	88.4	538
3	11.1	41.8	188	7.0	27.9	118	ND	ND	0.88	3.06	5.01	211	30.6	66	289	18.1	78.5	555
4	11.4	41.7	198	11.0	33.6	115	ND	ND	0.88	4.30	4.41	225	34.0	66	265	20.2	76.3	523
5	12.7	44.1	195	13.0	26.5	119	ND	ND	0.88	4.49	3.82	184	31.8	63	300	27.2	92.4	546

6	8.10	41.7	184	9.0	28.4	117	ND	ND	0.88	3.10	6.74	240	32.1	60	264	18.6	97.6	628
7	10.1	44.1	172	10.0	37.5	118	ND	ND	0.88	3.07	6.10	250	27.9	68	274	25.5	94.4	562
RSD (%)	16.5	3.47	4.67	18.4	14.1	1.15	/	/	0.43	19.3	21.9	9.64	6.13	5.32	4.76	37.7	9.10	6.43
RE (%)	29.4	23.2	16.9	26.4	27.2	27.8	/	/	13.2	47.8	48.2	35.4	33.1	30.7	28.9	35.8	29.0	16.4
测试次数	钼 (Mo)			铷 (Rb)			锶 (Sr)			钍 (Th)			锆 (Zr)			/		
	S13	S16	S14	S9	S10	S15	S14	S4	S5	S11	S14	S2	S5	S3	S10			
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度			
实验室数据 (mg/kg)	0.60	1.75	6.60	42.3	79.5	114	38.7	145	365	7.18	18.2	31.9	182	211	256			
1	ND	1.82	8.00	24.8	101	118	31.4	123	329	4.00	22	22.9	128	164	216			
2	ND	2.64	7.00	23.9	105	120	31.4	123	313	4.00	20	22.9	126	162	214			
3	ND	1.78	8.00	24.2	103	117	31.1	126	311	6.00	21	22.7	130	166	218			
4	ND	2.17	7.00	25.2	100	120	33.8	125	328	5.00	21	22.3	125	160	213			
5	ND	2.01	8.00	24.9	106	117	32.2	121	336	5.00	22	22.4	131	168	219			
6	ND	2.34	7.00	24.3	102	119	31.7	122	330	5.00	24	22.6	127	164	215			
7	ND	2.26	7.00	24.5	130	118	30.0	127	316	5.00	25	22.5	129	165	217			
RSD (%)	/	14.1	7.20	1.81	9.92	1.02	3.67	1.86	3.14	14.2	8.01	1.00	1.69	1.59	1.00			
RE (%)	/	22.5	12.6	42.0	34.3	12.3	18.2	14.2	11.4	32.3	21.5	29.0	29.7	22.2	15.6			
注：“ND”代表有检出未超出检出限，“/”代表无相关数据。																		

表 30 台式仪器测定土壤实际样品方法的精密度和正确度评估

测试次数	锑 (Sb)			砷 (As)			镉 (Cd)			铬 (Cr)			钴 (Co)			铜 (Cu)		
	S8	S1	S2	S13	S14	S2	S6	S2	S14	S5	S1	S2	S13	S3	S14	S11	S14	S3
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度

实验室数据 (mg/kg)	0.68	15.0	28.4	7.05	24.0	243	0.22	1.37	6.35	51.3	117	195	7.37	14.6	28.3	12.3	41.6	158
1	ND	10.5	31.3	8.49	21.1	223	0.20	1.28	4.04	66.4	102	162	13.7	9.08	32.6	8.70	30.6	159
2	ND	10.2	31.7	8.97	21.5	226	0.21	1.23	3.99	76.1	107	141	12.7	11.2	25.1	9.28	30.6	152
3	ND	10.6	31.0	8.96	19.8	223	0.20	1.28	4.11	50.9	88.6	172	8.21	9.64	23.6	8.55	33.8	157
4	ND	10.6	31.0	8.70	20.6	224	0.18	1.18	4.01	58.8	95.2	153	7.55	10.4	28.5	9.07	33.5	151
5	ND	10.5	31.3	8.73	20.7	226	0.15	1.16	4.06	56.3	103	162	12.1	7.73	20.4	8.57	32.3	153
6	ND	10.3	30.9	8.21	19.1	224	0.14	1.23	4.06	58.7	97.9	172	10.4	14.9	26.9	9.61	31.9	152
7	ND	10.8	31.4	8.44	20.7	226	0.12	1.31	3.91	61.6	102	152	6.31	9.52	15.9	9.12	32.8	152
RSD (%)	/	1.82	0.91	3.26	3.93	0.63	20.2	4.56	1.59	13.2	6.18	7.13	27.9	21.9	22.1	4.44	3.96	1.98
RE (%)	/	29.9	10.2	22.6	13.4	7.74	21.4	9.74	36.6	19.5	14.8	18.5	37.4	29.2	12.7	27.1	22.6	2.39
测定次数	铅 (Pb)			镍 (Ni)			硒 (Se)			锡 (Sn)			钒 (V)			锌 (Zn)		
	S5	S3	S2	S8	S3	S2	S7	S13	S9	S8	S3	S2	S11	S3	S2	S11	S3	S2
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
实验室数据 (mg/kg)	15.4	54.9	228	13.8	42.6	162	0.16	0.27	1.01	2.55	9.65	163	46.4	95	394	39.9	124	675
1	8.82	41.9	193	12.3	39.6	137	ND	ND	ND	1.55	6.60	161	48.0	79.3	261	28.0	93.0	498
2	10.7	42.1	192	9.72	38.9	140	ND	ND	ND	1.39	7.25	163	49.9	82.2	290	29.4	91.2	502
3	9.95	44.6	193	10.8	37.5	140	ND	ND	ND	1.33	7.25	162	62.3	79.2	301	27.2	93.5	502
4	10.9	38.4	192	10.3	38.2	143	ND	ND	ND	1.40	7.37	162	45.0	72.6	277	28.1	91.9	503
5	10.8	42.5	191	10.5	39.0	136	ND	ND	ND	1.53	5.32	162	65.7	94.2	258	28.2	92.3	503
6	10.7	43.1	192	11.8	40.3	136	ND	ND	ND	1.54	4.43	162	39.2	92.9	283	27.9	91.5	500
7	9.04	42.9	193	13.2	37.6	141	ND	ND	ND	1.58	9.76	162	40.1	89.2	286	28.1	91.6	501
RSD (%)	8.61	4.54	2.95	11.0	2.66	1.85	/	/	/	6.88	24.8	0.33	20.7	9.56	5.51	2.35	0.90	0.38
RE (%)	34.3	23.1	15.6	18.5	8.93	14.3	/	/	/	42.2	29.0	0.60	7.87	11.2	29.2	29.5	26.0	25.8

测试次数	钼（Mo）			铷（Rb）			锶（Sr）			钍（Th）			锆（Zr）			/
	S13	S16	S14	S9	S10	S15	S14	S4	S5	S11	S14	S2	S5	S3	S10	
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	
实验室数据（mg/kg）	0.60	1.75	6.60	42.3	79.5	114	38.7	145	365	7.18	18.2	31.9	182	211	256	
1	ND	2.11	6.07	25.7	70.4	108	21.4	104	281	4.49	15.2	25.0	126	151	202	
2	ND	2.13	6.02	25.5	70.4	108	20.9	104	281	4.45	15.9	24.9	124	151	213	
3	ND	2.15	6.00	25.6	69.9	107	21.5	105	280	4.35	16.1	25.1	125	150	213	
4	ND	1.96	5.98	25.7	70.6	109	21.2	105	281	4.67	15.5	25.2	125	150	210	
5	ND	1.90	5.99	25.6	70.4	108	21.2	104	281	4.73	15.4	25.0	125	150	212	
6	ND	2.09	6.19	25.6	70.5	108	21.4	105	281	4.03	15.7	25.1	128	151	212	
7	ND	2.16	6.09	25.9	71.0	109	21.2	104	281	4.56	15.7	24.5	126	151	211	
RSD（%）	/	4.91	1.26	0.53	0.44	0.44	0.93	0.11	0.13	5.18	1.87	0.91	1.18	0.43	1.74	
RE（%）	/	18.4	8.37	39.3	11.3	5.13	45.0	27.7	23.0	37.8	14.2	21.7	31.0	28.6	17.8	
注：“ND”代表有检出未超出检出限，“/”代表无相关数据。																

5.8 干扰和消除

ASTM D8064 对干扰的描述有 4 种，分别为光谱干扰、基体效应（元素共存效应）、物理基体效应和湿度效应。上述干扰可以通过校正系数、软件算法、样品前处理和干燥处理进行消除。本标准参照 ASTM D8064 对 4 种干扰和消除进行描述。

5.8.1 光谱干扰

试样中的待测元素受辐射激发后释放特征 X 射线荧光，不同元素特征荧光谱线能量相近或重合，无法精准区分各元素荧光计数强度，形成元素间谱线重叠干扰。同时测量过程中多个 X 射线光子存在同步入射探测器的概率，探测器无法分辨独立脉冲信号，产生脉冲堆积效应，进而出现信号峰叠加干扰。光子与探测器硅晶体发生光电作用生成硅逃逸峰，该伪峰易与待测元素特征信号峰叠加，加剧信号峰叠加类光谱干扰。上述干扰是造成 X 射线荧光光谱干扰的主要原因，可通过利用标准样品直接测定干扰谱线校正 X 射线强度的方法，获得校正系数进行校正。

以上参考 HJ 780-2015 以及 ASTM D8064。

5.8.2 元素基体效应

试样中待测元素的原子受辐射激发后产生的特征 X 射线荧光强度值与元素的质量分数及原子光谱的质量吸收系数有关。待测元素特征 X 射线荧光强度受基体元素的影响，会产生吸收效应和增强效应等基体效应。可通过定量分析方法准确计算处理后消除这种效应。

以上参考 HJ 780-2015。

5.8.3 物理基体效应

试样的物理特性如粒径大小、均匀性和表面平滑情况会影响测定结果，待测元素的测定浓度将受试样细颗粒在粗颗粒基质中的分布影响。可通过将待测试样研磨和筛分到均匀的粒径，减少粒径的影响，使待测试样尽量均质来消除这种效应。

5.8.4 水分效应

试样中的水分含量会影响分析的准确性，水分含量是误差的主要来源，这种影响可以通过干燥样品来消除。当水分含量在 5%~20% 之间时，水分对测定的影响可能最小。

5.9 质量控制和质量保证

5.9.1 校准曲线

建立分析方法时的校准曲线可长期使用。每批样品测定前应验证和核查校准曲线，以有证标准样品进行验证，其相对误差应在 $\pm 50\%$ 以内，否则，应查找原因或重新建立校准曲线。表 31 为 7 家验证实验室测定标准样品的相对误差范围。

表 31 实验室间不同标样测定相对误差范围统计 (%)

样品	锑 (Sb)	砷 (As)	镉 (Cd)	铬 (Cr)	钴 (Co)	铜 (Cu)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	硒 (Se)	锡 (Sn)
GSS-1a	-1.2~28	-47~12	1.2~7.8	-11~34	-0.14~18	-23~12	-50~-0.25	-0.09~40	-46~1.1	-14~36
GSS-2a	-30~-0.71	-32~0.09	-35~32	-36~14	-13~4.1	-17~24	-49~11	-0.097~36	-48~-1.1	0.41~27
GSS-3a	-20~36	-46~20	-28~31	-5.5~32	-28~13	-11~11	-43~4.6	-33~25	-32~1.3	-15~15
GSS-4a	-23~49	-7.3~26	1.7~31	-16~30	-33~0.86	-22~14	-35~13	-15~24	-20~-1.2	-35~30
GSS-5a	-22~25	-38~4.4	-15~26	-12~27	-31~29	-36~-0.097	-48~2	-23~33	-21~-0.34	-19~18
GSS-6a	-19~31	-6.2~1.9	-12~0.86	-2.5~22	-37~38	-16~0.72	-47~0.75	-34~11	/	-18~48
GSS-7a	-29~-0.57	-35~-0.97	-6.8~1.6	-18~1	-46~-0.16	-8~29	-42~16	-4.5~8.1	-22~1.2	-36~-1.1
GSS-8a	-32~15	-37~17	-20~25	-41~21	-29~7	-23~28	-49~20	-11~41	0.73~28	-21~-1.1
样品	钒 (V)	锌 (Zn)	钼 (Mo)	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钍 (Th)	锆 (Zr)	/		
GSS-1a	-10~35	-37~3.3	-0.021~0.37	-11~0.42	-7.7~0.52	-38~-0.04	-17~8			
GSS-2a	-8~46	-17~23	-40~6.9	-9.8~0.15	-15~0.58	-18~0.84	-12~18			
GSS-3a	-8.5~30	-34~38	-0.63~1.8	-7.4~0.35	-14~0.48	-38~15	-23~19			
GSS-4a	-30~7.1	-6.5~16	-0.86~28	-9.9~1.6	-4.9~27	-16~1.1	-16~17			
GSS-5a	-23~11	-17~5.6	0.31~4.5	-17~0.8	-15~2.9	-34~46	-23~18			
GSS-6a	-21~38	-48~0.94	-15~10	-5.2~14	-14~16	-40~29	-22~15			
GSS-7a	-23~44	-6.2~4.6	-3.6~50	-13~23	-32~1.2	-12~1.5	-43~9.5			
GSS-8a	-16~13	-11~24	-14~27	-9.1~0.28	-12~0.4	-11~-0.1	-19~18			
注：“/”代表无相关数据。										

5.9.2 平行样品测量

每批样品应抽取 10% 的样品进行重复测定，当样品数小于 5 个时，应至少测定 1 个平行样。

对 16 个实际土壤（S1~S16）进行平行双样测定，测定结果见表 32。允许最大相对偏差为不同元素含量范围下相对偏差的最大值，最终 $w > 100 \text{ mg/kg}$ 、 $10 \text{ mg/kg} < w \leq 100 \text{ mg/kg}$ 和 $w \leq 10 \text{ mg/kg}$ ，其最大允许相对偏差分别为 $\pm 20\%$ 、 $\pm 35\%$ 和 $\pm 50\%$ 。

表 32 平行双样最大允许相对偏差

元素含量范围 (mg/kg)	实际样品	元素	实验室测定值 (mg/kg)	样品 XRF 测量值 (mg/kg)	平行样品 XRF 测量值 (mg/kg)	相对偏差%	允许最大相对偏差%
$w > 100$	S1	铬 (Cr)	117	91.9	89.7	2.42	± 20
		砷 (As)	107	114	139	19.8	
		铅 (Pb)	162	174	166	4.71	
		钒 (V)	218	180	185	2.74	
		锌 (Zn)	291	230	241	4.67	
		铷 (Rb)	187	109	111	1.82	
		锶 (Sr)	118	69.7	61.8	12.0	
		锆 (Zr)	378	510	476	6.9	
	S2	砷 (As)	243	209	232	10.4	
		铬 (Cr)	195	158	167	5.54	
		铜 (Cu)	135	98.1	89.6	9.06	
		铅 (Pb)	228	232	265	13.3	
		镍 (Ni)	162	101	107	5.77	
		钒 (V)	394	281	282	0.36	
		锡 (Sn)	163	177	162	8.85	
		锌 (Zn)	675	564	577	2.28	
		锆 (Zr)	339	259	230	11.9	
	S3	铜 (Cu)	158	157	166	5.6	
		锌 (Zn)	125	88.4	95	7.20	
		锶 (Sr)	166	134	138	2.94	
		锆 (Zr)	211	140	158	12.10	
	S4	锶 (Sr)	145	124	122	1.63	
		锆 (Zr)	291	212	213	0.47	
	S5	锶 (Sr)	365	323	320	0.93	
		锆 (Zr)	250	208	211	0.01	
	S6	锆 (Zr)	250	208	211	1.43	
	S7	锶 (Sr)	225	214	221	3.22	
		锆 (Zr)	325	239	245	2.48	
	S8	锆 (Zr)	507	393	341	14.2	
	S9	锆 (Zr)	428	235	263	11.2	

	S10	钒 (V)	115	69	59	15.6	
		锶 (Sr)	212	189	187	1.06	
		锆 (Zr)	256	201	200	0.50	
	S11	锆 (Zr)	426	603	689	13.3	
	S12	锶 (Sr)	193	175	172	1.73	
		锆 (Zr)	264	195	197	1.02	
	S13	锶 (Sr)	203	162	167	3.04	
		锆 (Zr)	563	249	273	9.20	
	S14	钒 (V)	127	126	133	5.41	
		锌 (Zn)	5249	4804	4242	12.4	
		铷 (Rb)	145	130	135	3.77	
		锆 (Zr)	225	147	160	8.47	
	S15	铅 (Pb)	9774	7147	6808	4.86	
		钒 (V)	143	120	124	3.28	
		铷 (Rb)	114	114	121	5.96	
		锆 (Zr)	230	177	181	2.23	
	S16	锶 (Sr)	194	162	166	2.44	
		锆 (Zr)	325	240	235	2.11	
元素含量范围 (mg/kg)	实际样品	元素	实验室测定值 (mg/kg)	样品 XRF 测量值 (mg/kg)	平行样品 XRF 测量值 (mg/kg)	相对偏差%	允许最大相对偏差%
10<w≤100	S1	钴 (Co)	13.4	19.2	20.1	4.58	±35
		锑 (Sb)	15	10	7	35.3	
		铜 (Cu)	80.1	46.5	48.7	4.62	
		镍 (Ni)	76	50.9	59.7	15.9	
		锡 (Sn)	19.2	9.23	12.6	30.9	
		钍 (Th)	94.1	48.4	53.9	10.8	
	S2	锑 (Sb)	28.4	31.2	35.8	13.7	
		钴 (Co)	20.8	21.6	21.8	0.92	
		铷 (Rb)	56.8	44.6	41.3	7.68	
		锶 (Sr)	60.4	45.9	45.4	1.10	
		钍 (Th)	31.9	22.6	23	1.75	
	S3	砷 (As)	16.8	7.77	6.7	14.8	
		铬 (Cr)	77.9	58.4	56.7	2.95	
		钴 (Co)	14.6	12.7	12.7	0.00	
		铅 (Pb)	54.9	63	45.1	33.1	
		镍 (Ni)	42.5	43.2	37.2	14.9	
		锡 (Sn)	9.65	6.85	7.8	13.0	
		铷 (Rb)	93.2	81.4	82.2	0.98	
		钍 (Th)	11.2	8.99	9.4	4.46	
		锆 (Zr)	211	140	158	12.1	
	S4	锌 (Zn)	92.7	73	74.7	2.30	
		铬 (Cr)	63.2	48	47.6	0.84	

		钴 (Co)	9.67	7.87	9.1	14.5
		铜 (Cu)	16.8	8.6	9.8	13.0
		铅 (Pb)	19.9	17.9	20.9	15.5
		镍 (Ni)	25.1	28.6	28.2	1.41
		钒 (V)	67.8	59.2	45.1	27.0
		铷 (Rb)	75.4	74.2	71.7	3.43
		锶 (Sr)	144.5	124	122	1.63
		锆 (Zr)	291	212	213	0.47
	S5	砷 (As)	11.5	8.07	7.8	3.40
		铬 (Cr)	51.3	46.9	47	0.21
		钴 (Co)	11.3	11.1	12.8	14.2
		铜 (Cu)	30.7	18.3	13.5	30.2
		铅 (Pb)	15.4	10.9	13.1	18.3
		镍 (Ni)	25.2	32.2	28.5	12.2
		锌 (Zn)	88.4	71.8	75.9	5.55
		铷 (Rb)	63.2	65	62.9	3.28
	S6	铬 (Cr)	77.5	75.1	74.3	1.07
		钴 (Co)	11.2	16.6	17.3	4.13
		铜 (Cu)	26.8	32.2	23.3	32.1
		铅 (Pb)	30.3	41.5	40.5	2.44
		镍 (Ni)	23.2	36.8	31.4	15.8
		钒 (V)	83.3	101.4	129	24.0
		锌 (Zn)	88.3	96.8	83.2	15.1
		铷 (Rb)	98.1	119	117	1.69
		锶 (Sr)	41	51.1	50.4	1.38
	S7	铬 (Cr)	66.4	69.8	68	2.61
		钴 (Co)	13.7	12.9	13.9	7.46
		铅 (Pb)	24.7	25.1	24	4.48
		镍 (Ni)	29.5	33.3	33	0.90
		锌 (Zn)	73.5	65.8	62.2	5.62
		铷 (Rb)	66.6	74.4	80	7.25
		锶 (Sr)	225	215	221	2.75
		锆 (Zr)	325	239	245	2.48
	S8	铬 (Cr)	58.9	38.2	39.8	4.10
		铅 (Pb)	32.8	37.9	34.5	9.39
		镍 (Ni)	13.8	21.1	19.2	9.43
		钒 (V)	70.1	68.6	66.6	2.96
		锌 (Zn)	67	31.2	38.8	21.7
		铷 (Rb)	60	46.6	48.3	3.58
		锶 (Sr)	51.1	41.4	40.6	1.95
		锆 (Zr)	507	393	341	14.2
	S9	砷 (As)	13.9	12.1	9	29.4
		铬 (Cr)	85.5	55.3	47.1	16.0

		铅 (Pb)	18.6	15.8	17.1	7.90	
		镍 (Ni)	16.4	14.2	14.2	0.00	
		铷 (Rb)	42.3	29.1	35.3	19.3	
	S10	铅 (Pb)	30.2	22.2	25.9	15.4	
		铬 (Cr)	62.5	37.3	36.2	2.99	
	S11	铅 (Pb)	19.6	20.4	20.9	2.42	
		镍 (Ni)	17.2	25.2	22.2	12.7	
		钒 (V)	46.4	36.9	47.5	25.1	
		铷 (Rb)	68.6	77.3	74.6	3.55	
		锶 (Sr)	223	199	201	1.00	
		锆 (Zr)	426	221	225	1.79	
	S12	铬 (Cr)	59.7	47.3	54.1	13.4	
		钴 (Co)	10.2	8.93	10.6	17.1	
		铜 (Cu)	18.4	9.6	7.2	28.6	
		铅 (Pb)	17.1	18.1	20.3	11.5	
		镍 (Ni)	26.6	28.4	29.6	4.14	
		锌 (Zn)	60.1	43.2	47.6	9.69	
		铷 (Rb)	77.3	77.8	76.7	1.42	
		钍 (Th)	6.98	8.3	8	3.68	
		锆 (Zr)	264	195	197	1.02	
	S13	钴 (Co)	7.37	6.84	7.4	7.87	
		镍 (Ni)	32.7	28	32.1	13.6	
		钍 (Th)	8.19	7.39	7.2	2.60	
	S14	钴 (Co)	28.3	22.9	18.8	19.7	
		铜 (Cu)	41.6	49	47.3	3.53	
		镍 (Ni)	57.4	66.1	56.1	16.4	
		锶 (Sr)	38.7	31.7	34.2	7.59	
	S15	砷 (As)	49.3	27.5	30.2	9.36	
		镉 (Cd)	38.3	28.2	24.9	12.4	
		铜 (Cu)	58.3	35.4	35.4	0.00	
		镍 (Ni)	44.3	39.9	40.3	1.00	
		锶 (Sr)	66.3	41.7	40.7	2.43	
	S16	砷 (As)	13.0	12.7	11.8	7.35	
		铬 (Cr)	75.2	65.9	63	4.50	
		铜 (Cu)	20.1	14.2	12.6	11.9	
		铅 (Pb)	32.5	28.8	27.7	3.89	
		镍 (Ni)	27.6	33.3	30.2	9.76	
		铷 (Rb)	72.1	80.9	76.1	6.11	
		锶 (Sr)	194	162	166	2.44	
		锆 (Zr)	325	240	235	2.11	
元素含量范围 (mg/kg)	实际样品	元素	实验室测定值 (mg/kg)	样品 XRF 测量值 (mg/kg)	平行样品 XRF 测量值 (mg/kg)	相对偏差%	允许最大相对偏差%

w≤10	S1	镉 (Cd)	0.76	ND	ND	/	±50
		硒 (Se)	1.34	1	1	0.00	
		钼 (Mo)	2.35	1.77	1.42	21.9	
	S2	镉 (Cd)	1.37	1.24	1.28	3.17	
		硒 (Se)	1.79	2	2	0.00	
		钼 (Mo)	6.65	4.78	4.65	2.76	
	S3	锑 (Sb)	5.85	7.22	5.4	28.8	
		镉 (Cd)	0.24	ND	ND	/	
		锡 (Sn)	9.65	6.85	7.8	13.0	
	S4	锑 (Sb)	1.33	1.32	0.9	37.8	
		砷 (As)	3.43	ND	ND	/	
		镉 (Cd)	0.55	ND	ND	/	
		钴 (Co)	9.67	7.87	9.1	14.5	
		硒 (Se)	0.24	0.24	0.24	0.00	
		锡 (Sn)	5.65	5.82	6.46	10.4	
		钼 (Mo)	0.45	ND	ND	/	
		钍 (Th)	8.17	ND	ND	/	
	S5	锑 (Sb)	3.05	1.95	1.67	15.5	
		镉 (Cd)	0.21	ND	ND	/	
		硒 (Se)	0.27	0.15	0.23	42.1	
		锡 (Sn)	6.43	6.38	5.23	19.8	
		钼 (Mo)	1.1	ND	ND	/	
		钍 (Th)	6.1	ND	ND	/	
	S6	锑 (Sb)	2.7	2.3	3.3	35.7	
		砷 (As)	4.48	ND	ND	/	
		镉 (Cd)	0.22	ND	ND	/	
		硒 (Se)	0.4	0.32	0.31	3.17	
		锡 (Sn)	6.58	4.51	6.18	31.2	
		钼 (Mo)	0.8	ND	ND	/	
	S7	锑 (Sb)	2	1.39	1.13	20.6	
		砷 (As)	3.64	3.99	3.85	3.57	
		镉 (Cd)	0.12	ND	ND	/	
		硒 (Se)	0.16	0.18	0.2	10.5	
		锡 (Sn)	5.45	6.14	8	26.3	
		钼 (Mo)	0.65	ND	ND	/	
		钍 (Th)	8.43	ND	ND	/	
	S8	锑 (Sb)	0.68	ND	ND	/	
		砷 (As)	3.96	ND	ND	/	
		镉 (Cd)	0.35	ND	ND	/	
		钴 (Co)	4.76	6.64	4.03	48.9	
		硒 (Se)	0.37	0.54	0.38	34.8	
		锡 (Sn)	2.55	2.05	1.29	45.5	
		钼 (Mo)	1.8	1.75	1.92	9.26	

S9	硒 (Se)	1.01	1	1	0.00
	锡 (Sn)	6.33	8.6	6.71	24.7
	钼 (Mo)	2.15	2.02	1.82	10.4
S10	锑 (Sb)	4.08	2.37	2.64	10.8
	镉 (Cd)	0.19	ND	ND	/
	锡 (Sn)	5.55	3.96	4.64	15.8
	钼 (Mo)	2	1.99	2.15	7.73
	钍 (Th)	8.53	ND	ND	/
S11	锑 (Sb)	1.7	0.94	1.05	11.1
	砷 (As)	2.83	ND	ND	/
	镉 (Cd)	0.1	ND	ND	/
	钴 (Co)	9.27	7.26	8.41	14.7
	锡 (Sn)	4.8	2.42	2.51	3.65
	钼 (Mo)	0.45	ND	ND	/
	钍 (Th)	7.18	ND	ND	/
S12	锑 (Sb)	3.13	1.58	1.69	6.73
	砷 (As)	4	ND	ND	/
	镉 (Cd)	0.12	ND	ND	/
	硒 (Se)	0.21	0.24	0.21	13.3
	锡 (Sn)	5.93	4.3	3.02	35.0
	钼 (Mo)	0.45	ND	ND	/
	钍 (Th)	6.98	ND	ND	/
S13	砷 (As)	7.05	ND	ND	/
	钴 (Co)	7.37	6.84	7.4	7.87
	锡 (Sn)	7.8	8.53	9.6	11.8
	钼 (Mo)	0.6	ND	ND	/
	钍 (Th)	8.19	ND	ND	/
S14	镉 (Cd)	6.35	4	4	0.00
	锡 (Sn)	7.88	7.14	8	11.4
	钼 (Mo)	6.6	6.14	5	20.5
S15	锑 (Sb)	4.53	6	5	18.2
	锡 (Sn)	7.48	5.34	6.75	23.3
	钼 (Mo)	3.9	4.6	4.61	0.22
S16	镉 (Cd)	0.21	ND	ND	/
	锡 (Sn)	4.6	4.3	3.02	35.0
	钼 (Mo)	1.75	2.14	2.51	15.9
	钍 (Th)	8.48	ND	ND	/
注：“ND”代表未检出，“/”代表无相关数据。					

5.9.3 正确度

使用本方法标准时应通过分析土壤标准样品进行方法验证。如果测量误差超过允许误差

范围，则停止分析样品，查找原因。验证结果满足要求以后，才能继续进行分析。以后分析测定每批实际样品时可同时分析土壤标准样品，当元素含量高于测定下限时，土壤标准样品测试正确度应达到 5.9.1 要求。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 方法比对选择

《土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 780-2015）是我国发布的第 1 个利用 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物的生态环保环境标准，与《环境空气颗粒物中无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 830-2017）、《环境空气颗粒物中无机元素的测定能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）相比，《土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 780-2015）与本标准都是测定土壤介质的标准，且都是应用 X 射线荧光光谱法，技术原理相近，且正确度高，干扰少，因此选用 HJ 780 进行方法比对。因为 HJ 780 适用元素中不包含镉（Cd）、锡（Sn）、钼（Mo）和硒（Se），因此锑（Sb）、砷（As）、铬（Cr）、钴（Co）、铜（Cu）、铅（Pb）、镍（Ni）、钒（V）、锌（Zn）、铷（Rb）、锶（Sr）、钍（Th）、锆（Zr）与 HJ 780 比较，镉（Cd）、硒（Se）、钼（Mo）和锡（Sn）采用与实验室电感耦合等离子质谱法（ICP-MS）和电感耦合等离子原子发射光谱法（ICP-AES）的方法比较。其中镉（Cd）和硒（Se）采用 HJ 832 测定，钼（Mo）采用 HJ 1315 测定，锡（Sn）无现行的土壤监测标准，采用《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规范》中的 ICP-AES 测定。

6.1.2 方法比对拟采用样品情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，需采集至少 7 个浓度水平接近的实际土壤，分别采用实验室方法（HJ 780、ICP-MS、ICP-AES）和本方法（异位鲜样）进行平行双样测定。

不同方法的样品前处理情况如下：

HJ 780 方法样品前处理：实际土壤样品风干，研磨过 200 目筛，将 5 g 左右过筛样品在压片机上制成 ≥ 7 mm 厚度的薄片，待测。

ICP-MS 和 ICP-AES 方法样品前处理：实际土壤样品风干，研磨过 100 目筛，待测。

ED-XRF 方法（本方法）样品前处理：充分混合已采样的实际土壤，仅对潮湿样品（S11）进行了烘干处理，其他样品不做干燥处理，未研磨过筛，直接测定。

实验室 7 种土壤实际样品基本信息见表 33，样品各元素浓度含量见表 34。

表 33 样品信息

样品编号	区域	样品类型	采样地点
S4	江苏省南通市	农田土壤	如东县双甸镇
S5	新疆塔城市	农田土壤	二工镇

S6	四川省泸州市	场地土壤	泸州鑫福化工厂
S9	广西南宁市	场地土壤	广西南宁市江南区金华路
S10	甘肃兰州市	场地土壤	中石油兰州石化公司
S11	山东省临沂市	农田土壤	沂水县四十里堡镇薛家官村
S16	吉林省	农田土壤	吉林市龙潭区

表 34 实际样品中各元素浓度含量水平基本信息 (mg/kg)

样品编号	锑	砷	镉	铬	钴	铜	铅	镍	硒	锡	钒	锌	钼	铷	锶	钽	锆
S4	1.33	3.43	0.55	63.2	9.67	16.8	19.9	25.1	0.24	5.65	67.8	92.7	0.45	75.4	145	8.17	291
S5	3.05	11.5	0.21	51.3	11.3	30.7	15.4	25.2	0.27	6.43	85.3	88.4	1.10	63.2	365	6.10	182
S6	2.70	4.48	0.22	77.5	11.2	26.8	30.3	23.2	0.40	6.58	83.3	88.3	0.80	98.1	41.0	11.5	250
S9	3.25	13.9	0.13	85.5	2.37	20.0	18.6	16.4	1.01	6.33	115	75.7	2.15	42.3	42.1	11.3	428
S10	4.08	12.2	0.19	62.5	10.6	28.0	30.2	30.6	0.47	5.55	73.1	88.0	2.00	79.5	212	8.53	256
S11	1.70	2.83	0.10	40.4	9.27	12.3	19.6	17.2	0.39	4.80	46.4	39.9	0.45	68.6	223	7.18	426
S16	2.53	13.0	0.21	75.2	12.1	20.1	32.5	27.6	0.68	4.60	93.3	98.9	1.75	72.1	194	8.48	325

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 分析方法一致性判断

t 值检验法就是一种用来判断“两组数据是否存在显著差异”的经典统计方法。根据 HJ168-2020 的规定，选择制备好的 7 个浓度水平接近的实际土壤，分别采用 HJ 780 和本方法进行平行双样测定，获得至少 7 组配对测定数据。平行双样测定的平均值分别记作本方法的测定值（A）和 HJ 780 测定值（B），获得该浓度样品测定结果配对差值（*d*）。获得配对差值的算术平均值 $\bar{d}$ 及配对差值的标准差。按照公式计算检验统计量。若双侧检验 $P < \alpha$ （显著性水平）=0.05，则两种方法的测定结果有显著差异；反之，则两种方法的测定结果没有显著差异。

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} \quad (2)$$

式中：*t*——检验统计量；

$\bar{d}$ ——配对差值的算术平均值；

S_d——配对差值的标准差；

n——样本自由度。

公式（2）核心原理是检验两组方法所数据的差值，是否服从均值为 0 的正态分布；若计算得到的 *t* 统计量小于对应的临界值，即可判定两种分析方法的测定结果不存在显著性差异。

在实际方法比对试验中，为验证不同分析方法的等效性，通常会选取基体类型多样、含量跨度较大的一组样品开展试验。对于土壤这类浓度水平差异明显的固体样品，若直接使用测定结果的差值进行 *t* 检验，会因差值的标准偏差随浓度变化波动明显，导致统计结果失真。

因此，本标准在 *t* 检验之外，新增两组数据的相对偏差作为方法一致性的判定依据。结合相关文献结论^[47-48]，采用相对偏差是否满足现行方法或质控文件规定限值来判断方法差异，在实际应用中更科学、更易操作。其原因在于，相对偏差的允许范围与目标物的浓度水平相关，能够适配浓度跨度大、基体复杂的系列样品一致性评价。目前，这类相对偏差控制要求已被纳入官方技术文件^[49-50]，具备广泛共识与应用基础。

平行样品测定结果的相对偏差（RD）按照公式（3）计算：

$$RD(\%) = \left| \frac{x_1 - (x_1 + x_2)/2}{(x_1 + x_2)/2} \right| \times 100 \quad (3)$$

其中 *x*₁ 和 *x*₂ 分别为两次平行测定的数值；若两次测定由同一实验室内同一操作人员完成，计算得到的为实验室内相对偏差；若由不同实验室分别测定，则为实验室间相对偏差。

土壤中无机元素平行双样测定结果相对偏差限制，现行有效的方法标准见表 35，该方法适合实验室间平行双样测定结果相对偏差限制的计算，将测定结果的相对偏差与上述限值进行比对，满足限值要求的数据对所占比例即为相对偏差合格率；若所得数据对的相对偏差合格率较高，即可判定二者具有良好的一致性。

6.2.2 方法与 HJ 780、ICP-MS 和 ICP-AES 方法比对结果

分别采取手持式仪器和台式仪器对 7 个样品进行平行双样的测定，其中锑（Sb）、砷（As）、铬（Cr）、钴（Co）、铜（Cu）、铅（Pb）、镍（Ni）、钒（V）、锌（Zn）、铷（Rb）、锶（Sr）、钍（Th）、锆（Zr）与 HJ 780 比较，镉（Cd）、钼（Mo）和硒（Se）采取与实验室 ICP-MS 的方法比较。锡（Sn）采取与实验室 ICP-AES 方法比较。手持式仪器的比对结果见表 36，台式仪器的比对结果见表 37。

三种方法分别与便携式 XRF 分析结果数据对 t 检验结果表明，3 种方法与便携式 XRF 对 13 种元素测定结果无显著差异。考虑到土壤等固体样品浓度水平差异显著，若直接采用测定结果差值进行 t 检验，易因差值标准偏差随浓度波动较大而导致统计结果失真。因此，采用相对偏差进一步判断方法差异性。

ED-XRF 与便携式 XRF 测定结果数据对中，台式 XRF 测定的元素 As、Cr、Cu、Pb、Ni、Rb 数据对相对偏差合格率为 100%，Sb、V、Zn、Sr 和 Zr 为 85.7%，这些元素使用 ED-XRF 与台式 XRF 方法分析结果一致性较好；对元素 Co、Th，相对偏差合格率均为 57.1%，说明 ED-XRF 与台式 XRF 方法测定这些元素的结果存在一定的偏倚；对于元素 Se（合格率为 28.6%）的分析结果说明这两种方法差异性大。手持式 XRF 测定的元素 As、Cr、Pb、Ni、Zn、Rb 和 Sr 数据对相对偏差合格率为 100%，Cu、V、Zr、Se 为 85.7%，这些元素使用 ED-XRF 与手持式 XRF 方法分析结果一致性较好；对元素 Co、Th 和 Sb，相对偏差合格率分别为 71.4%，71.4%和 57.1%，说明 ED-XRF 与手持式 XRF 方法测定这些元素的结果存在一定的偏倚；Sb 和 As 为 71.4%。综上所述，ED-XRF 与便携式 XRF 这两种方法对元素 As、Cr、Cu、Pb、Ni、Rb、V、Zn、Sr 和 Zr 测定结果的一致性较好，对元素 Co、Th、Sb 的分析结果存在偏倚，对元素 Se 的分析结果差异性较大。

ICP-MS 与便携式 XRF 测定结果数据对中，台式 XRF 测定的元素 Mo、Sn 的相对偏差合格率分别为 100%和 85.7%，这些元素使用 ICP-MS 与台式 XRF 方法分析结果没有显著差异；对于元素 Cd（合格率为 71.4%）的分析结果说明这两种方法测定的结果存在偏倚。手持式 XRF 测定的元素 Mo、Sn 和 Cd 的相对偏差合格率分别为 100%、100%和 85.7%，说明这两种方法对这三种元素的测定结果没有显著差异。综上所述，ICP-MS 与便携式 XRF 这两种方法对元素 Mo 和 Sn 测定结果无显著差异，对元素 Cd 的分析结果存在一定的偏倚。

ICP-AES 与便携式 XRF 对元素 Sn 测定结果分析说明这两种方法对元素 Sn 的测定结果无明显差异。

表 35 室内平行双样测定结果相对偏差限值

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

注：该标准中 Sb、Co、V、Rb、Sr、Th、Zr、Mo、Se 和 Sn 相对偏差限值见“其余元素”对应的相关数据。

表 36 手持式仪器测定与实验室方法的比较

样品 编号	Sb (mg/kg)							As (mg/kg)						
	ED-XRF (B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏差 (RD)	ED-X RF(B)	便携式 XRF(A)	配对差值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差值 评价 值 (d)	配对差值 标准差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD)
S4	1.65	1.11	-0.54	-2.068	1.798	19.72	±30	2.65	2.57	-0.08	1.016	1.660	1.62	±30
S5	4.80	1.22	-3.58			59.53	±30	11.65	12.54	0.89			-3.67	±20
S6	4.40	1.39	-3.01			52.08	±30	4.48	4.00	-0.48			5.66	±30
S9	3.10	3.58	0.48			-7.23	±30	15.1	18.56	3.46			-10.28	±20

S10	6.65	1.97	-4.68			54.31	±30	10.95	14.12	3.17			-12.64	±20
S11	2.75	1.00	-1.75			46.75	±30	2.83	2.32	-0.51			9.92	±30
S16	3.80	2.41	-1.39			22.37	±30	11.35	12.02	0.67			-2.86	±20
$t_{(6,0.95)}=2.447$	t 统计量			0.470		相对偏差合格率	57.1%	t 统计量			0.250		相对偏差合格率	100.0%
样品 编号	Cr (mg/kg)							Co (mg/kg)						
	ED-XRF (B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S _d	相对偏 差 (%)	相对偏差 (RD)	ED-X RF(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i	配对差 值 评价 值 (d)	配对差 值 标准差 S _d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD)
			($d_i=A-B$)							($d_i=A-B$)				
S4	70.9	47.81	-23.09	-8.674	11.933	19.45	±20	9.7	9.63	-0.04	2.452	4.835	19.45	±30
S5	57.15	46.93	-10.22			9.82	±20	11.3	11.05	-0.29			9.82	±25
S6	81.7	74.70	-7.00			4.48	±20	11.2	19.88	8.68			4.48	±25
S9	89.15	104.85	15.70			-8.09	±20	2.4	11.77	9.40			-8.09	±30
S10	67.05	52.48	-14.57			12.19	±20	10.6	9.60	-0.99			12.19	±25
S11	46.2	36.76	-9.44			11.37	±25	10.6	7.84	-2.75			11.37	±25
S16	76.55	64.44	-12.11			8.59	±20	12.1	15.20	3.15			8.59	±25
$t_{(6,0.95)}=2.447$	t 统计量			0.297		相对偏差合格率	100.0%	t 统计量			0.207		相对偏差合格率	71.4%
样品	Cu (mg/kg)							Pb (mg/kg)						

编号	ED-XRF (B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏差 (RD)	ED-X RF(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD)
S4	17.20	13.45	-3.75	-3.021	3.535	12.23	±25	18.4	18.96	0.56	1.219	4.382	-1.51	±30
S5	32.15	30.50	-1.65			2.64	±15	14.4	20.77	6.37			-18.11	±30
S6	30.35	31.17	0.82			-1.34	±15	34.05	39.50	5.45			-7.41	±25
S9	23.10	13.18	-9.92			27.33	±20	19.5	14.25	-5.25			15.55	±30
S10	29.20	26.18	-3.02			5.46	±20	28.05	25.58	-2.47			4.60	±25
S11	14.00	10.27	-3.73			15.35	±25	12.33	16.90	4.57			-15.63	±30
S16	19.35	19.45	0.10			-0.27	±25	25.65	24.95	-0.70			1.38	±25
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.349		相对偏 差合格 率	85.7%	t 统计量			0.114		相对偏差 合格率	100.0%
样品 编号	Ni (mg/kg)							V (mg/kg)						
	ED-XRF (B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏差 (RD)	ED-X RF(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD)
S4	25.4	20.97	-4.43	-0.200	6.549	9.55	±20	74.2	50.35	-23.85	-21.867	13.638	19.15	±25
S5	27.15	24.12	-3.03			5.91	±20	95.9	48.58	-47.32			32.76	±25
S6	24.75	35.85	11.10			-18.32	±20	95.55	91.46	-4.09			2.19	±25
S9	18.3	14.17	-4.13			12.73	±25	127	98.56	-28.44			12.61	±20
S10	32.5	24.53	-7.97			13.98	±20	79.9	60.49	-19.41			13.83	±25
S11	20.2	23.71	3.51			-8.00	±20	53.35	39.77	-13.58			14.58	±25

S16	28.2	31.74	3.54			-5.91	±20	96.5	80.12	-16.38			9.28	±25	
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.012		相对偏差合格率	100.0%	t 统计量			0.655		相对偏差合格率	85.7%	
样品 编号	Zn (mg/kg)							Rb (mg/kg)							
	试验室 (B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏差 (RD)	ED-X RF(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD)	
	S4	89.05	77.65	-11.4	-6.853	10.571	6.07	±20	75.4	72.96	-2.44	4.001	9.263	1.64	±25
	S5	82.55	81.19	-1.36			-0.81	±20	63.21	63.94	0.73			-0.58	±25
	S6	91.15	98.79	7.64			-2.75	±15	98.1	117.61	19.51			-9.04	±25
	S8	82.55	60.31	-22.24			18.51	±20	42.31	32.21	-10.10			13.55	±25
	S10	83.65	74.13	-9.52			6.80	±20	79.47	85.98	6.51			-3.94	±25
	S11	42.8	33.5	-9.3			12.20	±25	68.56	75.96	7.40			-5.12	±25
	S16	90.7	92.15	1.45			-0.79	±15	72.1	78.49	6.39			-4.24	±25
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.265		相对偏差合格率	100.0%	t 统计量			0.176		相对偏差合格率	100.0%	
样品 编号	Sr (mg/kg)							Th (mg/kg)							
	ED-XRF (B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏差 (RD)	ED-X RF(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) II	
S4	144.5	111.90	-32.60	-24.291	26.873	12.72	±20	32.3	9.68	-22.62	-7.565	10.985	53.89	±25	

S5	365	299.36	-65.64			9.88	±20	32.6	8.85	-23.75			57.30	±25	
S6	41	51.44	10.44			-11.29	±25	23.71	19.06	-4.65			10.87	±25	
S9	42.05	45.19	3.14			-3.60	±25	11.65	8.45	-3.20			15.90	±25	
S10	212	185.93	-26.07			6.55	±20	8.1	8.95	0.85			-4.99	±30	
S11	223	176.98	-46.02			11.50	±20	7.9	5.26	-2.64			20.08	±30	
S16	193.5	180.21	-13.29			3.56	±20	7.67	10.72	3.05			-16.59	±30	
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.369		相对偏差合格率	100.0%	t 统计量			0.281		相对偏差合格率	71.4%	
样品 编号	Zr（mg/kg）														
	实验室（B）	便携式XRF(A)	配对差值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差值评价 值（d）	配对差值标准 差 S _d	相对偏差（%）	相对偏差（RD）Ⅱ								
	S4	291	201.72	-89.28	-89.017	67.859	18.12								±30
	S5	182	162.69	-19.31			5.60								±30
	S6	250	209.34	-40.66			8.85								±30
	S9	427.5	265.07	-162.43			23.45								±30
	S10	256	192.71	-63.29			14.10								±30
	S11	425.5	224.21	-201.29			30.98								±30
	S16	325	278.13	-46.87			7.77								±30
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.536		相对偏差合格率	85.7%								
样品	Mo（mg/kg）							Se（mg/kg）							

编号	ICP-MS (B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏差 (RD) II	ICP-M S(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) II	
S4	0.5	0.82	0.37	0.038	0.342	21.05	±35	0.07	0.18	0.11	-0.097	0.296	37.92	±40	
S5	1.1	0.87	-0.23			19.04	±30	0.08	0.19	0.11			34.69	±40	
S6	0.8	0.49	-0.35			19.13	±35	0.10	0.24	0.14			34.91	±35	
S9	2.2	1.92	-0.23			9.79	±30	1.01	0.51	-0.50			6.88	±30	
S10	2.0	2.07	0.07			3.96	±30	0.41	0.22	-0.19			26.46	±35	
S11	0.5	0.51	0.06			6.25	±35	0.24	0.38	0.14			17.83	±35	
S16	1.8	2.33	0.58			10.49	±30	0.68	0.19	-0.49			54.55	±35	
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.046		相对偏 差合格 率	100.0%	t 统计量			0.134		相对偏差 合格率	87.5%	
样品 编号	Cd (mg/kg)							Sn (mg/kg)							
	ICP-MS (B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏差 (RD) II	ICP-A ES(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) II	
	S4	0.55	0.18	-0.37	-0.058	0.149	52.35	±30	5.80	6.14	0.34	0.006	1.704	0.17	±30
	S5	0.21	0.22	0.01			0.48	±35	6.43	5.81	-0.62			0.39	±30
	S6	0.22	0.18	-0.04			6.02	±35	6.58	5.34	-1.24			23.48	±30
	S9	0.13	0.19	0.06			16.13	±35	6.33	7.65	1.32			8.06	±30
	S10	0.19	0.15	-0.04			5.56	±35	5.55	4.30	-1.25			10.94	±30
	S11	0.10	0.16	0.06			24.24	±35	4.80	7.89	3.09			28.62	±30

S16	0.21	0.13	-0.08			22.22	±35	4.60	3.01	-1.59			1.60	±30
$t_{(6,0.95)}=2.447$	t 统计量			0.158		相对偏差合格率	87.5%	t 统计量			0.002		相对偏差合格率	100.0%

表 37 台式仪器测定与实验室方法的比较

样品 编号	Sb (mg/kg)							As (mg/kg)						
	ED-XRF(B)	便携式 XRF(A)	配对差值 d_i (d_i =A-B)	配对差值 评价值 (d)	配对差值 标准差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏 差 (RD) II	ED-XR F(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i (d_i =A-B)	配对差 值评价 值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏 差 (RD) II
S4	1.65	2.83	1.18	-0.800	2.012	-26.39	±30	2.65	3.53	0.88	0.086	1.491	-14.17	±30
S5	4.80	4.62	-0.18			1.88	±30	11.65	10.39	-1.26			5.72	±20
S6	4.40	0.79	-3.61			69.56	±30	4.48	3.84	-0.64			7.69	±30
S9	3.10	4.67	1.57			-20.17	±30	15.10	13.34	-1.77			6.21	±20
S10	6.65	3.65	-3.00			29.08	±30	10.95	11.60	0.65			-2.88	±20
S11	2.75	2.88	0.13			-2.22	±30	2.83	2.91	0.08			-1.39	±30
S16	3.80	2.11	-1.69			28.68	±30	11.35	14.01	2.66			-10.49	±20
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.162		相对偏 差合格 率	85.7%	t 统计量			0.023		相对偏 差合格 率	100.0%
样品 编号	Cr (mg/kg)							Co (mg/kg)						
	ED-XRF(B)	便携式 XRF(A)	配对差值 d_i	配对差值 评价值	配对差值 标准差 S_d	相对偏 差 (%)	相对偏 差 (RD)	ED-XR F(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i	配对差 值评价	配对差 值标准	相对偏 差 (%)	相对偏 差 (RD)

			(d _i =A-B)	(d)			Ⅱ			(d _i =A-B)	值 (d)	差 S _d		Ⅱ
S4	70.90	50.88	-20.03	-12.701	7.490	16.44	±20	9.7	9.06	-0.62	2.794	6.893	3.28	±30
S5	57.15	48.79	-8.37			7.90	±20	11.3	8.47	-2.87			14.49	±25
S6	81.70	72.19	-9.52			6.18	±20	11.2	18.34	7.14			-24.17	±25
S9	89.15	65.59	-23.56			15.23	±20	2.4	8.91	6.54			-57.96	±30
S10	67.05	54.29	-12.76			10.52	±20	10.6	12.61	2.02			-8.69	±25
S11	46.20	45.13	-1.07			1.17	±25	10.6	4.11	-6.48			44.08	±25
S16	76.55	62.94	-13.62			9.76	±20	12.1	25.89	13.84			-36.47	±25
t _(6,0.95) = 2.447	t 统计量			0.692		相对偏差合格 率	100.0%	t 统计量			0.165		相对偏差合格 率	57.1%
样品 编号	Cu (mg/kg)							Pb (mg/kg)						
	ED-XRF(B)	便携式 XRF(A)	配对差值 d _i (d _i =A-B)	配对差值 评价值 (d)	配对差值 标准差 S _d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) Ⅱ	ED-XR F(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d _i (d _i =A-B)	配对差 值评价值 (d)	配对差 值标准 差 S _d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) Ⅱ
S4	17.20	15.00	-2.21	-2.606	3.657	6.85	±25	18.40	13.19	-5.22	-2.655	2.790	16.51	±30
S5	32.15	26.50	-5.65			9.63	±15	14.40	9.50	-4.90			20.50	±30
S6	30.35	32.68	2.33			-3.70	±15	34.05	35.28	1.23			-1.77	±25
S9	23.10	15.63	-7.48			19.30	±20	19.50	9.93	-9.58			32.54	±30
S10	29.20	29.14	-0.06			0.10	±20	28.05	21.17	-6.89			13.99	±25
S11	14.00	8.56	-5.45			24.14	±25	12.33	11.76	-0.57			2.37	±30
S16	19.35	19.61	0.26			-0.67	±25	25.65	21.67	-3.98			8.41	±25
t _(6,0.95) = 2.447	t 统计量			0.291		相对偏差合格	100.0%	t 统计量			0.477		相对偏差合格	100.0%

						率						率		
样品编号	Ni (mg/kg)							V (mg/kg)						
	ED-XRF(B)	便携式XRF(A)	配对差值 d_i (d_i =A-B)	配对差值评价 值 (d)	配对差值标准差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) II	ED-XRF(B)	便携式XRF(A)	配对差值 d_i (d_i =A-B)	配对差值评价 值 (d)	配对差值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) II
S4	25.40	24.78	-0.62	-1.470	2.137	1.24	±20	74.20	65.13	-9.07	-20.891	16.499	6.51	±25
S5	27.15	25.71	-1.45			2.73	±20	95.90	77.92	-17.99			10.35	±25
S6	24.75	23.35	-1.41			2.92	±20	95.55	72.49	-23.06			13.72	±25
S9	18.30	20.20	1.90			-4.94	±25	127.00	74.34	-52.67			26.16	±20
S10	32.50	27.80	-4.71			7.80	±20	79.90	74.86	-5.05			3.26	±25
S11	20.20	16.73	-3.47			9.40	±20	53.35	44.49	-8.86			9.06	±25
S16	28.20	27.66	-0.54			0.98	±20	96.50	66.95	-29.56			18.08	±25
$t_{(6,0.95)}=2.447$	t 统计量			0.281		相对偏差合格 率	100.0%	t 统计量			0.517		相对偏差合格 率	85.7%
样品编号	Zn (mg/kg)							Rb (mg/kg)						
	试验室 (B)	便携式XRF(A)	配对差值 d_i (d_i =A-B)	配对差值评价 值 (d)	配对差值标准差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) II	ED-XRF(B)	便携式XRF(A)	配对差值 d_i (d_i =A-B)	配对差值评价 值 (d)	配对差值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) II
S4	89.05	70.11	-18.94	-8.658	14.680	11.90	±20	75.40	60.07	-15.33	-5.295	8.702	11.32	±25
S5	82.55	101.87	19.32			-10.47	±20	63.21	53.87	-9.34			7.98	±25
S6	91.15	91.85	0.70			-0.38	±15	98.10	108.89	10.79			-5.21	±25

S8	82.55	57.33	-25.22			18.03	±20	42.31	31.19	-11.13			15.14	±25
S10	83.65	73.51	-10.14			6.45	±20	79.47	74.51	-4.97			3.22	±25
S11	42.80	29.31	-13.50			18.72	±25	68.56	60.64	-7.93			6.13	±25
S16	90.70	77.88	-12.83			7.61	±15	72.10	72.93	0.83			-0.57	±25
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.241		相对偏差合格 率	85.7%	t 统计量			0.248		相对偏差合格 率	100.0%
样品编号	Sr (mg/kg)							Th (mg/kg)						
	ED-XRF(B)	便携式XRF(A)	配对差值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差值评价值 (d)	配对差值标准差 S _d	相对偏差 (%)	相对偏差(RD) Ⅱ	ED-XRF(B)	便携式XRF(A)	配对差值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差值评价 值 (d)	配对差值标准 差 S _d	相对偏差 (%)	相对偏差(RD) Ⅱ
S4	144.50	103.96	-40.55	-20.371	38.628	16.32	±20	32.30	7.46	-24.84	-9.624	11.687	62.47	±25
S5	365.00	418.40	53.40			-6.82	±20	32.60	5.92	-26.69			69.28	±25
S6	41.00	41.18	0.17			-0.21	±25	23.71	12.77	-10.94			29.98	±25
S9	42.05	22.37	-19.69			30.56	±25	11.65	8.95	-2.70			13.11	±25
S10	212.00	188.32	-23.69			5.92	±20	8.10	8.83	0.73			-4.28	±30
S11	223.00	159.36	-63.64			16.64	±20	7.90	4.56	-3.34			26.81	±30
S16	193.50	144.89	-48.62			14.37	±20	7.67	8.08	0.41			-2.60	±30
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.215		相对偏差合格 率	85.7%	t 统计量			0.336		相对偏差合格 率	57.1%
样品编	Zr (mg/kg)													

号	实验室 (B)	便携式 XRF(A)	配对差值 d_i (d_i =A-B)	配对差值 评价值 (d)	配对差值 标准差 S _d	相对偏 差 (%)	相对偏 差(RD) Ⅱ								
S4	291.00	187.15	−103.85	-101.193	61.750	21.72	±30								
S5	182.00	172.29	−9.71			2.74	±30								
S6	250.00	183.48	−66.52			15.35	±30								
S9	427.50	249.27	−178.23			26.34	±30								
S10	256.00	198.69	−57.31			12.60	±30								
S11	425.50	195.28	−230.23			37.09	±30								
S16	325.00	222.34	−102.66			18.76	±30								
$t_{(6,0.95)}=$ 2.447	t 统计量			0.581		相对偏 差合格 率	85.7%								
样品编 号	Mo (mg/kg)							Se (mg/kg)							
	ICP-MS(B)	便携式 XRF(A)	配对差值 d_i (d_i =A-B)	配对差值 评价值 (d)	配对差值 标准差 S _d	相对偏 差 (%)	相对偏 差(RD) Ⅱ	ICP-M S(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i (d_i =A-B)	配对差 值评价值 (d)	配对差 值标准 差 S _d	相对偏 差 (%)	相对偏 差(RD) Ⅱ	
S4	0.5	0.57	0.12	0.002	0.400	−11.76	±30	0.07	0.29	0.22	-0.107	0.309	−61.11	±30	
S5	1.1	0.69	−0.42			23.25	±30	0.08	0.01	−0.08			−71.43	±20	
S6	0.8	0.69	−0.15			9.78	±30	0.10	0.16	0.06			−21.45	±30	
S9	2.2	1.56	−0.60			16.06	±30	1.01	0.49	−0.52			12.22	±20	
S10	2.0	2.47	0.47			−10.51	±30	0.41	0.15	−0.26			46.60	±20	
S11	0.5	0.69	0.24			−20.70	±30	0.24	0.50	0.26			−35.89	±30	

S16	1.8	2.10	0.35			-9.09	±30	0.68	0.25	-0.44			37.37	±20	
$t_{(6,0.95)}=2$.447	t 统计量			0.002		相对偏差合格 率	100.0%	t 统计量			0.142		相对偏差合格 率	28.6%	
样 品 编 号	Cd (mg/kg)							Sn (mg/kg)							
	ICP-MS(B)	便携式 XRF(A)	配对差值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差值 评价值 (d)	配对差值 标准差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差(RD) Ⅱ	ICP-AE S(B)	便携式 XRF(A)	配对差 值 d_i ($d_i=A-B$)	配对差 值评价值 (d)	配对差 值标准 差 S_d	相对偏差 (%)	相对偏差 (RD) Ⅱ	
	S4	0.55	0.40	-0.15	0.106	0.273	15.79	±20	5.80	3.60	-2.21	-1.867	1.041	23.47	±30
	S5	0.21	0.88	0.67			-61.47	±20	6.43	5.66	-0.78			6.41	±25
	S6	0.22	0.22	0.00			0.00	±20	6.58	2.87	-3.72			39.33	±25
	S9	0.13	0.27	0.14			-35.00	±20	6.33	4.91	-1.42			12.63	±30
	S10	0.19	0.08	-0.11			40.74	±20	5.55	3.07	-2.49			28.85	±25
	S11	0.10	0.16	0.06			-21.57	±25	4.80	3.12	-1.68			21.21	±25
	S16	0.21	0.35	0.14			-25.00	±20	4.60	3.81	-0.79			9.39	±25
	$t_{(6,0.95)}=2$.447	t 统计量			0.159		相对偏差合格 率	71.4%	t 统计量			0.732		相对偏差合格 率	85.7%

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的要求，组织6个及以上通过计量认证或实验室认可、具备验证实验条件的实验室进行验证，实验室所在区域应覆盖全国各地地理区域（或典型环境条件），并且实验室业务水平能覆盖全国环境监测机构的各类水平。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度等。本标准编制组考虑选取的验证实验室仪器设备尽量包括不同品牌、不同型号，以便获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平，选取7个有能力的实验室进行方法验证（排名不分先后）：天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区环境保护科学研究院、贵州省环境科学研究设计院、江西省贝源检测技术有限公司、江苏省环境监测中心、江苏省常州环境监测中心和甘肃省生态环境科学设计研究院。

表 38 验证单位情况表

序号	验证单位	仪器信息	
		仪器型号	国别和品牌
1	天津市生态环境监测中心	TrueX-200S	苏州浪声
2	广西壮族自治区环境保护科学研究院	TrueX 980S	苏州浪声
3	贵州省环境科学研究设计院	VCA-CXK-C-S3-C-SP145	奥林巴斯
4	江西省贝源检测技术有限公司	XL2 600	赛默飞
5	江苏省环境监测中心	Olympus/VMW	奥林巴斯
6	江苏省常州环境监测中心	PHECDA-ECOT	安科慧生（单波长激发）
7	甘肃省生态环境科学设计研究院	EDX P3600	苏州三值

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，验证样品需要涵盖方法的全部适用范围，本方法验证样品共18个，其中8个土壤标准样品（标准样品为GSS-1a、GSS-2a、GSS-3a、GSS-4a、GSS-5a、GSS-6a、GSS-7a、GSS-8a）、10个实际土壤样品（表35，原样品编号为S2、S3、S4、S5、S6、S9、S10、S11、S15和S16，分别记作实际土壤样品1～实际土壤样品10）。实际土壤样品的选择综合考虑了区域分布（10个省份）、土壤类型（10种）、样品性质（兼顾农田土壤和场地土壤）和方法比对的样品（7个样品）。其中原位验证土壤样品采用验证单位本地场地土壤和农田土壤，本方法验证标准样品中各元素浓度含量见表39。

表 39 验证样品情况

样品类型	样品编号	采样区域	样品性质	土壤类型
标准土壤	GSS-1a	黑龙江伊春	土壤标准样品	暗棕壤
	GSS-2a	内蒙古白云鄂博	土壤标准样品	栗钙土
	GSS-3a	山东莱芜	土壤标准样品	黄棕壤
	GSS-4a	广西宜州	土壤标准样品	石灰土
	GSS-5a	湖南浏阳	土壤标准样品	黄红壤
	GSS-6a	广东阳春	土壤标准样品	黄色红壤
	GSS-7a	广东徐闻	土壤标准样品	砖红壤
	GSS-8a	陕西洛川	土壤标准样品	黄土
实际土壤	实际土壤样品 1	云南红河州	农田土壤	红壤
	实际土壤样品 2	安徽蚌埠	场地土壤	棕钙土
	实际土壤样品 3	江苏南通	农田土壤	水稻土
	实际土壤样品 4	新疆塔城	农田土壤	潮土
	实际土壤样品 5	四川泸州	场地土壤	紫色土
	实际土壤样品 6	广西南宁	场地土壤	赤红壤
	实际土壤样品 7	甘肃兰州	场地土壤	灌淤土
	实际土壤样品 8	山东临沂	农田土壤	棕壤
	实际土壤样品 9	湖南长沙	场地土壤	石灰岩土
	实际土壤样品 10	吉林	农田土壤	黑土

（1）样品制备

土壤标准样品直接来自市场采购，未再次进行前处理。实际样品按照 HJ/T 166 采集，混匀后，分样至各验证实验室。

（2）方法检出限与测定下限

采用重金属含量较低的标准样品进行方法检出限测定，其中镉、铬、钴、铜、铅、镍、硒、锡、钒、锌、钼、钽检出限用 GSS-3a 测定，锑、钨检出限用 GSS-3a 测定，砷、铊、铋检出限用 GSS-7a 测定。参照 HJ 168-2020 要求，以 4 倍方法检出限作为本方法目标元素的测定下限。

（3）方法精密度

7 家方法验证实验室开展 17 种无机元素精密度方法验证，其中 1 家配备单波长激发能谱。

采用 8 个土壤标准样品（GSS-1a、GSS-2a、GSS-3a、GSS-4a、GSS-5a、GSS-6a、GSS-7a、GSS-8a）和 10 个实际土壤样品（采自全国 10 个省份，由生态环境部南京环境科学研究所提供），根据方法标准（征求意见稿）上描述的样品分析步骤进行测量。测量条件根据各 XRF 仪器厂家提供的参数决定。每个样品进行多次（ ≥ 6 次）平行测定。利用协作实验室测试数据，分别计算不同样品中目标元素含量平均值、室内相对标准偏差范围、室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。其中 6 家实验室对直接测定的原位测试进行了验证。

(4) 方法正确度

组织 7 家方法验证实验室开展了 17 种无机元素方法正确度验证，其中 1 家配备单波长激发能谱。

采用 8 个土壤标准样品（GSS-1a、GSS-2a、GSS-3a、GSS-4a、GSS-5a、GSS-6a、GSS-7a、GSS-8a）和 10 个实际土壤样品（采自全国 10 个省份，由生态环境部南京环境科学研究所提供），根据方法标准（征求意见稿）上描述的样品分析步骤进行测量。每个样品进行多次（ ≥ 6 次）平行测定。分别利用标样的标准值和 10 种实际土壤实验室测试数据，计算不同样品中目标元素含量平均值，相对误差平均值、相对误差标准偏差及相对误差最终值。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

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

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

7.2.2 验证过程中质量保证及质量控制措施

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

7.2.3 验证数据数理统计过程中异常值的处理

方法验证数据数理统计时，综合考虑了下列判据识别异常值（离群值）：（1）正确度、精密度质控指标；（2）曼德尔 h 检验（GB/T 6379.2-2004）；（3）Horwitz 经验模型计算值。方法验证中低于方法检出限数据按未检出处理。数据平均采用率为 82%。

7.3 方法验证结论

(1) 检出限

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

（1）曼德尔 k 检验（GB/T 6379.2-2004，离群值检验）；（2）回收率是否合格；（3）检出限与测试结果平均值比值是否满足 HJ 168-2020 要求。此结果与标准偏差系列数据稳健统计处理方法（GB/T 6379.5-2006）的结果基本一致。

在本标准推荐的各元素特征谱线和测量条件下，各目标元素检出限为 0.02 mg/kg~30.0

mg/kg, 测定下限为 0.08 mg/kg~120 mg/kg。

(2) 精密度

7 家实验室分别对国家有证标准样品和实际样品中目标元素进行测定, 17 种目标元素实验室内相对标准偏差为 0%~67%; 实验室间相对标准偏差为 1.6%~55%; 重复性限 0.006 mg/kg~412 mg/kg, 再现性限为 0.03 mg/kg~1454 mg/kg。6 家实验室对采用非同一样品对原位测定进行验证, 相对偏差范围为 0.19%~45%。

(3) 正确度

7 家实验室分别对国家有证标准样品进行测定, 对有证标准物质分析的相对误差为 -50%~50%。

(4) 综合结论

参加方法验证的 7 家实验室基本上代表了国内生态环境领域基层实验室土壤重金属测试水平。方法验证结果证实了标准编制组实验结果, 各项分析方法特性指标达到预期要求。各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作, 未提出改进建议。

8 与开题报告的差异

本标准方法基本按照开题报告的要求进行方法研究及论证,开题后经过 7 家实验室的方法验证,补充了方法检出限、精密度和正确度方面的验证数据。

9 标准征求意见稿技术审查情况

本标准于 2026 年 3 月 26 日通过生态环境部监测司组织的标准征求意见稿技术审查会,专家组就标准定名、适用范围、文稿编制格式提出修改意见。编制组对专家意见全部采纳,对标准进行修改,完成标准更名、适用范围调整及文本、编制说明规范化修订。目前标准已通过标准技术审查单位的审核。

10 标准实施建议

本标准规定了测定土壤 17 种元素的便携式能量色散 X 射线荧光光谱法。方法原理、样品制备、质量保证与质量控制等与波长色散 X 射线荧光光谱法现行标准 HJ 780-2015 相似,可为土壤砷、铜、锌、铅、铬、镍等重点关注元素提供了快速分析方法,可有力推动便携式能量色散 X 射线荧光光谱法在生态环境监测领域的应用。

11 参考文献

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].2014-04-17,https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm.
- [2] ISO 13159:2013, Soil quality-screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument.
- [3] EPA 6200-2007, Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentration in soil and sediment.
- [4] ASTM D8064-16, Soil quality - Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument.
- [5] EN ISO 18227:2025 Environmental solid matrices-Determination of elemental composition by X-ray fluorescence spectrometry.
- [6] ISO18227:2025 Environmental solid matrices-Determination of elemental composition by X-ray fluorescence spectrometry.
- [7] ГОСТ 33850-2016.Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.
- [8] ASTM C1255-18.Standard test method for analysis of uranium and thorium in soils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy.
- [9] JIS K0470-2008.Determination of arsenic and lead in clay and sand using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

- [10] 环境保护部科技标准司. HJ 780-2015 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [11] 陕西省质量技术监督局. DB 61/T 1162-2018 土壤 重金属元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法.
- [12] 河北省质量技术监督局. DB 13/T 5396-2021 农田土壤中镉、砷、铅、铬、铜、镍、锌的快速检测 能量色散型 X 射线荧光光谱法.
- [13] 陕西省质量技术监督局. DB61/T 1580-2022 土壤和沉积物 无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法.
- [14] 生态环境部. HJ 1425-2025 土壤和沉积物 11 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法.
- [15] 张勤,樊守忠,潘宴山等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2004, 23(1): 19-24.
- [16] 于波,严志远,杨乐山等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等 36 个主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 74-78.
- [17] 齐文启,汪志国. X 射线荧光分析法及其在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 9-15.
- [18] 陈素兰,胡冠九,周春宏等. X 射线荧光光谱法测定土壤及底泥中多种元素[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 15-18.
- [19] 陈素兰, 陈波, 章勇. X 射线荧光光谱法在土壤调查中的应用[J]. 中国环境监测, 2007, 23(1): 19-22.
- [20] 龚仓. 直接粉末进样-能量色散 X 射线荧光光谱法测定地质样品中多种组分[J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 21-28.
- [21] 李玉莲, 敖迎春, 孙宁等. 能量色散 X 射线荧光光谱仪快速测定土壤中 Cu、Pb、Zn、Rb、Nb 和 Th 6 种元素[J]. 现代仪器, 2012, 18(6): 81-84.
- [22] 李玉璞,于庆凯. X 射线荧光光谱分析法在土壤样品多元素分析中的应用[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(3): 99-102.
- [23] N. K. Saini, P. K. Mukherjee, M. S. Rathi, et al. Trace Element Estimation in Soils: an Appraisal of ED-XRF Technique Using Group Analysis Scheme[J]. Journal of Trace and Microprobe Techniques, 2002, 20(4): 539-551.
- [24] P. C. Webb, P. J. Potts, J. S. Watson. Trace Element Analysis of Geochemical Reference Samples by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 1990, 14(3): 361-372.
- [25] I. Szalóki, A. Somogyi, M. Braun, et al. Investigation of Geochemical Composition of Lake Sediments Using ED-XRF and ICP-AES Techniques[J]. X-Ray spectrometry, 1999, 28(5): 399-405.
- [25] Joanne Wai Ting Tung. Determination of Metal Components in Marine Sediments Using

- Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) Spectrometry[J]. *Annali di Chimica*, 2004, 694(11): 837-846.
- [27] Ivona Janotkova, Lubomir Prokes, Tomas Vaculovic, et al. Comparison of inductively coupled plasma optical emission spectrometry, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in the elemental analysis of agricultural Soils[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28, 1940-1948.
- [28] Chris Vanhoof, Valere Corthouts and Kristof Tirez. Energy-dispersive X-ray fluorescence systems as analytical tool for assessment of contaminated soils[J]. *J. Environ. Monit.*, 2004, 6(34): 344-350.
- [29] 王学求, 张勤, 白金峰. 地球化学基准与环境监测实验室分析指标对比与建议[J]. *岩矿测试*, 2020, 01.
- [30] 黄衍初, 戴昭华, 王庆广. X 射线荧光光谱分析法在土壤背景调查中的应用[J]. *环境科学丛刊*, 1986, 04: 18-24.
- [31] M. Wan, W. Hu, M. Qu, K. Tian, H. Zhang, Y. Wang, B. Huang, Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils, *Ecological Indicators*, 101 (2019) 583-594.
- [32] K. Tian, B. Huang, Z. Xing, W. Hu, In situ investigation of heavy metals at trace concentrations in greenhouse soils via portable X-ray fluorescence spectroscopy, *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (2018) 11011-11022.
- [33] M. Rouillon, M.P. Taylor, Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research?, *Environ. Pollut.*, 214 (2016) 255-264.
- [34] T. Radu, D. Diamond, Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009) 1168-1171.
- [35] C. Kilbride, J. Poole, T.R. Hutchings, A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses, *Environ. Pollut.*, 143 (2006) 16-23.
- [36] S.J. Piercey, M.C. Devine, Analysis of powdered reference materials and known samples with a benchtop, field portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometer: evaluation of performance and potential applications for exploration lithogeochemistry, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14 (2014) 139-148.
- [37] 冉景, 王德建, 王灿, 薄录吉, 郑继成, 姚利鹏, 便携式 X 射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究, *光谱学与光谱分析*, 34 (2014) 3113-3118.
- [38] 朱梦杰, 便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及其影响因素, *中国环境监测*, 35 (2019) 129-137.
- [39] E. Peralta, G. Pérez, G. Ojeda, J.M. Alcañiz, M. Valiente, M. López-Mesas, M.-J. Sánchez-Martín, Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former vineyard polluted soils, *Science of The Total*

- Environment, 726 (2020) 138670.
- [38] D.C. Weindorf, N. Bakr, Y. Zhu, A. McWhirt, C.L. Ping, G. Michaelson, C. Nelson, K. Shook, S. Nuss, Influence of Ice on Soil Elemental Characterization via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Pedosphere*, 24 (2014) 1-12.
- [40] Y. Zhu, D.C. Weindorf, W. Zhang, Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture, *Geoderma*, 167-168 (2011) 167-177.
- [41] D.A. Binstock, Gutknecht, W.F., McWilliams, A.C., Lead in soil -an examination of paired XRF analysis performed in the field and laboratory ICP-AES results, *Int. J. Soil. Sediment* 2009.
- [42] 杨桂兰, 商照聪, 李良君, 倪晓芳, 章明洪, 便携式 X 射线荧光光谱法在土壤重金属快速检测中的应用, *应用化工*, 45 (2016) 1586-1591.
- [43] 彭洪柳, 杨周生, 赵婕, 宋础, 周通, 李柱, 胡鹏杰, 王朝阳, 葛延妍, 何鸿浮, 黄建宁, 吕豪, 孙剑, 吴龙华, 高精度便携式 X 射线荧光光谱仪在污染农田土壤重金属速测中的应用研究, 中国土壤学会土壤环境专业委员会第二十次会议暨农田土壤污染与修复研讨会中国安徽合肥, 2018, pp. 2.
- [44] W.Y. Hu, B. Huang, D.C. Weindorf, Y. Chen, Metals Analysis of Agricultural Soils via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92 (2014) 420-426.
- [45] 陈素兰, 陈波, 章勇. X 射线荧光光谱法在土壤调查中的应用[J]. *中国环境监测*, 2007, 23, 1: 19-22.
- [46] S.L. Walser, E.C. Sirkovich, J. B. Richardson, A.E. Mcstay, N. Perdrial. Moisture, organic matter, and large particle correction for accurate Pb portable X-ray fluorescence assessment in urban soils, *X-Ray Spectrom.* 2023;52:72-82.
- [47] 张百慧, 郭超, 范爽等. 分析方法标准验证实验中不同方法结果间一致性判据研究[J]. *冶金分析*, 2021, 41(5): 18-27.
- [48] 朱江. GB/T 18510-2001 在建立煤炭分析替代方法中的应用[J]. *煤质技术*, 2013, 2: 4-6.
- [49] 生态环境部办公厅关于印发《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)》的通知(2017-12-07) [2022-07-18].
<https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/W020171214523468577375.pdf>
- [50] 国务院第三次全国土壤普查领导小组办公室. 第三次全国土壤普查质量控制技术规范(征求意见稿)[EB/OL]. (2022-03) [2022-07-12].
<http://nync.hebei.gov.cn/uploads/www/file/202203/1648108866133.pdf>

附件一

方法验证报告

方法名称：土壤 17 种元素的测定 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法

项目承担单位：生态环境部南京环境科学研究所、中国环境监测总站

验证单位：广西壮族自治区环境保护科学研究院、天津市生态环境监测中心、贵州省环境科学研究设计院、江苏省环境监测中心、江西省贝源检测技术有限公司、江苏省常州环境监测中心、甘肃省生态环境科学设计研究院

项目负责人及职称：龙涛

通讯地址及电话：南京市玄武区蒋王庙街 8 号 电话：15051899578

报告日期：2025 年 12 月 20 日

目录

1 原始测试数据	121
1.1 实验室基本情况	121
1.2 方法验证实验基本方案	125
1.2.1 方法检出限	125
1.2.2 精密度、正确度	125
1.3 验证单位 1: 广西壮族自治区环境保护科学研究院	125
1.4 验证单位 2: 天津市生态环境监测中心	136
1.5 验证单位 3: 贵州省环境科学研究设计院	148
1.6 验证单位 4: 江苏省环境监测中心	161
1.7 验证单位 5: 江西省贝源检测技术有限公司	173
1.8 验证单位 6: 江苏省常州环境监测中心	186
1.9 验证单位 7: 甘肃省生态环境科学设计研究院	197
1.10 方法检出限	210
1.11 方法精密度	216
1.12 方法正确度	248
2 方法验证结论	270
2.1 验证过程中质控保证措施	270
2.2 验证数据数理统计过程中异常值的处理	270
2.3 方法特性指标的最终结果	273
2.3.1 检出限	273
2.3.2 精密度	273
2.3.3 正确度	274
3 参考文献	274

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

方法验证实验于 2025 年 11 月~12 月进行,方法验证实验室中 7 家有 CMA 或 CNAS 资质实验室提供的数据参加了数理统计。涵盖环境监测系统、科研单位、第三方检测公司。7 家实验室参加验证实验室的人员、仪器具体情况分别见表 1-1、表 1-2。

表 1-1 参加验证人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
广西壮族自治区环境保护科学研究院	黎贤铭	男	28	工程师	环境工程	3
	李杨	男	39	高级工程师	生态学	17
天津市生态环境监测中心	丁冬梅	女	54	高级工程师	精细化工	16
	宋欣爽	女	34	工程师	环境工程	0
	李聃枫	女	33	工程师	环境工程	0
贵州省环境科学研究设计院	吕少银	男	39	副高	应用化学	10
	彭芙蓉	女	34	副高	环境工程	3
	胡宇	男	47	副高	土壤学	10
江西省贝源检测技术有限公司	曲俊峰	男	39	助理工程师	化学工程与工艺	16
	廖泽兴	男	32	中级工程师	应用化学	9
	周伟	男	36	助理工程师	精细化学品生产技术	15
	吴剑铭	男	24	助理工程师	水土保持与荒漠化防治	2
江苏省环境监测中心	唐梦涵	女	41	高级工程师	应用化学	5
江苏省常州环境监测中心	万泉丰	男	34	工程师	行政管理	10
	曹晓涵	男	29	工程师	应用化学	7
	韩春	男	44	高级工程师	环境工程	21
	巢文军	男	45	高级工程师	化学工程与工艺	22
	李春玉	男	45	高级工程师	环境工程	17
甘肃省生态环境科学设计研究院	罗英福	男	33	中级	化学	11

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
广西壮族自治区环境保护科学研究院	手持式土壤重金属检测仪	苏州浪声 TrueX980S)	/	良好	
天津市生态环境监测中心	手持式土壤重金属检测仪	TrueX-200S	1454549	良好	
贵州省环境科学研究设计院	奥林巴斯 Vanta 手持式 XRF 分析仪	VCA-CXK-C-S3-C-SP145	#842299	正常	
江西省贝源检测技术有限公司	手持 XRF 分析仪 (NitonXL2XRFAnalyzer)	XL2600	114425	正常	
江苏省环境监测中心	便携式 X 射线荧光测试仪	Olympus/VMW	803941	良好	

江苏省常州环境监测 中心	便携式重金属测量仪	安科慧生 PHECDA-ECOT	1311132041	良好	
甘肃省生态环境科学 设计研究院	手持式土壤重金属检测仪	EDX P3600	360622	良好	

验证实验目标元素及样品见表 1-3。

表 1-3 目标元素及验证用样品一览表

目标元素	Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Ni、Se、Sn、V、Zn、Mo、Rb、Sr、Th、Zr
验证用样品	土壤标准样品：GSS-1a、GSS-2a、GSS-3a、GSS-4a、GSS-5a、GSS-6a、GSS-7a、GSS-8a 土壤实际样品：实际土壤样品 1、实际土壤样品 2、实际土壤样品 3、实际土壤样品 4、实际土壤样品 5、实际土壤样品 6、实际土壤样品 7、实际土壤样品 8、实际土壤样品 9、实际土壤样品 10 原位样品：农田 1、农田 2、农田 3、农田 4、农田 5、农田 6、农田 7、农田 8、农田 9、场地 1、场地 2、场地 3、场地 4、场地 5、场地 6、场地 7、场地 8、场地 9、场地 10、场地 11、场地 12、场地 13
注：GSS-1a 为西林铅锌矿区土壤，采自黑龙江伊春；GSS-2a 为白云鄂博铁矿稀土矿区土壤，采自内蒙古白云鄂博；GSS-3a 为焦家金矿外围土壤，采自山东莱州；GSS-4a 为灰岩地区土壤，采自广西宜州；GSS-5a 为七宝山多金属矿区土壤，采自湖南浏阳；GSS-6a 为阳春锡山钨锡多金属矿区土壤，采自广东阳春；GSS-7a 为雷州半岛背景区土壤，采自广东徐闻；GSS-8a 为黄土高原土壤，采自陕西洛川。10 个土壤实际样品采自云南、安徽、江苏、新疆、四川、广西、甘肃、湖南、山东、吉林等地的农田和污染场地。正确度评估采用全部标准样品，精密度评估采用全部标准样品和实际土壤样品。GSS-3a、GSS-6a、GSS-7a 用于检出限实验。	

对应于各验证用样品，参加测试的协作实验室个数见表 1-4。各验证单位测试样品情况一览表见表 1-5。

表 1-4 不同验证用样品参加测试实验室个数一览表

土壤 标样名称	测试实验 室个数	土壤实际 样品编号	测试实验 室个数	原位 样品编号	测试实验 室个数
GSS-1a	7	实际土壤样品 1	7	农田 1	1
GSS-2a	7	实际土壤样品 2	7	农田 2	1
GSS-3a	7	实际土壤样品 3	7	农田 3	1
GSS-4a	7	实际土壤样品 4	7	农田 4	1
GSS-5a	7	实际土壤样品 5	7	农田 5	1
GSS-6a	7	实际土壤样品 6	7	农田 6	1
GSS-7a	7	实际土壤样品 7	7	农田 7	1
GSS-8a	7	实际土壤样品 8	7	农田 8	1
		实际土壤样品 9	7	农田 9	1
		实际土壤样品 10	7	场地 1	1
			7	场地 2	1
			7	场地 3	1
			7	场地 4	1
			7	场地 5	1
			7	场地 6	1
			7	场地 7	1
				场地 8	1
				场地 9	1
				场地 10	1
				场地 11	1
				场地 12	1
				场地 13	1

表 1-5 各验证单位测试样品情况一览表

样品名称	广西环科院	天津监测中心	贵州环科院	江苏监测中心	江西贝源检测	常州监测中心	甘肃环科院
GSS-1a	√	√	√	√	√	√	√
GSS-2a	√	√	√	√	√	√	√
GSS-3a	√	√	√	√	√	√	√
GSS-4a	√	√	√	√	√	√	√
GSS-5a	√	√	√	√	√	√	√
GSS-6a	√	√	√	√	√	√	√
GSS-7a	√	√	√	√	√	√	√
GSS-8a	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 1	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 2	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 3	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 4	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 5	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 6	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 7	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 8	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 9	√	√	√	√	√	√	√
实际土壤样品 10	√	√	√	√	√	√	√
农田 1	√						
农田 2		√					
农田 3		√					
农田 4			√				
农田 5			√				
农田 6					√		
农田 7					√		
农田 8							√
农田 9							√
场地 1	√						
场地 2		√					
场地 3		√					
场地 4			√				
场地 5			√				
场地 6				√			
场地 7				√			
场地 8				√			
场地 9				√			
场地 10					√		
场地 11					√		
场地 12							√
场地 13							√

1.2 方法验证实验基本方案

1.2.1 方法检出限

采用重金属含量较低的土壤国家一级标准样品 GSS-3a、GSS-6a、GSS-7a 进行检出限测试实验。7 家方法验证实验室采取重复测定法测定锑、砷、镉、铬、钴、铜、铅、镍、硒、锡、钒、锌、钼、铷、锶、钽和锆元素的检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。各家实验室原始测试数据见下列各节。

1.2.2 精密度、正确度

有 7 家实验室参加了方法正确度和精密度数据测量工作。土壤标准样品包括 GSS-1a、GSS-2a、GSS-3a、GSS-4a、GSS-5a、GSS-6a、GSS-7a、GSS-8a，其取样点包括东北、华北、华南、华中、华东、西北地区。10 个土壤实际样品采自云南、安徽、江苏、新疆、四川、广西、甘肃、山东、湖南、吉林等地的农田和污染场地。按照开题报告方法验证方案制备样品并根据方法标准（征求意见稿）上描述的样品分析步骤进行测量。测量条件根据各仪器厂家提供的参数决定。各家实验室原始测量数据见下列各节。

1.3 验证单位 1：广西壮族自治区环境保护科学研究院

测试日期：2025 年 11 月～12 月

表 1-6 检出限测试数据（mg/kg）

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
GSS-3a	Cd	0.079	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0	0	-28	0
	Cr	35.0	24.1	23.2	25.5	23.6	23.3	23.6	23.7	23.9	0.78	3.3	-32	2.45
	Co	6.90	4.93	5.12	5.03	4.91	4.95	4.93	5.1	5	0.087	1.7	-28	0.274
	Cu	13.4	11.6	11.6	12.4	11.5	12.3	12.2	11.7	11.9	0.38	3.2	-11	1.2
	Ni	15.0	10.3	9.97	10.4	9.88	10.2	10.1	9.85	10.1	0.21	2.1	-33	0.664
	Se	0.12	0.086	0.082	0.083	0.084	0.079	0.076	0.078	0.0811	0.0036	4.4	-32	0.0112
	Sn	2.60	1.28	1.27	1.28	1.29	1.28	1.28	1.28	1.28	0.0058	0.45	-51	0.0181
	V	45.0	43.8	43	42.2	42	44.8	42.1	43.1	43	1	2.4	-4.4	3.23
	Zn	39.0	25.4	25.4	26.5	24.7	25.1	24.9	27.3	25.6	0.94	3.7	-34	2.96
	Mo	0.50	0.501	0.506	0.503	0.517	0.507	0.516	0.512	0.509	0.0063	1.2	1.8	0.0197
GSS-6a	Th	6.70	4.41	4.01	4.11	4.12	4.07	4.27	4.32	4.19	0.15	3.5	-38	0.462
	Sr	30.0	34.2	34.8	34.6	34.8	34.8	34.9	35.2	34.8	0.31	0.88	16	0.96
GSS-7a	Zr	156	146	148	149	149	150	147	146	148	1.7	1.1	-5.2	5.3
	Sb	0.53	41.4	40.8	41.1	41.5	41.0	41.3	41.2	41.2	0.24	0.59	7700	0.77
GSS-7a	As	4.20	27.3	25.7	26.0	26.7	27.5	24.9	25.4	26.2	0.98	3.7	520	3.08
	Pb	18.3	65.1	68.9	66.0	69.0	67.4	69.6	68.7	67.8	1.7	2.5	270	5.32
	Rb	28.0	42.8	42.9	42.9	42.3	42.2	43.3	43.8	42.9	0.55	1.3	53	1.71

表 1-7 精密度、正确度原始数据 (GSS-1a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.40	0.56	0.56	0.56	0.56	0.57	0.57	0.57	0.565	0.0048	0.84	-76
As	33.0	17.7	17.7	17.8	17.5	17.4	17.5	17.5	17.6	0.14	0.79	-47
Cd	2.50	0.073	0.074	0.073	0.074	0.073	0.074	0.073	0.0734	0.00053	0.73	-97
Cr	44.0	59.1	58.4	59.1	58.0	59.5	59.2	58.8	58.9	0.5	0.84	34
Co	10.3	10.8	10.6	10.8	10.8	10.9	10.7	10.8	10.8	0.098	0.91	4.7
Cu	42.0	20.6	21.0	20.2	20.9	19.9	20.8	21.1	20.6	0.47	2.3	-51
Pb	339	67.3	65.0	66.3	65.1	67.3	65.5	67.8	66.3	1.1	1.7	-80
Ni	16.9	26.7	28.8	29.3	29.5	29.8	27.4	28.8	28.6	1.2	4	69
Se	0.22	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.118	0.0068	5.8	-46
Sn	9.80	2.91	2.94	2.92	2.92	2.96	2.94	2.92	2.93	0.016	0.56	-70
V	61.0	67.8	72.1	68.9	70.8	67.6	70.2	73.7	70.2	2.3	3.2	15
Zn	475	167	170	172	172	174	172	168	171	2.8	1.6	-64
Mo	2.00	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.68	0.671	0.005	0.74	-66
Rb	137	127	126	127	126	127	126	126	127	0.38	0.3	-7.6
Sr	192	184	184	183	182	183	183	184	183	0.67	0.37	-4.6
Th	13.1	12.8	13.0	12.9	12.8	13.2	13.0	13.1	13	0.16	1.2	-1
Zr	218	214	216	214	213	216	215	214	215	1	0.49	-1.5

表 1-8 精密度、正确度原始数据 (GSS-2a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.86	0.49	0.49	0.89	0.88	0.49	0.50	0.50	0.604	0.19	31	-30
As	18.0	4.15	4.20	4.33	4.27	4.12	4.88	4.86	4.4	0.33	7.4	-76
Cd	0.20	0.063	0.064	0.14	0.14	0.063	0.063	0.063	0.0854	0.038	44	-57
Cr	52.0	54.0	49.5	59.1	49.1	49.3	51.7	53.2	52.3	3.6	6.8	0.49
Co	11.1	9.58	9.65	9.78	9.71	9.55	9.87	9.70	9.69	0.11	1.2	-13
Cu	20.0	18.2	15.7	15.8	15.9	16.4	16.8	17.6	16.6	0.96	5.8	-17
Pb	27.0	14.6	13.3	13.7	13.6	14.7	13.9	13.4	13.9	0.57	4.1	-49
Ni	24.0	24.7	24.6	25.5	25.7	24.2	24.7	23.2	24.6	0.84	3.4	2.7
Se	0.26	0.11	0.12	0.093	0.10	0.091	0.10	0.095	0.101	0.0093	9.2	-61
Sn	2.00	2.54	2.57	2.55	2.55	2.54	2.52	2.52	2.54	0.016	0.64	27
V	65.0	66.8	61.7	63.3	66.8	63.2	61.5	64.6	64	2.2	3.4	-1.5
Zn	58.0	47.7	49.3	47.8	47.0	48.0	47.5	49.7	48.2	0.98	2	-17
Mo	1.60	0.61	0.60	0.60	0.62	0.60	0.60	0.60	0.604	0.0058	0.96	-62
Rb	95.0	86.9	84.1	86.4	86.7	84.7	87.8	85.9	86.1	1.3	1.5	-9.4
Sr	248	210	209	213	212	210	218	207	211	3.4	1.6	-15
Th	13.3	10.9	11.6	11.3	10.4	10.5	11.1	10.8	10.9	0.42	3.9	-18
Zr	219	210	203	204	203	213	205	216	208	5.3	2.5	-5.2

表 1-9 精密度、正确度原始数据 (GSS-3a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	6.20	3.32	3.27	3.35	3.40	3.31	3.40	3.35	3.34	0.048	1.4	-46
Cd	0.079	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0	0	-28
Cr	35.0	24.1	23.2	25.5	23.6	23.3	23.6	23.7	23.9	0.77	3.2	-32
Co	6.9	4.93	5.12	5.03	4.91	4.95	4.93	5.10	5	0.086	1.7	-28
Cu	13.4	11.6	11.6	12.4	11.5	12.3	12.2	11.7	11.9	0.37	3.1	-11
Pb	28.0	10.3	10.2	10.8	10.3	9.94	10.4	10.3	10.3	0.26	2.5	-63
Ni	15.0	10.3	9.97	10.4	9.88	10.2	10.1	9.85	10.1	0.21	2.1	-33
Se	0.12	0.086	0.082	0.083	0.084	0.079	0.076	0.078	0.0811	0.0036	4.4	-32
Sn	2.60	1.28	1.27	1.28	1.29	1.28	1.28	1.28	1.28	0.0071	0.55	-51
V	45.0	43.8	43.0	42.2	42.0	44.8	42.1	43.1	43	1	2.4	-4.4
Zn	39.0	25.4	25.4	26.5	24.7	25.1	24.9	27.3	25.6	0.93	3.6	-34
Mo	0.50	0.50	0.51	0.50	0.52	0.51	0.52	0.51	0.509	0.0063	1.2	1.8
Rb	85.0	80.9	80.9	80.3	79.9	79.5	82.1	79.1	80.4	1	1.3	-5.4
Sr	325	274	282	281	280	275	277	276	278	3.2	1.2	-14
Th	6.70	4.41	4.01	4.11	4.12	4.07	4.27	4.32	4.19	0.15	3.5	-38
Zr	247	189	191	191	192	189	191	191	191	1.2	0.65	-23

表 1-10 精密度、正确度原始数据(GSS-4a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.40	2.06	2.10	2.08	2.10	2.07	2.10	2.10	2.09	0.017	0.79	49
As	9.60	8.64	9.24	8.92	8.74	8.66	9.01	9.10	8.9	0.23	2.6	-7.3
Cd	0.11	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27	0.27	0.27	0.274	0.0018	0.66	150
Cr	81.0	67.5	68.0	64.6	68.8	69.5	66.7	70.2	67.9	1.9	2.8	-16
Co	20.0	13.4	13.5	13.6	13.5	13.5	13.5	13.6	13.5	0.073	0.54	-33
Cu	43.0	34.8	32.4	33.4	33.5	33.5	33.5	33.7	33.5	0.68	2	-22
Pb	37.0	30.6	32.0	31.8	29.5	31.5	29.8	32.2	31.1	1.1	3.6	-16
Ni	36.0	29.5	29.9	30.2	30.8	32.2	31.1	29.8	30.5	0.92	3	-15
Se	0.31	0.48	0.45	0.48	0.52	0.47	0.51	0.50	0.486	0.022	4.5	57
Sn	5.60	13.6	13.6	13.5	13.6	13.5	13.6	13.6	13.6	0.048	0.35	140
V	125	102	97.9	103	97.8	102	96.7	105	101	3.1	3.1	-20
Zn	92.0	89.9	84.0	84.3	83.9	86.8	88.8	84.7	86.1	2.5	2.9	-6.5
Mo	0.70	1.19	1.17	1.19	1.19	1.18	1.17	1.19	1.18	0.0087	0.74	69
Rb	152	145	144	146	146	147	146	146	146	0.97	0.67	-4.3
Sr	58.0	57.3	56.3	55.1	56.3	56.8	56.3	56.6	56.4	0.69	1.2	-2.8
Th	19.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	234	221	221	226	219	221	224	220	221	2.5	1.1	-5.4

表 1-11 精密度、正确度原始数据(GSS-5a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.9	17.8	17.9	17.9	17.8	18.1	17.9	17.9	17.9	0.11	0.62	20
As	242	149	150	150	149	153	155	150	151	2.2	1.4	-38
Cd	0.16	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.201	0.0017	0.83	26
Cr	113	104	101	106	105	98.1	105	102	103	2.7	2.7	-8.8
Co	18.0	12.5	12.4	12.4	12.4	12.4	12.3	12.6	12.4	0.088	0.71	-31
Cu	147	90.2	97.5	92.8	93.0	94.0	92.2	93.9	93.4	2.2	2.4	-36
Pb	245	134	128	125	125	129	129	125	128	3.2	2.5	-48
Ni	38.0	37.1	39.1	38.3	40.0	41.0	37.8	39.9	39	1.4	3.5	2.7
Se	0.75	0.65	0.73	0.64	0.64	0.72	0.73	0.69	0.684	0.042	6.1	-8.7
Sn	7.20	8.44	8.47	8.44	8.55	8.44	8.46	8.53	8.47	0.044	0.52	18
V	136	128	132	131	132	131	130	129	131	1.5	1.1	-4
Zn	172	140	146	146	141	145	141	145	143	2.6	1.8	-17
Mo	2.30	2.39	2.39	2.39	2.33	2.35	2.36	2.37	2.37	0.024	1	3
Rb	142	116	119	116	119	116	118	116	117	1.4	1.2	-17
Sr	39.0	35.2	34.4	35.2	35.2	35.0	34.3	35.1	34.9	0.41	1.2	-11
Th	17.2	18.2	18.7	18.8	19.1	18.3	18.8	19.0	18.7	0.36	1.9	8.7
Zr	272	210	209	207	211	212	208	210	209	1.6	0.77	-23

表 1-12 精密度、正确度原始数据(GSS-6a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.0	18.2	18.6	18.3	18.2	18.3	18.5	18.4	18.4	0.15	0.81	31
As	88.0	174	171	172	173	168	171	169	171	2.2	1.3	94
Cd	0.50	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.206	0.0009	0.44	-59
Cr	86.0	136	132	133	133	136	127	133	133	3.2	2.4	54
Co	20.0	20.7	20.6	20.8	20.7	20.5	20.8	20.4	20.6	0.15	0.72	3.2
Cu	358	177	168	168	169	162	166	166	168	4.6	2.7	-53
Pb	478	255	249	250	256	249	253	249	252	3.1	1.2	-47
Ni	75.0	57.2	57.8	56.0	55.4	59.7	55.0	58.6	57.1	1.7	3	-24
Se	0.47	0.94	0.93	0.92	0.92	0.97	0.92	0.87	0.925	0.03	3.2	97
Sn	439	9.68	9.70	9.74	9.73	9.65	9.65	9.67	9.69	0.038	0.39	-98
V	108	146	152	147	149	148	151	151	149	2.3	1.5	38
Zn	1529	810	780	788	805	808	796	800	798	11	1.4	-48
Mo	169	3.75	3.72	3.72	3.71	3.74	3.76	3.75	3.74	0.019	0.51	-98
Rb	118	127	124	125	123	124	122	123	124	1.5	1.2	5.1
Sr	30.0	34.2	34.8	34.6	34.8	34.8	34.9	35.2	34.8	0.31	0.88	16
Th	35.0	21.1	20.5	20.5	21.5	21.0	20.8	20.8	20.9	0.34	1.7	-40
Zr	156	146	148	149	149	150	147	146	148	1.7	1.1	-5.2

表 1-13 精密度、正确度原始数据(GSS-7a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.53	41.4	40.8	41.1	41.5	41.0	41.3	41.2	41.2	0.24	0.59	7700
As	4.20	27.3	25.7	26.0	26.7	27.5	24.9	25.4	26.2	0.98	3.7	520
Cd	0.23	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.0038	0.67	140
Cr	379	154	147	152	146	151	147	150	150	3.3	2.2	-61
Co	93.0	11.7	11.6	11.6	11.8	11.7	11.7	11.7	11.7	0.052	0.45	-87
Cu	84.0	108	108	107	112	112	106	109	109	2.4	2.2	29
Pb	18.3	65.1	68.9	66.0	69.0	67.4	69.6	68.7	67.8	1.7	2.5	270
Ni	217	62.2	59.8	61.6	63.3	63.8	62.2	64.8	62.5	1.6	2.6	-71
Se	0.34	1.30	1.30	1.34	1.19	1.21	1.20	1.33	1.27	0.065	5.1	270
Sn	5.00	20.9	21.2	21.1	21.2	21.1	21.0	21.2	21.1	0.12	0.57	320
V	240	258	258	269	270	260	265	270	264	5.6	2.1	10
Zn	187	197	205	190	196	193	190	199	196	5.4	2.8	4.6
Mo	3.20	4.73	4.84	4.83	4.77	4.84	4.86	4.77	4.8	0.048	1	50
Rb	28.0	42.8	42.9	42.9	42.3	42.2	43.3	43.8	42.9	0.55	1.3	53
Sr	37.0	30.5	32.9	31.3	31.2	31.9	31.0	30.6	31.3	0.83	2.7	-15
Th	10.5	25.5	25.0	26.1	25.7	25.5	25.9	24.8	25.5	0.46	1.8	140
Zr	370	209	212	209	209	212	214	211	211	2	0.96	-43

表 1-14 精密度、正确度原始数据(GSS-8a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.20	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	0.992	0.0053	0.53	-17
As	13.2	5.86	5.70	5.79	5.81	5.79	5.85	5.94	5.82	0.073	1.3	-56
Cd	0.14	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.167	0.0009	0.54	19
Cr	65.0	62.4	57.9	57.5	58.1	60.6	63.6	60.9	60.1	2.4	4	-7.5
Co	12.3	9.89	9.79	9.84	9.81	9.92	9.86	9.92	9.86	0.053	0.53	-20
Cu	24.0	21.3	20.8	20.0	20.3	19.9	19.7	20.0	20.3	0.58	2.9	-15
Pb	21.0	11.1	10.9	11.1	10.4	10.4	11.2	10.3	10.8	0.38	3.5	-49
Ni	30.0	26.5	27.8	28.0	26.1	25.9	26.4	26.7	26.8	0.81	3	-11
Se	0.098	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12	0.13	0.125	0.0038	3	28
Sn	2.90	2.68	2.69	2.68	2.70	2.71	2.70	2.70	2.69	0.012	0.45	-7.1
V	80.0	67.7	69.5	68.9	71.9	72.8	68.6	72.0	70.2	2	2.9	-12
Zn	66.0	59.2	57.9	57.3	59.8	57.9	61.7	59.1	59	1.5	2.5	-11
Mo	0.76	0.65	0.66	0.66	0.65	0.66	0.66	0.67	0.657	0.0053	0.81	-14
Rb	96.0	88.7	86.8	88.3	86.7	88.1	87.1	87.1	87.5	0.8	0.91	-8.8
Sr	197	187	186	187	186	190	188	187	187	1.3	0.72	-4.9
Th	12.2	11.3	10.8	10.6	10.7	11.1	10.9	10.6	10.8	0.26	2.4	-11
Zr	241	201	204	204	202	202	207	203	203	1.9	0.92	-16

表 1-15 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 1)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	28.4	37.8	36.7	36.9	36.7	37.0	36.6	37.0	36.9	0.4	1.1	30
As	243	166	164	166	163	167	164	164	165	1.7	1	-32
Cd	1.37	0.47	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.0026	0.56	-66
Cr	195	111	115	114	115	113	116	110	113	2.1	1.9	-42
Co	20.8	9.87	9.85	9.86	9.85	9.91	9.82	9.94	9.87	0.041	0.41	-52
Cu	135	119	120	118	116	119	116	114	117	2.3	1.9	-13
Pb	228	176	187	175	183	174	177	186	180	5.5	3.1	-21
Ni	162	52.7	51.4	51.5	50.4	51.3	50.3	50.1	51.1	0.89	1.7	-69
Se	1.79	1.48	1.43	1.35	1.54	1.45	1.43	1.36	1.43	0.065	4.6	-20
Sn	163	19.2	19.1	19.1	19.1	19.2	19.1	19.1	19.1	0.069	0.36	-88
V	394	173	174	179	175	168	167	169	172	4.4	2.5	-56
Zn	675	469	468	468	475	476	468	471	471	3.5	0.75	-30
Mo	6.65	4.51	4.58	4.55	4.44	4.50	4.51	4.53	4.52	0.043	0.96	-32
Rb	56.8	58.9	60.0	63.2	60.4	61.9	60.0	60.8	60.7	1.4	2.3	7
Sr	60.4	38.2	37.2	37.7	38.3	36.7	37.3	36.6	37.4	0.67	1.8	-38
Th	31.9	24.1	23.3	22.8	23.9	22.6	22.9	22.5	23.2	0.66	2.8	-27
Zr	339	225	223	225	225	225	221	224	224	1.4	0.62	-34

表 1-16 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 2)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	5.85	0.72	0.72	0.71	0.71	0.70	0.72	0.72	0.713	0.0071	0.99	-88
As	16.8	3.84	3.76	3.98	3.72	3.77	4.09	4.04	3.89	0.15	3.8	-77
Cd	0.24	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.195	0.00095	0.49	-18
Cr	77.9	57.5	60.8	60.0	56.1	57.6	56.1	65.1	59	3.2	5.5	-24
Co	14.6	11.4	11.1	11.2	11.3	11.4	11.2	11.2	11.2	0.13	1.2	-23
Cu	158	32.6	31.8	31.0	31.8	32.0	33.4	32.5	32.2	0.75	2.3	-80
Pb	54.9	16.2	15.6	17.4	16.1	15.9	17.3	16.2	16.4	0.69	4.2	-70
Ni	42.5	30.2	31.7	31.3	31.4	31.4	34.9	30.4	31.6	1.6	5	-26
Se	0.89	0.15	0.13	0.14	0.15	0.15	0.13	0.14	0.139	0.0068	4.9	-84
Sn	9.65	3.04	3.00	3.00	3.01	2.99	3.04	3.00	3.01	0.02	0.66	-69
V	94.9	76.0	78.5	77.0	75.7	75.2	78.2	78.5	77	1.4	1.8	-19
Zn	124	72.5	71.3	71.8	74.8	71.6	75.7	80.7	74	3.4	4.5	-41
Mo	2.70	0.63	0.63	0.62	0.62	0.63	0.62	0.63	0.626	0.0048	0.76	-77
Rb	93.2	87.7	87.2	86.1	87.9	88.2	88.4	86.9	87.5	0.83	0.95	-6.1
Sr	166	117	116	116	115	118	116	116	116	0.95	0.82	-30
Th	11.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	211	163	156	158	156	159	162	159	159	2.8	1.7	-25

表 1-17 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 3)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.33	0.68	0.69	0.68	0.66	0.66	0.66	0.67	0.672	0.012	1.8	-49
As	3.43	4.07	4.07	3.90	4.14	4.01	4.08	4.09	4.05	0.078	1.9	18
Cd	0.55	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	0.12	0.12	0.125	0.0021	1.7	-77
Cr	63.2	54.8	56.1	53.1	55.6	51.3	51.9	52.0	53.5	1.9	3.6	-15
Co	9.67	8.74	8.65	8.25	8.12	8.18	8.27	8.24	8.35	0.24	2.9	-14
Cu	16.8	17.6	17.2	17.3	16.6	16.4	16.1	16.9	16.9	0.53	3.2	0.5
Pb	19.9	10.8	11.2	10.6	10.7	10.6	10.9	10.4	10.7	0.26	2.4	-46
Ni	25.1	27.1	26.4	24.3	24.4	24.4	25.5	25.7	25.4	1.1	4.3	1.3
Se	0.24	0.27	0.25	0.26	0.25	0.26	0.24	0.25	0.255	0.0093	3.6	7.9
Sn	5.65	2.76	2.76	2.69	2.67	2.65	2.66	2.66	2.69	0.047	1.7	-52
V	67.8	73.7	71.2	69.5	68.0	68.0	72.9	68.0	70.2	2.4	3.5	3.5
Zn	92.7	56.9	55.0	52.5	54.6	54.9	51.8	57.9	54.8	2.2	3.9	-41
Mo	0.45	0.73	0.72	0.70	0.69	0.70	0.69	0.69	0.702	0.017	2.4	56
Rb	75.4	86.1	85.8	83.6	83.2	81.8	82.2	83.1	83.7	1.7	2	11
Sr	145	143	143	139	139	137	139	138	140	2.4	1.7	-3.4
Th	8.17	11.5	11.3	11.4	11.5	10.8	10.8	11.2	11.2	0.32	2.9	37
Zr	291	209	212	202	198	203	199	199	203	5.2	2.6	-30

表 1-18 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 4)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.05	0.91	0.91	0.90	0.91	0.91	0.91	0.89	0.906	0.0073	0.81	-70
As	11.5	4.69	5.25	4.83	4.87	4.78	4.70	4.70	4.83	0.2	4	-58
Cd	0.21	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.153	0.00053	0.35	-27
Cr	51.3	48.3	49.1	53.1	49.9	50.5	48.2	50.5	49.9	1.7	3.4	-2.6
Co	11.3	8.54	8.70	8.93	8.74	8.84	8.68	8.71	8.74	0.12	1.4	-23
Cu	30.7	17.3	17.6	18.2	18.0	17.4	17.8	17.2	17.7	0.38	2.2	-43
Pb	15.4	8.33	8.86	8.39	8.58	8.42	9.27	9.61	8.78	0.49	5.6	-43
Ni	25.2	23.3	22.3	22.6	23.1	22.8	22.9	22.6	22.8	0.32	1.4	-9.5
Se	0.27	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.116	0.0028	2.4	-58
Sn	6.43	2.46	2.44	2.46	2.44	2.44	2.47	2.44	2.45	0.014	0.57	-62
V	85.3	58.8	59.7	59.9	61.4	58.9	61.7	60.2	60.1	1.1	1.9	-30
Zn	88.4	47.6	48.5	48.2	48.2	48.4	50.5	50.7	48.9	1.2	2.5	-45
Mo	1.10	0.59	0.59	0.60	0.59	0.59	0.59	0.60	0.592	0.0031	0.53	-46
Rb	63.2	63.7	62.0	61.6	62.4	62.6	63.5	61.5	62.5	0.89	1.4	-1.2
Sr	365	266	270	265	268	268	267	268	267	1.7	0.62	-27
Th	6.10	9.97	10.2	9.93	9.98	10.1	9.67	9.91	9.96	0.16	1.6	63
Zr	182	144	144	143	145	143	146	144	144	1.1	0.77	-21

表 1-19 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 5)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.70	1.25	1.26	1.25	1.25	1.28	1.25	1.26	1.26	0.0092	0.73	-53
As	4.48	5.56	5.55	5.82	5.74	6.10	5.55	5.90	5.74	0.21	3.7	28
Cd	0.22	0.59	0.59	0.60	0.59	0.59	0.59	0.59	0.591	0.0042	0.7	170
Cr	77.5	88.6	86.8	82.0	79.1	87.6	79.3	83.9	83.9	3.9	4.7	8.3
Co	11.2	15.7	15.8	15.8	15.8	15.8	15.7	15.8	15.8	0.039	0.25	41
Cu	26.8	44.4	43.2	44.0	45.7	43.5	45.0	44.8	44.4	0.88	2	65
Pb	30.3	19.1	18.8	19.0	19.1	18.5	18.9	20.3	19.1	0.59	3.1	-37
Ni	23.2	36.5	35.5	34.9	37.4	36.3	35.2	36.0	36	0.84	2.3	55
Se	0.40	0.28	0.24	0.24	0.25	0.24	0.26	0.26	0.252	0.015	5.9	-38
Sn	6.58	4.10	4.09	4.08	4.08	4.09	4.07	4.09	4.08	0.01	0.25	-38
V	83.3	102	112	103	109	110	109	104	107	4	3.7	28
Zn	88.3	80.0	78.7	81.6	83.0	84.3	85.1	79.0	81.7	2.6	3.1	-7.5
Mo	0.80	0.81	0.81	0.82	0.81	0.81	0.81	0.81	0.811	0.0043	0.53	1.4
Rb	98.1	99.9	101	100	105	100	102	103	102	1.8	1.8	3.6
Sr	41.0	54.4	54.6	52.9	53.0	53.1	53.5	52.8	53.5	0.73	1.4	30
Th	11.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	250	183	186	185	187	184	186	185	185	1.3	0.7	-26

表 1-20 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 6)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.25	1.17	1.17	1.18	1.18	1.17	1.17	1.18	1.17	0.0061	0.52	-64
As	13.9	6.03	6.27	6.06	6.20	6.20	6.23	6.35	6.19	0.11	1.8	-55
Cd	0.13	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.184	0.00079	0.43	44
Cr	85.5	88.6	88.4	88.4	84.3	84.2	82.9	86.2	86.1	2.4	2.8	0.74
Co	2.37	13.0	13.1	13.1	13.2	12.9	12.9	13.0	13	0.12	0.89	450
Cu	20.0	24.1	24.0	24.2	23.8	24.2	23.7	23.6	23.9	0.25	1	20
Pb	18.6	12.4	12.6	13.1	13.1	12.8	13.1	12.5	12.8	0.32	2.5	-31
Ni	16.4	34.5	36.0	36.5	34.8	37.7	36.1	35.5	35.9	1.1	3.1	120
Se	1.01	0.16	0.17	0.16	0.17	0.17	0.16	0.16	0.165	0.0065	3.9	-84
Sn	6.33	3.72	3.77	3.71	3.70	3.72	3.73	3.72	3.72	0.023	0.62	-41
V	115	105	109	108	109	106	109	106	108	1.6	1.5	-6.6
Zn	75.7	69.8	69.3	70.9	69.5	72.2	72.1	72.4	70.9	1.3	1.9	-6.4
Mo	2.15	0.63	0.62	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.629	0.0036	0.57	-71
Rb	42.3	62.6	62.8	63.2	63.3	62.3	63.4	63.2	63	0.41	0.65	49
Sr	42.1	65.2	65.8	65.1	65.4	66.3	65.6	65.3	65.5	0.44	0.67	56
Th	11.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	428	304	311	304	303	309	310	309	307	3.4	1.1	-28

表 1-21 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 7)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.08	1.12	1.11	1.12	1.11	1.12	1.11	1.11	1.11	0.0049	0.44	-73
As	12.2	5.26	5.34	5.35	5.33	5.40	5.20	5.33	5.31	0.064	1.2	-57
Cd	0.19	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.143	0.00038	0.26	-24
Cr	62.5	50.8	51.7	51.5	49.9	50.7	52.2	50.6	51.1	0.79	1.6	-18
Co	10.6	9.22	9.20	9.17	9.12	9.27	9.24	9.23	9.21	0.048	0.52	-13
Cu	28.0	21.7	22.3	21.8	22.8	21.4	22.9	22.4	22.2	0.58	2.6	-21
Pb	30.2	9.68	9.35	9.70	9.89	9.84	9.93	9.69	9.73	0.19	2	-68
Ni	30.6	27.8	27.8	26.8	27.4	27.6	27.3	27.3	27.4	0.35	1.3	-10
Se	0.47	0.071	0.074	0.075	0.076	0.075	0.074	0.074	0.0741	0.0016	2.1	-84
Sn	5.55	2.41	2.42	2.42	2.41	2.41	2.42	2.41	2.41	0.0052	0.22	-57
V	73.1	74.5	75.1	75.5	74.1	73.1	71.0	71.4	73.5	1.8	2.4	0.55
Zn	88.0	55.8	55.8	55.7	54.8	56.1	55.4	56.8	55.8	0.61	1.1	-37
Mo	2.00	0.74	0.74	0.74	0.74	0.75	0.74	0.74	0.741	0.0043	0.58	-63
Rb	79.5	88.2	84.9	86.0	87.6	83.4	86.3	86.1	86.1	1.6	1.9	8.3
Sr	212	196	197	196	196	197	195	197	196	0.78	0.4	-7.4
Th	8.53	8.46	8.74	8.47	8.50	8.43	8.65	8.72	8.57	0.13	1.5	0.41
Zr	256	210	208	207	205	205	207	206	207	1.7	0.82	-19

表 1-22 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 8)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.70	0.85	0.84	0.85	0.85	0.84	0.85	0.84	0.845	0.0054	0.64	-50
As	2.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.10	0.080	0.080	0.081	0.078	0.079	0.078	0.079	0.0793	0.0011	1.4	-22
Cr	40.4	48.2	45.0	46.5	47.0	47.1	45.7	46.1	46.5	1.1	2.3	15
Co	9.27	5.66	5.44	5.52	5.33	5.56	5.45	5.37	5.48	0.12	2.1	-41
Cu	12.3	20.4	21.2	20.5	21.6	20.4	21.1	20.4	20.8	0.49	2.3	69
Pb	19.6	14.3	14.3	14.2	14.1	14.5	14.3	15.3	14.4	0.41	2.8	-26
Ni	17.2	20.4	19.9	19.6	19.4	19.0	19.8	19.8	19.7	0.43	2.2	14
Se	0.39	0.16	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16	0.162	0.002	1.2	-58
Sn	4.80	1.90	1.90	1.89	1.90	1.90	1.90	1.90	1.9	0.0033	0.17	-60
V	46.4	78.2	78.2	78.6	79.0	80.4	80.9	79.0	79.2	1.1	1.3	71
Zn	39.9	37.3	37.3	37.8	36.8	36.6	36.8	36.9	37.1	0.44	1.2	-7.1
Mo	0.45	0.76	0.74	0.74	0.74	0.74	0.73	0.73	0.74	0.0083	1.1	64
Rb	68.6	105	102	104	103	101	102	99.8	102	1.7	1.7	49
Sr	223	264	264	259	255	253	252	252	257	5.1	2	15
Th	7.18	7.59	7.79	7.39	7.37	7.82	7.60	7.66	7.6	0.17	2.3	5.9
Zr	426	221	220	217	213	214	215	213	216	3.4	1.6	-49

表 1-23 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 9)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.53	13.0	13.1	13.3	13.1	13.0	13.2	13.1	13.1	0.12	0.92	190
As	49.3	1564	1579	1572	1583	1574	1593	1579	1580	9.2	0.58	3100
Cd	38.3	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14	0.15	0.145	0.0012	0.8	-100
Cr	97.8	103	98.3	101	99.7	98.2	98.2	97.1	99.3	2	2	1.6
Co	22.7	13.3	13.5	13.2	13.5	13.3	13.3	13.3	13.3	0.11	0.81	-41
Cu	58.3	74.4	72.5	74.3	73.4	73.5	72.5	70.8	73.1	1.3	1.7	25
Pb	9774	2978	2974	2990	2987	2982	2979	2999	2980	8.3	0.28	-69
Ni	44.3	41.6	41.0	39.7	41.5	42.6	40.3	42.4	41.3	1.1	2.6	-6.8
Se	33.2	1.39	1.32	1.29	1.31	1.27	1.34	1.26	1.31	0.045	3.5	-96
Sn	7.48	6.12	6.12	6.07	6.07	6.10	6.08	6.11	6.1	0.023	0.38	-18
V	143	129	121	125	122	120	123	127	124	3.4	2.8	-14
Zn	8183	2589	2578	2595	2595	2584	2561	2570	2580	13	0.5	-68
Mo	3.90	1.85	1.85	1.86	1.85	1.94	1.92	1.84	1.87	0.039	2.1	-52
Rb	114	117	115	118	119	114	113	117	116	2.1	1.8	1.9
Sr	66.3	38.8	40.2	38.3	41.1	38.4	38.6	38.2	39.1	1.1	2.8	-41
Th	16.5	15.9	15.3	15.3	15.2	15.7	15.3	15.1	15.4	0.27	1.8	-6.7
Zr	230	158	154	155	157	154	154	154	155	1.7	1.1	-33

表 1-24 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 10)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.53	0.73	0.76	0.74	0.74	0.74	0.75	0.75	0.743	0.0087	1.2	-71
As	13.0	3.07	3.32	3.25	3.14	3.13	3.38	3.19	3.21	0.11	3.5	-75
Cd	0.21	0.084	0.084	0.084	0.085	0.084	0.086	0.086	0.0847	0.00095	1.1	-59
Cr	75.2	50.9	51.4	48.7	53.8	48.5	54.5	48.7	50.9	2.5	4.9	-32
Co	12.1	9.15	9.36	9.07	9.11	9.41	9.20	9.10	9.2	0.13	1.4	-24
Cu	20.1	18.4	18.4	17.9	18.9	18.2	19.5	18.0	18.5	0.56	3	-8
Pb	32.5	9.48	9.65	10.3	9.64	9.79	9.64	9.53	9.72	0.28	2.9	-70
Ni	27.6	21.7	23.0	22.3	22.8	21.6	21.9	21.9	22.2	0.54	2.4	-20
Se	0.68	0.085	0.090	0.094	0.095	0.086	0.094	0.092	0.0909	0.004	4.4	-87
Sn	4.60	2.88	2.88	2.87	2.87	2.87	2.86	2.86	2.87	0.0063	0.22	-38
V	93.3	68.1	67.5	73.7	69.2	66.9	73.0	67.7	69.4	2.8	4	-26
Zn	98.9	42.9	43.1	41.5	43.4	41.4	41.6	44.1	42.6	1.1	2.5	-57
Mo	1.75	0.37	0.36	0.37	0.37	0.37	0.37	0.36	0.367	0.0029	0.8	-79
Rb	72.1	62.1	62.4	61.0	62.1	60.6	61.2	62.3	61.7	0.72	1.2	-14
Sr	194	108	107	106	108	106	106	106	107	0	0	-45
Th	8.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	325	168	166	170	168	167	167	171	168	1.8	1.1	-48

表 1-25 精密度原始数据（原位样品农田 1）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	1.63	1.66	0.777	1.29	1.18	0.796	0.892	1.17	0.37	32
As	18.9	15.5	17.3	13.6	12.0	14.4	14.6	15.2	2.3	15
Cd	0.156	0.215	0.214	0.151	0.144	0.151	0.170	0.172	0.03	18
Cr	71.3	73.5	80.4	75.3	67.2	70.1	86.2	74.8	6.5	8.7
Co	11.4	10.1	14.2	15.3	13.6	14.3	16.2	13.6	2.1	16
Cu	22.9	29.0	27.2	33.3	34.2	32.9	39.4	31.3	5.4	17
Pb	17.6	27.8	19.8	26.7	18.3	19.5	22.5	21.8	4.1	19
Ni	23.0	25.0	38.5	42.5	38.9	34.8	39.3	34.6	7.6	22
Se	0.144	0.098	0.138	0.225	0.137	0.130	0.156	0.147	0.039	26
Sn	2.40	3.42	4.21	3.81	3.32	3.39	3.85	3.49	0.57	16
V	68.9	66.8	70.4	96.2	93.2	91.2	93.5	82.9	13	16
Zn	129	150	149	161	128	153	156	146	13	8.8
Mo	0.901	0.657	0.877	0.788	0.612	0.662	0.744	0.749	0.11	15
Rb	65.1	77.4	89.6	91.7	81.1	82.5	94.3	83.1	10	12
Sr	56.8	49.8	55.4	75.7	64.2	58.5	74.1	62.1	9.8	16
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	110	138	141	149	154	138	151	140	15	10

表 1-26 精密度原始数据（原位样品场地 1）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	23.7	18.8	24.4	24.1	24.6	23.4	24.3	23.3	2.1	8.8
As	146	125	147	151	149	145	147	144	8.9	6.2
Cd	3.47	2.78	3.53	3.66	3.68	3.55	3.59	3.47	0.31	9
Cr	25.0	25.2	30.9	28.0	26.1	26.2	27.8	27	2	7.6
Co	6.40	6.59	6.71	6.60	6.61	6.40	6.43	6.53	0.12	1.9
Cu	203	186	211	223	221	209	220	210	13	6.3
Pb	123	119	145	137	142	136	141	135	10	7.5
Ni	12.5	12.4	12.9	12.4	12.7	12.4	11.6	12.4	0.42	3.4
Se	0.179	0.193	0.175	0.195	0.199	0.204	0.204	0.193	0.012	6
Sn	45.3	37.1	46.1	47.8	47.7	46.0	46.7	45.2	3.7	8.2
V	43.4	43.4	41.7	44.2	43.0	42.7	45.7	43.4	1.2	2.9
Zn	820	915	960	962	944	943	965	930	52	5.5
Mo	6.96	5.54	7.01	7.25	7.43	7.35	7.36	6.98	0.66	9.5
Rb	62.9	54.6	66.6	66.3	65.4	65.1	64.1	63.6	4.1	6.5
Sr	34.0	39.4	41.3	41.3	42.3	41.0	42.5	40.3	2.9	7.3
Th	17.3	18.5	18.6	17.6	18.0	18.2	18.2	18.1	0.46	2.5
Zr	148	146	150	148	151	145	147	148	2.4	1.6

验证单位 2：天津市生态环境监测中心

测试日期：2025 年 11 月~12 月

表 1-27 检出限测试数据（mg/kg）

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
GSS-3a	Cd	0.079	0.057	0.059	0.057	0.059	0.056	0.054	0.058	0.0571	0.0018	3.1	-28	0.00557
	Cr	35.0	32.1	33.9	28.2	41	46.8	33.9	33.8	35.7	6.2	17	1.9	19.5
	Co	6.90	6.06	5.97	6.17	6.09	5.98	6.24	6.14	6.09	0.099	1.6	-12	0.311
	Cu	13.4	13.1	14.4	15.2	14.7	17.1	14.3	14.9	14.8	1.2	8.2	11	3.8
	Ni	15.0	13.3	13.4	14.9	14.2	14.2	13.8	14.3	14	0.56	4	-6.6	1.75
	Se	0.12	0.107	0.122	0.114	0.149	0.11	0.113	0.136	0.122	0.015	13	1.3	0.0487
	Sn	2.60	2.19	2.31	2.17	2.29	2.15	2.19	2.09	2.2	0.077	3.5	-15	0.243
	V	45.0	46	32.4	38.4	38.4	44	36.3	52.6	41.2	6.8	17	-8.5	21.4
	Zn	39.0	49.3	38.6	47.4	45.2	44.1	44.4	45	44.9	3.3	7.4	15	10.4
	Mo	0.50	0.992	0.98	1.01	1.02	1.04	0.983	0.994	1	0.022	2.2	100	0.0683
	Th	6.70	13.3	13.2	13.4	14.2	14.2	13.8	14.3	13.8	0.47	3.4	110	1.48
GSS-6a	Sr	30.0	33.2	31.9	30.5	29.6	32.7	33.1	35.0	32.3	1.8	5.6	7.6	5.68
	Zr	156	179	176	173	187	185	183	172	179	5.9	3.3	15	18.6
GSS-7a	Sb	0.53	0.37	0.38	0.37	0.38	0.38	0.41	0.37	0.377	0.013	3.5	-29	0.0414
	As	4.20	3.60	3.63	3.38	3.56	3.44	3.37	3.50	3.5	0.1	3	-17	0.328
	Pb	18.3	11.0	10.4	11.2	10.5	10.4	10.8	9.93	10.6	0.43	4	-42	1.35
	Rb	28.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/

表 1-28 精密度、正确度原始数据(GSS-1a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.40	0.56	0.48	0.53	0.47	0.57	0.54	0.55	0.527	0.039	7.4	-78
As	33.0	30.8	27.2	30.0	28.3	26.9	29.6	30.3	29	1.6	5.3	-12
Cd	2.50	0.16	0.15	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.165	0.0079	4.8	-93
Cr	44.0	62.6	50.0	50.9	50.5	58.5	50.6	61.1	54.9	5.6	10	25
Co	10.3	11.5	10.4	11.2	10.5	10.0	10.7	10.8	10.7	0.5	4.7	4.2
Cu	42.0	31.4	29.8	28.8	30.7	38.4	32.6	33.7	32.2	3.2	9.9	-23
Pb	339	173	161	162	175	169	170	176	169	6	3.5	-50
Ni	16.9	21.5	17.5	14.7	20.5	20.1	23.2	23.4	20.1	3.1	16	19
Se	0.22	0.17	0.12	0.16	0.14	0.14	0.19	0.13	0.15	0.027	18	-32
Sn	9.80	2.48	2.16	2.33	2.38	2.54	2.49	2.48	2.41	0.13	5.4	-75
V	61.0	73.0	60.2	75.7	63.1	58.3	66.8	72.5	67.1	6.8	10	10
Zn	475	443	369	402	370	384	402	401	396	25	6.4	-17
Mo	2.00	0.70	1.06	0.69	0.67	0.71	1.04	0.73	0.8	0.17	22	-60
Rb	137	147	129	143	134	143	125	142	138	8.3	6	0.42

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sr	192	189	162	177	171	188	179	175	177	9.4	5.3	-7.7
Th	13.1	21.5	17.5	14.7	20.5	20.1	23.2	23.4	20.1	3.1	16	54
Zr	218	211	185	198	192	218	189	202	199	12	6	-8.6

表 1-29 精密度、正确度原始数据(GSS-2a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.86	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	18.0	14.7	11.7	14.3	11.6	10.6	11.2	11.6	12.2	1.6	13	-32
Cd	0.20	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.0036	2.8	-35
Cr	52.0	61.2	50.8	51.5	54.2	50.3	52.6	55.2	53.7	3.8	7	3.2
Co	11.1	11.4	10.1	9.57	10.2	9.90	9.54	10.8	10.2	0.67	6.6	-8
Cu	20.0	21.4	23.6	24.0	23.8	21.6	21.3	24.3	22.9	1.4	5.9	14
Pb	27.0	22.5	19.1	19.6	19.9	25.9	23.6	19.2	21.4	2.6	12	-21
Ni	24.0	26.8	25.9	26	25.5	24.7	22.9	22.5	24.9	1.6	6.6	3.8
Se	0.26	0.12	0.15	0.11	0.13	0.14	0.15	0.16	0.135	0.017	13	-48
Sn	2.00	2.18	2.02	2.18	2.24	2.14	1.91	2.25	2.13	0.12	5.8	6.6
V	65.0	81.3	76.7	87.6	71.0	76.9	85.1	74.1	79	6	7.6	21
Zn	58.0	72.7	75.3	63.6	65.4	72.9	61.1	75.9	69.6	6	8.7	20
Mo	1.60	0.96	0.99	0.93	0.95	0.96	0.96	0.99	0.961	0.021	2.2	-40
Rb	95.0	94.5	88.7	87.2	101	88.1	96.9	97.6	93.4	5.4	5.8	-1.7
Sr	248	254	234	227	259	227	239	243	240	13	5.2	-3.1
Th	13.3	26.8	25.9	26.0	25.5	24.7	22.9	22.5	24.9	1.6	6.6	87
Zr	219	186	204	190	190	192	193	194	193	5.6	2.9	-12

表 1-30 精密度、正确度原始数据(GSS-3a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.69	0.94	0.91	0.96	0.97	0.97	0.91	0.92	0.941	0.028	2.9	36
As	6.20	10.6	3.75	11.3	10.4	10.9	10.4	10.1	9.64	2.6	27	55
Cd	0.079	0.057	0.059	0.057	0.059	0.056	0.054	0.058	0.0571	0.0018	3.1	-28
Cr	35.0	32.1	33.9	28.2	41.0	46.8	33.9	33.8	35.7	6.2	17	1.9
Co	6.9	6.06	5.97	6.17	6.09	5.98	6.24	6.14	6.09	0.099	1.6	-12
Cu	13.4	13.1	14.4	15.2	14.7	17.1	14.3	14.9	14.8	1.2	8.2	11
Pb	28.0	18.6	19.4	18.7	18.0	18.7	18.2	18.4	18.6	0.45	2.4	-34
Ni	15.0	13.3	13.4	14.9	14.2	14.2	13.8	14.3	14	0.56	4	-6.6
Se	0.12	0.11	0.12	0.11	0.15	0.11	0.11	0.14	0.122	0.015	13	1.3
Sn	2.60	2.19	2.31	2.17	2.29	2.15	2.19	2.09	2.2	0.077	3.5	-15
V	45.0	46.0	32.4	38.4	38.4	44.0	36.3	52.6	41.2	6.8	17	-8.5

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	<i>sd</i>	<i>rsd</i> /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Zn	39.0	49.3	38.6	47.4	45.2	44.1	44.4	45.0	44.9	3.3	7.4	15
Mo	0.50	0.99	0.98	1.01	1.02	1.04	0.98	0.99	1	0.022	2.2	100
Rb	85.0	83.4	82.8	86.6	86.0	84.7	84.5	83.1	84.4	1.5	1.7	-0.66
Sr	325	300	321	298	311	307	306	310	308	7.6	2.5	-5.4
Th	6.70	13.3	13.2	13.4	14.2	14.2	13.8	14.3	13.8	0.47	3.4	110
Zr	247	222	231	230	223	232	230	229	228	4	1.7	-7.6

表 1-31 精密度、正确度原始数据(GSS-4a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.40	1.09	1.09	1.08	1.06	1.06	1.08	1.06	1.07	0.014	1.3	-23
As	9.60	11.6	12.7	10.9	11.8	12.5	12.4	12.5	12.1	0.65	5.4	26
Cd	0.11	0.55	0.55	0.55	0.52	0.53	0.55	0.54	0.543	0.012	2.2	390
Cr	81.0	80.9	84.4	84.9	80.0	75.5	84.8	71.3	80.3	5.2	6.5	-0.92
Co	20.0	20.1	20.0	20.0	20.4	20.0	20.1	20.6	20.2	0.24	1.2	0.86
Cu	43.0	45.0	43.4	49.0	41.8	43.4	48.6	43.6	45	2.8	6.2	4.6
Pb	37.0	41.1	40.5	42.3	38.1	41.0	39.1	38.5	40.1	1.5	3.9	8.3
Ni	36.0	34.5	37.5	34.1	35.8	32.8	38.0	38.6	35.9	2.2	6.1	-0.28
Se	0.31	0.29	0.25	0.29	0.23	0.21	0.21	0.25	0.247	0.032	13	-20
Sn	5.60	3.71	3.65	3.66	3.66	3.59	3.59	3.54	3.63	0.058	1.6	-35
V	125	102	101	101	105	110	107	97.9	103	4.1	4	-17
Zn	92.0	98.3	106	102	104	109	108	106	105	3.7	3.5	14
Mo	0.70	0.91	0.88	0.90	0.90	0.88	0.87	0.91	0.893	0.016	1.8	28
Rb	152	148	148	147	150	144	145	151	148	2.5	1.7	-2.9
Sr	58.0	76.2	75.1	73.5	73.5	74.0	72.9	71.0	73.7	1.6	2.2	27
Th	19.0	34.5	37.5	34.1	35.8	30.9	38.0	32.8	34.8	2.5	7.3	83
Zr	234	241	242	238	232	233	238	241	238	4	1.7	1.6

表 1-32 精密度、正确度原始数据(GSS-5a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.9	12.0	11.6	11.4	11.4	11.5	12.2	11.4	11.6	0.33	2.8	-22
As	242	246	245	240	241	230	252	227	240	8.9	3.7	-0.77
Cd	0.16	0.14	0.14	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.136	0.0036	2.6	-15
Cr	113	102	106	99.0	109	99.0	97.0	103	102	4.3	4.2	-9.6
Co	18.0	19.0	19.0	18.5	18.2	18.0	18.3	18.4	18.5	0.38	2.1	2.7
Cu	147	142	136	143	151	149	142	148	144	5.2	3.6	-1.7
Pb	245	248	253	253	249	257	255	234	250	7.7	3.1	2
Ni	38.0	25.5	26.6	36.1	26.8	29.7	25.6	33.3	29.1	4.2	14	-23
Se	0.75	0.61	0.59	0.49	0.65	0.53	0.66	0.63	0.594	0.062	11	-21
Sn	7.20	6.14	5.93	5.69	5.61	5.95	5.96	5.72	5.86	0.19	3.2	-19
V	136	133	138	138	135	150	133	135	137	5.9	4.3	1.1
Zn	172	178	176	172	170	192	196	167	179	11	6.2	3.9
Mo	2.30	2.36	2.31	2.35	2.39	2.28	2.35	2.36	2.34	0.036	1.6	1.9
Rb	142	145	144	137	145	146	139	146	143	3.6	2.5	0.8
Sr	39.0	36.1	35.9	34.8	36.6	38.7	37.6	38.8	36.9	1.5	4.1	-5.3
Th	17.2	23.2	26.6	24.2	26.8	23.6	25.6	25.5	25.1	1.4	5.7	46
Zr	272	289	269	275	268	272	278	273	275	7.1	2.6	1.1

表 1-33 精密度、正确度原始数据(GSS-6a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.0	30.7	30.0	30.4	27.8	27.8	32.0	31.4	30	1.6	5.5	110
As	88.0	208	215	207	208	203	213	220	211	5.7	2.7	140
Cd	0.50	0.42	0.42	0.44	0.44	0.46	0.45	0.45	0.441	0.013	2.9	-12
Cr	86.0	106	115	94.0	107	115	96.3	98.4	105	8.6	8.2	22
Co	20.0	12.7	12.1	12.6	12.3	12.7	12.3	12.9	12.5	0.29	2.3	-37
Cu	358	295	293	293	312	317	294	312	302	11	3.6	-16
Pb	478	494	469	473	499	480	488	468	482	12	2.6	0.75
Ni	75.0	45.1	50.9	47.0	47.0	51.8	50.3	53.9	49.4	3.1	6.3	-34
Se	0.47	1.67	1.58	1.45	1.50	1.47	1.55	1.37	1.51	0.097	6.4	220
Sn	439	16.8	16.6	17.6	17.3	17.4	17.8	17.9	17.3	0.49	2.8	-96
V	108	131	143	129	132	141	142	137	136	5.8	4.2	26
Zn	1529	1607	1583	1600	1578	1511	1466	1459	1540	63	4.1	0.94
Mo	169	8.92	8.52	8.87	9.00	9.27	8.87	9.38	8.98	0.28	3.2	-95
Rb	118	141	136	140	139	127	125	131	134	6.5	4.8	14
Sr	30.0	33.2	31.9	30.5	29.6	32.7	33.1	35.0	32.3	1.8	5.6	7.6
Th	35.0	45.1	50.9	47.0	47.0	42.3	45.0	38.5	45.1	3.9	8.7	29
Zr	156	179	176	173	187	185	183	172	179	5.9	3.3	15

表 1-34 精密度、正确度原始数据(GSS-7a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.53	0.37	0.38	0.37	0.38	0.38	0.41	0.37	0.377	0.013	3.5	-29
As	4.20	3.60	3.63	3.38	3.56	3.44	3.37	3.50	3.5	0.1	3	-17
Cd	0.23	0.079	0.077	0.076	0.071	0.078	0.079	0.070	0.0757	0.0037	4.9	-67
Cr	379	396	399	369	403	388	356	348	380	22	5.8	0.23
Co	93.0	87.6	86.1	85.9	84.6	85.5	88.4	84.3	86.1	1.5	1.7	-7.5
Cu	84.0	88.8	83.8	88.3	77.4	88.3	84.7	76.1	83.9	5.3	6.3	-0.1
Pb	18.3	11.0	10.4	11.2	10.5	10.4	10.8	9.93	10.6	0.43	4	-42
Ni	217	235	241	245	225	235	230	231	235	6.8	2.9	8.1
Se	0.34	0.26	0.32	0.22	0.28	0.28	0.26	0.24	0.266	0.031	12	-22
Sn	5.00	3.17	3.25	3.22	3.27	3.25	3.21	3.16	3.22	0.042	1.3	-36
V	240	223	226	221	224	232	233	230	227	4.7	2.1	-5.4
Zn	187	186	197	190	193	192	192	177	190	6.5	3.4	1.4
Mo	3.20	3.12	3.18	3.06	2.99	3.12	3.11	3.02	3.09	0.066	2.1	-3.6
Rb	28.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sr	37.0	25.6	24.6	25.3	24.8	25.3	26.4	24.9	25.3	0.6	2.4	-32
Th	10.5	235	241	245	225	235	230	231	235	6.8	2.9	2100
Zr	370	342	355	350	342	347	361	348	349	6.9	2	-5.6

表 1-35 精密度、正确度原始数据(GSS-8a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.2	9.71	9.80	10.7	10.6	9.12	10.2	10.6	10.1	0.59	5.8	-23
Cd	0.14	0.12	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.131	0.0046	3.5	-6.3
Cr	65.0	59.6	63.4	59.1	55.3	55.6	61.5	54.8	58.5	3.3	5.7	-10
Co	12.3	10.2	10.7	10.6	10.1	10.3	10.4	10.1	10.3	0.24	2.3	-16
Cu	24.0	25.7	25.9	28.0	28.6	26.4	23.5	21.5	25.7	2.5	9.6	6.9
Pb	21.0	14.1	14.2	18.5	15.4	14.5	19.1	16.8	16.1	2.1	13	-23
Ni	30.0	30.8	30.8	29.6	29.7	32.0	28.5	28.9	30	1.2	4.1	0.14
Se	0.098	0.12	0.097	0.14	0.15	0.12	0.13	0.12	0.126	0.017	13	28
Sn	2.90	2.08	2.34	2.39	2.25	2.21	2.21	2.62	2.3	0.17	7.5	-21
V	80.0	85.9	73.3	66.9	79.2	70.4	81.2	76.5	76.2	6.5	8.6	-4.7
Zn	66.0	70.4	80.5	72.9	77.9	80.0	67.9	75.9	75.1	4.8	6.4	14
Mo	0.76	0.94	0.96	0.95	0.98	0.98	0.98	0.97	0.966	0.017	1.8	27
Rb	96.0	82.8	91.3	87.1	91.0	82.7	90.0	85.7	87.2	3.7	4.2	-9.1
Sr	197	185	193	218	211	187	192	192	197	13	6.4	-0.073
Th	12.2	30.8	26.0	29.6	28.3	26.9	28.5	28.9	28.4	1.6	5.6	130
Zr	241	192	214	212	203	195	204	202	203	8.1	4	-16

表 1-36 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 1)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	28.4	44.9	46.5	47.5	46.8	49.1	45.1	45.7	46.5	1.5	3.2	64
As	243	203	201	211	209	202	211	202	206	4.5	2.2	-16
Cd	1.37	0.60	0.68	0.64	0.67	0.77	0.73	0.60	0.67	0.061	9.2	-51
Cr	195	194	167	183	192	185	178	184	183	9	4.9	-6.2
Co	20.8	12.0	12.0	12.5	12.5	12.7	12.2	12.4	12.3	0.27	2.2	-41
Cu	135	161	154	139	149	130	117	172	146	19	13	7.8
Pb	228	224	233	219	212	226	214	225	222	7.3	3.3	-2.5
Ni	162	115	79.5	75.3	109	76.0	110	110	96.4	18	19	-41
Se	1.79	1.47	1.38	1.25	1.23	1.20	1.27	1.34	1.31	0.096	7.3	-27
Sn	163	23.8	23.6	23.3	23.3	23.3	23.6	23.4	23.5	0.2	0.84	-86
V	394	267	245	266	256	261	257	247	257	8.6	3.3	-35
Zn	675	605	607	598	598	605	603	606	603	3.7	0.62	-11
Mo	6.65	5.42	5.40	5.25	5.40	5.29	5.31	5.28	5.34	0.069	1.3	-20
Rb	56.8	68.2	65.4	66.5	66.5	65.0	64.3	68.0	66.3	1.5	2.2	17
Sr	60.4	42.9	42.7	41.2	40.1	42.1	42.8	40.9	41.8	1.1	2.6	-31
Th	31.9	72.1	43.3	66.7	47.1	42.5	49.1	55.3	53.7	12	22	69
Zr	339	308	309	303	305	300	305	298	304	4	1.3	-10

表 1-37 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 2)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	5.85	8.07	8.21	8.14	6.99	8.22	8.39	7.07	7.87	0.58	7.4	35
As	16.8	21.2	24.2	22.5	22.5	24.2	22.4	21.6	22.7	1.2	5.1	35
Cd	0.24	1.39	1.39	1.40	1.16	1.30	1.19	1.39	1.32	0.1	7.8	450
Cr	77.9	156	148	145	147	151	147	150	149	3.6	2.4	91
Co	14.6	17.4	17.2	18.0	18.6	18.5	18.3	17.1	17.9	0.63	3.5	22
Cu	158	48.3	54.4	49.4	52.8	49.4	51.7	49.5	50.8	2.2	4.4	-68
Pb	54.9	15.8	16.9	17.6	17.3	17.6	16.4	17.6	17	0.7	4.1	-69
Ni	42.5	35.1	35.3	35.2	35.3	35.0	35.1	35.4	35.2	0.14	0.4	-17
Se	0.89	0.26	0.27	0.25	0.26	0.27	0.27	0.26	0.262	0.0074	2.8	-71
Sn	9.65	1.765	1.75	1.76	1.75	1.76	1.76	1.75	1.76	0.0063	0.36	-82
V	94.9	149	162	158	150	157	158	156	156	4.6	3	64
Zn	124	85.6	77.9	83.3	82.0	83.3	78.3	82.3	81.8	2.8	3.4	-34
Mo	2.70	1.46	1.48	1.47	1.48	1.46	1.46	1.46	1.47	0.0095	0.65	-46
Rb	93.2	20.5	19.8	19.9	20.3	19.9	20.2	19.9	20.1	0.26	1.3	-78
Sr	166	69.3	68.8	68.8	69.8	69.3	70.1	70.2	69.5	0.58	0.83	-58
Th	11.2	6.68	6.81	6.29	6.7	6.51	6.65	6.67	6.62	0.17	2.5	-41
Zr	211	124	125	124	125	125	125	125	125	0.49	0.39	-41

表 1-38 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 3)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.33	1.88	1.92	1.91	1.80	1.73	1.74	1.81	1.83	0.078	4.3	38
As	3.43	11.1	11.6	11.5	12.1	10.5	11.3	10.5	11.2	0.59	5.2	230
Cd	0.55	0.10	0.097	0.096	0.096	0.089	0.096	0.087	0.0944	0.0046	4.9	-83
Cr	63.2	48.1	48.4	48.2	47.5	47.0	48.2	48.8	48	0.6	1.2	-24
Co	9.67	8.58	8.14	9.17	9.24	8.94	8.40	8.96	8.78	0.41	4.7	-9.3
Cu	16.8	19.8	21.6	21.3	20.6	19.6	19.5	19.6	20.3	0.88	4.3	21
Pb	19.9	19.8	20.7	20.6	19.6	20.8	19.5	20.2	20.2	0.54	2.7	1.4
Ni	25.1	27.7	27.3	27.6	27.7	27.3	27.5	27.4	27.5	0.17	0.63	9.7
Se	0.24	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.0013	0.76	-28
Sn	5.65	4.08	4.08	4.07	4.10	4.10	4.06	4.08	4.08	0.015	0.36	-28
V	67.8	62.5	65.6	62.9	63.7	65.9	66.7	65.6	64.7	1.6	2.5	-4.6
Zn	92.7	81.0	80.6	82.7	76.4	82.9	80.0	76.4	80	2.7	3.3	-14
Mo	0.45	1.23	1.23	1.25	1.22	1.22	1.25	1.23	1.23	0.012	1	170
Rb	75.4	95.4	94.4	95.6	96.2	94.8	94.4	95.7	95.2	0.69	0.73	26
Sr	145	162	164	163	162	163	163	162	163	0.76	0.46	13
Th	8.17	24.9	25.2	24.8	24.5	24.7	25	24.6	24.8	0.24	0.97	200
Zr	291	270	269	271	268	271	271	267	270	1.6	0.6	-7.4

表 1-39 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 4)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.05	1.29	1.04	1.28	1.29	1.31	1.09	1.23	1.22	0.11	8.9	-60
As	11.5	7.71	7.83	8.71	7.45	7.43	8.54	8.71	8.05	0.58	7.2	-30
Cd	0.21	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.17	0.16	0.16	0.0065	4	-23
Cr	51.3	159	180	151	161	189	171	154	166	14	8.5	220
Co	11.3	11.8	10.8	11.3	11.5	12.2	11.6	11.9	11.6	0.45	3.9	2.1
Cu	30.7	31.5	29.5	40.0	27.4	40.2	38.6	33.6	34.4	5.2	15	12
Pb	15.4	11.8	11.1	15.8	13.1	13.2	12.5	12.5	12.9	1.5	12	-16
Ni	25.2	48.3	60.3	57.8	63.9	50.1	61.1	64.0	57.9	6.4	11	130
Se	0.27	0.058	0.052	0.075	0.073	0.099	0.070	0.061	0.0697	0.015	22	-75
Sn	6.43	2.76	2.82	2.79	2.79	2.82	2.79	2.82	2.8	0.023	0.81	-56
V	85.3	184	154	145	186	157	175	166	167	16	9.4	96
Zn	88.4	93.4	95.1	87.3	91.4	87.2	83.1	94.2	90.2	4.5	4.9	2.1
Mo	1.10	0.69	0.69	0.68	0.65	0.68	0.66	0.67	0.673	0.015	2.2	-39
Rb	63.2	66.0	66.7	67.8	68.5	67.0	67.4	68.5	67.4	0.93	1.4	6.6
Sr	365	304	308	295	300	301	308	293	301	5.9	2	-17
Th	6.10	16.5	13.1	12.3	18.6	17.5	12.3	15.7	15.1	2.6	17	150
Zr	182	151	152	151	151	151	152	151	151	0.49	0.32	-17

表 1-40 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 5)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.70	0.91	0.91	0.91	0.97	0.81	0.91	0.93	0.907	0.048	5.3	-66
As	4.48	9.55	10.3	10.7	10.0	9.14	9.09	9.78	9.79	0.59	6	120
Cd	0.22	0.18	0.18	0.18	0.19	0.17	0.18	0.18	0.179	0.0041	2.3	-18
Cr	77.5	89.5	92.3	90.6	87.5	85.8	88.7	90.3	89.2	2.1	2.4	15
Co	11.2	16.2	16.7	16.2	16.9	15.8	16.5	16.5	16.4	0.37	2.2	46
Cu	26.8	34.3	34.4	34.4	34.3	34.2	34.8	34.5	34.4	0.2	0.57	28
Pb	30.3	29.3	30.2	31.0	29.5	31.0	29.2	29.4	29.9	0.79	2.6	-1.3
Ni	23.2	42.8	40.4	43.2	42.0	45.6	43.5	44.9	43.2	1.7	4	86
Se	0.40	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.138	0.0029	2.1	-66
Sn	6.58	4.12	4.09	4.03	4.11	4.07	4.07	4.11	4.09	0.032	0.77	-38
V	83.3	110	115	113	113	117	112	114	113	2.2	2	36
Zn	88.3	122	115	114	115	118	115	115	116	2.8	2.4	32
Mo	0.80	0.71	0.70	0.70	0.70	0.69	0.70	0.70	0.7	0.0054	0.78	-13
Rb	98.1	121	121	122	124	122	124	124	123	1.4	1.1	25
Sr	41.0	64.5	65.9	67.1	65.2	64.9	67.3	65.3	65.7	1.1	1.6	60
Th	11.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	250	223	224	225	227	223	226	225	225	1.5	0.67	-10

表 1-41 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 6)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.25	7.60	7.75	7.69	7.95	7.64	7.63	7.63	7.7	0.12	1.6	140
As	13.9	14.8	15.7	16.8	14.5	15.0	15.2	12.2	14.9	1.4	9.4	7.4
Cd	0.13	1.31	1.34	1.33	1.34	1.30	1.34	1.33	1.33	0.016	1.2	940
Cr	85.5	153	142	141	143	134	139	145	142	5.8	4.1	67
Co	2.37	17.8	18.4	17.9	18.5	18.7	18.7	18.7	18.4	0.38	2.1	670
Cu	20.0	22.9	24.5	22.4	22.7	21.7	22.5	24.3	23	1	4.5	15
Pb	18.6	10.3	10.2	10.4	10.1	10.0	10.3	10.0	10.2	0.16	1.5	-45
Ni	16.4	28.9	28.5	29.9	30.2	28.5	30.4	28.6	29.3	0.85	2.9	78
Se	1.01	0.26	0.26	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	0.266	0.0043	1.6	-74
Sn	6.33	1.68	1.68	1.67	1.68	1.67	1.67	1.67	1.67	0.0048	0.28	-74
V	115	177	177	177	179	178	177	178	178	0.79	0.44	54
Zn	75.7	77.7	76.5	74.5	77.4	75.2	77.9	77.4	76.7	1.3	1.7	1.2
Mo	2.15	1.41	1.43	1.45	1.42	1.42	1.45	1.45	1.43	0.017	1.2	-33
Rb	42.3	10.3	10.4	10.4	10.4	10.4	10.5	10.4	10.4	0.058	0.56	-75
Sr	42.1	24.4	24.1	23.9	23.7	23.7	24.4	23.8	24	0.31	1.3	-43
Th	11.3	5.74	5.73	6.05	5.79	5.76	6	5.99	5.87	0.14	2.4	-48
Zr	428	149	148	149	149	148	149	149	149	0.49	0.33	-65

表 1-42 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 7)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.08	1.10	1.08	1.07	0.73	1.18	1.16	0.70	1	0.2	20	-75
As	12.2	13.1	10.6	10.7	10.6	12.8	12.7	11.5	11.7	1.1	9.6	-4.1
Cd	0.19	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.171	0.0041	2.4	-8.8
Cr	62.5	83.6	85.7	83.1	86.1	81.6	83.0	80.5	83.4	2	2.4	33
Co	10.6	10.7	10.5	10.8	10.7	11.5	11.1	11.1	10.9	0.34	3.1	3
Cu	28.0	25.4	26.6	26.4	26.3	28.6	27.7	26.7	26.8	1	3.9	-4.1
Pb	30.2	23.0	25.4	25.6	23.5	23.4	24.9	24.2	24.3	1	4.3	-20
Ni	30.6	32.6	32.9	32.8	35.5	33.1	35.5	35.5	34	1.4	4.2	11
Se	0.47	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.153	0.00098	0.64	-68
Sn	5.55	3.44	3.20	3.09	3.17	3.40	3.16	3.24	3.24	0.13	4	-42
V	73.1	77.1	82.3	73.0	88.8	75.0	88.2	83.5	81.1	6.3	7.7	11
Zn	88.0	89.0	86.2	97.6	91.2	91.1	94.4	93.1	91.8	3.7	4	4.3
Mo	2.00	0.67	0.68	0.59	0.59	0.62	0.57	0.69	0.629	0.049	7.8	-69
Rb	79.5	100	101	100	100	101	100	99.7	100	0.53	0.53	26
Sr	212	226	229	225	230	226	224	225	226	2.2	0.98	6.8
Th	8.53	5.87	7.42	8.58	6.07	8.37	10.2	10.4	8.13	1.8	22	-4.7
Zr	256	265	261	254	264	248	249	261	257	7	2.7	0.56

表 1-43 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 8)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.70	0.74	0.75	0.73	0.71	0.78	0.81	0.77	0.756	0.034	4.4	-56
As	2.83	6.24	6.19	6.62	6.43	6.09	6.72	6.71	6.43	0.26	4.1	130
Cd	0.10	0.076	0.076	0.076	0.083	0.082	0.076	0.079	0.0783	0.0031	4	-23
Cr	40.4	38.6	30.6	30.8	40.2	38.8	36.0	30.6	35.1	4.3	12	-13
Co	9.27	4.73	4.84	4.40	4.13	4.16	4.11	4.23	4.37	0.3	6.9	-53
Cu	12.3	15.9	16.3	14.6	14.9	15.5	15.5	15.5	15.5	0.57	3.7	25
Pb	19.6	20.5	20.6	20.1	20.2	20.2	20.1	20.4	20.3	0.2	0.99	3.3
Ni	17.2	13.4	13.7	15.2	14.7	14.8	13.8	15.3	14.4	0.77	5.3	-16
Se	0.39	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.101	0.0044	4.3	-74
Sn	4.80	1.70	1.69	1.71	1.70	1.71	1.70	1.70	1.7	0.0069	0.41	-65
V	46.4	77.3	84.4	87.0	82.2	83.6	81.2	85.1	83	3.1	3.8	79
Zn	39.9	34.8	36.1	35.9	34.3	34.6	36.0	34.7	35.2	0.77	2.2	-12
Mo	0.45	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.629	0.0033	0.53	40
Rb	68.6	89.6	90.3	89.4	90.7	90.9	90.8	89.6	90.2	0.64	0.71	32
Sr	223	236	240	239	237	237	237	237	238	1.4	0.59	6.5
Th	7.18	6.34	6.79	6.73	6.74	7.2	6.53	5.86	6.6	0.42	6.3	-8.1
Zr	426	221	218	220	220	221	219	221	220	1.2	0.52	-48

表 1-44 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 9)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.53	44.2	42.7	45.3	46.5	40.5	40.8	44.5	43.5	2.3	5.2	860
As	49.3	2515	2496	2522	2483	2450	2537	2519	2500	29	1.2	5000
Cd	38.3	0.55	0.53	0.49	0.50	0.53	0.57	0.50	0.523	0.028	5.4	-99
Cr	97.8	168	132	161	142	127	164	160	151	17	11	54
Co	22.7	11.7	11.4	12.5	14.8	12.9	14.7	15.9	13.4	1.7	13	-41
Cu	58.3	101	106	111	114	109	122	118	112	7.1	6.4	91
Pb	9774	7142	7154	7044	7148	6505	7181	7143	7050	240	3.4	-28
Ni	44.3	50.0	55.6	61.2	53.1	50.3	48.5	53.7	53.2	4.3	8.1	20
Se	33.2	3.92	3.98	2.98	3.13	3.26	3.63	3.73	3.52	0.4	11	-89
Sn	7.48	20.5	11.0	8.68	12.0	9.59	12.1	19.8	13.4	4.8	36	79
V	143	197	220	200	213	183	186	188	198	14	7.1	38
Zn	8183	5599	5363	5055	5658	5400	5757	6110	5560	330	6	-32
Mo	3.90	4.65	4.79	4.54	2.47	3.23	4.72	2.87	3.9	1	26	-0.11
Rb	114	158	159	158	158	158	158	159	158	0.49	0.31	39
Sr	66.3	50.0	50.1	49.6	48.5	48.8	50.6	49.8	49.6	0.74	1.5	-25
Th	16.5	38.1	41.5	50.2	42.6	35.4	29.6	39.9	39.6	6.4	16	140
Zr	230	224	224	223	220	222	214	222	221	3.5	1.6	-3.8

表 1-45 精密度、正确度原始数据(实际土壤样品 10)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.53	1.08	1.11	1.10	1.19	1.10	1.17	1.13	1.13	0.04	3.6	-55
As	13.0	9.68	9.72	9.39	9.48	9.57	10.2	9.99	9.72	0.29	3	-25
Cd	0.21	0.12	0.17	0.16	0.18	0.16	0.15	0.13	0.152	0.019	13	-27
Cr	75.2	117	112	110	117	117	117	114	115	2.9	2.5	53
Co	12.1	15.6	15.1	14.7	15.0	14.8	15.6	15.1	15.1	0.35	2.3	26
Cu	20.1	26.8	30.3	32.1	28.5	29.3	29.1	29.5	29.4	1.6	5.5	46
Pb	32.5	23.8	21.0	21.3	23.8	21.1	22.0	22.3	22.2	1.2	5.4	-32
Ni	27.6	49.1	47.9	47.9	51.0	47.9	50.4	48.8	49	1.3	2.6	77
Se	0.68	0.15	0.15	0.13	0.14	0.15	0.14	0.15	0.144	0.0083	5.8	-79
Sn	4.60	3.93	3.98	3.93	3.98	3.95	3.95	4.00	3.96	0.027	0.68	-14
V	93.3	119	120	120	119	124	119	121	120	1.8	1.5	29
Zn	98.9	83.9	82.5	83.6	82.3	82.4	83.2	82.6	82.9	0.64	0.77	-16
Mo	1.75	0.50	0.51	0.51	0.50	0.50	0.51	0.50	0.503	0.003	0.59	-71
Rb	72.1	89.4	90.5	88.9	89.2	91.7	93.1	91.6	90.6	1.6	1.7	26
Sr	194	167	167	167	167	167	167	167	167	0	0	-14
Th	8.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	325	248	255	252	251	249	249	254	251	2.7	1.1	-23

表 1-46 精密度原始数据（原位样品农田 2）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	0.726	0.719	0.732	0.715	0.727	0.719	0.731	0.724	0.0065	0.9
As	6.43	7.06	6.64	6.31	6.43	6.71	6.32	6.56	0.27	4.1
Cd	0.074	0.074	0.073	0.074	0.073	0.074	0.074	0.0737	0.00049	0.66
Cr	31.3	30.6	34.9	31.2	32.7	32.7	31.9	32.2	1.4	4.4
Co	7.52	7.75	7.45	7.88	7.78	7.77	7.69	7.69	0.15	2
Cu	18.7	18.3	17.6	18.7	18	17.8	16.3	17.9	0.83	4.6
Pb	20.1	22.2	19.8	21	21.8	21.9	20.1	21	1	4.7
Ni	12.1	13	12.4	11.8	12.5	11.9	12.5	12.3	0.41	3.4
Se	0.088	0.098	0.075	0.07	0.075	0.077	0.096	0.0827	0.011	14
Sn	1.64	1.65	1.66	1.66	1.66	1.65	1.66	1.65	0.0079	0.48
V	50.3	50.8	52.7	55	53.5	52.6	53.5	52.6	1.6	3.1
Zn	58.1	59.6	58.2	58.6	54.9	58.9	57.6	58	1.5	2.6
Mo	0.651	0.643	0.654	0.659	0.653	0.662	0.648	0.653	0.0064	0.98
Rb	83.4	83.2	84	84.5	86	83.4	84.1	84.1	0.96	1.1
Sr	257	258	256	262	261	259	265	260	3.1	1.2
Th	5.56	5.39	5.56	5.76	5.39	5.74	5.86	5.61	0.18	3.3
Zr	213	215	218	217	215	218	218	216	2	0.91

表 1-47 精密度原始数据（原位样品农田 3）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	0.476	0.471	0.472	0.494	0.51	0.494	0.501	0.488	0.015	3.1
As	4.48	5.12	4.8	5	4.99	4.83	5.2	4.92	0.24	4.9
Cd	0.09	0.09	0.09	0.095	0.093	0.094	0.093	0.0921	0.0021	2.3
Cr	40.3	40.2	44.7	41.9	45.5	39.6	41.8	42	2.3	5.5
Co	8.08	8.15	7.69	7.68	7.7	7.78	8.18	7.89	0.23	2.9
Cu	13.3	11.3	14.2	12.2	12.1	14.7	13	13	1.2	9.3
Pb	14.5	13.1	14.9	15	15.8	13.7	16.7	14.8	1.2	8.2
Ni	14	15.1	14.8	15.5	13.8	16.6	15.8	15.1	0.99	6.6
Se	0.163	0.133	0.108	0.138	0.106	0.159	0.118	0.132	0.023	17
Sn	1.9	1.93	1.92	2.02	2.01	2.01	2.03	1.97	0.055	2.8
V	53.2	49.5	53.1	48.4	49.1	51.9	53.9	51.3	2.3	4.4
Zn	95.4	90.4	94.4	89.4	94.6	90	96.1	92.9	2.8	3.1
Mo	0.552	0.545	0.546	0.557	0.551	0.55	0.56	0.552	0.0054	0.99
Rb	66.9	65.8	67.3	66.7	64.1	63.3	65.1	65.6	1.5	2.3
Sr	178	177	182	193	186	193	193	186	7.2	3.9
Th	8.29	8.11	8.07	8.85	8.81	8.26	8.06	8.35	0.34	4.1
Zr	189	187	186	190	190	202	202	192	6.8	3.5

表 1-48 精密度原始数据（原位样品场地 2）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	1.48	1.06	1.01	1.04	1.11	1.15	1.16	1.14	0.16	14
As	11.3	12.4	12	12.9	12.5	13.3	11.6	12.3	0.71	5.7
Cd	0.159	0.155	0.158	0.194	0.169	0.174	0.178	0.17	0.014	8.1
Cr	76.6	74	71.8	76.7	79.7	83.4	71	76.2	4.4	5.8
Co	13.4	13.1	13.6	12.9	15.3	14.6	15.4	14	1	7.4
Cu	25	27.5	24.8	23.6	22.8	29.5	30.7	26.3	3	11
Pb	28.3	26.4	26.3	27.5	30	30.7	22.5	27.4	2.7	10
Ni	32.4	35.4	32.1	34.7	34	33.5	31.8	33.4	1.4	4.1
Se	0.12	0.152	0.122	0.165	0.124	0.157	0.147	0.141	0.019	13
Sn	4.04	3.88	3.98	3.54	4.25	4.38	3.44	3.93	0.35	8.8
V	70.5	75.9	67.5	70.1	79.1	83.6	75.8	74.6	5.7	7.6
Zn	858	834	936	1044	1192	1293	1249	1060	190	18
Mo	0.578	0.545	0.562	0.539	0.612	0.629	0.649	0.588	0.043	7.3
Rb	75	84.2	81.3	80.5	92.3	91.6	86.3	84.5	6.2	7.3
Sr	172	167	167	190	169	175	175	174	8	4.6
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	183	173	177	189	197	194	202	188	11	5.7

表 1-49 精密度原始数据（原位样品场地 3）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	0.305	0.294	0.292	0.302	0.304	0.302	0.294	0.299	0.0054	1.8
As	96.2	97.6	99.5	104	104	106	100	101	3.7	3.6
Cd	0.055	0.053	0.055	0.054	0.056	0.056	0.056	0.055	0.0012	2.1
Cr	491	465	501	487	500	493	491	490	12	2.5
Co	200	201	204	211	214	217	221	210	8.2	3.9
Cu	128	119	122	130	122	123	119	123	4.2	3.4
Pb	266	277	290	307	303	305	292	291	15	5.3
Ni	248	254	256	255	248	245	260	252	5.4	2.1
Se	1.026	0.909	1.02	0.99	0.845	0.925	0.935	0.95	0.066	6.9
Sn	2.44	2.46	2.48	2.45	2.46	2.49	2.5	2.47	0.022	0.89
V	90.1	95.2	96.2	104	101	103	103	98.9	5.2	5.3
Zn	10196	10361	11073	11448	11722	11921	11365	11200	660	5.9
Mo	1.93	1.91	2.02	2.01	2.06	2.04	1.99	1.99	0.056	2.8
Rb	57.4	60.6	59.2	58.8	59.1	61.7	61.1	59.7	1.5	2.5
Sr	34	35	34.1	35.7	34.6	35.2	35.4	34.9	0.65	1.9
Th	9.46	8.67	8.96	9.06	9.92	8.96	9.45	9.21	0.42	4.6
Zr	71.1	71.4	75.4	72.6	74.3	73.1	74.5	73.2	1.6	2.2

验证单位 3：贵州省环境科学研究设计院

测试日期：2025 年 11 月~12 月

表 1-50 检出限测试数据（mg/kg）

样品 名称	元素	认定值 /(mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
GSS-3a	Cd	0.079	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Cr	35.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Co	6.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Cu	13.4	20	24	23	23	20	22	25	22.4	1.9	8.5	67	5.98
	Ni	15.0	17	19	18	21	20	16	20	18.7	1.8	9.6	25	5.66
	Se	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Sn	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	V	45.0	75	77	74	72	73	78	68	73.9	3.3	4.5	64	10.5
	Zn	39.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Mo	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
GSS-6a	Th	6.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Sr	30.0	28	31	32	28	27	23	26	27.9	3	11	-7.1	9.5
GSS-7a	Zr	156	159	158	162	169	152	143	155	157	8.2	5.2	0.55	25.6
	Sb	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
	As	4.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Pb	18.3	30	33	32	38	38	34	38	34.7	3.3	9.5	90	10.4
	Rb	28.0	24	24	25	26	23	25	24	24.4	0.98	4	-13	3.07

表 1-51 精密度、正确度原始数据(GSS-1a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	33.0	36	36	34	38	38	42	35	37	2.6	7.2	12
Cd	2.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	44.0	44	42	37	37	42	48	36	40.9	4.4	11	-7.1
Co	10.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	42.0	42	45	44	48	44	44	40	43.9	2.5	5.7	4.4
Pb	339	340	331	346	343	336	332	339	338	5.5	1.6	-0.25
Ni	16.9	23	21	16	24	19	24	22	21.3	2.9	14	26
Se	0.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	9.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	61.0	82	86	81	81	80	85	82	82.4	2.2	2.7	35
Zn	475	305	295	300	298	304	298	300	300	3.5	1.2	-37
Mo	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	137	136	135	136	135	135	136	136	136	0.53	0.39	-1
Sr	192	197	197	193	187	193	196	188	193	4.1	2.1	0.52
Th	13.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	218	235	237	226	225	237	229	234	232	5.1	2.2	6.4

表 1-52 精密度、正确度原始数据(GSS-2a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.86	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	18.0	13	12	16	14	14	13	15	13.9	1.3	9.7	-23
Cd	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	52.0	ND	36	32	38	33	28	ND	33.4	3.8	12	-36
Co	11.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.0	20	25	28	27	21	27	26	24.9	3.1	13	24
Pb	27.0	31	30	27	32	31	32	27	30	2.2	7.2	11
Ni	24.0	31	26	28	28	29	30	31	29	1.8	6.3	21
Se	0.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	65.0	92	92	98	96	100	99	89	95.1	4.2	4.4	46

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Zn	58.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	1.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	95.0	93	90	92	94	95	94	92	92.9	1.7	1.8	-2.3
Sr	248	243	239	236	234	243	227	235	237	5.6	2.4	-4.6
Th	13.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	219	224	210	231	212	215	214	224	219	7.8	3.6	-0.2

表 1-53 精密度、正确度原始数据 (GSS-3a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	6.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.079	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	35.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Co	6.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	13.4	20	24	23	23	20	22	25	22.4	1.9	8.5	67
Pb	28.0	33	30	27	28	31	30	26	29.3	2.4	8.3	4.6
Ni	15.0	17	19	18	21	20	16	20	18.7	1.8	9.6	25
Se	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	45.0	75	77	74	72	73	78	68	73.9	3.3	4.5	64
Zn	39.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	85.0	83	85	83	87	85	84	84	84.4	1.4	1.7	-0.67
Sr	325	314	332	333	325	318	339	325	327	8.8	2.7	0.48
Th	6.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	247	260	272	277	279	278	265	274	272	7.2	2.6	10

表 1-54 精密度、正确度原始数据 (GSS-4a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	9.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	81.0	108	95	113	112	98	107	106	106	6.8	6.4	30
Co	20.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	43.0	54	47	51	44	48	48	51	49	3.3	6.7	14
Pb	37.0	43	43	43	44	40	41	39	41.9	1.9	4.5	13
Ni	36.0	48	48	40	42	43	41	43	43.6	3.2	7.4	21
Se	0.31	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	125	106	105	107	105	113	102	107	106	3.4	3.2	-15
Zn	92.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	152	157	155	156	156	153	153	151	154	2.1	1.4	1.6
Sr	58.0	56	59	57	60	58	57	58	57.9	1.3	2.3	-0.25
Th	19.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	234	235	241	238	243	230	235	235	237	4.3	1.8	1.2

表 1-55 精密度、正确度原始数据 (GSS-5a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND		/	/	/	/
As	242	232	232	234	235	226	233	228	231	3.3	1.4	-4.4
Cd	0.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	113	138	145	139	146	148	154	136	144	6.4	4.5	27
Co	18.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	147	158	145	152	141	144	146	142	147	6.1	4.1	-0.097
Pb	245	243	241	247	241	243	244	245	243	2.1	0.88	-0.64
Ni	38.0	48	43	47	50	47	48	48	47.3	2.1	4.5	24
Se	0.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	7.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	136	120	103	114	104	105	110	111	110	6.1	5.6	-19
Zn	172	148	147	148	149	155	153	143	149	4	2.7	-13
Mo	2.30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	142	139	141	140	140	145	141	142	141	2	1.4	-0.6
Sr	39.0	42	40	42	40	36	40	38	39.7	2.1	5.4	1.8
Th	17.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	272	270	279	272	272	276	271	282	275	4.5	1.7	0.95

表 1-56 精密度、正确度原始数据 (GSS-6a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	88.0	87	95	89	93	82	85	88	88.4	4.5	5.1	0.49
Cd	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	86.0	195	187	185	168	187	196	186	186	9.2	4.9	120
Co	20.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	358	354	368	360	359	360	364	359	361	4.4	1.2	0.72
Pb	478	479	472	483	472	480	490	486	480	6.8	1.4	0.48
Ni	75.0	83	79	78	85	77	82	83	81	3	3.7	8
Se	0.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	439	449	452	441	428	435	445	450	443	8.8	2	0.88
V	108	88	107	109	91	98	104	90	98.1	8.7	8.8	-9.1
Zn	1529	1422	1430	1437	1409	1417	1436	1417	1420	11	0.75	-6.9
Mo	169	178	176	177	173	172	167	172	174	3.8	2.2	2.7
Rb	118	116	118	121	122	120	120	118	119	2.1	1.7	1.1
Sr	30.0	28	31	32	28	27	23	26	27.9	3	11	-7.1
Th	35.0	46	45	42	52	42	41	46	44.9	3.8	8.4	28
Zr	156	159	158	162	169	152	143	155	157	8.2	5.2	0.55

表 1-57 精密度、正确度原始数据 (GSS-7a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	4.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	379	399	379	371	380	382	373	370	379	9.9	2.6	0.038
Co	93.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	84.0	92	97	81	86	92	89	97	90.6	5.8	6.4	7.8
Pb	18.3	30	33	32	38	38	34	38	34.7	3.3	9.5	90
Ni	217	204	216	220	207	212	221	212	213	6.3	3	-1.8
Se	0.34	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	240	195	176	180	182	185	184	189	184	6.2	3.4	-23
Zn	187	488	494	493	500	479	485	490	490	6.8	1.4	160
Mo	3.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	28.0	24	24	25	26	23	25	24	24.4	0.98	4	-13
Sr	37.0	36	31	40	32	28	47	46	37.1	7.4	20	0.39
Th	10.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	370	351	335	352	351	344	340	355	347	7.3	2.1	-6.3

表 1-58 精密度、正确度原始数据 (GSS-8a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.2	13	8	9	9	11	10	9	9.86	1.7	17	-25
Cd	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	65.0	38	49	30	39	32	37	36	37.3	6.1	16	-43
Co	12.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	24.0	32	33	32	35	31	25	26	30.6	3.7	12	27
Pb	21.0	23	25	27	26	23	28	25	25.3	1.9	7.5	20
Ni	30.0	37	36	32	43	39	35	40	37.4	3.6	9.6	25
Se	0.098	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	80.0	76	70	73	68	68	74	73	71.7	3.1	4.3	-10
Zn	66.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	0.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	96.0	91	90	90	87	89	88	91	89.4	1.5	1.7	-6.8
Sr	197	181	198	178	184	182	193	183	186	7.2	3.9	-5.8
Th	12.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	241	247	246	246	235	230	244	244	242	6.6	2.7	0.3

表 1-59 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 1）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	28.4	34	25	36	32	32	32	30	31.6	3.5	11	11
As	243	247	248	246	245	244	241	243	245	2.4	0.98	0.6
Cd	1.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	195	232	235	235	229	227	239	236	233	4.2	1.8	19
Co	20.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	135	125	123	130	130	129	126	126	127	2.7	2.1	-6.2
Pb	228	232	237	232	236	233	232	231	233	2.3	0.98	2.5
Ni	162	135	127	129	128	127	135	128	130	3.6	2.8	-20
Se	1.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	163	245	253	257	241	235	238	246	245	7.9	3.2	50
V	394	136	145	138	137	137	136	132	137	3.9	2.8	-65
Zn	675	310	319	312	319	323	318	331	319	7	2.2	-53
Mo	6.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	56.8	46	49	48	46	46	49	47	47.3	1.4	2.9	-17
Sr	60.4	48	52	52	51	51	45	44	49	3.4	6.9	-19
Th	31.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	339	275	273	281	264	261	260	261	268	8.4	3.1	-21

表 1-60 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 2）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	5.85	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	16.8	11	9	10	9	9	10	9	9.57	0.79	8.2	-43
Cd	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	77.9	116	121	112	115	109	122	125	117	5.8	4.9	50
Co	14.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	158	66	59	65	58	62	59	66	62.1	3.5	5.7	-61
Pb	54.9	31	30	33	33	33	33	31	32	1.3	4	-42
Ni	42.5	42	42	41	39	42	43	44	41.9	1.6	3.8	-1.6
Se	0.89	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	9.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	94.9	114	110	106	106	105	114	108	109	3.8	3.5	15
Zn	124	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	2.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	93.2	101	102	102	100	100	100	100	101	0.95	0.94	8.1
Sr	166	152	148	152	155	150	149	156	152	3	2	-8.6
Th	11.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	211	157	151	156	154	160	158	154	156	3	1.9	-26

表 1-61 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 3）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	3.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	63.2	172	172	172	168	175	169	175	172	2.7	1.6	170
Co	9.67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	16.8	22	25	23	22	24	22	23	23	1.2	5	37
Pb	19.9	17	17	17	18	17	18	16	17.1	0.69	4	-14
Ni	25.1	19	18	18	19	21	20	18	19	1.2	6.1	-24
Se	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	67.8	132	133	135	136	134	133	133	134	1.4	1	97
Zn	92.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	0.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	75.4	68	66	67	66	67	68	68	67.1	0.9	1.3	-11
Sr	145	123	126	126	126	122	126	123	125	1.8	1.5	-14
Th	8.17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	291	256	255	267	265	263	264	266	262	4.8	1.8	-9.9

表 1-62 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 4）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	11.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	51.3	206	202	211	210	208	208	200	206	4.1	2	300
Co	11.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	30.7	34	35	33	35	36	34	33	34.3	1.1	3.2	12
Pb	15.4	15	14	14	15	16	16	14	14.9	0.9	6.1	-3.5
Ni	25.2	24	25	24	25	24	24	25	24.4	0.53	2.2	-3.1
Se	0.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	85.3	142	135	141	135	136	135	137	137	3	2.2	61
Zn	88.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	1.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	63.2	59	58	59	59	59	58	59	58.7	0.49	0.83	-7.1
Sr	365	310	314	322	309	313	320	327	316	6.7	2.1	-13
Th	6.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	182	137	139	137	135	141	141	133	138	3	2.2	-24

表 1-63 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 5）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	4.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	77.5	298	310	311	306	323	301	319	310	9.1	2.9	300
Co	11.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	26.8	36	36	37	36	37	39	37	36.9	1.1	2.9	37
Pb	30.3	34	36	34	35	36	34	33	34.6	1.1	3.3	14
Ni	23.2	28	28	27	26	28	27	26	27.1	0.9	3.3	17
Se	0.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.58	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	83.3	191	181	191	186	186	185	183	186	3.8	2	120
Zn	88.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	0.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	98.1	109	112	110	112	111	110	110	111	1.1	1	13
Sr	41.0	47	47	45	45	45	46	45	45.7	0.95	2.1	11
Th	11.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	250	241	250	243	242	241	252	242	244	4.6	1.9	-2.2

表 1-64 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 6）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	85.5	71	80	76	67	66	73	62	70.7	6.2	8.8	-17
Co	2.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.0	22	20	18	19	22	19	18	19.7	1.7	8.6	-1.5
Pb	18.6	13	13	15	14	13	12	14	13.4	0.98	7.3	-28
Ni	16.4	14	15	14	13	13	13	15	13.9	0.9	6.5	-16
Se	1.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	115	98	96	95	91	97	97	91	95	2.9	3	-17
Zn	75.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	2.15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	42.3	25	26	25	25	25	25	25	25.1	0.38	1.5	-41
Sr	42.1	20	22	20	20	21	20	20	20.4	0.79	3.9	-51
Th	11.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	428	254	265	263	254	259	261	255	259	4.5	1.7	-39

表 1-65 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 7）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	12.2	ND	6	7	6	8	6	8	6.83	0.98	14	-44
Cd	0.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	62.5	57	52	56	59	54	54	54	55.1	2.3	4.2	-12
Co	10.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	28.0	38	40	39	40	42	39	42	40	1.5	3.8	43
Pb	30.2	37	37	39	36	40	39	37	37.9	1.5	3.9	25
Ni	30.6	33	36	31	34	32	35	32	33.3	1.8	5.4	8.7
Se	0.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	73.1	72	72	80	73	68	67	74	72.3	4.3	5.9	-1.1
Zn	88.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	79.5	78	77	77	79	78	79	79	78.1	0.9	1.2	-1.7
Sr	212	194	187	195	197	198	191	196	194	3.8	2	-8.5
Th	8.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	256	238	235	237	231	242	236	238	237	3.4	1.4	-7.5

表 1-66 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 8）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	2.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	40.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Co	9.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	12.3	14	15	16	15	12	13	11	13.7	1.8	13	11
Pb	19.6	17	17	19	16	16	18	18	17.3	1.1	6.4	-12
Ni	17.2	14	14	16	14	15	20	16	15.6	2.1	14	-9.6
Se	0.39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	4.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	46.4	72	75	77	75	74	75	73	74.4	1.6	2.2	60
Zn	39.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	0.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	68.6	73	73	72	73	74	73	74	73.1	0.69	0.94	6.7
Sr	223	211	212	204	202	212	211	209	209	4.1	2	-6.4
Th	7.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	426	229	235	233	232	231	226	233	231	3	1.3	-46

表 1-67 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 9）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	49.3	57	51	ND	54	50	53	60	54.2	3.8	6.9	9.8
Cd	38.3	24	31	27	27	30	32	30	28.7	2.8	9.8	-25
Cr	97.8	195	189	202	189	200	192	193	194	5.1	2.6	99
Co	22.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	58.3	39	38	47	38	43	47	42	42	3.9	9.3	-28
Pb	9774	7374	7345	7366	7377	7352	7351	7367	7360	12	0.17	-25
Ni	44.3	45	49	53	43	47	55	43	47.9	4.7	9.9	8
Se	33.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	7.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	143	151	152	157	151	155	151	152	153	2.4	1.5	6.6
Zn	8183	5908	5960	5952	5952	5947	5958	5995	5950	25	0.43	-27
Mo	3.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	114	117	118	116	119	119	118	118	118	1.1	0.91	3.4
Sr	66.3	41	41	45	42	41	38	42	41.4	2.1	5	-38
Th	16.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	230	165	171	170	172	170	167	168	169	2.4	1.4	-27

表 1-68 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 10）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.0	8	10	9	9	8	10	8	8.86	0.9	10	-32
Cd	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	75.2	50	58	66	48	49	60	51	54.6	6.8	13	-27
Co	12.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.1	24	27	25	29	25	25	25	25.7	1.7	6.6	28
Pb	32.5	29	29	29	28	29	29	30	29	0.58	2	-11
Ni	27.6	32	29	35	36	38	32	29	33	3.5	10	19
Se	0.68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	4.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	93.3	61	67	59	62	59	65	59	61.7	3.2	5.2	-34
Zn	98.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Mo	1.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	72.1	82	83	82	84	84	85	83	83.3	1.1	1.3	16
Sr	194	175	180	174	173	180	177	172	176	3.2	1.8	-9.1
Th	8.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	325	293	305	301	309	295	303	295	300	6	2	-7.6

表 1-69 精密度原始数据（原位样品农田 4）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	15	13	12	13	12	14	13	13.1	1.1	8.1
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cr	399	404	390	391	388	387	391	393	6.3	1.6
Co	95	128	123	114	118	128	126	119	12	9.9
Cu	36	31	36	34	29	34	34	33.4	2.6	7.7
Pb	30	30	29	31	29	31	28	29.7	1.1	3.7
Ni	25	26	26	25	25	23	22	24.6	1.5	6.2
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	245	234	232	238	240	236	239	238	4.3	1.8
Zn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	83	83	82	84	84	84	83	83.3	0.76	0.91
Sr	56	54	56	49	50	53	49	52.4	3.1	5.9
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	274	274	280	275	272	278	271	275	3.2	1.2

表 1-70 精密度原始数据（原位样品农田 5）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	103	105	104	104	107	104	108	105	1.8	1.7
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cr	443	435	453	450	448	452	461	449	8.2	1.8
Co	168	ND	ND	177	194	140	ND	170	23	13
Cu	72	69	71	67	67	66	64	68	2.8	4.2
Pb	50	51	50	51	50	50	49	50.1	0.69	1.4
Ni	65	67	63	64	63	64	68	64.9	2	3
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	276	271	265	274	280	280	280	275	5.7	2.1
Zn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	93	93	94	94	92	94	92	93.1	0.9	0.97
Sr	95	97	97	99	95	99	100	97.4	2	2
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	292	284	304	281	286	283	294	289	8.1	2.8

表 1-71 精密度原始数据（原位样品场地 4）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	33	34	34	35	35	33	34	34	0.82	2.4
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cr	372	372	358	349	356	356	347	359	10	2.8
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cu	52	46	52	53	50	50	51	50.6	2.3	4.5
Pb	59	57	63	61	63	62	59	60.6	2.3	3.8
Ni	50	46	45	49	50	45	45	47.1	2.4	5.1
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	228	221	217	219	222	217	215	220	4.3	2
Zn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	66	66	67	66	67	66	66	66.3	0.49	0.74
Sr	73	77	65	73	74	64	71	71	4.8	6.8
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	436	428	427	424	424	437	426	429	5.4	1.3

表 1-72 精密度原始数据（原位样品场地 5）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	272	272	273	272	267	265	268	270	3.1	1.2
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cr	1044	1010	1059	1004	888	863	1023	984	77	7.8
Co	1613	1569	1347	1241	1470	1653	1372	1470	150	10
Cu	114	135	141	132	112	136	99	124	16	13
Pb	203	137	143	170	166	156	205	169	27	16
Ni	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	339	402	388	396	381	366	357	376	23	6
Zn	374	371	361	387	317	305	352	352	31	8.7
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	59	65	61	58	63	68	59	61.9	3.7	5.9
Sr	38	36	34	33	36	38	35	35.7	1.9	5.3
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	136	145	121	137	144	129	125	134	9.2	6.9

验证单位 4：江苏省环境监测中心

测试日期：2025 年 11 月~12 月

表 1-73 检出限测试数据（mg/kg）

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
GSS-3a	Cd	0.079	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Cr	35.0	41	43	39	39	38	38	38	39.4	1.9	4.8	13	5.98
	Co	6.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Cu	13.4	16	16	15	10	16	15	9	13.9	3	22	3.4	9.5
	Ni	15.0	27	23	27	22	21	27	26	24.7	2.6	11	65	8.26
	Se	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Sn	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	V	45.0	84	79	86	81	86	86	80	83.1	3.1	3.7	85	9.68
	Zn	39.0	51	54	53	55	54	50	50	52.4	2.1	3.9	34	6.51
	Mo	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Th	6.70	7	10	7	9	8	7	6	7.71	1.4	18	15	4.34
GSS-6a	Sr	30.0	26	25	27	25	27	24	26	25.7	1.1	4.3	-14	3.5
	Zr	156	129	122	119	115	123	125	115	121	5.2	4.3	-22	16.3
GSS-7a	Sb	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	As	4.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Pb	18.3	19	20	19	19	19	19	19	19.1	0.38	2	4.6	1.19
	Rb	28.0	29	30	29	28	27	28	28	28.4	0.98	3.4	1.5	3.07

表 1-74 精密度、正确度原始数据（GSS-1a）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	33.0	34	36	36	35	38	36	38	36.1	1.5	4.1	9.5
Cd	2.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	44.0	50	49	44	45	48	49	45	47.1	2.4	5.1	7.1
Co	10.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	42.0	37	44	37	40	40	42	44	40.6	2.9	7.2	-3.4
Pb	339	343	324	326	324	326	327	333	329	6.9	2.1	-2.9
Ni	16.9	27	23	26	25	25	19	21	23.7	2.9	12	40
Se	0.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	9.80	7	10	7	8	9	9	9	8.43	1.1	13	-14
V	61.0	78	81	77	79	76	78	80	78.4	1.7	2.2	29
Zn	475	485	478	481	473	480	484	487	481	4.7	0.99	1.3
Mo	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	137	140	133	137	132	134	135	136	135	2.7	2	-1.3

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sr	192	189	174	176	177	184	177	179	179	5.3	2.9	-6.5
Th	13.1	12	10	11	12	11	11	14	11.6	1.3	11	-12
Zr	218	186	182	175	173	183	178	184	180	4.9	2.7	-17

表 1-75 精密度、正确度原始数据 (GSS-2a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.86	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	18.0	15	16	15	16	16	16	15	15.6	0.53	3.4	-13
Cd	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	52.0	59	61	60	56	60	58	61	59.3	1.8	3	14
Co	11.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.0	18	18	22	21	20	23	20	20.3	1.9	9.3	1.4
Pb	27.0	28	28	30	27	28	29	26	28	1.3	4.6	3.7
Ni	24.0	35	33	26	34	33	32	32	32.1	2.9	9.1	34
Se	0.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	65.0	108	105	100	110	109	105	108	106	3.4	3.2	64
Zn	58.0	71	71	71	72	72	72	72	71.6	0.53	0.75	23
Mo	1.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	95.0	95	94	94	97	92	97	97	95.1	2	2.1	0.15
Sr	248	232	231	230	232	234	226	231	231	2.5	1.1	-6.9
Th	13.3	13	13	12	13	15	11	13	12.9	1.2	9.4	-3.3
Zr	219	197	200	195	193	191	187	195	194	4.2	2.2	-11

表 1-76 精密度、正确度原始数据 (GSS-3a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	6.20	5	5	8	5	5	6	6	5.71	1.1	19	-7.8
Cd	0.079	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	35.0	41	43	39	39	38	38	38	39.4	1.9	4.8	13
Co	6.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	13.4	16	16	15	10	16	15	9	13.9	3	22	3.4
Pb	28.0	29	31	27	29	29	27	27	28.4	1.5	5.3	1.5
Ni	15.0	27	23	27	22	21	27	26	24.7	2.6	11	65
Se	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	45.0	84	79	86	81	86	86	80	83.1	3.1	3.7	85

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Zn	39.0	51	54	53	55	54	50	50	52.4	2.1	3.9	34
Mo	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	85.0	87	87	87	84	81	87	83	85.1	2.5	2.9	0.17
Sr	325	319	322	324	320	322	319	312	320	3.9	1.2	-1.6
Th	6.70	7	10	7	9	8	7	6	7.71	1.4	18	15
Zr	247	225	221	221	229	227	223	217	223	4.1	1.8	-9.6

表 1-77 精密度、正确度原始数据 (GSS-4a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	9.60	9	6	10	9	9	9	11	9	1.5	17	-6.3
Cd	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	81.0	75	78	84	77	83	75	78	78.6	3.6	4.6	-3
Co	20.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	43.0	44	45	45	48	40	42	41	43.6	2.8	6.3	1.3
Pb	37.0	39	39	36	38	35	34	36	36.7	2	5.4	-0.77
Ni	36.0	41	48	47	45	45	43	44	44.7	2.4	5.3	24
Se	0.31	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	125	87	86	90	89	86	90	86	87.7	1.9	2.2	-30
Zn	92.0	108	106	109	105	107	106	107	107	1.3	1.3	16
Mo	0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	152	155	153	155	150	150	150	153	152	2.3	1.5	0.19
Sr	58.0	57	56	55	56	58	53	51	55.1	2.4	4.4	-4.9
Th	19.0	13	19	18	14	17	17	14	16	2.3	14	-16
Zr	234	200	200	197	189	191	206	199	197	5.8	2.9	-16

表 1-78 精密度、正确度原始数据 (GSS-5a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.9	11	15	18	13	9	14	11	13	3	23	-13
As	242	220	219	222	218	223	225	216	220	3.1	1.4	-8.9
Cd	0.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	113	99	102	97	103	96	99	97	99	2.6	2.7	-12
Co	18.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	147	132	134	137	134	141	139	131	135	3.7	2.7	-7.9
Pb	245	239	241	234	238	240	244	237	239	3.2	1.3	-2.4
Ni	38.0	54	45	43	52	54	51	55	50.6	4.7	9.3	33
Se	0.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	7.20	6	8	6	8	7	9	9	7.57	1.3	17	5.2
V	136	106	103	101	105	106	101	107	104	2.5	2.4	-23
Zn	172	184	179	181	182	182	181	182	182	1.5	0.83	5.6
Mo	2.30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	142	144	142	142	140	141	142	140	142	1.4	0.99	-0.3
Sr	39.0	34	35	32	33	33	33	33	33.3	0.95	2.9	-15
Th	17.2	11	15	12	15	13	15	12	13.3	1.7	13	-23
Zr	272	218	218	214	207	212	212	209	213	4.2	2	-22

表 1-79 精密度、正确度原始数据 (GSS-6a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.0	ND		ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	88.0	98	95	91	84	88	89	83	89.7	5.5	6.1	1.9
Cd	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	86.0	87	91	84	83	83	87	85	85.7	2.9	3.3	-0.33
Co	20.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	358	370	354	355	353	347	346	346	353	8.4	2.4	-1.4
Pb	478	484	482	480	470	468	475	467	475	7	1.5	-0.6
Ni	75.0	87	85	75	87	79	84	88	83.6	4.8	5.8	11
Se	0.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	439	232	239	252	227	222	223	214	230	13	5.5	-48
V	108	86	88	91	86	85	80	84	85.7	3.4	4	-21
Zn	1529	1561	1536	1545	1565	1507	1508	1573	1540	27	1.7	0.86
Mo	169	149	151	149	139	143	137	140	144	5.6	3.9	-15
Rb	118	124	118	121	119	116	116	117	119	2.9	2.5	0.61
Sr	30.0	26	25	27	25	27	24	26	25.7	1.1	4.3	-14
Th	35.0	29	33	30	27	24	26	29	28.3	2.9	10	-19
Zr	156	129	122	119	115	123	125	115	121	5.2	4.3	-22

表 1-80 精密度、正确度原始数据 (GSS-7a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	4.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	379	309	315	309	303	306	313	314	310	4.4	1.4	-18
Co	93.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	84.0	80	78	80	75	74	78	76	77.3	2.4	3.1	-8
Pb	18.3	19	20	19	19	19	19	19	19.1	0.38	2	4.6
Ni	217	228	229	220	231	228	213	222	224	6.4	2.9	3.4
Se	0.34	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	240	220	218	229	216	226	216	221	221	5	2.3	-8
Zn	187	199	201	202	200	186	187	194	196	6.7	3.4	4.6
Mo	3.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	28.0	29	30	29	28	27	28	28	28.4	0.98	3.4	1.5
Sr	37.0	38	34	37	34	31	31	32	33.9	2.8	8.3	-8.5
Th	10.5	ND	11	ND	10	8	9	8	9.2	1.3	14	-12
Zr	370	294	298	302	280	283	283	274	288	10	3.6	-22

表 1-81 精密度、正确度原始数据 (GSS-8a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.2	12	12	10	10	10	11	10	10.7	0.95	8.9	-19
Cd	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	65.0	58	57	56	56	56	56	56	56.4	0.79	1.4	-13
Co	12.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	24.0	25	28	23	25	25	20	22	24	2.6	11	0
Pb	21.0	21	23	19	21	22	21	24	21.6	1.6	7.5	2.7
Ni	30.0	32	36	35	32	40	30	34	34.1	3.3	9.6	14
Se	0.098	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	80.0	67	70	66	69	67	68	66	67.6	1.5	2.2	-16
Zn	66.0	79	76	74	70	78	78	77	76	3.1	4.1	15
Mo	0.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	96.0	87	92	91	91	92	90	92	90.7	1.8	2	-5.5
Sr	197	161	179	174	173	176	180	176	174	6.3	3.6	-12
Th	12.2	13	9	13	9	10	13	11	11.1	1.9	17	-8.7
Zr	241	185	200	202	188	204	197	198	196	7.1	3.6	-19

表 1-82 精密度、正确度原始数据 (实际土壤样品 1)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	28.4	24	25	22	25	25	21	26	24	1.8	7.6	-15
As	243	239	240	240	234	238	236	225	236	5.3	2.3	-3
Cd	1.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	195	154	147	143	143	152	152	142	148	5.1	3.4	-24
Co	20.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	135	126	114	128	118	124	117	115	120	5.6	4.7	-11
Pb	228	225	221	225	222	229	221	222	224	2.9	1.3	-1.8
Ni	162	128	131	127	129	130	128	129	129	1.3	1	-21
Se	1.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	163	160	157	150	136	139	137	135	145	11	7.3	-11
V	394	166	171	160	162	169	161	169	165	4.4	2.7	-58
Zn	675	571	569	574	564	570	563	560	567	5	0.89	-16
Mo	6.65	8	6	5	4	7	7	4	5.86	1.6	27	-12
Rb	56.8	50	49	49	49	50	50	50	49.6	0.53	1.1	-13
Sr	60.4	48	45	44	46	49	44	46	46	1.9	4.2	-24
Th	31.9	24	20	22	21	24	21	20	21.7	1.7	7.8	-32
Zr	339	230	211	214	215	222	220	218	219	6.3	2.9	-35

表 1-83 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 2）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	5.85	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	16.8	10	11	11	12	11	13	12	11.4	0.98	8.5	-32
Cd	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	77.9	56	53	53	53	53	55	56	54.1	1.5	2.7	-31
Co	14.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	158	148	141	180	157	124	120	132	143	21	15	-9.2
Pb	54.9	39	35	37	39	37	36	33	36.6	2.1	5.9	-33
Ni	42.5	40	38	40	39	37	42	35	38.7	2.3	5.9	-9
Se	0.89	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	9.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	94.9	62	59	62	61	58	60	61	60.4	1.5	2.5	-36
Zn	124	86	83	84	86	85	81	81	83.7	2.1	2.6	-33
Mo	2.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	93.2	74	74	73	72	72	74	72	73	1	1.4	-22
Sr	166	141	154	147	142	145	152	143	146	5	3.4	-12
Th	11.2	9	7	10	9	10	8	7	8.57	1.3	15	-23
Zr	211	187	171	170	183	197	185	170	180	10	5.8	-14

表 1-84 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 3）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	3.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	63.2	46	45	47	45	50	47	49	47	1.9	4.1	-26
Co	9.67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	16.8	19	16	15	18	17	19	16	17.1	1.6	9.2	2.1
Pb	19.9	19	20	21	19	21	20	19	19.9	0.9	4.5	-0.22
Ni	25.1	27	23	25	25	22	25	27	24.9	1.9	7.5	-0.86
Se	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	67.8	53	53	51	50	51	50	50	51.1	1.3	2.6	-25
Zn	92.7	73	72	75	74	77	76	74	74.4	1.7	2.3	-20
Mo	0.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	75.4	72	72	70	71	70	70	70	70.7	0.95	1.3	-6.2
Sr	145	116	115	112	112	113	116	115	114	1.8	1.6	-21
Th	8.17	8	9	7	7	9	9	10	8.43	1.1	13	3.2
Zr	291	204	198	196	201	198	201	199	200	2.6	1.3	-31

表 1-85 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 4）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	11.5	9	8	7	8	9	9	9	8.43	0.79	9.3	-26
Cd	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	51.3	38	40	40	43	38	38	40	39.6	1.8	4.6	-23
Co	11.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	30.7	30	29	34	29	30	34	31	31	2.2	7	0.87
Pb	15.4	15	15	15	15	16	15	15	15.1	0.38	2.5	-1.6
Ni	25.2	27	23	27	22	30	26	25	25.7	2.7	10	2
Se	0.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	85.3	55	55	58	56	56	54	55	55.6	1.3	2.3	-35
Zn	88.4	74	69	72	72	73	75	70	72.1	2.1	2.9	-18
Mo	1.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	63.2	61	60	60	61	61	61	62	60.9	0.69	1.1	-3.7
Sr	365	291	297	294	290	291	289	296	293	3.1	1.1	-20
Th	6.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	182	116	115	115	115	117	114	118	116	1.4	1.2	-36

表 1-86 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 5）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	4.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	77.5	80	81	81	86	84	82	84	82.6	2.1	2.6	6.6
Co	11.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	26.8	32	31	34	32	32	31	34	32.3	1.3	3.9	20
Pb	30.3	35	35	29	35	33	31	35	33.3	2.4	7.3	9.8
Ni	23.2	33	31	32	30	27	28	24	29.3	3.1	11	26
Se	0.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.58	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	83.3	90	89	82	92	87	87	87	87.7	3.1	3.6	5.3
Zn	88.3	86	86	85	85	83	83	84	84.6	1.3	1.5	-4.2
Mo	0.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	98.1	105	96	102	104	103	101	101	102	2.9	2.9	3.7
Sr	41.0	36	33	37	31	37	37	33	34.9	2.5	7.1	-15
Th	11.5	11	10	8	9	9	9	8	9.14	1.1	12	-21
Zr	250	155	156	160	153	158	161	159	157	2.9	1.8	-37

表 1-87 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 6）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.9	7	9	9	8	9	7	8	8.14	0.9	11	-41
Cd	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	85.5	61	57	53	56	55	54	60	56.6	3	5.3	-34
Co	2.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.0	17	16	16	16	16	17	19	16.7	1.1	6.7	-16
Pb	18.6	18	16	16	16	19	17	16	16.9	1.2	7.2	-9.2
Ni	16.4	23	19	24	23	25	26	24	23.4	2.2	9.5	43
Se	1.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	115	55	55	56	57	57	56	56	56	0.82	1.5	-51
Zn	75.7	54	54	58	58	59	56	55	56.3	2.1	3.7	-26
Mo	2.15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	42.3	32	33	32	32	32	32	33	32.3	0.49	1.5	-24
Sr	42.1	28	26	25	25	25	26	25	25.7	1.1	4.3	-39
Th	11.3	11	10	11	10	10	12	11	10.7	0.76	7.1	-5.6
Zr	428	257	250	252	256	245	242	243	249	6.1	2.4	-42

表 1-88 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 7）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	12.2	9	8	8	11	9	9	8	8.86	1.1	12	-27
Cd	0.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	62.5	52	50	52	51	51	52	51	51.3	0.76	1.5	-18
Co	10.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	28.0	31	29	35	29	29	31	29	30.4	2.2	7.3	8.8
Pb	30.2	30	29	27	27	30	27	28	28.3	1.4	4.9	-6.3
Ni	30.6	40	32	34	37	35	35	37	35.7	2.6	7.2	17
Se	0.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	73.1	60	61	62	59	62	63	61	61.1	1.3	2.2	-16
Zn	88.0	75	75	75	71	73	74	73	73.7	1.5	2	-16
Mo	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	79.5	83	81	80	76	77	76	76	78.4	2.9	3.7	-1.3
Sr	212	160	168	153	154	156	153	161	158	5.5	3.5	-26
Th	8.53	12	ND	7	10	8	9	8	9	1.8	20	5.5
Zr	256	178	177	177	170	164	169	168	172	5.5	3.2	-33

表 1-89 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 8）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	2.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	40.4	35	38	38	39	37	39	37	37.6	1.4	3.7	-7
Co	9.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	12.3	12	10	10	9	14	15	14	12	2.4	20	-2.7
Pb	19.6	19	16	18	18	18	17	17	17.6	0.98	5.6	-11
Ni	17.2	20	18	12	15	19	19	21	17.7	3.1	18	2.8
Se	0.39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	4.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	46.4	49	50	46	52	49	48	49	49	1.8	3.7	5.7
Zn	39.9	27	27	27	27	28	28	27	27.3	0.49	1.8	-32
Mo	0.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	68.6	64	66	64	64	65	65	65	64.7	0.76	1.2	-5.6
Sr	223	171	167	168	163	171	165	168	168	2.9	1.8	-25
Th	7.18	6	5	ND	6	5	6	6	5.67	0.52	9.1	-21
Zr	426	176	175	177	181	187	181	185	180	4.6	2.5	-58

表 1-90 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 9）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	49.3	84	64	58	63	81	45	77	67.4	14	21	37
Cd	38.3	25	23	25	24	24	24	24	24.1	0.69	2.9	-37
Cr	97.8	86	87	82	86	84	84	88	85.3	2.1	2.4	-13
Co	22.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	58.3	42	37	39	34	36	40	35	37.6	2.9	7.7	-36
Pb	9774	7352	7479	7436	7341	7357	7302	7620	7410	110	1.5	-24
Ni	44.3	54	59	60	56	60	64	57	58.6	3.3	5.6	32
Se	33.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	7.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	143	137	135	141	139	144	135	143	139	3.7	2.6	-2.9
Zn	8183	6636	6661	6805	6738	6765	6769	6588	6710	81	1.2	-18
Mo	3.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	114	113	117	114	111	113	115	114	114	1.9	1.6	-0.095
Sr	66.3	52	40	44	42	42	44	43	43.9	3.8	8.8	-34
Th	16.5	10	15	11	11	14	15	9	12.1	2.5	20	-26
Zr	230	146	142	142	146	139	137	135	141	4.2	3	-39

表 1-91 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 10）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	RSD /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.0	10	12	12	11	12	11	12	11.4	0.79	6.9	-12
Cd	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	75.2	61	65	61	65	62	60	61	62.1	2	3.3	-17
Co	12.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.1	21	23	23	21	22	22	22	22	0.82	3.7	9.6
Pb	32.5	28	27	28	29	30	28	29	28.4	0.98	3.4	-12
Ni	27.6	34	32	35	36	36	38	33	34.9	2	5.8	26
Se	0.68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	4.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	93.3	80	75	78	80	76	79	80	78.3	2.1	2.6	-16
Zn	98.9	84	83	83	85	84	85	83	83.9	0.9	1.1	-15
Mo	1.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	72.1	82	80	82	82	86	85	80	82.4	2.3	2.8	14
Sr	194	161	163	163	165	160	166	166	163	2.4	1.5	-16
Th	8.48	10	9	9	11	10	9	8	9.43	0.98	10	11
Zr	325	238	246	232	236	242	242	242	240	4.7	2	-26

表 1-92 精密度原始数据（原位样品场地 6）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	12	9	12	9	9	9	13	10.4	1.8	17
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cr	72	69	70	72	72	70	68	70.4	1.6	2.3
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cu	31	32	26	32	26	34	32	30.4	3.2	10
Pb	21	25	22	19	21	21	20	21.3	1.9	8.9
Ni	38	33	28	27	31	28	32	31	3.8	12
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	70	80	77	72	72	73	73	73.9	3.4	4.7
Zn	78	72	73	73	82	73	81	76	4.2	5.6
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	102	92	93	93	95	94	96	95	3.4	3.5
Sr	94	98	96	93	92	97	97	95.3	2.3	2.4
Th	9	14	14	14	13	14	15	13.3	2	15
Zr	270	260	260	269	267	259	265	264	4.6	1.7

表 1-93 精密度原始数据（原位样品场地 7）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	7	6	8	10	10	7	8	8	1.5	19
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cr	58	58	63	59	62	62	60	60.3	2.1	3.4
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cu	29	29	30	28	29	30	30	29.3	0.76	2.6
Pb	24	23	24	24	24	24	24	23.9	0.38	1.6
Ni	27	25	28	28	27	22	27	26.3	2.1	8.1
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	69	67	69	68	75	66	70	69.1	2.9	4.2
Zn	89	93	92	89	94	97	93	92.4	2.8	3.1
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	91	94	91	91	93	92	93	92.1	1.2	1.3
Sr	111	114	113	110	121	119	114	115	4	3.5
Th	13	14	14	12	14	13	12	13.1	0.9	6.8
Zr	294	289	296	292	287	295	292	292	3.2	1.1

表 1-94 精密度原始数据（原位样品场地 8）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	8	6	7	7	8	8	8	7.43	0.79	11
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cr	57	57	55	57	55	57	56	56.3	0.95	1.7
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cu	19	28	25	24	22	26	24	24	2.9	12
Pb	20	22	23	20	20	22	20	21	1.3	6.1
Ni	23	25	31	25	30	32	39	29.3	5.5	19
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	63	60	66	66	63	64	67	64.1	2.4	3.8
Zn	61	61	66	60	64	64	66	63.1	2.5	3.9
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	85	85	86	87	87	89	89	86.9	1.7	1.9
Sr	98	102	103	104	100	97	97	100	2.9	2.9
Th	11	13	14	14	10	12	10	12	1.7	14
Zr	252	253	260	269	269	254	253	259	7.6	2.9

表 1-95 精密度原始数据（原位样品场地 9）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	8	6	8	7	7	8	7	7.29	0.76	10
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cr	59	60	57	65	63	58	65	61	3.3	5.4
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cu	25	25	25	26	25	25	27	25.4	0.79	3.1
Pb	23	24	23	24	26	25	25	24.3	1.1	4.6
Ni	32	28	32	32	30	29	31	30.6	1.6	5.3
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	68	74	72	74	73	70	75	72.3	2.5	3.5
Zn	67	72	66	71	73	69	73	70.1	2.9	4.1
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	94	93	94	93	92	97	93	93.7	1.6	1.7
Sr	100	100	99	101	92	95	94	97.3	3.5	3.6
Th	13	13	12	12	10	14	11	12.1	1.3	11
Zr	291	291	288	286	292	289	255	285	13	4.6

验证单位 5：江西省贝源检测技术有限公司

测试日期：2025 年 11 月~12 月

表 1-96 检出限测试数据（mg/kg）

样品 名称	元素	认定值 /(mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
GSS-3a	Cd	0.079	27	25	34	34	25	32	29	29.4	4	13	37000	12.4
	Cr	35.0	38	40	39	34	47	33	36	38.1	4.7	12	9	14.7
	Co	6.90	73	81	75	64	127	58	104	83.1	24	29	1100	76.2
	Cu	13.4	12	15	11	15	20	10	7	12.9	4.2	33	-4.1	13.3
	Ni	15.0	25	12	29	4	14	11	26	17.3	9.4	54	15	29.5
	Se	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Sn	2.60	34	20	30	29	33	25	24	27.9	5.1	18	970	16
	V	45.0	67	53	67	63	45	53	61	58.4	8.3	14	30	26.1
	Zn	39.0	52	52	52	55	54	57	54	53.7	1.9	3.5	38	5.94
	Mo	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
	Th	6.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
GSS-6a	Sr	30.0	29	30	32	31	30	29	33	30.6	1.5	4.9	1.9	4.75
	Zr	156	164	181	178	159	159	169	176	169	9.1	5.4	8.6	28.6
GSS-7a	Sb	0.53	20	22	14	19	14	3	9	14.4	6.7	46	2600	21.1

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
	As	4.20	8	8	6	5	4	11	12	7.71	3	39	84	9.38
	Pb	18.3	ND	ND	5	4	ND	ND	ND	4.5	0.71	16	-75	2.22
	Rb	28.0	26	27	27	24	26	25	25	25.7	1.1	4.3	-8.2	3.5

表 1-97 精密度、正确度原始数据（GSS-1a）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	33.0	37	24	37	37	34	28	35	33.1	5.1	16	0.43
Cd	2.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	44.0	48	32	40	46	45	39	37	41	5.7	14	-6.8
Co	10.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	42.0	47	35	45	30	45	34	35	38.7	6.8	17	-7.8
Pb	339	308	309	308	313	307	302	303	307	3.7	1.2	-9.4
Ni	16.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Se	0.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	9.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	61.0	75	70	73	77	63	68	74	71.4	4.8	6.7	17
Zn	475	462	441	446	455	444	440	442	447	8.3	1.8	-5.9
Mo	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	137	124	121	123	122	120	128	119	122	3	2.4	-11
Sr	192	184	186	191	186	185	188	188	187	2.3	1.3	-2.7
Th	13.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	218	240	233	244	228	233	240	230	235	5.9	2.5	8

表 1-98 精密度、正确度原始数据（GSS-2a）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.86	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	18.0	20	14	18	16	16	18	16	16.9	2	12	-6.3
Cd	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	52.0	60	44	54	47	76	77	55	59	13	22	13
Co	11.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.0	21	23	29	29	16	18	19	22.1	5.2	23	11
Pb	27.0	17	19	18	18	16	12	19	17	2.4	14	-37
Ni	24.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Se	0.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	65.0	87	79	71	58	73	60	83	73	11	15	12

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Zn	58.0	74	70	68	57	66	70	74	68.4	5.8	8.5	18
Mo	1.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	95.0	88	84	87	84	83	86	88	85.7	2.1	2.4	-9.8
Sr	248	247	253	244	251	246	252	253	249	3.7	1.5	0.58
Th	13.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	219	248	257	262	238	261	269	270	258	11	4.5	18

表 1-99 精密度、正确度原始数据 (GSS-3a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	6.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.079	27	25	34	34	25	32	29	29.4	4	13	37000
Cr	35.0	38	40	39	34	47	33	36	38.1	4.7	12	9
Co	6.9	73	81	75	64	127	58	104	83.1	24	29	1100
Cu	13.4	12	15	11	15	20	10	7	12.9	4.2	33	-4.1
Pb	28.0	15	12	14	22	17	15	16	15.9	3.1	20	-43
Ni	15.0	25	12	29	4	14	11	26	17.3	9.4	54	15
Se	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.60	34	20	30	29	33	25	24	27.9	5.1	18	970
V	45.0	67	53	67	63	45	53	61	58.4	8.3	14	30
Zn	39.0	52	52	52	55	54	57	54	53.7	1.9	3.5	38
Mo	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	85.0	81	77	79	81	78	76	79	78.7	1.9	2.4	-7.4
Sr	325	320	324	328	318	325	330	325	324	4.2	1.3	-0.22
Th	6.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	247	299	286	293	297	294	297	287	293	5.1	1.7	19

表 1-100 精密度、正确度原始数据 (GSS-4a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	9.60	14	10	9	8	12	12	11	10.9	2	19	13
Cd	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	81.0	61	90	92	75	93	82	77	81.4	12	14	0.53
Co	20.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	43.0	40	48	42	49	35	45	44	43.3	4.8	11	0.66
Pb	37.0	22	19	31	22	22	30	23	24.1	4.5	19	-35
Ni	36.0	45	25	36	47	48	27	33	37.3	9.5	26	3.6
Se	0.31	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	125	138	138	138	123	133	128	139	134	6.2	4.6	7.1
Zn	92.0	98	98	103	102	105	102	101	101	2.6	2.5	10
Mo	0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	152	145	140	136	136	133	136	133	137	4.2	3.1	-9.9
Sr	58.0	58	61	57	57	58	56	56	57.6	1.7	3	-0.74
Th	19.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	234	280	277	283	269	260	268	272	273	7.9	2.9	17

表 1-101 精密度、正确度原始数据 (GSS-5a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	242	234	243	237	231	233	236	249	238	6.3	2.7	-1.8
Cd	0.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	113	128	118	102	101	128	105	103	112	12	11	-0.76
Co	18.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	147	132	132	127	141	135	144	140	136	6	4.4	-7.6
Pb	245	240	226	219	218	220	219	232	225	8.4	3.7	-8.2
Ni	38.0	44	34	31	25	37	43	19	33.3	9.1	27	-12
Se	0.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	7.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	136	155	159	147	143	139	159	155	151	8	5.3	11
Zn	172	171	171	172	169	177	164	176	171	4.4	2.5	-0.33
Mo	2.30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	142	132	128	127	128	128	133	127	129	2.4	1.9	-9.2
Sr	39.0	43	42	37	38	40	41	40	40.1	2.1	5.3	2.9
Th	17.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	272	326	315	320	319	330	326	313	321	6.3	1.9	18

表 1-102 精密度、正确度原始数据 (GSS-6a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	88.0	95	90	98	86	85	66	85	86.4	10	12	-1.8
Cd	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	86.0	97	101	75	89	90	85	76	87.6	9.8	11	1.8
Co	20.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	358	343	330	333	333	355	329	348	339	10	3	-5.4
Pb	478	458	452	460	467	458	452	459	458	5.1	1.1	-4.2
Ni	75.0	91	54	96	89	45	70	93	76.9	21	27	2.5
Se	0.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	439	351	368	359	370	358	361	356	360	6.7	1.8	-18
V	108	111	121	146	113	137	124	89	120	19	15	11
Zn	1529	1458	1424	1463	1432	1466	1475	1442	1450	19	1.3	-5.1
Mo	169	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	118	115	116	118	114	115	113	112	115	2	1.7	-2.8
Sr	30.0	29	30	32	31	30	29	33	30.6	1.5	4.9	1.9
Th	35.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	156	164	181	178	159	159	169	176	169	9.1	5.4	8.6

表 1-103 精密度、正确度原始数据 (GSS-7a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.53	20	22	14	19	14	3	9	14.4	6.7	46	2600
As	4.20	8	8	6	5	4	11	12	7.71	3	39	84
Cd	0.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	379	384	392	382	391	378	395	358	383	13	3.3	1
Co	93.0	840	714	819	727	768	739	749	765	47	6.2	720
Cu	84.0	100	79	78	83	82	97	78	85.3	9.3	11	1.5
Pb	18.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Ni	217	230	253	234	190	204	247	195	222	25	11	2.2
Se	0.34	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	240	340	373	288	335	377	339	368	346	31	8.9	44
Zn	187	183	184	187	187	187	188	200	188	5.6	3	0.53
Mo	3.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	28.0	26	27	27	24	26	25	25	25.7	1.1	4.3	-8.2
Sr	37.0	36	36	39	37	38	39	37	37.4	1.3	3.4	1.2
Th	10.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	370	407	409	406	376	427	402	408	405	15	3.7	9.5

表 1-104 精密度、正确度原始数据 (GSS-8a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.2	14	15	10	12	11	15	15	13.1	2.1	16	-0.43
Cd	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	65.0	66	69	56	71	76	57	71	66.6	7.5	11	2.4
Co	12.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	24.0	15	27	32	32	14	20	29	24.1	7.7	32	0.6
Pb	21.0	6	10	6	7	6	8	7	7.14	1.5	20	-66
Ni	30.0	38	44	21	39	63	52	40	42.4	13	31	41
Se	0.098	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	2.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	80.0	88	102	94	67	105	84	91	90.1	13	14	13
Zn	66.0	72	86	81	85	88	77	83	81.7	5.6	6.8	24
Mo	0.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	96.0	87	87	88	88	90	87	86	87.6	1.3	1.5	-8.8
Sr	197	199	192	195	198	199	195	193	196	2.9	1.5	-0.58
Th	12.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	241	289	288	288	289	284	279	280	285	4.3	1.5	18

表 1-105 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 1）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	28.4	49	59	42	40	44	43	42	45.6	6.6	14	61
As	243	228	241	241	223	224	221	228	229	8.3	3.6	-5.7
Cd	1.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	195	106	114	121	128	142	134	140	126	13	11	-35
Co	20.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	135	117	127	127	105	111	119	113	117	8.2	7	-14
Pb	228	206	178	175	172	173	183	187	182	12	6.5	-20
Ni	162	96	64	75	85	103	114	95	90.3	17	19	-44
Se	1.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	163	208	180	161	163	202	168	171	179	19	11	9.8
V	394	330	307	308	345	355	360	363	338	24	7	-14
Zn	675	480	518	500	465	502	485	498	493	17	3.5	-27
Mo	6.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	56.8	43	43	43	44	44	44	43	43.4	0.53	1.2	-24
Sr	60.4	46	41	41	41	44	43	41	42.4	2	4.7	-30
Th	31.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	339	286	261	266	281	293	296	306	284	16	5.7	-16

表 1-106 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 2）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	5.85	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	16.8	11	11	18	17	11	10	14	13.1	3.2	25	-22
Cd	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	77.9	32	49	46	42	52	51	44	45.1	6.8	15	-42
Co	14.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	158	108	125	99	97	141	92	106	110	17	16	-30
Pb	54.9	46	46	32	27	23	31	34	34.1	8.9	26	-38
Ni	42.5	38	30	47	29	40	54	53	41.6	10	24	-2.3
Se	0.89	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	9.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	94.9	98	102	78	78	110	99	124	98.4	17	17	3.8
Zn	124	84	87	99	78	78	87	83	85.1	7.2	8.4	-32
Mo	2.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	93.2	70	70	77	66	66	75	73	71	4.2	6	-24
Sr	166	125	125	129	136	126	127	133	129	4.3	3.3	-22
Th	11.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	211	164	161	163	169	169	163	163	165	3.2	1.9	-22

表 1-107 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 3）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	3.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	63.2	37	10	32	26	35	28	24	27.4	9	33	-57
Co	9.67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	16.8	13	12	20	10	9	17	18	14.1	4.2	30	-16
Pb	19.9	8	4	3	8	ND	ND	4	5.4	2.4	45	-73
Ni	25.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Se	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	67.8	58	68	85	52	85	61	53	66	14	21	-2.7
Zn	92.7	71	70	82	79	72	71	73	74	4.6	6.2	-20
Mo	0.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	75.4	63	63	62	63	63	62	61	62.4	0.79	1.3	-17
Sr	145	109	111	114	110	117	112	111	112	2.7	2.4	-22
Th	8.17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	291	262	259	248	257	253	244	263	255	7.2	2.8	-12

表 1-108 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 4）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	11.5	12	13	15	8	11	14	9	11.7	2.6	22	2.2
Cd	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	51.3	20	13	10	15	26	39	18	20.1	9.8	49	-61
Co	11.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	30.7	28	25	21	22	26	22	26	24.3	2.6	11	-21
Pb	15.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Ni	25.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Se	0.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	85.3	60	73	78	68	66	83	77	72.1	7.9	11	-15
Zn	88.4	74	70	67	74	68	68	74	70.7	3.2	4.5	-20
Mo	1.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	63.2	54	54	54	58	53	55	55	54.7	1.6	2.9	-13
Sr	365	302	296	289	306	306	302	300	300	6	2	-18
Th	6.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	182	164	153	144	160	164	154	150	156	7.5	4.8	-15

表 1-109 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 5）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	4.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	77.5	95	91	84	104	82	104	90	92.9	8.8	9.4	20
Co	11.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	26.8	31	24	24	25	29	29	27	27	2.8	10	0.6
Pb	30.3	18	19	18	21	16	19	19	18.6	1.5	8.1	-39
Ni	23.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Se	0.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.58	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	83.3	83	86	81	84	87	86	111	88.3	10	12	6
Zn	88.3	93	96	90	92	88	88	88	90.7	3.1	3.4	2.7
Mo	0.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	98.1	105	102	100	102	99	99	100	101	2.2	2.1	3
Sr	41.0	43	45	43	43	40	46	45	43.6	2	4.6	6.3
Th	11.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	250	245	258	270	262	269	285	287	268	15	5.5	7.2

表 1-110 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 6）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.9	10	10	11	8	9	12	11	10.1	1.3	13	-27
Cd	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	85.5	49	42	52	48	42	44	42	45.6	4.1	8.9	-47
Co	2.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.0	8	7	14	17	14	8	9	11	3.9	36	-45
Pb	18.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Ni	16.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Se	1.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	6.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	115	162	168	162	132	151	154	155	155	12	7.5	35
Zn	75.7	53	53	58	60	58	52	51	55	3.6	6.5	-27
Mo	2.15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	42.3	28	28	29	28	27	29	28	28.1	0.69	2.5	-33
Sr	42.1	23	21	22	24	23	24	21	22.6	1.3	5.6	-46
Th	11.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	428	293	291	289	280	300	295	289	291	6.2	2.1	-32

表 1-111 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 7）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	12.2	9	10	10	7	9	13	10	9.71	1.8	19	-20
Cd	0.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	62.5	34	38	33	33	29	29	32	32.6	3.1	9.5	-48
Co	10.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	28.0	29	30	27	27	27	20	27	26.7	3.2	12	-4.4
Pb	30.2	10	13	12	16	10	10	11	11.7	2.2	19	-61
Ni	30.6	41	42	26	38	31	30	49	36.7	8.1	22	20
Se	0.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	5.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	73.1	57	52	80	73	66	85	52	66.4	13	20	-9.2
Zn	88.0	81	87	79	75	75	74	73	77.7	5	6.4	-12
Mo	2.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	79.5	71	72	75	74	73	76	74	73.6	1.7	2.3	-7.4
Sr	212	184	178	186	185	179	187	182	183	3.5	1.9	-14
Th	8.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	256	243	264	264	249	255	251	260	255	8	3.1	-0.33

表 1-112 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 8）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	2.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	40.4	23	28	22	22	34	16	12	22.4	7.3	32	-44
Co	9.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	12.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Pb	19.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Ni	17.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Se	0.39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	4.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	46.4	45	56	49	49	45	61	62	52.4	7.2	14	13
Zn	39.9	32	27	31	31	29	36	31	31	2.8	8.9	-22
Mo	0.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	68.6	67	68	62	64	66	64	66	65.3	2.1	3.2	-4.8
Sr	223	185	184	201	190	187	197	196	191	6.6	3.5	-14
Th	7.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	426	254	267	262	246	245	269	251	256	9.8	3.8	-40

表 1-113 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 9）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	49.3	33	24	39	30	25	24	35	30	5.9	20	-39
Cd	38.3	50	46	51	53	55	51	56	51.7	3.4	6.5	35
Cr	97.8	54	66	49	56	43	63	44	53.6	8.9	17	-45
Co	22.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	58.3	54	42	53	54	32	51	46	47.4	8.2	17	-19
Pb	9774	7141	7151	7159	7231	7251	7254	7079	7180	66	0.92	-27
Ni	44.3	ND	26	77	59	28	54	62	51	20	39	15
Se	33.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	7.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	143	110	112	132	114	128	120	128	121	8.8	7.3	-16
Zn	8183	5932	5780	5962	5905	5814	5929	5784	5870	77	1.3	-28
Mo	3.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	114	106	105	106	108	108	109	111	108	2.1	1.9	-5.6
Sr	66.3	47	49	47	47	48	45	48	47.3	1.3	2.7	-29
Th	16.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	230	203	193	187	188	202	208	201	197	8.1	4.1	-14

表 1-114 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 10）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
As	13.0	10	6	9	10	7	9	13	9.14	2.3	25	-29
Cd	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	75.2	53	30	33	28	31	25	39	34.1	9.4	27	-55
Co	12.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cu	20.1	17	24	26	18	21	14	25	20.7	4.5	22	3.2
Pb	32.5	12	10	11	6	9	7	12	9.57	2.4	25	-71
Ni	27.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Se	0.68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	4.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
V	93.3	71	86	88	94	100	85	89	87.6	9	10	-6.1
Zn	98.9	85	77	81	80	87	80	77	81	3.8	4.7	-18
Mo	1.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Rb	72.1	71	70	77	70	71	74	76	72.7	2.9	4	0.85
Sr	194	155	162	151	154	144	162	147	154	6.9	4.5	-21
Th	8.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Zr	325	313	314	304	283	273	294	284	295	16	5.4	-9.2

表 1-115 精密度原始数据（原位样品农田 6）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
As	7	11	12	11	10	10	11	10.3	1.6	16
Cd	15	7	6	5	10	12	5	8.57	3.9	45
Cr	25	29	20	ND	ND	38	20	26.4	7.5	28
Co	69	51	70	39	46	48	88	58.7	17	30
Cu	14	12	8	10	15	9	9	11	2.7	25
Pb	16	12	13	12	14	16	14	13.9	1.7	12
Ni	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
V	54	62	53	72	73	73	65	64.6	8.7	13
Zn	40	43	40	39	45	44	41	41.7	2.3	5.5
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	72	71	68	71	69	72	73	70.9	1.8	2.5
Sr	29	27	29	27	28	27	27	27.7	0.95	3.4
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	209	212	205	200	213	211	211	209	4.6	2.2

表 1-116 精密度原始数据（原位样品农田 7）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	30	32	25	23	19	16	26	24.4	5.7	23
As	8	4	ND	7	4	6	4	5.5	1.8	32
Cd	23	23	20	16	16	22	23	20.4	3.2	16
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Co	21	ND	ND	43	22	45	32	32.6	11	35
Cu	14	ND	11	6	6	14	12	10.5	3.7	35
Pb	10	4	9	8	7	7	8	7.57	1.9	25
Ni	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	23	17	18	21	17	18	15	18.4	2.7	15
V	30	26	25	33	29	33	36	30.3	4	13
Zn	28	24	31	24	26	30	25	26.9	2.9	11
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	44	44	46	45	47	44	47	45.3	1.4	3
Sr	42	41	43	42	43	41	44	42.3	1.1	2.6
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	151	144	153	155	137	141	146	147	6.6	4.5

表 1-117 精密度原始数据（原位样品场地 10）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	<i>sd</i>	<i>rsd</i> /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	85	80	74	87	79	80	83	81.1	4.3	5.3
As	164	164	166	164	162	162	165	164	1.5	0.89
Cd	38	40	50	48	37	43	41	42.4	4.9	12
Cr	15	ND	18	24	18	26	32	22.2	6.3	29
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Cu	35	23	19	27	29	19	24	25.1	5.7	23
Pb	27	29	26	29	31	27	29	28.3	1.7	6
Ni	33	31	ND	33	22	27	18	27.3	6.2	23
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	53	54	52	43	47	50	52	50.1	3.9	7.8
V	30	25	33	28	38	36	39	32.7	5.3	16
Zn	65	59	70	59	69	69	69	65.7	4.9	7.4
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	106	106	102	101	103	103	104	104	1.9	1.8
Sr	46	47	44	46	46	45	44	45.4	1.1	2.5
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	116	118	121	139	128	124	115	123	8.4	6.8

表 1-118 精密度原始数据（原位样品场地 11）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	<i>sd</i>	<i>rsd</i> /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	102	108	105	115	103	110	110	108	4.6	4.3
As	2291	2698	2488	2369	2339	2510	2394	2440	140	5.6
Cd	39	41	36	35	39	40	32	37.4	3.2	8.6
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Co	ND	31	ND	48	34	65	46	44.8	13	30
Cu	51	68	58	54	51	59	64	57.9	6.5	11
Pb	43	56	50	51	47	45	47	48.4	4.3	8.9
Ni	49	40	26	29	19	39	50	36	12	33
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Sn	39	31	36	35	32	34	35	34.6	2.6	7.6
V	17	29	27	22	25	32	27	25.6	4.9	19
Zn	123	127	118	120	121	119	123	122	3	2.5
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Rb	123	116	120	114	118	122	121	119	3.3	2.8
Sr	69	72	67	70	74	73	72	71	2.4	3.4
Th	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
Zr	169	214	212	206	168	179	178	189	20	11

验证单位 6: 江苏省常州环境监测中心

测试日期: 2025 年 11 月~12 月

表 1-119 检出限测试数据 (mg/kg)

样品名称	元素	认定值 /(mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
GSS-3a	Cd	0.079	0.0332	0.168	0.0475	0.0371	0.183	0.0817	0.175	0.104	0.069	67	31	0.217
	Cr	35.0	31	34.2	36	32.9	33.5	32.2	31.7	33.1	1.7	5.1	-5.5	5.29
	Co	6.90	7.75	8.06	7.38	7.82	7.88	8.04	7.79	7.82	0.23	2.9	13	0.713
	Cu	13.4	13.7	12.2	12.3	13	11.8	12.5	12.4	12.6	0.62	4.9	-6.3	1.94
	Ni	15.0	17.5	17.6	16.4	16.5	17.6	16.9	15.9	16.9	0.68	4	13	2.13
	Se	0.12	3.66E-05	3.82E-05	3.12E-05	3.09E-05	4.21E-05	3.86E-05	4.90E-05	3.81E-05	6.3E-06	16	-100	2.0E-05
	Sn	2.60	2.68	3.15	2.91	3.06	3.08	3.11	2.86	2.98	0.17	5.7	15	0.531
	V	45.0	45.6	45.9	49	38.7	41.7	46.4	45.1	44.6	3.4	7.6	-0.83	10.6
	Zn	39.0	37	37.8	37.7	37.1	37.6	38	36.9	37.4	0.44	1.2	-4	1.37
	Mo	0.50	0.839	0.859	0.808	0.753	0.844	0.702	0.529	0.762	0.12	15	52	0.368
	Th	6.70	8.17	7.91	8.43	7.01	7.36	7.42	7.49	7.68	0.5	6.5	15	1.58
GSS-6a	Sr	30.0	28.5	28.8	28.1	28.9	28.0	28.8	28.4	28.5	0.35	1.2	-4.9	1.09
	Zr	156	141	141	141	141	141	140	140	141	0.4	0.28	-9.8	1.26
GSS-7a	Sb	0.53	3.17	2.96	3.22	3.21	2.78	2.98	3.07	3.05	0.16	5.3	480	0.508
	As	4.20	2.25	2.14	3.27	2.94	2.99	3.01	2.40	2.71	0.44	16	-35	1.38
	Pb	18.3	21.1	22.5	21.1	20.4	21.6	21.1	21.3	21.3	0.65	3	16	2.04
	Rb	28.0	34.3	34.7	34.0	34.5	34.3	34.6	34.2	34.4	0.23	0.68	23	0.734

表 1-120 精密度、正确度原始数据 (GSS-1a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.40	3.06	3.01	3.02	3.03	3.14	3.02	3.17	3.06	0.064	2.1	28
As	33.0	36.8	35.3	35.1	34.8	33.6	34.3	34.5	34.9	1	2.9	5.8
Cd	2.50	2.70	2.81	2.63	2.64	2.67	2.72	2.68	2.69	0.061	2.3	7.8
Cr	44.0	40.1	40.5	37.8	40.7	36.7	39.7	38.7	39.2	1.5	3.8	-11
Co	10.3	11.8	12.0	12.2	12.1	12.3	12.6	12.4	12.2	0.27	2.2	18
Cu	42.0	48.0	47.2	46.1	47.6	45.8	46.8	46.9	46.9	0.77	1.6	12
Pb	339	339	337	338	337	336	337	336	337	0.85	0.25	-0.5 4
Ni	16.9	17.5	17.6	17.7	16.8	16.9	17.3	18.7	17.5	0.64	3.6	3.5
Se	0.22	1.05E-05	4.88E-06	7.66E-06	1.66E-05	1.14E-05	5.58E-07	ND	8.60E-06	5.6E-06	65	-100
Sn	9.80	13.4	13.2	13.5	13.4	13.1	13.5	13.1	13.3	0.17	1.3	36
V	61.0	51.8	52.4	58.3	60.5	56.1	52.4	52.8	54.9	3.4	6.3	-10

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Zn	475	489	490	489	488	492	491	496	491	2.8	0.56	3.3
Mo	2.00	1.95	2.02	1.99	1.96	2.06	2.08	2.00	2.01	0.049	2.5	0.37
Rb	137	137	136	136	137	136	136	136	136	0.71	0.52	-0.51
Sr	192	189	189	189	188	188	189	188	189	0.62	0.33	-1.8
Th	13.1	8.27	8.07	8.08	8.67	7.47	8.01	7.95	8.07	0.36	4.5	-38
Zr	218	207	206	206	207	205	206	206	206	0.79	0.38	-5.4

表 1-121 精密度、正确度原始数据 (GSS-2a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.86	2.61	2.64	2.63	2.53	2.71	2.43	2.66	2.6	0.094	3.6	200
As	18.0	18.3	17.9	18.0	18.3	17.5	18.5	17.5	18	0.38	2.1	0.09
Cd	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	52.0	42.6	42.5	40.4	41.8	41.1	44.1	41.7	42	1.2	2.9	-19
Co	11.1	11.4	11.9	11.4	11.8	11.5	11.0	11.9	11.6	0.33	2.8	4.1
Cu	20.0	19.3	17.8	20.6	18.6	18.5	18.9	17.5	18.8	1	5.5	-6.2
Pb	27.0	25.7	25.5	25.8	26.2	26.3	25.4	26.6	26	0.45	1.7	-3.9
Ni	24.0	23.2	23.0	25.6	24.2	24.6	25.8	23.1	24.2	1.2	4.9	0.84
Se	0.26	2.54E-05	2.71E-05	3.85E-05	3.50E-05	2.63E-05	4.04E-05	3.81E-05	3.30E-05	6.5E-06	20	-100
Sn	2.00	4.05	4.19	4.15	4.02	4.17	4.12	4.06	4.11	0.068	1.7	110
V	65.0	55.5	67.7	55.6	57.8	60.3	56.6	65.1	59.8	4.8	8.1	-8
Zn	58.0	55.6	56.8	56.1	57.4	55.8	55.7	56.1	56.2	0.68	1.2	-3.1
Mo	1.60	1.64	1.58	1.72	1.81	1.78	1.63	1.82	1.71	0.096	5.6	6.9
Rb	95.0	95.4	94.3	94.4	94.3	94.8	95.2	94.7	94.7	0.44	0.46	-0.3
Sr	248	248	248	247	247	247	248	248	247	0.69	0.28	-0.22
Th	13.3	12.9	13.6	13.8	13.7	13.2	13.1	13.6	13.4	0.34	2.5	0.84
Zr	219	222	223	222	223	221	222	223	222	0.73	0.33	1.5

表 1-122 精密度、正确度原始数据 (GSS-3a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.69	1.40	1.44	1.37	1.23	1.22	1.37	1.23	1.32	0.095	7.2	92
As	6.20	7.77	7.69	7.74	6.60	7.35	7.62	7.32	7.44	0.41	5.6	20
Cd	0.079	0.0332	0.168	0.0475	0.0371	0.183	0.0817	0.175	0.104	0.069	67	31
Cr	35.0	31.0	34.2	36.0	32.9	33.5	32.2	31.7	33.1	1.7	5.1	-5.5
Co	6.9	7.75	8.06	7.38	7.82	7.88	8.04	7.79	7.82	0.23	2.9	13
Cu	13.4	13.7	12.2	12.3	13.0	11.8	12.5	12.4	12.5	0.61	4.9	-6.4

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Pb	28.0	25.8	25.8	25.5	25.4	25.4	26.4	27.0	25.9	0.58	2.2	-7.5
Ni	15.0	17.5	17.6	16.4	16.5	17.6	16.9	15.9	16.9	0.68	4	13
Se	0.12	3.66E-05	3.82E-05	3.12E-05	3.09E-05	4.21E-05	3.86E-05	4.90E-05	3.81E-05	6.3E-06	17	-100
Sn	2.60	2.68	3.15	2.91	3.06	3.08	3.11	2.86	2.98	0.17	5.6	15
V	45.0	45.6	45.9	49.0	38.7	41.7	46.4	45.1	44.6	3.4	7.6	-0.8
Zn	39.0	37.0	37.8	37.7	37.1	37.6	38.0	36.9	37.4	0.44	1.2	-4
Mo	0.50	0.84	0.86	0.81	0.75	0.84	0.70	0.53	0.762	0.12	15	52
Rb	85.0	84.9	85.5	85.6	85.2	84.9	85.5	85.4	85.3	0.29	0.35	0.35
Sr	325	324	320	323	322	325	322	321	323	1.6	0.5	-0.74
Th	6.70	8.17	7.91	8.43	7.01	7.36	7.42	7.49	7.68	0.5	6.5	15
Zr	247	247	247	248	247	247	248	247	247	0.68	0.28	0.11

表 1-123 精密度、正确度原始数据 (GSS-4a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.40	2.05	2.03	2.03	1.95	1.96	2.01	1.94	2	0.044	2.2	43
As	9.60	9.31	10.6	10.0	10.4	9.53	10.4	10.1	10	0.47	4.7	4.7
Cd	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	81.0	80.0	81.2	82.0	78.1	82.9	82.9	83.7	81.5	2	2.4	0.67
Co	20.0	18.9	18.3	18.4	19.2	18.2	18.7	18.3	18.6	0.35	1.9	-7.1
Cu	43.0	43.3	43.8	43.4	44.3	43.8	44.2	44.7	43.9	0.51	1.2	2.1
Pb	37.0	36.9	37.2	37.6	36.3	38.0	36.4	38.1	37.2	0.73	2	0.56
Ni	36.0	32.3	32.4	33.2	32.6	32.3	33.8	34.6	33	0.89	2.7	-8.2
Se	0.31	1.70E-05	1.29E-05	1.50E-05	1.63E-05	1.84E-05	1.23E-05	1.81E-05	1.57E-05	2.4E-06	15	-100
Sn	5.60	7.15	7.43	7.26	7.12	7.43	7.16	7.36	7.27	0.13	1.9	30
V	125	124	123	124	122	128	127	121	124	2.6	2.1	-0.75
Zn	92.0	94.1	90.9	93.2	91.3	92.4	93.0	92.9	92.6	1.1	1.2	0.6
Mo	0.70	0.77	0.71	0.63	0.75	0.70	0.79	0.79	0.733	0.057	7.8	4.8
Rb	152	150	150	150	150	150	150	149	150	0.31	0.21	-1.4
Sr	58.0	57.0	56.8	57.2	57.0	56.8	57.3	57.0	57	0.17	0.31	-1.7
Th	19.0	19.1	19.0	19.4	18.8	19.1	19.8	19.2	19.2	0.32	1.7	1.1
Zr	234	231	232	232	232	232	233	233	232	0.55	0.24	-0.84

表 1-124 精密度、正确度原始数据 (GSS-5a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.9	18.6	18.7	18.6	18.7	18.7	18.5	18.7	18.6	0.075	0.4	25
As	242	222	220	221	223	220	225	223	222	1.8	0.79	-8.3
Cd	0.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	113	113	112	110	109	113	115	116	113	2.4	2.1	-0.43
Co	18.0	23.4	23.2	23.5	22.8	23.4	23.2	23.5	23.3	0.23	0.99	29
Cu	147	141	141	142	140	141	142	141	141	0.78	0.55	-4
Pb	245	234	232	232	235	236	233	231	233	1.7	0.72	-4.7
Ni	38.0	33.9	33.1	33.0	33.1	33.5	34.6	35.0	33.8	0.78	2.3	-11
Se	0.75	1.89E-06	1.95E-05	8.22E-06	1.75E-05	2.51E-05	7.09E-06	1.14E-05	1.30E-05	8.1E-06	62	-100
Sn	7.20	13.1	13.0	13.0	13.3	13.0	12.8	13.3	13	0.17	1.3	81
V	136	133	142	137	136	135	129	129	134	4.7	3.5	-1.1
Zn	172	160	160	161	161	161	162	161	161	0.57	0.35	-6.5
Mo	2.30	2.26	2.34	2.50	2.43	2.46	2.52	2.31	2.4	0.1	4.2	4.5
Rb	142	134	134	134	134	135	134	135	134	0.41	0.31	-5.3
Sr	39.0	36.8	36.8	36.8	37.1	36.9	37.0	36.9	36.9	0.11	0.3	-5.4
Th	17.2	11.2	11.3	11.7	11.3	11.2	11.2	11.7	11.4	0.23	2.1	-34
Zr	272	263	263	264	263	264	264	264	264	0.59	0.23	-3.1

表 1-125 精密度、正确度原始数据 (GSS-6a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.0	11.2	11.6	11.4	11.6	11.4	11.1	11.4	11.4	0.17	1.5	-19
As	88.0	84.4	78.7	87.8	77.0	85.5	79.3	85.3	82.6	4.2	5	-6.2
Cd	0.50	1.30	1.44	1.40	1.20	1.31	1.39	1.16	1.31	0.11	8	160
Cr	86.0	81.6	83.7	81.3	86.4	83.0	88.2	82.7	83.9	2.5	3	-2.5
Co	20.0	27.6	26.9	27.4	27.8	27.5	28.4	27.7	27.6	0.43	1.6	38
Cu	358	356	356	354	353	354	359	359	356	2.2	0.63	-0.58
Pb	478	464	459	456	471	476	469	458	465	7.5	1.6	-2.7
Ni	75.0	73.9	77.1	75.9	74.4	75.8	73.7	76.5	75.3	1.3	1.7	0.47
Se	0.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	439	573	575	573	573	571	576	575	574	1.9	0.33	31
V	108	96.5	105	103	97.9	112	95.7	103	102	5.6	5.5	-5.7
Zn	1529	1477	1472	1479	1475	1475	1482	1478	1480	3.3	0.22	-3.4
Mo	169	185	187	185	186	187	186	185	186	0.74	0.4	10
Rb	118	123	123	119	120	122	119	123	121	1.7	1.4	2.7
Sr	30.0	28.5	28.8	28.1	28.9	28.0	28.8	28.4	28.5	0.35	1.2	-4.9
Th	35.0	23.9	23.9	24.1	23.6	24.2	23.8	23.7	23.9	0.22	0.91	-32
Zr	156	141	141	141	141	141	140	140	141	0.4	0.28	-9.8

表 1-126 精密度、正确度原始数据 (GSS-7a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.53	3.17	2.96	3.22	3.21	2.78	2.98	3.07	3.05	0.16	5.3	480
As	4.20	2.25	2.14	3.27	2.94	2.99	3.01	2.40	2.71	0.44	16	-35
Cd	0.23	0.17	0.44	0.20	0.06	0.28	0.28	0.08	0.214	0.13	62	-6.8
Cr	379	368	361	365	361	360	366	361	363	3.2	0.87	-4.1
Co	93.0	51.0	50.0	50.0	49.2	50.3	49.5	50.6	50.1	0.62	1.2	-46
Cu	84.0	83.3	81.4	81.3	80.2	77.9	81.7	79.1	80.7	1.8	2.2	-3.9
Pb	18.3	21.1	22.5	21.1	20.4	21.6	21.1	21.3	21.3	0.65	3	16
Ni	217	231	227	230	230	227	228	229	229	1.6	0.69	5.5
Se	0.34	1.59E-05	7.11E-06	5.57E-06	9.67E-06	1.13E-05	6.10E-06	4.10E-06	8.53E-06	4.1E-06	48	-100
Sn	5.00	9.09	9.29	9.38	9.68	9.48	9.27	9.45	9.38	0.19	2	88
V	240	235	246	228	232	231	232	245	236	7.1	3	-1.9
Zn	187	175	173	175	174	177	177	177	175	1.5	0.84	-6.2
Mo	3.20	3.27	3.47	3.53	3.70	3.60	3.58	3.59	3.54	0.14	3.8	11
Rb	28.0	34.3	34.7	34.0	34.5	34.3	34.6	34.2	34.4	0.23	0.68	23
Sr	37.0	36.3	36.4	36.1	36.0	36.1	36.1	36.5	36.2	0.2	0.56	-2.1
Th	10.5	10.8	10.5	9.92	11.1	11.6	10.5	10.1	10.7	0.59	5.5	1.5
Zr	370	362	363	361	360	361	361	361	361	0.98	0.27	-2.4

表 1-127 精密度、正确度原始数据 (GSS-8a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.20	2.68	2.64	2.98	2.76	2.93	2.77	2.65	2.77	0.13	4.8	130
As	13.2	13.8	14.4	14.3	13.9	14.1	14.0	13.6	14	0.28	2	6.3
Cd	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	65.0	62.6	64.4	70.7	63.6	63.5	65.3	63.1	64.8	2.8	4.3	-0.38
Co	12.3	11.3	11.7	11.4	11.4	11.7	11.4	11.4	11.5	0.16	1.4	-6.7
Cu	24.0	24.4	24.0	23.0	22.0	22.1	23.6	22.6	23.1	0.96	4.2	-3.8
Pb	21.0	19.1	20.5	19.4	19.3	19.5	20.7	20.4	19.9	0.65	3.3	-5.5
Ni	30.0	29.8	31.4	29.3	29.7	30.4	29.3	29.4	29.9	0.76	2.5	-0.36
Se	0.098	5.11E-05	2.28E-05	1.67E-05	3.06E-05	4.10E-05	1.63E-05	2.29E-05	2.88E-05	1.3E-05	45	-100
Sn	2.90	4.81	4.71	4.87	4.91	4.85	4.40	4.76	4.76	0.17	3.6	64
V	80.0	77.0	84.5	78.4	79.5	79.8	72.4	86.5	79.7	4.7	5.9	-0.34
Zn	66.0	66.1	65.4	66.5	64.8	66.4	66.0	64.9	65.7	0.69	1	-0.43
Mo	0.76	0.76	0.92	0.82	1.01	0.92	1.03	0.94	0.915	0.096	10	20
Rb	96.0	96.5	95.5	95.7	96.8	96.1	96.4	96.8	96.3	0.49	0.51	0.28
Sr	197	197	198	199	196	199	198	198	198	1	0.5	0.4
Th	12.2	11.8	11.8	12.1	12.2	12.1	12.4	12.1	12.1	0.2	1.7	-0.96
Zr	241	246	246	245	245	245	246	246	245	0.45	0.18	1.9

表 1-128 精密度、正确度原始数据 (实际土壤样品 1)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	28.4	30.7	30.5	30.8	30.8	30.5	30.5	30.6	30.6	0.13	0.43	8.1
As	243	194	195	194	196	195	197	196	196	1.1	0.58	-20
Cd	1.37	2.28	2.32	2.39	2.38	2.40	2.29	2.31	2.34	0.049	2.1	70
Cr	195	137	136	141	138	138	136	139	138	1.9	1.4	-29
Co	20.8	26.1	27.1	27.0	27.3	26.4	26.7	27.2	26.8	0.43	1.6	29
Cu	135	107	109	107	109	108	109	110	108	0.98	0.91	-20
Pb	228	187	183	183	184	184	185	186	185	1.2	0.67	-19
Ni	162	125	125	127	130	127	125	131	127	2.6	2	-22
Se	1.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	163	255	255	255	255	256	254	255	255	0.65	0.25	56
V	394	266	272	275	276	268	268	273	271	3.9	1.4	-31
Zn	675	494	493	493	498	493	493	495	494	2	0.4	-27
Mo	6.65	4.85	4.96	4.96	4.99	4.80	4.88	4.98	4.92	0.071	1.5	-26
Rb	56.8	50.8	51.2	50.5	50.5	50.5	50.6	51.7	50.8	0.46	0.9	-10
Sr	60.4	40.4	41.0	40.7	40.4	41.1	40.8	40.5	40.7	0.27	0.66	-33
Th	31.9	21.7	22.3	21.2	21.5	21.4	22.5	22.1	21.8	0.49	2.2	-31
Zr	339	219	219	219	219	219	219	219	219	0.3	0.14	-35

表 1-129 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 2）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	5.85	5.11	5.08	5.12	5.00	5.17	5.15	4.98	5.09	0.072	1.4	-13
As	16.8	14.3	14.4	14.9	14.4	14.9	15.7	14.8	14.8	0.48	3.3	-12
Cd	0.24	0.17	0.17	0.24	0.21	0.25	0.28	0.15	0.21	0.046	22	-11
Cr	77.9	65.2	62.2	65.5	64.4	64.5	61.6	62.8	63.7	1.5	2.4	-18
Co	14.6	11.8	11.5	12.2	11.9	11.7	11.5	11.6	11.7	0.26	2.2	-20
Cu	158	81.4	81.2	83.2	83.7	81.1	81.2	82.5	82	1.1	1.3	-48
Pb	54.9	27.4	27.7	29.0	29.4	28.1	28.0	27.2	28.1	0.81	2.9	-49
Ni	42.5	32.5	29.4	31.7	30.1	31.1	30.8	30.6	30.9	1	3.4	-27
Se	0.89	2.13E-05	1.07E-05	1.59E-05	1.43E-05	1.87E-05	2.17E-05	1.50E-05	1.68E-05	4.0E-06	24	-100
Sn	9.65	9.72	9.58	9.56	9.32	9.43	9.63	9.46	9.53	0.13	1.4	-1.2
V	94.9	82.8	84.5	88.0	83.5	85.7	86.5	83.8	85	1.9	2.2	-10
Zn	124	118	116	118	117	117	117	119	117	0.91	0.77	-5.7
Mo	2.70	0.94	0.94	0.91	0.96	0.92	1.09	0.84	0.944	0.077	8.1	-65
Rb	93.2	105	104	105	105	105	104	105	105	0.44	0.42	12
Sr	166	117	117	117	117	117	117	117	117	0.23	0.2	-30
Th	11.2	13.3	13.6	12.8	12.0	12.7	13.3	13.0	13	0.53	4.1	16
Zr	211	140	140	140	140	140	140	140	140	0.23	0.17	-34

表 1-130 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 3）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.33	2.05	2.16	2.22	2.08	1.99	1.99	2.12	2.09	0.087	4.2	58
As	3.43	4.21	3.89	4.05	3.91	3.92	4.08	4.01	4.01	0.11	2.8	17
Cd	0.55	0.61	0.56	0.61	0.50	0.61	0.49	0.67	0.578	0.066	11	6
Cr	63.2	59.8	59.8	60.5	62.2	59.6	59.2	62.0	60.5	1.2	2	-4.3
Co	9.67	8.82	8.94	8.57	8.53	8.72	8.89	8.78	8.75	0.15	1.8	-9.5
Cu	16.8	15.5	16.9	15.1	15.5	15.1	14.6	15.2	15.4	0.71	4.6	-8.1
Pb	19.9	15.1	15.2	15.2	15.4	15.0	15.5	14.8	15.2	0.23	1.5	-24
Ni	25.1	23.2	22.8	22.5	22.7	22.9	22.0	23.3	22.8	0.44	1.9	-9.2
Se	0.24	2.69E-05	2.63E-05	2.85E-05	3.36E-05	3.31E-05	3.02E-05	3.35E-05	3.03E-05	3.1E-06	10	-100
Sn	5.65	6.12	6.22	6.21	6.35	6.15	6.40	6.28	6.25	0.1	1.6	11
V	67.8	68.8	68.9	72.0	62.7	67.9	65.2	66.8	67.5	3	4.4	-0.53
Zn	92.7	78.4	78.2	78.1	79.5	78.3	77.9	78.2	78.4	0.51	0.65	-15
Mo	0.45	0.39	0.51	0.48	0.44	0.52	0.47	0.50	0.472	0.045	9.6	4.8
Rb	75.4	74.0	73.9	74.1	73.6	74.7	74.7	73.6	74.1	0.44	0.59	-1.7
Sr	145	114	114	114	114	114	114	114	114	0.17	0.15	-21
Th	8.17	8.90	8.21	9.37	9.34	8.35	9.35	9.48	9	0.53	5.8	10
Zr	291	227	228	227	227	227	227	228	227	0.43	0.19	-22

表 1-131 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 4）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.05	2.76	2.75	2.76	2.79	2.82	2.80	2.76	2.78	0.028	1	-9
As	11.5	11.5	11.2	10.9	11.3	11.0	11.1	11.4	11.2	0.22	1.9	-2.2
Cd	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	51.3	48.3	51.3	50.0	49.9	48.4	46.8	48.2	49	1.5	3	-4.4
Co	11.3	9.78	9.85	10.6	9.72	10.4	11.2	10.1	10.2	0.54	5.3	-9.7
Cu	30.7	28.6	29.1	28.2	28.5	29.9	29.2	29.0	28.9	0.55	1.9	-5.9
Pb	15.4	10.6	11.2	10.3	10.3	11.2	10.9	10.5	10.7	0.38	3.6	-30
Ni	25.2	23.2	22.5	21.3	22.9	23.8	21.7	20.5	22.3	1.2	5.2	-12
Se	0.27	4.76E-05	3.87E-05	3.88E-05	4.89E-05	4.31E-05	6.36E-05	3.91E-05	4.57E-05	9.0E-06	20	-100
Sn	6.43	4.21	4.13	4.27	4.14	4.12	4.43	4.46	4.25	0.14	3.3	-34
V	85.3	80.2	77.5	69.3	80.0	80.3	77.7	87.0	78.8	5.3	6.7	-7.5
Zn	88.4	69.4	69.1	69.3	70.4	70.9	70.5	69.6	69.9	0.68	0.97	-21
Mo	1.10	0.76	0.83	0.91	0.90	0.77	0.78	0.76	0.817	0.065	7.9	-26
Rb	63.2	61.2	61.6	61.4	61.5	61.6	61.6	61.8	61.5	0.19	0.32	-2.7
Sr	365	288	288	289	289	290	290	289	289	0.73	0.25	-21
Th	6.10	7.32	7.02	7.62	7.71	7.58	7.48	6.80	7.36	0.34	4.6	21
Zr	182	122	122	122	122	123	122	123	122	0.54	0.44	-33

表 1-132 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 5）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.70	1.36	1.23	1.28	1.51	1.21	1.30	1.25	1.31	0.1	7.8	-52
As	4.48	4.99	5.10	5.10	5.38	4.87	5.13	5.37	5.14	0.19	3.6	15
Cd	0.22	0.12	0.24	0.23	0.21	0.17	0.18	0.14	0.185	0.044	24	-15
Cr	77.5	61.8	58.8	57.9	57.6	57.0	59.3	63.4	59.4	2.4	4	-23
Co	11.2	12.8	13.1	12.8	13.0	13.8	13.3	13.0	13.1	0.34	2.6	17
Cu	26.8	26.2	25.4	27.4	27.4	26.3	27.1	27.6	26.8	0.8	3	-0.24
Pb	30.3	28.2	28.9	28.8	28.2	29.5	28.9	28.6	28.7	0.46	1.6	-5.2
Ni	23.2	20.2	21.4	21.0	20.6	20.8	20.4	22.7	21	0.83	4	-9.5
Se	0.40	1.73E-05	1.94E-05	1.97E-05	1.68E-05	3.54E-05	2.97E-05	1.80E-05	2.23E-05	7.3E-06	33	-100
Sn	6.58	3.40	3.28	3.36	3.19	3.14	3.26	3.24	3.27	0.09	2.8	-50
V	83.3	76.1	78.1	74.4	73.4	87.6	71.2	85.2	78	6.2	7.9	-6.3
Zn	88.3	72.5	72.3	71.4	73.2	72.5	72.8	71.5	72.3	0.65	0.9	-18
Mo	0.80	0.63	0.77	0.62	0.50	0.51	0.78	0.62	0.633	0.11	18	-21
Rb	98.1	98.0	98.3	97.5	98.0	97.9	98.0	98.4	98	0.29	0.29	-0.066

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE (%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sr	41.0	33.2	33.8	33.7	33.3	33.3	33.3	33.4	33.4	0.23	0.68	-18
Th	11.5	13.2	12.4	12.1	12.5	12.2	12.3	12.9	12.5	0.39	3.1	8.7
Zr	250	187	186	186	186	186	187	186	186	0.6	0.32	-26

表 1-133 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 6）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.25	6.52	6.60	6.64	6.56	6.61	6.19	6.66	6.54	0.16	2.5	100
As	13.9	11.9	12.0	11.8	11.7	11.5	12.4	12.4	12	0.32	2.7	-14
Cd	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	85.5	70.0	71.1	72.9	74.3	76.1	70.8	73.0	72.6	2.1	3	-15
Co	2.37	9.07	9.90	9.94	9.88	9.54	9.89	9.24	9.64	0.36	3.7	310
Cu	20.0	13.5	13.4	13.5	12.9	14.0	13.0	12.9	13.3	0.4	3	-33
Pb	18.6	11.2	11.4	11.8	11.5	11.2	11.3	11.6	11.4	0.22	2	-39
Ni	16.4	13.6	13.3	14.1	13.3	13.5	13.7	13.7	13.6	0.26	1.9	-17
Se	1.01	8.09E-05	6.47E-05	7.44E-05	6.71E-05	6.46E-05	7.99E-05	6.95E-05	7.16E-05	6.9E-06	9.6	-100
Sn	6.33	10.6	10.4	10.3	10.6	10.6	10.1	10.5	10.4	0.19	1.8	65
V	115	107	90.3	98.2	101.6	94.6	92.1	90.7	96.4	6.2	6.5	-16
Zn	75.7	58.5	57.0	57.7	57.0	56.8	58.1	57.9	57.6	0.65	1.1	-24
Mo	2.15	1.70	1.81	2.00	1.79	2.01	1.90	1.74	1.85	0.12	6.7	-14
Rb	42.3	38.0	38.6	38.2	38.6	38.4	38.2	38.6	38.4	0.24	0.63	-9.3
Sr	42.1	23.6	23.7	23.7	23.4	23.8	23.4	23.6	23.6	0.14	0.59	-44
Th	11.3	12.7	12.6	12.6	12.4	12.6	12.8	11.9	12.5	0.27	2.2	10
Zr	428	281	281	281	282	282	281	281	281	0.46	0.16	-34

表 1-134 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 7）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.08	3.33	3.52	3.46	3.42	3.44	3.56	3.77	3.5	0.14	4	-14
As	12.2	12.0	12.1	13.0	11.6	11.9	12.2	12.4	12.2	0.45	3.7	-0.36
Cd	0.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	62.5	66.0	61.3	65.2	62.1	60.5	62.7	63.0	63	2	3.1	0.72
Co	10.6	10.8	9.64	10.4	10.3	9.98	10.4	10.9	10.3	0.43	4.2	-2.4
Cu	28.0	29.9	28.4	30.0	29.1	29.7	28.4	28.3	29.1	0.76	2.6	4.2
Pb	30.2	27.4	25.7	26.1	25.9	26.5	26.4	25.9	26.3	0.58	2.2	-13
Ni	30.6	29.8	30.0	29.3	28.8	29.8	31.1	29.0	29.7	0.78	2.6	-3
Se	0.47	1.32E-05	6.41E-06	7.08E-06	1.70E-05	4.31E-06	9.59E-06	1.25E-05	1.00E-05	4.5E-06	45	-100
Sn	5.55	6.33	6.30	6.61	6.15	6.33	6.45	6.20	6.34	0.16	2.4	14
V	73.1	77.7	73.6	73.1	73.8	79.9	74.3	72.3	75	2.8	3.7	2.5
Zn	88.0	76.3	75.1	76.7	76.4	76.3	75.5	75.5	76	0.61	0.8	-14
Mo	2.00	18.4	18.2	18.2	18.4	18.4	18.1	17.9	18.3	0.19	1	810
Rb	79.5	83.6	84.3	83.8	84.3	84.7	84.1	84.0	84.1	0.39	0.46	5.9
Sr	212	185	185	185	186	186	185	186	185	0.46	0.25	-13
Th	8.53	10.9	10.5	10.7	10.7	10.6	10.5	10.8	10.7	0.17	1.6	25
Zr	256	202	202	202	202	202	201	203	202	0.53	0.26	-21

表 1-135 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 8）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.70	2.96	3.00	2.86	3.07	3.00	3.04	3.16	3.01	0.094	3.1	77
As	2.83	4.40	4.55	4.71	4.81	3.85	4.45	4.89	4.52	0.35	7.7	60
Cd	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	40.4	40.5	35.1	35.8	36.5	34.9	36.5	38.9	36.9	2.1	5.6	-8.6
Co	9.27	5.91	6.13	5.79	5.85	5.99	5.91	6.16	5.96	0.14	2.3	-36
Cu	12.3	7.58	8.18	7.70	7.76	8.95	7.98	8.00	8.02	0.46	5.7	-35
Pb	19.6	12.4	12.8	12.1	12.1	12.9	13.1	12.1	12.5	0.44	3.6	-36
Ni	17.2	15.3	15.2	15.4	15.4	15.9	16.4	15.3	15.6	0.43	2.7	-9.7
Se	0.39	3.55E-05	5.16E-05	4.42E-05	3.85E-05	4.63E-05	3.96E-05	4.41E-05	4.28E-05	5.4E-06	13	-100
Sn	4.80	4.91	5.00	4.66	4.67	4.86	4.91	4.83	4.83	0.12	2.6	0.7
V	46.4	41.5	41.1	44.1	34.9	38.1	45.9	35.0	40.1	4.3	11	-14
Zn	39.9	26.7	26.8	27.3	27.2	26.0	25.9	27.1	26.7	0.56	2.1	-33
Mo	0.45	0.83	0.80	0.69	0.80	0.52	0.87	0.73	0.749	0.12	16	67
Rb	68.6	66.2	66.8	66.2	67.2	66.3	67.0	66.6	66.6	0.39	0.59	-2.8
Sr	223	171	172	171	172	171	171	171	171	0.57	0.33	-23
Th	7.18	7.4	7.0	6.9	7.5	6.7	7.1	7.2	7.1	0.27	3.8	-1.1
Zr	426	202	203	202	203	202	203	202	202	0.56	0.28	-52

表 1-136 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 9）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.53	3.06	3.26	2.87	3.11	3.05	2.82	2.85	3	0.16	5.3	-34
As	49.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	38.3	28.5	28.9	28.4	28.5	28.7	28.6	28.8	28.6	0.18	0.64	-25
Cr	97.8	65.8	62.6	70.2	63.9	63.0	70.2	64.3	65.7	3.2	4.9	-33
Co	22.7	21.8	21.8	21.4	22.5	21.7	23.2	22.3	22.1	0.61	2.8	-2.4
Cu	58.3	35.8	35.2	36.9	35.7	34.4	35.7	34.5	35.5	0.88	2.5	-39
Pb	9774	6624	6590	6610	6582	6577	6586	6575	6590	18	0.28	-33
Ni	44.3	30.3	32.9	32.7	32.8	30.8	34.3	31.9	32.2	1.4	4.2	-27
Se	33.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Sn	7.48	7.10	6.71	6.94	6.67	6.92	7.08	6.68	6.87	0.18	2.7	-8.1
V	143	101	101	110	99.8	102	105	107	104	3.7	3.5	-28
Zn	8183	5216	5203	5211	5213	5211	5192	5215	5210	8.5	0.16	-36
Mo	3.90	1.69	1.66	1.63	1.70	1.71	1.83	1.56	1.68	0.083	4.9	-57
Rb	114	94.8	94.3	93.8	93.5	94.1	94.7	94.3	94.2	0.47	0.49	-17
Sr	66.3	37.6	37.4	37.0	36.8	36.8	37.0	36.8	37.1	0.33	0.9	-44
Th	16.5	3.33	3.47	3.15	4.53	3.94	3.50	4.09	3.71	0.49	13	-77
Zr	230	146	146	147	146	146	146	146	146	0.31	0.22	-37

表 1-137 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 10）

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.53	1.84	2.04	1.94	1.89	1.91	1.97	1.94	1.93	0.065	3.4	-23
As	13.0	13.4	13.6	13.7	13.7	13.8	14.0	13.6	13.7	0.18	1.3	5.6
Cd	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cr	75.2	74.6	72.5	70.5	72.8	75.6	71.6	70.6	72.6	1.9	2.7	-3.5
Co	12.1	12.2	12.3	13.0	12.8	12.8	13.0	12.4	12.6	0.33	2.6	4.9
Cu	20.1	16.2	17.1	15.9	16.9	16.4	16.1	15.7	16.3	0.52	3.2	-19
Pb	32.5	23.4	22.3	21.9	23.2	22.9	22.8	22.0	22.6	0.58	2.6	-30
Ni	27.6	24.2	24.9	25.7	24.1	25.5	24.3	24.8	24.8	0.63	2.5	-10
Se	0.68	1.35E-05	1.65E-05	8.83E-06	2.06E-05	1.30E-05	1.61E-05	1.64E-05	1.50E-05	3.7E-06	24	-100
Sn	4.60	3.58	3.43	3.63	3.76	3.79	3.42	3.53	3.59	0.15	4.1	-22
V	93.3	90.0	85.5	92.4	101	85.0	92.3	96.8	91.8	5.7	6.2	-1.6
Zn	98.9	78.4	77.7	77.6	78.7	78.8	77.5	79.0	78.2	0.64	0.82	-21
Mo	1.75	1.94	1.86	1.70	1.69	1.66	1.88	1.85	1.8	0.11	6.3	2.7
Rb	72.1	65.6	65.0	65.0	66.1	65.4	65.5	65.1	65.4	0.39	0.6	-9.3
Sr	194	130	130	130	130	130	130	130	130	0.11	0.086	-33
Th	8.48	7.96	8.48	8.21	8.26	8.09	8.21	7.83	8.15	0.21	2.6	-3.9
Zr	325	211	212	213	212	212	213	212	212	0.72	0.34	-35

验证单位 7：甘肃省生态环境科学设计研究院

测试日期：2025 年 11 月~12 月

表 1-138 检出限测试数据（mg/kg）

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
GSS-3a	Cd	0.079	0.0810	0.0800	0.0790	0.0800	0.0800	0.0810	0.0800	0.0801	0.00069	0.86	1.4	0.00217
	Cr	35.0	35.0	34.9	34.9	35.0	34.9	35.0	34.9	35.0	0.047	0.13	0.13	0.147
	Co	6.90	6.89	6.9	6.9	6.92	6.9	6.9	6.87	6.89	0.016	0.23	0.079	0.05
	Cu	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	0.022	0.17	0.046	0.07
	Ni	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	0.011	0.071	0.12	0.0335
	Se	0.12	0.117	0.117	0.120	0.120	0.119	0.119	0.120	0.119	0.0013	1.1	0.95	0.00423
	Sn	2.60	2.54	2.56	2.54	2.58	2.56	2.56	2.54	2.55	0.016	0.61	1.7	0.0489
	V	45.0	44.9	45.1	44.9	45.1	44.9	45	45	45	0.072	0.16	0.026	0.226
	Zn	39.0	39.1	39.0	39.1	39.1	39.1	39.0	39.0	39.0	0.033	0.085	0.11	0.104
	Mo	0.50	0.509	0.491	0.504	0.495	0.494	0.497	0.488	0.497	0.0073	1.5	0.63	0.0231
	Th	6.70	6.71	6.73	6.68	6.72	6.73	6.68	6.69	6.71	0.023	0.34	0.079	0.0716

样品名称	元素	认定值 (mg/kg)	重复测定法结果							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
GSS-6a	Sr	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	29.9	30.0	30.0	30.0	0.02	0.066	-0.086	0.0622
	Zr	156	149	149	142	145	154	140	143	146	4.7	3.2	-6.4	14.8
GSS-7a	Sb	0.53	0.530	0.524	0.534	0.522	0.519	0.527	0.533	0.527	0.0057	1.1	-0.57	0.0178
	As	4.20	4.19	4.20	4.10	4.17	4.18	4.17	4.10	4.16	0.042	1	-0.97	0.131
	Pb	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	0.0081	0.044	-0.14	0.0253
	Rb	28.0	28.0	27.9	28.0	28.0	27.9	28.0	28.0	28.0	0.022	0.08	-0.1	0.0705

表 1-139 精密度、正确度原始数据 (GSS-1a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.40	2.40	2.34	2.37	2.38	2.35	2.40	2.36	2.37	0.022	0.93	-1.2
As	33.0	33.0	33.0	33.0	32.9	33.0	32.9	32.9	33.0	0.024	0.072	-0.12
Cd	2.50	2.53	2.52	2.53	2.54	2.55	2.53	2.51	2.53	0.015	0.58	1.2
Cr	44.0	44.0	44.1	44.1	44.1	44.1	44.1	44.0	44.1	0.043	0.098	0.16
Co	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	0.0069	0.067	-0.14
Cu	42.0	41.9	42.0	42.1	42.0	41.9	41.9	41.9	42.0	0.069	0.16	-0.09
Pb	339	320	317	317	317	311	330	315	318	5.9	1.9	-6.1
Ni	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	0.01	0.062	-0.09
Se	0.22	0.224	0.221	0.225	0.221	0.225	0.221	0.220	0.222	0.0021	0.97	1.1
Sn	9.80	9.80	9.76	9.77	9.75	9.78	9.80	9.79	9.78	0.017	0.18	-0.23
V	61.0	61.1	61.1	61.0	61.0	61.1	61.1	61.1	61.1	0.051	0.083	0.13
Zn	475	442	443	461	454	438	471	454	452	12	2.6	-4.9
Mo	2.00	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	2.02	2.03	2.00	0.02	1	-0.021
Rb	137	132	124	132	124	128	130	129	128	3.1	2.4	-6.2
Sr	192	176	183	185	184	190	192	186	185	5	2.7	-3.6
Th	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	0.018	0.13	-0.04
Zr	218	209	217	206	203	215	213	205	210	5.3	2.5	-3.8

表 1-140 精密度、正确度原始数据 (GSS-2a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.86	0.876	0.849	0.865	0.843	0.856	0.849	0.839	0.854	0.013	1.5	-0.71
As	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	0.0096	0.054	-0.15
Cd	0.20	0.200	0.201	0.200	0.200	0.202	0.200	0.204	0.201	0.0015	0.76	0.5
Cr	52.0	51.9	52.0	52.1	52.1	51.9	52.0	51.9	52.0	0.077	0.15	-0.022
Co	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	0.0053	0.048	-0.094
Cu	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0.015	0.075	-0.13
Pb	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.1	27.0	27.0	27.0	0.024	0.088	0.1
Ni	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	23.9	24.0	24.0	0.032	0.14	-0.097

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Se	0.26	0.259	0.256	0.255	0.256	0.258	0.260	0.256	0.257	0.0019	0.73	-1.1
Sn	2.00	1.97	2.01	2.01	2.01	2.03	2.00	2.03	2.01	0.02	1	0.41
V	65.0	64.9	65.0	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	0.037	0.058	-0.13
Zn	58.0	57.9	57.9	58.0	58.0	57.9	58.0	57.9	57.9	0.048	0.084	-0.15
Mo	1.60	1.63	1.62	1.62	1.64	1.62	1.63	1.63	1.63	0.008	0.49	1.7
Rb	95.0	94.8	95.0	94.8	94.9	94.9	94.8	94.9	94.9	0.073	0.077	-0.12
Sr	248	228	235	231	238	238	237	246	236	5.6	2.4	-4.8
Th	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	0.011	0.082	0.086
Zr	219	204	207	208	205	212	212	215	209	4	1.9	-4.6

表 1-141 精密度、正确度原始数据 (GSS-3a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.69	0.683	0.698	0.680	0.680	0.685	0.688	0.678	0.685	0.0068	1	-0.79
As	6.20	6.17	6.19	6.20	6.17	6.20	6.19	6.18	6.18	0.01	0.16	-0.25
Cd	0.079	0.0810	0.0800	0.0790	0.0800	0.0800	0.0810	0.0800	0.0801	0.00069	0.86	1.4
Cr	35.0	35.0	34.9	34.9	35.0	34.9	35.0	34.9	35.0	0.047	0.13	-0.13
Co	6.9	6.89	6.90	6.90	6.92	6.90	6.90	6.87	6.89	0.016	0.23	-0.079
Cu	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	0.022	0.17	-0.046
Pb	28.0	28.0	27.9	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	0.028	0.1	-0.092
Ni	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	0.011	0.071	-0.12
Se	0.12	0.117	0.117	0.120	0.120	0.119	0.119	0.120	0.119	0.0013	1.1	-0.95
Sn	2.60	2.54	2.56	2.54	2.58	2.56	2.56	2.54	2.55	0.016	0.61	-1.7
V	45.0	44.9	45.1	44.9	45.1	44.9	45.0	45.0	45.0	0.072	0.16	-0.026
Zn	39.0	39.1	39.0	39.1	39.1	39.1	39.0	39.0	39.0	0.033	0.085	0.11
Mo	0.50	0.509	0.491	0.504	0.495	0.494	0.497	0.488	0.497	0.0073	1.5	-0.63
Rb	85.0	85.0	85.0	84.9	84.9	84.8	84.9	85.0	84.9	0.055	0.065	-0.087
Sr	325	301	312	313	301	319	312	311	310	6.5	2.1	-4.7
Th	6.70	6.71	6.73	6.68	6.72	6.73	6.68	6.69	6.71	0.023	0.34	0.079
Zr	247	236	233	224	229	246	242	229	234	8	3.4	-5.2

表 1-142 精密度、正确度原始数据 (GSS-4a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.40	1.40	1.42	1.42	1.40	1.42	1.42	1.38	1.41	0.013	0.93	0.55
As	9.60	9.60	9.58	9.58	9.56	9.57	9.56	9.59	9.58	0.015	0.15	-0.25
Cd	0.11	0.111	0.113	0.111	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	0.00069	0.62	1.7
Cr	81.0	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	81.0	80.9	0.041	0.051	-0.094
Co	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0.013	0.067	-0.16
Cu	43.0	42.9	42.9	43.0	42.9	43.0	43.0	42.9	43.0	0.044	0.1	-0.11
Pb	37.0	36.9	37.1	37.0	36.9	37.1	37.0	37.0	37.0	0.058	0.16	-0.0042
Ni	36.0	35.9	36.0	36.0	35.9	36.1	35.9	36.0	36.0	0.059	0.17	-0.071
Se	0.31	0.306	0.305	0.306	0.304	0.313	0.309	0.302	0.306	0.0036	1.2	-1.2
Sn	5.60	5.58	5.61	5.62	5.60	5.61	5.63	5.59	5.61	0.017	0.31	0.11
V	125	136	120	116	132	133	122	121	126	7.7	6.1	0.61
Zn	92.0	91.9	92.0	92.0	92.0	92.0	91.9	91.8	91.9	0.072	0.078	-0.063
Mo	0.70	0.683	0.700	0.691	0.693	0.696	0.710	0.685	0.694	0.0092	1.3	-0.86
Rb	152	141	139	138	146	149	137	148	142	5	3.5	-6.3
Sr	58.0	58.0	57.9	58.0	57.9	57.9	57.9	57.9	57.9	0.043	0.075	-0.13
Th	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	0.031	0.17	-0.014
Zr	234	222	230	228	220	227	228	221	225	4	1.8	-3.8

表 1-143 精密度、正确度原始数据 (GSS-5a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	0.023	0.15	-0.043
As	242	233	229	234	219	225	223	222	226	5.8	2.6	-6.4
Cd	0.16	0.162	0.161	0.162	0.163	0.162	0.162	0.164	0.162	0.00095	0.59	1.4
Cr	113	103	108	112	104	107	113	104	107	3.8	3.5	-5
Co	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	0.016	0.088	-0.1
Cu	147	142	139	134	134	137	139	144	138	3.8	2.7	-5.8
Pb	245	240	221	237	236	230	230	238	233	6.7	2.9	-5
Ni	38.0	38.0	38.0	38.1	37.9	38.0	38.0	38.0	38.0	0.053	0.14	-0.047
Se	0.75	0.735	0.747	0.764	0.763	0.739	0.734	0.750	0.747	0.012	1.7	-0.34
Sn	7.20	7.19	7.18	7.19	7.18	7.19	7.20	7.17	7.18	0.0096	0.13	-0.23
V	136	125	127	131	130	124	123	123	126	3.3	2.6	-7.1
Zn	172	165	171	164	170	169	169	162	167	3.4	2	-2.8
Mo	2.30	2.29	2.27	2.29	2.31	2.36	2.31	2.33	2.31	0.029	1.3	0.31
Rb	142	135	134	138	131	136	130	139	135	3.4	2.6	-5.1
Sr	39.0	38.9	38.9	39.0	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	0.015	0.038	-0.17
Th	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	0.014	0.079	-0.12
Zr	272	269	259	262	254	266	249	255	259	7	2.7	-4.7

表 1-144 精密度、正确度原始数据 (GSS-6a)

元素	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	0.014	0.1	0.14
As	88.0	88.0	87.8	87.9	87.8	87.9	87.9	87.9	87.9	0.064	0.073	-0.14
Cd	0.50	0.505	0.504	0.502	0.509	0.501	0.500	0.509	0.504	0.0036	0.72	0.86
Cr	86.0	86.1	86.1	86.1	85.9	85.8	86.1	85.9	86.0	0.13	0.16	-0.006
Co	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0.018	0.091	-0.12
Cu	358	350	354	325	341	356	324	335	341	13	3.9	-4.8
Pb	478	449	450	460	473	456	435	444	452	12	2.7	-5.4
Ni	75.0	75.1	75.0	74.9	74.9	74.9	75.1	74.9	75.0	0.11	0.14	-0.033
Se	0.47	0.481	0.476	0.459	0.473	0.462	0.464	0.460	0.468	0.0087	1.9	-0.46
Sn	439	405	397	428	415	398	404	438	412	16	3.8	-6.1
V	108	114	116	101	114	110	104	103	109	6.2	5.7	0.91
Zn	1529	1459	1498	1409	1435	1434	1393	1446	1440	34	2.4	-5.9
Mo	169	158	157	168	158	160	165	162	161	4.3	2.7	-4.7
Rb	118	110	112	114	107	107	116	117	112	4	3.6	-5.2
Sr	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	29.9	30.0	30.0	30.0	0.02	0.066	-0.086
Th	35.0	35.0	35.0	35.0	34.9	35.0	35.0	35.0	35.0	0.025	0.073	-0.079
Zr	156	149	149	142	145	154	140	143	146	4.7	3.2	-6.4

表 1-145 精密度、正确度原始数据 (GSS-7a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	0.53	0.530	0.524	0.534	0.522	0.519	0.527	0.533	0.527	0.0057	1.1	-0.57
As	4.20	4.19	4.20	4.10	4.17	4.18	4.17	4.10	4.16	0.042	1	-0.97
Cd	0.23	0.232	0.235	0.232	0.235	0.232	0.235	0.235	0.234	0.0016	0.69	1.6
Cr	379	380	351	400	386	353	401	367	377	21	5.5	-0.56
Co	93.0	92.9	92.9	92.8	92.9	92.8	92.9	92.8	92.9	0.064	0.068	-0.16
Cu	84.0	83.8	84.0	83.9	83.8	84.0	83.9	84.0	83.9	0.071	0.085	-0.1
Pb	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	0.0081	0.044	-0.14
Ni	217	203	202	210	217	203	212	204	207	5.8	2.8	-4.5
Se	0.34	0.348	0.348	0.348	0.346	0.335	0.337	0.347	0.344	0.0056	1.6	1.2
Sn	5.00	4.96	4.94	4.88	4.94	4.89	5.11	4.90	4.95	0.077	1.6	-1.1
V	240	221	233	226	239	232	229	226	229	6	2.6	-4.5
Zn	187	185	185	172	173	184	184	178	180	5.7	3.2	-3.8
Mo	3.20	3.18	3.20	3.13	3.19	3.14	3.13	3.18	3.16	0.032	1	-1.1
Rb	28.0	28.0	27.9	28.0	28.0	27.9	28.0	28.0	28.0	0.022	0.08	-0.1
Sr	37.0	36.9	36.9	37.0	37.0	37.0	36.9	37.0	37.0	0.03	0.081	-0.079
Th	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	0.0069	0.066	-0.11
Zr	370	365	337	340	342	361	351	363	351	12	3.3	-5

表 1-146 精密度、正确度原始数据 (GSS-8a)

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.20	1.18	1.18	1.20	1.19	1.21	1.19	1.22	1.20	0.016	1.3	-0.42
As	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	0.0087	0.066	-0.11
Cd	0.14	0.141	0.141	0.143	0.143	0.142	0.140	0.142	0.142	0.0011	0.79	1.2
Cr	65.0	65.0	64.9	64.8	65.1	64.9	64.9	64.9	64.9	0.085	0.13	-0.1
Co	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	0.01	0.081	-0.14
Cu	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	0.014	0.06	-0.1
Pb	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	20.9	21.0	21.0	21.0	0.025	0.12	-0.082
Ni	30.0	29.9	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	0.02	0.067	-0.1
Se	0.098	0.100	0.100	0.0980	0.0990	0.0960	0.0980	0.100	0.0987	0.0015	1.5	0.73
Sn	2.90	2.85	2.86	2.83	2.90	2.96	2.84	2.85	2.87	0.047	1.6	-1.1
V	80.0	79.8	79.9	79.9	79.8	79.8	79.9	80.0	79.9	0.049	0.062	-0.17
Zn	66.0	65.9	65.8	66.0	65.9	65.9	66.0	65.9	65.9	0.052	0.078	-0.14
Mo	0.76	0.745	0.774	0.759	0.746	0.743	0.743	0.742	0.750	0.012	1.6	-1.3
Rb	96.0	95.8	95.9	96.0	95.9	95.9	96.0	95.9	95.9	0.056	0.058	-0.094
Sr	197	180	188	189	191	195	183	181	187	5.5	2.9	-5.2
Th	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	0.013	0.1	-0.1
Zr	241	231	237	223	237	217	227	237	230	7.9	3.4	-4.6

表 1-147 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 1）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	28.4	0.545	0.547	0.550	0.543	0.542	0.552	0.546	0.546	0.0036	0.66	-98
As	243	4.27	4.22	4.37	4.23	4.34	4.28	4.32	4.29	0.057	1.3	-98
Cd	1.37	0.241	0.238	0.239	0.238	0.221	0.224	0.237	0.234	0.008	3.4	-83
Cr	195	372	361	367	370	345	375	378	367	11	3	88
Co	20.8	92.3	92.7	92.9	92.8	92.2	92.3	92.8	92.6	0.31	0.33	350
Cu	135	84.6	84.1	84.5	84.1	84.4	84.2	84.0	84.3	0.22	0.26	-38
Pb	228	18.3	18.4	18.5	18.4	18.5	18.4	18.4	18.4	0.044	0.24	-92
Ni	162	209	196	210	214	198	196	208	204	7.6	3.7	26
Se	1.79	0.351	0.335	0.356	0.342	0.348	0.353	0.348	0.348	0.0071	2	-81
Sn	163	5.17	5.10	5.21	5.00	5.16	5.01	5.11	5.11	0.08	1.6	-97
V	394	220	237	223	228	235	232	233	230	6.3	2.7	-42
Zn	675	203	187	204	197	199	189	187	195	7.3	3.7	-71
Mo	6.65	3.19	3.13	3.07	3.14	3.33	3.11	3.11	3.15	0.086	2.7	-53
Rb	56.8	28.3	28.3	28.0	28.3	28.0	28.3	28.1	28.2	0.12	0.42	-50
Sr	60.4	37.1	37.3	37.2	37.3	37.0	37.2	37.1	37.2	0.1	0.27	-38
Th	31.9	10.6	10.6	10.5	10.5	10.6	10.6	10.5	10.6	0.019	0.18	-67
Zr	339	335	351	348	335	340	340	367	345	11	3.3	1.9

表 1-148 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 2）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	5.85	1.24	1.25	1.18	1.21	1.18	1.25	1.16	1.21	0.04	3.3	-79
As	16.8	13.2	13.2	13.3	13.3	13.3	13.3	13.2	13.3	0.03	0.23	-21
Cd	0.24	0.135	0.138	0.137	0.134	0.140	0.133	0.138	0.136	0.0025	1.8	-43
Cr	77.9	64.9	64.6	64.4	64.8	64.9	64.6	64.9	64.7	0.22	0.33	-17
Co	14.6	12.2	12.2	12.3	12.3	12.2	12.2	12.2	12.2	0.04	0.33	-16
Cu	158	24.0	24.1	24.1	24.2	24.1	24.0	24.0	24.1	0.077	0.32	-85
Pb	54.9	21.1	21.1	21.0	21.0	21.2	21.2	21.2	21.1	0.07	0.33	-62
Ni	42.5	29.7	29.9	29.9	29.9	29.9	29.7	30.0	29.9	0.088	0.29	-30
Se	0.89	0.0950	0.100	0.101	0.100	0.102	0.102	0.0930	0.0990	0.0036	3.6	-89
Sn	9.65	2.98	2.91	2.91	2.91	2.82	2.80	2.93	2.89	0.061	2.1	-70
V	94.9	79.3	79.6	79.8	79.5	79.9	79.3	79.2	79.5	0.27	0.34	-16
Zn	124	65.4	65.6	65.7	65.5	65.6	65.9	65.6	65.6	0.14	0.21	-47
Mo	2.70	0.732	0.741	0.758	0.752	0.739	0.755	0.725	0.743	0.012	1.7	-72
Rb	93.2	95.5	95.2	95.4	95.4	95.8	95.3	95.3	95.4	0.19	0.2	2.4
Sr	166	185	184	186	185	186	183	197	186	4.7	2.5	12
Th	11.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.1	12.1	12.2	0.059	0.49	8.9
Zr	211	226	235	223	221	219	221	222	224	5.4	2.4	6.1

表 1-149 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 3）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.33	0.871	0.880	0.890	0.881	0.890	0.881	0.885	0.883	0.0066	0.75	-33
As	3.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.55	0.207	0.203	0.201	0.203	0.204	0.203	0.205	0.204	0.0019	0.93	-63
Cr	63.2	51.5	51.7	51.7	51.6	52.1	51.8	51.5	51.7	0.21	0.4	-18
Co	9.67	11.0	11.1	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	0.03	0.28	14
Cu	16.8	20.0	19.9	19.9	20.0	20.0	19.9	20.0	19.9	0.052	0.26	19
Pb	19.9	27.0	26.8	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	0.069	0.26	35
Ni	25.1	24.0	23.9	24.0	23.8	23.9	23.8	23.8	23.9	0.085	0.35	-4.7
Se	0.24	0.262	0.265	0.259	0.248	0.261	0.255	0.270	0.260	0.0071	2.7	10
Sn	5.65	1.99	2.08	1.91	2.09	1.90	1.98	1.95	1.99	0.073	3.7	-65
V	67.8	64.7	64.5	65.0	65.0	64.5	64.5	64.5	64.7	0.23	0.36	-4.7
Zn	92.7	57.7	58.0	57.7	57.6	57.7	57.9	57.6	57.7	0.16	0.28	-38
Mo	0.45	1.55	1.59	1.52	1.59	1.54	1.53	1.55	1.55	0.028	1.8	240
Rb	75.4	94.5	94.4	94.9	94.6	94.8	94.5	94.9	94.7	0.21	0.22	26
Sr	145	238	226	238	239	246	225	241	236	7.9	3.3	64
Th	8.17	13.2	13.2	13.2	13.3	13.3	13.3	13.2	13.2	0.053	0.4	62
Zr	291	208	210	218	201	214	213	216	211	5.6	2.6	-27

表 1-150 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 4）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.05	0.898	0.897	0.862	0.897	0.869	0.868	0.888	0.883	0.016	1.8	-71
As	11.5	18.0	18.0	17.9	17.9	18.0	17.9	17.9	17.9	0.051	0.29	56
Cd	0.21	0.195	0.210	0.203	0.208	0.209	0.209	0.201	0.205	0.0056	2.7	-2.1
Cr	51.3	51.9	52.0	51.8	51.7	52.1	52.2	51.8	51.9	0.17	0.33	1.2
Co	11.3	11.1	11.0	11.1	11.0	11.1	11.1	11.2	11.1	0.045	0.41	-2.4
Cu	30.7	20.2	20.1	20.1	20.0	20.0	20.0	20.2	20.1	0.069	0.34	-35
Pb	15.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Ni	25.2	23.8	23.8	24.0	24.1	24.0	23.9	23.9	23.9	0.093	0.39	-5.1
Se	0.27	0.250	0.260	0.257	0.249	0.257	0.257	0.270	0.257	0.007	2.7	-6.2
Sn	6.43	1.91	2.09	1.96	2.06	2.06	1.99	1.92	2.00	0.071	3.6	-69
V	85.3	64.6	64.8	64.5	64.6	64.6	64.8	64.5	64.6	0.12	0.19	-24
Zn	88.4	57.7	57.5	57.7	57.8	57.4	57.6	58.0	57.7	0.17	0.3	-35
Mo	1.10	1.58	1.60	1.58	1.55	1.58	1.52	1.53	1.56	0.029	1.9	42
Rb	63.2	94.5	94.6	94.5	94.5	94.7	94.9	94.7	94.6	0.16	0.17	50
Sr	365	265	266	250	251	248	253	259	256	7.2	2.8	-30
Th	6.10	13.3	13.2	13.2	13.3	13.2	13.2	13.2	13.2	0.04	0.3	120
Zr	182	214	209	217	204	213	202	205	209	5.6	2.7	15

表 1-151 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 5）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.70	1.34	1.35	1.34	1.40	1.40	1.46	1.38	1.38	0.042	3.1	-49
As	4.48	9.51	9.50	9.45	9.49	9.58	9.38	9.51	9.49	0.059	0.62	110
Cd	0.22	0.114	0.110	0.109	0.113	0.109	0.112	0.106	0.110	0.0028	2.5	-50
Cr	77.5	80.7	81.0	80.8	80.3	80.6	80.5	80.9	80.7	0.26	0.32	4.1
Co	11.2	19.8	19.9	19.8	19.8	20.0	19.8	20.0	19.9	0.073	0.37	77
Cu	26.8	42.9	42.9	42.9	43.0	42.9	43.0	42.8	42.9	0.057	0.13	60
Pb	30.3	36.6	36.7	37.0	36.9	36.7	36.7	36.7	36.8	0.14	0.37	21
Ni	23.2	35.9	36.0	35.9	35.8	35.9	35.8	35.7	35.8	0.1	0.29	54
Se	0.40	0.303	0.304	0.300	0.316	0.321	0.301	0.306	0.307	0.008	2.6	-24
Sn	6.58	5.68	5.48	5.67	5.64	5.67	5.69	5.67	5.64	0.075	1.3	-14
V	83.3	116	121	114	113	123	123	120	119	4.3	3.6	43
Zn	88.3	91.2	91.9	91.3	91.9	91.2	91.9	91.6	91.6	0.33	0.36	3.7
Mo	0.80	0.686	0.670	0.668	0.672	0.692	0.696	0.668	0.679	0.012	1.8	-15
Rb	98.1	138	139	143	146	143	149	147	143	4.1	2.8	46
Sr	41.0	58.0	57.9	57.7	57.6	58.0	57.5	58.0	57.8	0.19	0.33	41
Th	11.5	18.9	18.9	18.8	18.9	18.9	18.9	18.8	18.9	0.032	0.17	64
Zr	250	233	229	220	219	213	216	233	223	8.2	3.7	-11

表 1-152 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 6）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	3.25	1.37	1.35	1.35	1.35	1.36	1.34	1.39	1.36	0.016	1.2	-58
As	13.9	9.53	9.50	9.55	9.53	9.37	9.44	9.36	9.47	0.078	0.82	-32
Cd	0.13	0.111	0.111	0.111	0.106	0.107	0.114	0.108	0.110	0.0028	2.6	-14
Cr	85.5	80.8	80.6	80.6	80.3	80.4	80.5	80.6	80.5	0.16	0.2	-5.8
Co	2.37	19.9	19.8	19.9	20.0	20.0	19.8	19.9	19.9	0.059	0.3	740
Cu	20.0	42.9	42.9	42.7	42.7	42.9	42.7	42.8	42.8	0.11	0.27	110
Pb	18.6	36.7	36.8	36.7	37.0	36.8	36.7	36.8	36.8	0.11	0.29	98
Ni	16.4	36.0	35.9	35.9	35.8	35.7	36.0	36.0	35.9	0.11	0.3	120
Se	1.01	0.316	0.309	0.304	0.305	0.309	0.306	0.296	0.306	0.0061	2	-70
Sn	6.33	5.66	5.67	5.60	5.62	5.69	5.50	5.52	5.61	0.077	1.4	-11
V	115	122	117	122	121	122	115	124	121	3.1	2.6	4.8
Zn	75.7	91.8	91.9	91.9	92.0	91.4	91.4	91.3	91.7	0.3	0.33	21
Mo	2.15	0.702	0.686	0.717	0.673	0.728	0.711	0.689	0.701	0.019	2.8	-67
Rb	42.3	148	144	141	150	151	144	145	146	3.7	2.5	250
Sr	42.1	58.0	57.8	57.7	57.8	57.9	58.0	57.7	57.8	0.12	0.21	38
Th	11.3	18.9	18.8	18.8	18.8	19.0	18.9	18.9	18.9	0.059	0.31	66
Zr	428	246	250	254	246	241	239	247	246	5.1	2.1	-42

表 1-153 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 7）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.08	1.22	1.22	1.22	1.18	1.20	1.15	1.21	1.20	0.025	2.1	-71
As	12.2	13.3	13.1	13.2	13.2	13.1	13.1	13.3	13.2	0.092	0.7	7.9
Cd	0.19	0.136	0.140	0.135	0.137	0.143	0.146	0.134	0.139	0.0045	3.2	-26
Cr	62.5	65.6	64.4	64.8	64.6	65.2	64.4	64.6	64.8	0.43	0.67	3.7
Co	10.6	12.3	12.2	12.3	12.2	12.3	12.2	12.2	12.2	0.039	0.32	16
Cu	28.0	24.0	24.1	24.1	24.0	24.1	24.2	24.1	24.1	0.065	0.27	-14
Pb	30.2	21.1	21.2	20.8	20.8	21.2	20.9	21.0	21.0	0.17	0.8	-30
Ni	30.6	29.8	29.8	29.9	29.9	29.9	29.9	30.0	29.9	0.08	0.27	-2.4
Se	0.47	0.102	0.0990	0.0940	0.0990	0.100	0.103	0.102	0.0999	0.003	3	-79
Sn	5.55	2.92	3.02	3.02	2.85	2.99	2.93	2.86	2.94	0.071	2.4	-47
V	73.1	79.8	79.9	79.4	79.4	79.5	79.3	79.7	79.6	0.23	0.29	8.8
Zn	88.0	65.9	65.6	65.5	65.4	65.4	65.7	65.7	65.6	0.19	0.29	-25
Mo	2.00	0.752	0.779	0.763	0.728	0.775	0.776	0.773	0.764	0.018	2.4	-62
Rb	79.5	95.8	95.3	95.3	95.9	95.6	95.6	95.8	95.6	0.23	0.24	20
Sr	212	192	189	192	183	190	180	193	188	5	2.7	-11
Th	8.53	12.2	12.2	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	0.033	0.27	44
Zr	256	234	227	228	241	235	232	220	231	6.6	2.9	-9.7

表 1-154 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 8）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	1.70	0.860	0.876	0.879	0.888	0.892	0.887	0.866	0.878	0.012	1.4	-48
As	2.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
Cd	0.10	0.209	0.201	0.208	0.194	0.203	0.201	0.207	0.203	0.0053	2.6	100
Cr	40.4	51.8	52.3	52.0	51.7	51.8	51.7	51.8	51.9	0.2	0.39	28
Co	9.27	11.1	11.1	11.1	11.1	11.0	11.0	11.1	11.1	0.028	0.26	19
Cu	12.3	20.0	19.9	19.9	19.8	19.8	19.8	19.9	19.9	0.06	0.3	61
Pb	19.6	26.9	26.9	27.0	26.9	26.9	27.0	27.0	26.9	0.054	0.2	37
Ni	17.2	23.8	23.8	24.0	23.9	23.8	23.8	23.8	23.8	0.06	0.25	38
Se	0.39	0.259	0.263	0.248	0.250	0.260	0.256	0.252	0.255	0.0056	2.2	-35
Sn	4.80	1.90	1.96	1.95	1.95	1.92	2.00	1.98	1.95	0.035	1.8	-59
V	46.4	64.7	64.9	65.0	64.8	64.9	64.5	64.6	64.8	0.2	0.3	40
Zn	39.9	57.8	57.6	57.4	57.5	57.6	57.6	57.6	57.6	0.11	0.19	44
Mo	0.45	1.54	1.56	1.53	1.54	1.55	1.59	1.54	1.55	0.021	1.4	240
Rb	68.6	95.0	94.3	94.4	94.2	95.0	94.3	94.4	94.5	0.32	0.33	38
Sr	223	233	245	234	228	238	223	229	233	7.1	3.1	4.4
Th	7.18	13.3	13.2	13.3	13.3	13.2	13.3	13.2	13.3	0.043	0.33	85
Zr	426	211	200	218	217	215	202	204	209	7.5	3.6	-51

表 1-155 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 9）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	4.53	0.391	0.331	0.362	0.487	0.785	0.492	0.285	0.448	0.17	37	-90
As	49.3	2341	2376	2355	2360	2357	2311	2334	2350	21	0.9	4700
Cd	38.3	1.28	1.26	1.26	1.41	1.49	1.58	1.27	1.36	0.13	9.7	-96
Cr	97.8	79.7	74.5	76.0	79.5	72.3	75.8	79.0	76.7	2.8	3.7	-22
Co	22.7	33.9	34.0	34.9	34.7	34.7	34.6	34.9	34.5	0.43	1.2	52
Cu	58.3	35.5	36.5	39.4	37.4	36.7	38.3	38.1	37.4	1.3	3.5	-36
Pb	9774	6534	6551	6535	6501	6556	6509	6504	6530	22	0.34	-33
Ni	44.3	210	196	206	200	198	206	207	203	5.3	2.6	360
Se	33.2	6.45	6.48	6.73	6.02	6.52	6.43	6.25	6.41	0.22	3.5	-81
Sn	7.48	29.9	27.9	26.0	29.9	25.8	27.4	29.4	28.0	1.8	6.2	280
V	143	138	136	137	130	137	130	134	135	3.3	2.4	-6
Zn	8183	6028	5824	5950	6066	6014	5929	6073	5980	89	1.5	-27
Mo	3.90	3.61	3.24	2.50	3.29	3.19	2.31	3.40	3.08	0.48	16	-21
Rb	114	71.5	71.9	71.5	71.2	71.6	71.4	71.3	71.5	0.21	0.3	-37
Sr	66.3	40.9	40.6	42.7	41.0	40.5	40.5	41.6	41.1	0.81	2	-38
Th	16.5	77.7	77.8	77.5	77.1	77.3	77.6	77.0	77.4	0.3	0.39	370
Zr	230	172	173	173	174	175	174	174	174	0.92	0.53	-24

表 1-156 精密度、正确度原始数据（实际土壤样品 10）

元素	认定值 /(mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE /(%)
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
Sb	2.53	1.37	1.47	1.37	1.40	1.40	1.44	1.38	1.40	0.037	2.7	-44
As	13.0	9.51	9.41	9.57	9.50	9.51	9.51	9.53	9.50	0.048	0.51	-27
Cd	0.21	0.108	0.115	0.111	0.112	0.115	0.111	0.112	0.112	0.0024	2.2	-46
Cr	75.2	80.8	80.8	81.0	80.8	80.8	80.6	80.8	80.8	0.1	0.13	7.3
Co	12.1	19.9	20.0	19.8	20.0	19.9	19.9	20.0	19.9	0.06	0.3	65
Cu	20.1	42.7	42.6	42.8	43.0	42.7	42.7	42.9	42.8	0.13	0.3	110
Pb	32.5	37.0	37.0	36.8	36.9	36.7	36.7	36.7	36.8	0.14	0.37	13
Ni	27.6	35.9	35.9	35.8	35.9	35.8	35.7	35.8	35.8	0.093	0.26	30
Se	0.68	0.305	0.310	0.318	0.299	0.308	0.309	0.297	0.307	0.0071	2.3	-55
Sn	4.60	5.50	5.69	5.66	5.59	5.68	5.62	5.51	5.61	0.079	1.4	22
V	93.3	121	123	124	121	123	113	119	120	3.8	3.2	29
Zn	98.9	91.4	91.5	91.4	91.8	91.5	91.1	91.3	91.4	0.2	0.22	-7.6
Mo	1.75	0.675	0.712	0.680	0.675	0.676	0.698	0.703	0.688	0.016	2.3	-61
Rb	72.1	146	151	149	152	145	142	141	146	4.3	2.9	100
Sr	194	58.3	58.3	58.2	58.5	58.5	58.5	58.5	58.4	0.16	0.27	-70
Th	8.48	19.0	18.9	19.0	18.9	18.9	19.0	18.9	18.9	0.052	0.28	120
Zr	325	232	215	229	229	229	221	214	224	7.5	3.4	-31

表 1-157 精密度原始数据（原位样品农田 8）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	1.21	1.26	1.23	1.21	1.25	1.24	1.25	1.23	0.021	1.7
As	13.3	13.2	13.2	13.3	13.3	13.2	13.2	13.3	0.055	0.42
Cd	0.137	0.136	0.139	0.138	0.134	0.135	0.133	0.136	0.0022	1.6
Cr	64.9	65.3	65.0	64.4	64.5	64.5	64.5	64.7	0.35	0.54
Co	12.2	12.3	12.2	12.2	12.3	12.2	12.2	12.2	0.034	0.28
Cu	24.2	24.0	24.1	24.1	24.1	24.1	24.2	24.1	0.067	0.28
Pb	21.0	21.1	21.1	21.1	21.2	21.1	21.1	21.1	0.045	0.21
Ni	30.2	30.3	30.1	29.7	30.1	29.8	30.2	30.0	0.22	0.73
Se	0.101	0.101	0.0980	0.102	0.0980	0.0990	0.0990	0.0997	0.0016	1.6
Sn	2.96	3.02	2.93	2.98	3.03	3.02	2.94	2.98	0.039	1.3
V	79.4	79.9	80.0	79.7	79.4	79.4	79.5	79.6	0.23	0.29
Zn	66.6	66.0	66.3	66.6	66.4	66.2	66.6	66.4	0.23	0.34
Mo	0.759	0.757	0.727	0.735	0.738	0.738	0.738	0.742	0.012	1.6
Rb	96.0	95.4	95.9	96.5	95.5	95.4	95.4	95.7	0.43	0.45
Sr	211	212	213	214	216	213	198	211	6.1	2.9
Th	12.2	12.2	12.1	12.1	12.2	12.2	12.2	12.2	0.04	0.33
Zr	240	227	227	234	222	224	239	230	7.2	3.1

表 1-158 精密度原始数据（原位样品农田 9）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	1.21	1.22	1.23	1.23	1.24	1.18	1.24	1.22	0.021	1.7
As	13.2	13.3	13.3	13.3	13.2	13.3	13.3	13.3	0.025	0.19
Cd	0.133	0.135	0.136	0.140	0.138	0.134	0.135	0.136	0.0024	1.8
Cr	64.5	65.0	65.1	64.8	65.2	64.6	65.6	65.0	0.38	0.59
Co	12.3	12.2	12.3	12.2	12.3	12.3	12.2	12.3	0.047	0.39
Cu	24.1	24.2	24.1	24.1	24.1	24.2	24.2	24.1	0.052	0.22
Pb	21.1	21.2	21.1	21.1	21.0	21.0	21.1	21.1	0.06	0.28
Ni	29.9	29.7	29.8	29.7	30.3	29.9	30.2	29.9	0.23	0.78
Se	0.100	0.102	0.0980	0.0990	0.100	0.101	0.102	0.100	0.0015	1.5
Sn	2.91	2.98	2.91	2.97	2.95	2.95	2.97	2.95	0.031	1
V	79.9	79.8	79.3	79.3	79.8	79.4	79.6	79.6	0.24	0.3
Zn	66.3	66.1	66.3	66.4	66.1	66.1	66.1	66.2	0.13	0.2
Mo	0.728	0.753	0.789	0.743	0.756	0.741	0.727	0.748	0.021	2.8
Rb	95.5	95.5	96.8	96.6	96.2	96.3	96.6	96.2	0.53	0.55
Sr	213	207	199	205	202	215	212	208	6	2.9
Th	12.1	12.2	12.1	12.2	12.3	12.1	12.3	12.2	0.062	0.51
Zr	228	222	240	235	230	220	224	229	7.3	3.2

表 1-159 精密度原始数据（原位样品场地 12）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	1.21	1.22	1.23	1.24	1.21	1.26	1.20	1.22	0.021	1.7
As	13.3	13.2	13.3	13.2	13.3	13.2	13.3	13.3	0.031	0.23
Cd	0.134	0.133	0.139	0.134	0.135	0.134	0.137	0.135	0.0021	1.6
Cr	64.6	64.6	64.9	65.6	65.5	64.9	64.4	64.9	0.47	0.72
Co	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.3	12.3	12.4	0.027	0.22
Cu	24.0	24.0	24.1	24.0	24.2	24.2	24.2	24.1	0.094	0.39
Pb	21.0	21.2	21.0	21.1	21.2	21.1	21.1	21.1	0.063	0.3
Ni	30.2	30.2	30.0	30.3	30.3	30.3	30.1	30.2	0.11	0.38
Se	0.103	0.101	0.0980	0.100	0.100	0.101	0.102	0.101	0.0016	1.6
Sn	2.97	2.98	2.93	2.93	3.02	2.92	2.92	2.95	0.039	1.3
V	79.8	79.3	79.3	79.3	79.5	79.2	79.6	79.4	0.22	0.28
Zn	66.4	65.5	65.9	65.9	65.7	65.8	65.7	65.8	0.27	0.4
Mo	0.728	0.777	0.795	0.754	0.737	0.751	0.756	0.757	0.023	3
Rb	96.8	96.6	96.1	96.8	96.4	96.5	96.6	96.5	0.25	0.26
Sr	213	209	201	198	179	212	208	203	12	5.9
Th	12.2	12.3	12.2	12.3	12.2	12.1	12.2	12.2	0.066	0.54
Zr	224	239	234	239	238	237	223	233	7	3

表 1-160 精密度原始数据（原位样品场地 13）

元素	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#			
Sb	1.26	1.24	1.23	1.23	1.24	1.23	1.23	1.24	0.011	0.89
As	13.1	13.2	13.2	13.1	13.1	13.2	13.1	13.1	0.056	0.42
Cd	0.137	0.140	0.136	0.136	0.136	0.134	0.136	0.136	0.0018	1.3
Cr	65.6	64.4	64.5	65.6	64.7	64.7	64.4	64.8	0.53	0.82
Co	12.3	12.2	12.2	12.3	12.3	12.3	12.3	12.2	0.039	0.32
Cu	23.8	24.1	24.1	23.9	23.9	24.1	23.9	24.0	0.12	0.48
Pb	21.1	21.0	21.2	21.1	20.9	20.8	20.8	21.0	0.17	0.8
Ni	29.7	30.1	30.3	30.3	30.3	30.2	30.1	30.1	0.2	0.65
Se	0.103	0.099	0.100	0.102	0.102	0.0960	0.100	0.100	0.0024	2.4
Sn	2.93	2.98	3.04	2.94	2.86	2.93	3.00	2.95	0.058	2
V	79.6	79.9	79.8	79.5	79.8	79.2	79.7	79.7	0.22	0.28
Zn	65.9	65.6	65.5	65.7	65.7	65.8	65.4	65.6	0.17	0.26
Mo	0.723	0.734	0.754	0.729	0.793	0.724	0.738	0.742	0.025	3.3
Rb	96.7	96.9	96.2	96.4	96.0	96.8	96.8	96.6	0.33	0.34
Sr	203	198	204	211	200	212	210	205	5.6	2.7
Th	12.3	12.2	12.1	12.2	12.3	12.2	12.2	12.2	0.075	0.62
Zr	225	226	227	229	241	236	234	231	5.7	2.5

方法检出限

《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）规定，按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，各家实验室上报检出限的最大值为标准文本采纳值。7 家实验室对 GSS-3a、GSS-6a、GSS-7a 标准样品中 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Ni、Se、Sn、V、Zn、Mo、Rb、Sr、Th、Zr 进行测量，对各实验室提交的各元素检出限汇总后，考虑相对误差是否满足要求（-50%~50%），在合格数据中取最大值作为检出限。测定下限为方法检出限的 4 倍。方法检出限数据汇总后的结果见下列各表。如果相对误差不满足要求，作为异常值进行剔除。表中比值为各元素测试结果平均值与计算检出限的比。

表 1-161 Cd 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	0.079	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0	0	-28	0
2	天津监测中心	0.079	0.057	0.059	0.057	0.059	0.056	0.054	0.058	0.0571	0.0018	3.1	-28	0.00557
3	贵州环科院	0.079	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	0.079	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
5	江西贝源检测	0.079	27	25	34	34	25	32	29	29.4	4	13	37000 ^a	12.4
6	常州监测中心	0.079	0.0332	0.168	0.0475	0.0371	0.183	0.0817	0.175	0.104	0.069	67	31	0.217
7	甘肃环科院	0.079	0.0810	0.0800	0.0790	0.0800	0.0800	0.0810	0.0800	0.0801	0.00069	0.86	1.4	0.00217
a 相对误差不满足要求。														

表 1-162 Cr 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	35.0	24.1	23.2	25.5	23.6	23.3	23.6	23.7	23.9	0.78	3.3	-32	2.45
2	天津监测中心	35.0	32.1	33.9	28.2	41	46.8	33.9	33.8	35.7	6.2	17	1.9	19.5
3	贵州环科院	35.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	35.0	41	43	39	39	38	38	38	39.4	1.9	4.8	13	5.98
5	江西贝源检测	35.0	38	40	39	34	47	33	36	38.1	4.7	12	9	14.7
6	常州监测中心	35.0	31	34.2	36	32.9	33.5	32.2	31.7	33.1	1.7	5.1	-5.5	5.29
7	甘肃环科院	35.0	35.0	34.9	34.9	35.0	34.9	35.0	34.9	35.0	0.047	0.13	0.13	0.147

表 1-163 Co 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	6.90	4.93	5.12	5.03	4.91	4.95	4.93	5.1	5	0.087	1.7	-28	0.274
2	天津监测中心	6.90	6.06	5.97	6.17	6.09	5.98	6.24	6.14	6.09	0.099	1.6	-12	0.311
3	贵州环科院	6.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	6.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/

5	江西贝源检测	6.90	73	81	75	64	127	58	104	83.1	24	29	1100 ^a	76.2
6	常州监测中心	6.90	7.75	8.06	7.38	7.82	7.88	8.04	7.79	7.82	0.23	2.9	13	0.713
7	甘肃环科院	6.90	6.89	6.9	6.9	6.92	6.9	6.9	6.87	6.89	0.016	0.23	0.079	0.05
a 相对误差不满足要求。														

表 1-164 Cu 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	13.4	11.6	11.6	12.4	11.5	12.3	12.2	11.7	11.9	0.38	3.2	-11	1.2
2	天津监测中心	13.4	13.1	14.4	15.2	14.7	17.1	14.3	14.9	14.8	1.2	8.2	11	3.8
3	贵州环科院	13.4	20	24	23	23	20	22	25	22.4	1.9	8.5	67 ^a	5.98
4	江苏监测中心	13.4	16	16	15	10	16	15	9	13.9	3	22	3.4	9.5
5	江西贝源检测	13.4	12	15	11	15	20	10	7	12.9	4.2	33	-4.1	13.3
6	常州监测中心	13.4	13.7	12.2	12.3	13	11.8	12.5	12.4	12.6	0.62	4.9	-6.3	1.94
7	甘肃环科院	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	0.022	0.17	0.046	0.07
a 相对误差不满足要求。														

表 1-165 Ni 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	15.0	10.3	9.97	10.4	9.88	10.2	10.1	9.85	10.1	0.21	2.1	-33	0.664
2	天津监测中心	15.0	13.3	13.4	14.9	14.2	14.2	13.8	14.3	14	0.56	4	-6.6	1.75
3	贵州环科院	15.0	17	19	18	21	20	16	20	18.7	1.8	9.6	25	5.66
4	江苏监测中心	15.0	27	23	27	22	21	27	26	24.7	2.6	11	65 ^a	8.26
5	江西贝源检测	15.0	25	12	29	4	14	11	26	17.3	9.4	54	15	29.5
6	常州监测中心	15.0	17.5	17.6	16.4	16.5	17.6	16.9	15.9	16.9	0.68	4	13	2.13
7	甘肃环科院	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	0.011	0.071	0.12	0.0335	15.0
a 相对误差不满足要求。														

表 1-166 Se 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	0.12	0.086	0.082	0.083	0.084	0.079	0.076	0.078	0.0811	0.0036	4.4	-32	0.0112
2	天津监测中心	0.12	0.107	0.122	0.114	0.149	0.11	0.113	0.136	0.122	0.015	13	1.3	0.0487
3	贵州环科院	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
5	江西贝源检测	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
6	常州监测中心	0.12	3.66E-05	3.82E-05	3.12E-05	3.09E-05	4.21E-05	3.86E-05	4.90E-05	3.81E-05	6.3E-06	16	-100 ^a	2.0E-05
7	甘肃环科院	0.12	0.117	0.117	0.120	0.120	0.119	0.119	0.120	0.119	0.0013	1.1	0.95	0.00423
a 相对误差不满足要求。														

表 1-167 Sn 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	2.60	1.28	1.27	1.28	1.29	1.28	1.28	1.28	1.28	0.0058	0.45	-51 ^a	0.0181
2	天津监测中心	2.60	2.19	2.31	2.17	2.29	2.15	2.19	2.09	2.2	0.077	3.5	-15	0.243
3	贵州环科院	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
5	江西贝源检测	2.60	34	20	30	29	33	25	24	27.9	5.1	18	970 ^a	16
6	常州监测中心	2.60	2.68	3.15	2.91	3.06	3.08	3.11	2.86	2.98	0.17	5.7	15	0.531
7	甘肃环科院	2.60	2.54	2.56	2.54	2.58	2.56	2.56	2.54	2.55	0.016	0.61	1.7	0.0489
a 相对误差不满足要求。														

表 1-168 V 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	45.0	43.8	43	42.2	42	44.8	42.1	43.1	43	1	2.4	-4.4	3.23
2	天津监测中心	45.0	46	32.4	38.4	38.4	44	36.3	52.6	41.2	6.8	17	-8.5	21.4
3	贵州环科院	45.0	75	77	74	72	73	78	68	73.9	3.3	4.5	64 ^a	10.5
4	江苏监测中心	45.0	84	79	86	81	86	86	80	83.1	3.1	3.7	85 ^a	9.68
5	江西贝源检测	45.0	67	53	67	63	45	53	61	58.4	8.3	14	30	26.1
6	常州监测中心	45.0	45.6	45.9	49	38.7	41.7	46.4	45.1	44.6	3.4	7.6	-0.83	10.6
7	甘肃环科院	45.0	44.9	45.1	44.9	45.1	44.9	45	45	45	0.072	0.16	0.026	0.226
a 相对误差不满足要求。														

表 1-169 Zn 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	39.0	25.4	25.4	26.5	24.7	25.1	24.9	27.3	25.6	0.94	3.7	-34	2.96
2	天津监测中心	39.0	49.3	38.6	47.4	45.2	44.1	44.4	45	44.9	3.3	7.4	15	10.4
3	贵州环科院	39.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	39.0	51	54	53	55	54	50	50	52.4	2.1	3.9	34	6.51
5	江西贝源检测	39.0	52	52	52	55	54	57	54	53.7	1.9	3.5	38	5.94
6	常州监测中心	39.0	37	37.8	37.7	37.1	37.6	38	36.9	37.4	0.44	1.2	-4	1.37
7	甘肃环科院	39.0	39.1	39.0	39.1	39.1	39.1	39.0	39.0	39.0	0.033	0.085	0.11	0.104

表 1-170 Mo 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	0.50	0.501	0.506	0.503	0.517	0.507	0.516	0.512	0.509	0.0063	1.2	1.8	0.0197
2	天津监测中心	0.50	0.992	0.98	1.01	1.02	1.04	0.983	0.994	1	0.022	2.2	100 ^a	0.0683

3	贵州环科院	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
5	江西贝源检测	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
6	常州监测中心	0.50	0.839	0.859	0.808	0.753	0.844	0.702	0.529	0.762	0.12	15	52 ^a	0.368
7	甘肃环科院	0.50	0.509	0.491	0.504	0.495	0.494	0.497	0.488	0.497	0.0073	1.5	0.63	0.0231
a 相对误差不满足要求。														

表 1-171 Th 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-3a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	6.70	4.41	4.01	4.11	4.12	4.07	4.27	4.32	4.19	0.15	3.5	-38	0.462
2	天津监测中心	6.70	13.3	13.2	13.4	14.2	14.2	13.8	14.3	13.8	0.47	3.4	110 ^a	1.48
3	贵州环科院	6.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	6.70	7	10	7	9	8	7	6	7.71	1.4	18	15	4.34
5	江西贝源检测	6.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
6	常州监测中心	6.70	8.17	7.91	8.43	7.01	7.36	7.42	7.49	7.68	0.5	6.5	15	1.58
7	甘肃环科院	6.70	6.71	6.73	6.68	6.72	6.73	6.68	6.69	6.71	0.023	0.34	0.079	0.0716
a 相对误差不满足要求。														

表 1-172 Sr 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-6a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	30.0	34.2	34.8	34.6	34.8	34.8	34.9	35.2	34.8	0.31	0.88	16	0.96
2	天津监测中心	30.0	33.2	31.9	30.5	29.6	32.7	33.1	35.0	32.3	1.8	5.6	7.6	5.68
3	贵州环科院	30.0	28	31	32	28	27	23	26	27.9	3	11	-7.1	9.5
4	江苏监测中心	30.0	26	25	27	25	27	24	26	25.7	1.1	4.3	-14	3.5
5	江西贝源检测	30.0	29	30	32	31	30	29	33	30.6	1.5	4.9	1.9	4.75
6	常州监测中心	30.0	28.5	28.8	28.1	28.9	28.0	28.8	28.4	28.5	0.35	1.2	-4.9	1.09
7	甘肃环科院	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	29.9	30.0	30.0	30.0	0.02	0.066	-0.086	0.0622

表 1-173 Zr 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-6a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd (%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	156	146	148	149	149	150	147	146	148	1.7	1.1	-5.2	5.3
2	天津监测中心	156	179	176	173	187	185	183	172	179	5.9	3.3	15	18.6
3	贵州环科院	156	159	158	162	169	152	143	155	157	8.2	5.2	0.55	25.6
4	江苏监测中心	156	129	122	119	115	123	125	115	121	5.2	4.3	-22	16.3
5	江西贝源检测	156	164	181	178	159	159	169	176	169	9.1	5.4	8.6	28.6
6	常州监测中心	156	141	141	141	141	141	140	140	141	0.4	0.28	-9.8	1.26
7	甘肃环科院	156	149	149	142	145	154	140	143	146	4.7	3.2	-6.4	14.8

表 1-174 Sb 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-7a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	0.53	41.4	40.8	41.1	41.5	41.0	41.3	41.2	41.2	0.24	0.59	7700 ^a	0.77
2	天津监测中心	0.53	0.37	0.38	0.37	0.38	0.38	0.41	0.37	0.377	0.013	3.5	-29	0.0414
3	贵州环科院	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
5	江西贝源检测	0.53	20	22	14	19	14	3	9	14.4	6.7	46	2600 ^a	21.1
6	常州监测中心	0.53	3.17	2.96	3.22	3.21	2.78	2.98	3.07	3.05	0.16	5.3	480 ^a	0.508
7	甘肃环科院	0.53	0.530	0.524	0.534	0.522	0.519	0.527	0.533	0.527	0.0057	1.1	-0.57	0.0178

a 相对误差不满足要求。

表 1-175 As 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-7a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	4.20	27.3	25.7	26.0	26.7	27.5	24.9	25.4	26.2	0.98	3.7	520 ^a	3.08
2	天津监测中心	4.20	3.60	3.63	3.38	3.56	3.44	3.37	3.50	3.5	0.1	3	-17	0.328
3	贵州环科院	4.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	4.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
5	江西贝源检测	4.20	8	8	6	5	4	11	12	7.71	3	39	84	9.38
6	常州监测中心	4.20	2.25	2.14	3.27	2.94	2.99	3.01	2.40	2.71	0.44	16	-35	1.38
7	甘肃环科院	4.20	4.19	4.20	4.10	4.17	4.18	4.17	4.10	4.16	0.042	1	-0.97	0.131

a 相对误差不满足要求。

表 1-176 Pb 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-7a）

序号	实验室名称	认定值 (mg/kg)	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd /(%)	RE/ (%)	检出限
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	18.3	65.1	68.9	66.0	69.0	67.4	69.6	68.7	67.8	1.7	2.5	270 ^a	5.32
2	天津监测中心	18.3	11.0	10.4	11.2	10.5	10.4	10.8	9.93	10.6	0.43	4	-42	1.35
3	贵州环科院	18.3	30	33	32	38	38	34	38	34.7	3.3	9.5	90 ^a	10.4
4	江苏监测中心	18.3	19	20	19	19	19	19	19	19.1	0.38	2	4.6	1.19
5	江西贝源检测	18.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
6	常州监测中心	18.3	21.1	22.5	21.1	20.4	21.6	21.1	21.3	21.3	0.65	3	16	2.04
7	甘肃环科院	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	0.0081	0.044	-0.14	0.0253

a 相对误差不满足要求。

表 1-177 Rb 元素重复测定法检出限数据汇总表（GSS-7a）

序号	实验室名称	认定值	测试结果/(mg/kg)							$\bar{x}$	sd	rsd	RE/	检出限
----	-------	-----	--------------	--	--	--	--	--	--	-----------	----	-----	-----	-----

			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#					
1	广西环科院	28.0	42.8	42.9	42.9	42.3	42.2	43.3	43.8	42.9	0.55	1.3	53 ^a	1.71
2	天津监测中心	28.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/	/
3	贵州环科院	28.0	24	24	25	26	23	25	24	24.4	0.98	4	-13	3.07
4	江苏监测中心	28.0	29	30	29	28	27	28	28	28.4	0.98	3.4	1.5	3.07
5	江西贝源检测	28.0	26	27	27	24	26	25	25	25.7	1.1	4.3	-8.2	3.5
6	常州监测中心	28.0	34.3	34.7	34.0	34.5	34.3	34.6	34.2	34.4	0.23	0.68	23	0.734
7	甘肃环科院	28.0	28.0	27.9	28.0	28.0	27.9	28.0	28.0	28.0	0.022	0.08	-0.1	0.0705
a 相对误差不满足要求。														

方法精密度

7 家实验室对统一的 8 个土壤标准样品，10 个土壤实际样品重复测定 7 次。

在计算实验室内标准偏差，实验室间标准偏差，重复性限 r ，复现性限 R 精密度参数前，对各数据进行了离群值识别。综合采用了曼德尔 h 检验法，并参考了质控标准以及实验室室间再现性标准偏差经验模型计算值^[1]，其中相对误差不满足要求，作为异常值进行筛除。根据筛选后合格数据计算的方法精密度结果见表 2-85。

表 1-178 Sb 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>
Sb	1	广西环科院	/	/	0.604	0.19	/	/	2.09	0.017	17.9	0.11	18.4	0.15	/	/	0.992	0.0053
	2	天津监测中心	/	/	/	/	0.941	0.028	1.07	0.014	11.6	0.33	/	/	0.377	0.013	/	/
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	13	3	/	/	/	/	/	/
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	3.06	0.064	/	/	/	/	2	0.044	18.6	0.075	11.4	0.17	/	/	/	/
	7	甘肃环科院	2.37	0.022	0.85	0.013	0.69	0.068	1.41	0.013	14.90	0.023	14.00	0.014	0.53	0.0057	1.20	0.016
Sr（重复性限标准差）			0.048		0.13		0.052		0.025		1.4		0.13		0.010		0.012	
SL（实验室间标准差）			0.49		0.17		0.18		0.49		3.0		3.5		0.11		0.15	
SR（再现性限标准差）			0.49		0.22		0.19		0.49		3.3		3.5		0.11		0.15	
r/(mg/kg)			0.13		0.38		0.15		0.071		3.8		0.37		0.028		0.033	
R/(mg/kg)			1.4		0.61		0.52		1.4		9.2		9.9		0.30		0.41	

表 1-179 Sb 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>
Sb	1	广西环科院	36.9	0.4	/	/	0.672	0.012	/	/	/	/	/	/	/	/	0.845	0.0054	/	/	/	/
	2	天津监测中心	/	/	7.87	0.58	1.83	0.078	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3	贵州环科院	31.6	3.5	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	24	1.8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	30.6	0.13	5.09	0.072	/	/	2.78	0.028	/	/	/	/	3.5	0.14	/	/	3	0.16	1.93	0.065
	7	甘肃环科院	/	/	/	/	0.883	0.0066	/	/	1.38	0.042	/	/	/	/	0.878	0.012	/	/	1.4	0.037
Sr（重复性限标准差）			2.0		0.41		0.046		/		/		/		/		0.0093		/		0.053	
SL（实验室间标准差）			5.2		2.0		0.62		/		/		/		/		0.023		/		0.37	
SR（再现性限标准差）			5.6		2.0		0.62		/		/		/		/		0.025		/		0.38	
r/(mg/kg)			5.5		1.2		0.13		/		/		/		/		0.026		/		0.15	
R/(mg/kg)			16		5.6		1.7		/		/		/		/		0.070		/		1.1	

表 1-180 As 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
As	1	广西环科院	17.6	0.14	/	/	3.34	0.048	8.9	0.23	151	2.2	/	/	/	/	/	/
	2	天津监测中心	29	1.6	12.2	1.6	/	/	12.1	0.65	240	8.9	/	/	3.5	0.1	10.1	0.59
	3	贵州环科院	37	2.6	13.9	1.3	/	/	/	/	231	3.3	88.4	4.5	/	/	9.86	1.7
	4	江苏监测中心	36.1	1.5	15.6	0.53	5.71	1.1	9	1.5	220	3.1	89.7	5.5	/	/	10.7	0.95
	5	江西贝源检测	33.1	5.1	16.9	2	/	/	10.9	2	238	6.3	86.4	10	/	/	13.1	2.1
	6	常州监测中心	34.9	1	18	0.38	7.44	0.41	10	0.47	222	1.8	82.6	4.2	2.71	0.44	14	0.28
	7	甘肃环科院	33	0.024	18	0.0096	6.18	0.01	9.58	0.015	226	5.8	87.9	0.064	4.16	0.042	13.2	0.0087
Sr（重复性限标准差）			2.3		1.2		0.59		1.1		5.1		5.8		0.26		1.2	
SL（实验室间标准差）			6.6		2.3		1.7		1.2		31		1.6		0.72		1.8	
SR（再现性限标准差）			7.0		2.6		1.8		1.6		31		6.0		0.77		2.1	

r/(mg/kg)	6.6	3.4	1.6	3.0	14	16	0.73	3.4
R/(mg/kg)	20	7.3	5.0	4.4	87	17	2.1	5.9

表 1-181 As 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
As	1	广西环科院	165	1.7	/	/	4.05	0.078	/	/	5.74	0.21	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	2	天津监测中心	206	4.5	22.7	1.2	/	/	8.05	0.58	/	/	14.9	1.4	11.7	1.1	/	/	/	/	9.72	0.29
	3	贵州环科院	245	2.4	9.57	0.79	/	/	/	/	/	/	/	/	6.83	0.98	/	/	54.2	3.8	8.86	0.9
	4	江苏监测中心	236	5.3	11.4	0.98	/	/	8.43	0.79	/	/	8.14	0.9	8.86	1.1	/	/	67.4	14	11.4	0.79
	5	江西贝源检测	229	8.3	13.1	3.2	/	/	11.7	2.6	/	/	10.1	1.3	9.71	1.8	/	/	30	5.9	9.14	2.3
	6	常州监测中心	196	1.1	14.8	0.48	4.01	0.11	11.2	0.22	5.14	0.19	12	0.32	12.2	0.45	/	/	/	/	13.7	0.18
	7	甘肃环科院	/	/	13.3	0.03	/	/	/	/	/	/	9.47	0.078	13.2	0.092	/	/	/	/	9.5	0.048
Sr（重复性限标准差）			4.6		1.5		/		1.4		0.20		0.96		1.1		/		9.0		1.1	
SL（实验室间标准差）			30		4.5		/		1.8		0.42		2.6		2.3		/		19		1.8	
SR（再现性限标准差）			30		4.8		/		2.3		0.46		2.8		2.6		/		21		2.1	
r/(mg/kg)			13		4.2		/		3.9		0.56		2.7		3.0		/		25		3.0	
R/(mg/kg)			84		13		/		6.4		1.3		7.7		7.2		/		58		5.9	

表 1-182 Cd 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Cd	1	广西环科院	/	/	0	0	0.057	0	0	0	0.201	0.0017	/	/	/	/	0.167	0.0009
	2	天津监测中心	/	/	0.13	0.0036	0.0571	0.0018	0	0	0.136	0.0036	0.441	0.013	/	/	0.131	0.0046

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
	3	贵州环科院	/	/	0	0	0	0	0	0	0	0	/	/	/	/	0	0
	4	江苏监测中心	/	/	0	0	0	0	0	0	0	0	/	/	/	/	0	0
	5	江西贝源检测	/	/	0	0	0	0	0	0	0	0	/	/	/	/	0	0
	6	常州监测中心	2.69	0.061	0	0	0.104	0.069	0	0	0	0	/	/	0.214	0.13	0	0
	7	甘肃环科院	2.53	0.015	0.201	0.0015	0.0801	0.00069	0.112	0.00069	0.162	0.00095	0.504	0.0036	0.234	0.0016	0.142	0.0011
Sr（重复性限标准差）			0.044		0.0028		0.035		/		0.0024		0.010		/		0.0028	
SL（实验室间标准差）			0.11		0.050		0.018		/		0.033		0.044		/		0.018	
SR（再现性限标准差）			0.12		0.050		0.039		/		0.033		0.045		/		0.019	
r/(mg/kg)			0.12		0.0077		0.097		/		0.0066		0.027		/		0.0078	
R/(mg/kg)			0.34		0.14		0.11		/		0.092		0.13		/		0.052	

表 1-183 Cd 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Cd	1	广西环科院	/	/	0.19 5	0.0009 5	/	/	0.15 3	0.0005 3	/	/	0.18 4	0.0007 9	0.14 3	0.0003 8	0.079 3	0.001 1	/	/	0	0
	2	天津监测中心	/	/	/	/	/	/	0.16	0.0065	0.17 9	0.004 1	0	0	0.17 1	0.0041	0.078 3	0.003 1	/	/	0.15 2	0.019
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	0	0	/	/	0	0	0	0	0	0	28.7	2.8	0	0
	4	江苏监测中心	/	/	/	/	/	/	0	0	/	/	0	0	0	0	0	0	24.1	0.69	0	0
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	0	0	/	/	0	0	0	0	0	0	51.7	3.4	0	0
	6	常州监测中心	/	/	0.21	0.046	0.57	0.06	0	0	0.18	0.044	0	0	0	0	0	0	28.6	0.18	0	0

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
							8	6			5											
	7	甘肃环科院	/	/	0.13 6	0.0025	/	/	0.20 5	0.0056	0.11	0.002 8	0.11	0.0028	0.13 9	0.0045	0	0	/	/	0.11 2	0.002 4
Sr（重复性限标准差）			/		0.027		/		0.0050		0.026		0.0021		0.0035		/		2.2		0.014	
SL（实验室间标准差）			/		0.038		/		0.028		0.041		0.052		0.017		/		12		0.028	
SR（再现性限标准差）			/		0.046		/		0.029		0.048		0.052		0.018		/		13		0.031	
r/(mg/kg)			/		0.074		/		0.014		0.072		0.0058		0.010		/		6.2		0.038	
R/(mg/kg)			/		0.13		/		0.080		0.13		0.15		0.050		/		35		0.087	

表 1-184 Cr 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Cr	1	广西环科院	58.9	0.5	52.3	3.6	23.9	0.77	67.9	1.9	103	2.7	/	/	/	/	60.1	2.4
	2	天津监测中心	54.9	5.6	53.7	3.8	35.7	6.2	80.3	5.2	102	4.3	105	8.6	380	22	58.5	3.3
	3	贵州环科院	40.9	4.4	33.4	3.8	/	/	106	6.8	144	6.4	/	/	379	9.9	37.3	6.1
	4	江苏监测中心	47.1	2.4	59.3	1.8	39.4	1.9	78.6	3.6	99	2.6	85.7	2.9	310	4.4	56.4	0.79
	5	江西贝源检测	41	5.7	59	13	38.1	4.7	81.4	12	112	12	87.6	9.8	383	13	66.6	7.5
	6	常州监测中心	39.2	1.5	42	1.2	33.1	1.7	81.5	2	113	2.4	83.9	2.5	363	3.2	64.8	2.8
	7	甘肃环科院	44.1	0.043	52	0.077	35	0.047	80.9	0.041	107	3.8	86	0.13	377	21	64.9	0.085
Sr（重复性限标准差）			3.6		5.5		3.4		5.8		5.8		6.1		14		4.1	
SL（实验室间标准差）			7.5		9.2		5.4		11		15		8.4		27		9.9	
SR（再现性限标准差）			8.3		11		6.3		13		16		10		31		11	
r/(mg/kg)			10		16		9.4		16		16		17		40		12	

R/(mg/kg)	23	30	18	36	45	29	87	30
-----------	----	----	----	----	----	----	----	----

表 1-185 Cr 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Cr	1	广西环科院	113	2.1	59	3.2	53.5	1.9	49.9	1.7	83.9	3.9	86.1	2.4	51.1	0.79	46.5	1.1	99.3	2	50.9	2.5
	2	天津监测中心	183	9	/	/	48	0.6	/	/	89.2	2.1	/	/	83.4	2	35.1	4.3	/	/	/	/
	3	贵州环科院	233	4.2	117	5.8	/	/	/	/	/	/	70.7	6.2	55.1	2.3	/	/	/	/	54.6	6.8
	4	江苏监测中心	148	5.1	54.1	1.5	47	1.9	39.6	1.8	82.6	2.1	56.6	3	51.3	0.76	37.6	1.4	85.3	2.1	62.1	2
	5	江西贝源检测	126	13	45.1	6.8	/	/	/	/	92.9	88	45.6	4.1	32.6	3.1	22.4	7.3	83.6	8.9	/	/
	6	常州监测中心	138	1.9	63.7	1.5	60.5	1.2	49	1.5	59.4	2.4	72.6	2.1	63	2	36.9	2.1	65.7	3.2	72.6	1.9
	7	甘肃环科院	/	/	64.7	0.22	51.7	0.21	51.9	0.17	80.7	0.26	80.5	0.16	64.8	0.43	51.9	0.2	76.7	2.8	80.8	0.1
Sr（重复性限标准差）			7.1		4.0		1.3		1.4		/		3.5		1.9		3.6		4.6		3.5	
SL（实验室间标准差）			44		25		5.3		5.4		/		15		16		10		12		12	
SR（再现性限标准差）			45		26		5.5		5.6		/		15		16		11		13		13	
r/(mg/kg)			20		11		3.8		4.1		/		9.9		5.2		10		13		9.7	
R/(mg/kg)			125		72		15		16		/		43		44		30		36		36	

表 1-186 Co 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Co	1	广西环科院	10.8	0.098	9.69	0.11	5	0.086	13.5	0.073	12.4	0.088	20.6	0.15	/	/	9.86	0.053
	2	天津监测中心	10.7	0.5	10.2	0.67	6.09	0.099	20.2	0.24	18.5	0.38	12.5	0.29	86.1	1.5	10.3	0.24

	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	12.2	0.27	11.6	0.33	7.82	0.23	18.6	0.35	23.3	0.23	27.6	0.43	50.1	0.62	11.5	0.16
	7	甘肃环科院	10.3	0.0069	11.1	0.0053	6.89	0.016	20	0.013	18	0.016	20	0.018	92.9	0.064	12.3	0.01
Sr（重复性限标准差）			0.29		0.38		0.13		0.22		0.23		0.27		0.94		0.15	
SL（实验室间标准差）			0.82		0.85		1.2		3.1		4.5		6.2		23		1.1	
SR（再现性限标准差）			0.87		0.93		1.2		3.1		4.5		6.2		23		1.1	
r/(mg/kg)			0.81		1.1		0.37		0.60		0.63		0.76		2.6		0.41	
R/(mg/kg)			2.4		2.6		3.4		8.8		13		17		64		3.1	

表 1-187 Co 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Co	1	广西环科院	/	/	11.2	0.13	8.35	0.24	8.74	0.12	15.8	0.039	/	/	9.21	0.048	5.48	0.12	13.3	0.11	9.2	0.13
	2	天津监测中心	12.3	0.27	17.9	0.63	8.78	0.41	11.6	0.45	16.4	0.37	/	/	10.9	0.34	/	/	13.4	1.7	15.1	0.35
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	26.8	0.43	11.7	0.26	8.75	0.15	10.2	0.54	13.1	0.34	/	/	10.3	0.43	5.96	0.14	22.1	0.61	12.6	0.33
	7	甘肃环科院	/	/	12.2	0.04	11	0.03	11.1	0.045	/	/	/	/	12.2	0.039	11.1	0.028	/	/	/	/
Sr（重复性限标准差）			0.36		0.35		0.25		0.36		0.29		/		0.28		0.11		1.0		0.29	
SL（实验室间标准差）			10		3.1		1.2		1.2		1.8		/		1.2		3.1		5.0		3.0	
SR（再现性限标准差）			10		3.1		1.2		1.3		1.8		/		1.3		3.1		5.1		3.0	
r/(mg/kg)			1.0		0.97		0.70		1.0		0.81		/		0.77		0.30		2.9		0.81	

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
R/(mg/kg)			29		8.8		3.4		3.6		5.0		/		3.6		8.7		14		8.3	

表 1-188 Cu 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Cu	1	广西环科院	/	/	16.6	0.96	11.9	0.37	33.5	0.68	93.4	2.2	/	/	109	2.4	20.3	0.58
	2	天津监测中心	32.2	3.2	22.9	1.4	14.8	1.2	45	2.8	144	5.2	302	11	83.9	5.3	25.7	2.5
	3	贵州环科院	43.9	2.5	24.9	3.1	/	/	49	3.3	147	6.1	361	4.4	90.6	5.8	30.6	3.7
	4	江苏监测中心	40.6	2.9	20.3	1.9	13.9	3	43.6	2.8	135	3.7	353	8.4	77.3	2.4	24	2.6
	5	江西贝源检测	38.7	6.8	22.1	5.2	12.9	4.2	43.3	4.8	136	6	339	10	85.3	9.3	24.1	7.7
	6	常州监测中心	46.9	0.77	18.8	1	12.5	0.61	43.9	0.51	141	0.78	356	2.2	80.7	1.8	23.1	0.96
	7	甘肃环科院	42	0.069	20	0.015	13.4	0.022	43	0.044	138	3.8	341	13	83.9	0.071	24	0.014
Sr（重复性限标准差）			3.5		2.5		2.2		2.7		4.4		9.0		4.8		3.5	
SL（实验室间标准差）			4.9		2.6		0.62		4.6		18		21		10		2.8	
SR（再现性限标准差）			6.0		3.6		2.3		5.3		19		23		11		4.5	
r/(mg/kg)			9.7		7.0		6.1		7.5		12		25		14		9.9	
R/(mg/kg)			17		10		6.4		15		52		64		32		13	

表 1-189 Cu 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Cu	1	广西环科院	117	2.3	/	/	16.9	0.53	17.7	0.38	/	/	23.9	0.25	22.2	0.58	/	/	73.1	1.3	18.5	0.56
	2	天津监测中心	146	19	/	/	20.3	0.88	34.4	5.2	34.4	0.2	23	1	26.8	1	15.5	0.57	/	/	29.4	1.6
	3	贵州环科院	127	2.7	/	/	23	1.2	34.3	1.1	36.9	1.1	19.7	1.7	40	1.5	13.7	1.8	42	3.9	25.7	1.7
	4	江苏监测中心	120	5.6	143	21	17.1	1.6	31	2.2	32.3	1.3	16.7	1.1	30.4	2.2	12	2.4	37.6	2.9	22	0.82
	5	江西贝源检测	117	8.2	110	17	14.1	4.2	24.3	2.6	27	2.8	11	3.9	26.7	3.2	/	/	47.4	8.2	20.7	4.5
	6	常州监测中心	108	0.98	82	1.1	15.4	0.71	28.9	0.55	26.8	0.8	13.3	0.4	29.1	0.76	8.02	0.46	35.5	0.88	16.3	0.52
	7	甘肃环科院	84.3	0.22	/	/	19.9	0.052	20.1	0.069	/	/	/	/	24.1	0.065	/	/	37.4	1.3	/	/
Sr（重复性限标准差）			8.2		16		1.8		2.4		1.5		1.8		1.7		1.5		4.0		2.1	
SL（实验室间标准差）			18		30		3.0		6.6		4.5		5.2		5.8		3.1		14		4.7	
SR（再现性限标准差）			20		34		3.5		7.1		4.7		5.5		6.0		3.5		15		5.2	
r/(mg/kg)			23		44		5.1		6.7		4.2		5.2		4.6		4.3		11		5.9	
R/(mg/kg)			57		95		10		20		13		15		17		9.8		41		14	

表 1-190 Pb 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Pb	1	广西环科院	/	/	13.9	0.57	/	/	31.1	1.1	128	3.2	252	3.1	/	/	10.8	0.38
	2	天津监测中心	169	6	21.4	2.6	18.6	0.45	40.1	1.5	250	7.7	482	12	10.6	0.43	16.1	2.1
	3	贵州环科院	338	5.5	30	2.2	29.3	2.4	41.9	1.9	243	2.1	480	6.8	/	/	25.3	1.9
	4	江苏监测中心	329	6.9	28	1.3	28.4	1.5	36.7	2	239	3.2	475	7	19.1	0.38	21.6	1.6
	5	江西贝源检测	307	3.7	17	2.4	15.9	3.1	24.1	4.5	225	8.4	458	5.1	/	/	/	/
	6	常州监测中心	337	0.85	26	0.45	25.9	0.58	37.2	0.73	233	1.7	465	7.5	21.3	0.65	19.9	0.65
	7	甘肃环科院	318	5.9	27	0.024	28	0.028	37	0.058	233	6.7	452	12	18.3	0.0081	21	0.025

Sr（重复性限标准差）	5.2	1.7	1.7	2.1	5.4	8.2	0.43	1.4
SL（实验室间标准差）	65	6.0	5.6	6.0	42	83	4.7	5.0
SR（再现性限标准差）	65	6.2	5.9	6.3	42	83	4.7	5.2
r/(mg/kg)	15	4.7	4.9	6.0	15	23	1.2	3.8
R/(mg/kg)	183	17	17	18	119	232	13	15

表 1-191 Pb 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Pb	1	广西环科院	180	5.5	/	/	10.7	0.26	8.78	0.49	19.1	0.59	12.8	0.32	/	/	14.4	0.41	/	/	/	/
	2	天津监测中心	222	7.3	/	/	20.2	0.54	12.9	1.5	29.9	0.79	10.2	0.16	24.3	1	20.3	0.2	7050	240	22.2	1.2
	3	贵州环科院	233	2.3	32	1.3	17.1	0.69	14.9	0.9	34.6	1.1	13.4	0.98	37.9	1.5	17.3	1.1	7360	12	29	0.58
	4	江苏监测中心	224	2.9	36.6	2.1	19.9	0.9	15.1	0.38	33.3	2.4	16.9	1.2	28.3	1.4	17.6	0.98	7410	110	28.4	0.98
	5	江西贝源检测	182	12	34.1	8.9	/	/	/	/	18.6	1.5	/	/	/	/	/	/	7180	66	/	/
	6	常州监测中心	185	1.2	28.1	0.81	15.2	0.23	10.7	0.38	28.7	0.46	11.4	0.22	26.3	0.58	12.5	0.44	6590	18	22.6	0.58
	7	甘肃环科院	/	/	/	/	26.9	0.069	/	/	36.8	0.14	/	/	21	0.17	26.9	0.054	6530	22	36.8	0.14
Sr（重复性限标准差）			6.4		4.6		0.53		0.85		1.2		0.72		1.1		0.66		112		0.79	
SL（实验室间标准差）			24		3.1		5.5		2.7		7.3		2.5		6.4		5.1		377		5.9	
SR（再现性限标准差）			25		5.6		5.5		2.8		7.4		2.6		6.5		5.1		393		6.0	
r/(mg/kg)			18		13		1.5		2.4		3.4		2.0		3.0		1.8		313		2.2	
R/(mg/kg)			70		16		15		7.9		21		7.3		18		14		1101		17	

表 1-192 Ni 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Ni	1	广西环科院	/	/	24.6	0.84	10.1	0.21	30.5	0.92	39	1.4	57.1	1.7	/	/	26.8	0.81
	2	天津监测中心	20.1	3.1	24.9	1.6	14	0.56	35.9	2.2	29.1	4.2	49.4	3.1	235	6.8	30	1.2
	3	贵州环科院	21.3	2.9	29	1.8	18.7	1.8	43.6	3.2	47.3	2.1	81	3	213	6.3	37.4	3.6
	4	江苏监测中心	23.7	2.9	32.1	2.9	/	/	44.7	2.4	50.6	4.7	83.6	4.8	224	6.4	34.1	3.3
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	17.3	9.4	37.3	9.5	33.3	9.1	76.9	21	222	25	42.4	13
	6	常州监测中心	17.5	0.64	24.2	1.2	16.9	0.68	33	0.89	33.8	0.78	75.3	1.3	229	1.6	29.9	0.76
	7	甘肃环科院	16.9	0.01	24	0.032	15	0.011	36	0.059	38	0.053	75	0.11	207	5.8	30	0.02
Sr (重复性限标准差)			2.3		1.7		3.9		4.0		4.3		8.3		11		5.3	
SL (实验室间标准差)			2.7		3.3		2.7		5.0		7.6		12		9.3		5.0	
SR (再现性限标准差)			3.5		3.7		4.8		6.4		8.7		15		15		7.3	
r/(mg/kg)			6.5		4.6		11		11		12		23		32		15	
R/(mg/kg)			9.9		10		13		18		24		42		41		20	

表 1-193 Ni 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Ni	1	广西环科院	/	/	31.6	1.6	25.4	1.1	22.8	0.32	/	/	/	/	27.4	0.35	19.7	0.43	41.3	1.1	22.2	0.54
	2	天津监测中心	96.4	18	35.2	0.14	27.5	0.17	/	/	/	/	/	/	34	1.4	14.4	0.77	53.2	4.3	/	/
	3	贵州环科院	130	3.6	41.9	1.6	19	1.2	24.4	0.53	27.1	0.9	13.9	0.9	33.3	1.8	15.6	2.1	47.9	4.7	33	3.5
	4	江苏监测中心	129	1.3	38.7	2.3	24.9	1.9	25.7	2.7	29.3	3.1	23.4	2.2	35.7	2.6	17.7	3.1	58.6	3.3	34.9	2
	5	江西贝源检测	90.3	17	41.6	10	/	/	/	/	/	/	/	/	36.7	8.1	/	/	51	20	/	/
	6	常州监测中心	127	2.6	30.9	1	22.8	0.44	22.3	1.2	21	0.83	13.6	0.26	29.7	0.78	15.6	0.43	32.2	1.4	24.8	0.63

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
	7	甘肃环科院	204	7.6	29.9	0.088	23.9	0.085	23.9	0.093	/	/	/	/	29.9	0.08	23.8	0.06	/	/	35.8	0.093
Sr（重复性限标准差）			11		4.0		1.0		1.4		1.9		1.4		3.3		1.6		8.7		1.8	
SL（实验室间标准差）			40		4.9		2.9		1.2		4.2		5.5		3.2		3.4		8.8		6.2	
SR（再现性限标准差）			42		6.3		3.0		1.8		4.7		5.7		4.6		3.8		12		6.4	
r/(mg/kg)			30		11		2.9		3.8		5.4		3.9		9.4		4.4		24		5.2	
R/(mg/kg)			117		18		8.5		5.1		13		16		13		11		35		18	

表 1-194 Se 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Se	1	广西环科院	0.118	0.0068	/	/	0.0811	0.0036	/	/	0.684	0.042	/	/	/	/	0.125	0.0038
	2	天津监测中心	0.15	0.027	0.135	0.017	0.122	0.015	0.247	0.032	0.594	0.062	/	/	0.266	0.031	0.126	0.017
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	7	甘肃环科院	0.222	0.00021	0.257	0.0019	0.119	0.0013	0.306	0.0036	0.747	0.012	0.468	0.0087	0.344	0.0056	0.0987	0.0015
Sr（重复性限标准差）			0.016		0.012		0.0089		0.023		0.044		/		0.022		0.010	
SL（实验室间标准差）			0.053		0.086		0.023		0.041		0.075		/		0.055		0.015	
SR（再现性限标准差）			0.055		0.087		0.024		0.047		0.087		/		0.059		0.018	
r/(mg/kg)			0.045		0.034		0.025		0.064		0.12		/		0.062		0.028	
R/(mg/kg)			0.15		0.24		0.068		0.13		0.24		/		0.16		0.051	

表 1-195 Se 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Se	1	广西环科院	1.43	0.065	/	/	0.255	0.0093	/	/	0.252	0.015	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	2	天津监测中心	1.31	0.096	/	/	0.17	0.0013	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	7	甘肃环科院	/	/	/	/	0.26	0.0071	0.257	0.007	0.307	0.008	/	/	/	/	0.255	0.0056	/	/	/	/
Sr (重复性限标准差)			0.082		/		0.0068		/		0.012		/		/		/		/		/	
SL (实验室间标准差)			0.079		/		0.051		/		0.039		/		/		/		/		/	
SR (再现性限标准差)			0.11		/		0.051		/		0.040		/		/		/		/		/	
r/(mg/kg)			0.23		/		0.019		/		0.034		/		/		/		/		/	
R/(mg/kg)			0.32		/		0.14		/		0.11		/		/		/		/		/	

表 1-196 Sn 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Sn	1	广西环科院	/	/	2.54	0.016	/	/	/	/	8.47	0.044	/	/	/	/	2.69	0.012
	2	天津监测中心	/	/	2.13	0.12	2.2	0.077	3.63	0.058	5.86	0.19	/	/	3.22	0.042	2.3	0.17
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	443	8.8	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	8.43	1.1	/	/	/	/	/	/	7.57	1.3	230	13	/	/	/	/

	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	360	6.7	/	/	/	/
	6	常州监测中心	13.3	0.17	/	/	2.98	0.17	7.27	0.13	/	/	574	1.9	/	/	/	/
	7	甘肃环科院	9.78	0.017	2.01	0.02	2.55	0.016	5.61	0.017	7.18	0.0096	412	16	4.95	0.077	2.87	0.047
Sr（重复性限标准差）			0.64		0.071		0.11		0.083		0.66		10		0.062		0.10	
SL（实验室间标准差）			2.5		0.28		0.39		1.8		1.1		125		1.2		0.29	
SR（再现性限标准差）			2.6		0.29		0.40		1.8		1.2		126		1.2		0.31	
r/(mg/kg)			1.8		0.20		0.30		0.23		1.8		29		0.17		0.29	
R/(mg/kg)			7.2		0.80		1.1		5.1		3.5		352		3.4		0.86	

表 1-197 Sn 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Sn	1	广西环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	4.08	0.01	3.72	0.023	/	/	/	/	6.1	0.023	2.87	0.0063
	2	天津监测中心	/	/	/	/	4.08	0.015	/	/	4.09	0.032	/	/	3.24	0.13	/	/	/	/	3.96	0.027
	3	贵州环科院	245	7.9	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	145	11	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	5	江西贝源检测	179	19	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	/	/	9.53	0.13	6.25	0.1	4.25	0.14	3.27	0.09	/	/	6.34	0.16	4.83	0.12	6.87	0.18	3.59	0.15
	7	甘肃环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	5.64	0.075	5.61	0.077	2.94	0.071	/	/	/	/	5.61	0.079
Sr（重复性限标准差）			13		/		0.072		/		0.061		0.057		0.13		/		0.13		0.086	
SL（实验室间标准差）			51		/		1.5		/		0.99		1.3		1.9		/		0.54		1.2	
SR（再现性限标准差）			52		/		1.5		/		0.99		1.3		1.9		/		0.56		1.2	
r/(mg/kg)			38		/		0.20		/		0.17		0.16		0.35		/		0.36		0.24	
R/(mg/kg)			147		/		4.3		/		2.8		3.7		5.3		/		1.6		3.3	

表 1-198 V 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
V	1	广西环科院	70.2	2.3	64	2.2	43	1	101	3.1	131	1.5	149	2.3	264	5.6	70.2	2
	2	天津监测中心	67.1	6.8	79	6	41.2	6.8	103	4.1	137	5.9	136	5.8	227	4.7	76.2	6.5
	3	贵州环科院	82.4	2.2	95.1	4.2	/	/	106	3.4	110	6.1	98.1	8.7	184	6.2	71.7	3.1
	4	江苏监测中心	78.4	1.7	/	/	/	/	87.7	1.9	104	2.5	85.7	3.4	221	5	67.6	1.5
	5	江西贝源检测	71.4	4.8	73	11	58.4	8.3	134	6.2	151	8	120	19	346	31	90.1	12
	6	常州监测中心	54.9	3.4	59.8	4.8	44.6	3.4	124	2.6	134	4.7	102	5.6	236	7.1	79.7	4.7
	7	甘肃环科院	61.1	0.051	64.9	0.037	45	0.072	126	7.7	126	3.3	109	6.2	229	6	79.9	0.049
Sr（重复性限标准差）			3.7		5.8		5.1		4.6		5.0		8.9		13		5.7	
SL（实验室间标准差）			9.4		13		6.6		17		16		22		51		7.3	
SR（再现性限标准差）			10		14		8.3		17		17		24		52		9.3	
r/(mg/kg)			10		16		14		13		14		25		36		16	
R/(mg/kg)			28		39		23		48		47		66		146		26	

表 1-199 V 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>
V	1	广西环科院	/	/	77	1.4	70.2	2.4	60.1	1.1	107	4	108	1.6	73.5	1.8	/	/	124	3.4	69.4	2.8
	2	天津监测中心	257	8.6	/	/	64.7	1.6	/	/	113	2.2	/	/	81.1	6.3	/	/	198	14	120	1.8
	3	贵州环科院	/	/	109	3.8	/	/	/	/	/	/	95	2.9	72.3	4.3	/	/	153	2.4	61.7	3.2
	4	江苏监测中心	/	/	60.4	1.5	51.1	1.3	55.6	1.3	87.7	3.1	/	/	61.1	1.3	49	1.8	139	3.7	78.3	2.1
	5	江西贝源检测	338	24	98.4	17	66	14	72.1	7.9	88.3	10	155	12	66.4	13	52.4	7.2	121	8.8	87.6	9
	6	常州监测中心	271	3.9	85	1.9	67.5	3	78.8	5.3	78	6.2	96.4	6.2	75	2.8	40.1	4.3	104	3.7	91.8	5.7
	7	甘肃环科院	230	6.3	79.5	0.27	64.7	0.23	64.6	0.13	119	4.3	121	3.1	79.6	0.23	64.8	0.2	135	3.3	120	3.8
Sr（重复性限标准差）			13		7.2		6.0		4.3		5.6		6.4		5.9		4.3		6.9		4.7	
SL（实验室间标准差）			46		17		6.3		9.2		16		25		6.7		10		30		23	
SR（再现性限标准差）			48		18		8.7		10		17		25		8.9		11		31		23	
r/(mg/kg)			37		20		17		12		16		18		16		12		19		13	
R/(mg/kg)			133		51		24		28		48		71		25		31		86		66	

表 1-200 Zn 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>
Zn	1	广西环科院	/	/	48.2	0.98	25.6	0.93	86.1	2.5	143	2.6	798	11	196	5.4	59	1.5
	2	天津监测中心	396	25	69.6	6	44.9	3.3	105	3.7	179	11	1540	63	190	6.5	75.1	4.8
	3	贵州环科院	300	3.5	/	/	/	/	/	/	149	4	1420	11	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	481	4.7	71.6	0.53	52.4	2.1	107	1.3	182	1.5	1540	27	196	6.7	76	3.1

	5	江西贝源检测	447	8.3	68.4	5.8	53.7	1.9	101	2.6	171	4.4	1450	19	188	5.6	81.7	5.6
	6	常州监测中心	491	2.8	56.2	0.68	37.4	0.44	92.6	1.1	161	0.57	1480	3.3	175	1.5	65.7	0.69
	7	甘肃环科院	452	12	57.9	0.048	39	0.033	91.9	0.072	167	3.4	1440	34	180	5.7	65.9	0.052
Sr（重复性限标准差）			12		3.4		1.8		2.2		5.0		30		5.5		3.3	
SL（实验室间标准差）			71		9.2		10		8.2		14		261		8.3		8.3	
SR（再现性限标准差）			72		9.8		11		8.5		15		263		9.9		9.0	
r/(mg/kg)			34		9.7		5.1		6.2		14		85		15		9.3	
R/(mg/kg)			201		28		30		24		43		736		28		25	

表 1-201 Zn 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Zn	1	广西环科院	471	3.5	74	3.4	54.8	2.2	48.9	1.2	81.7	2.6	70.9	1.3	55.8	0.61	37.1	0.44	/	/	/	/
	2	天津监测中心	603	3.7	81.8	2.8	80	2.7	90.2	4.5	116	2.8	76.7	1.3	91.8	3.7	35.2	0.77	5560	330	82.9	0.64
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	5950	25	/	/
	4	江苏监测中心	567	5	83.7	2.1	74.4	1.7	72.1	2.1	84.6	1.3	56.3	2.1	73.7	1.5	27.3	0.49	6710	81	83.9	0.9
	5	江西贝源检测	493	17	85.1	7.2	74	4.6	70.7	3.2	90.7	3.1	55	3.6	77.7	5	31	2.8	5870	77	81	3.8
	6	常州监测中心	494	2	117	0.91	78.4	0.51	69.9	0.68	72.3	0.65	57.6	0.65	76	0.61	26.7	0.56	5210	8.5	78.2	0.64
	7	甘肃环科院	/	/	65.6	0.14	57.7	0.16	57.7	0.17	91.6	0.33	91.7	0.3	65.6	0.19	57.6	0.11	5980	89	91.4	0.2
Sr（重复性限标准差）			8.3		3.6		2.5		2.5		2.1		1.9		2.6		1.2		147		1.8	
SL（实验室间标准差）			56		17		11		14		15		15		12		11		498		4.9	
SR（再现性限标准差）			57		18		11		14		15		15		12		12		519		5.2	
r/(mg/kg)			23		10		6.9		6.9		5.9		5.3		7.4		3.5		412		5.0	
R/(mg/kg)			160		50		31		40		42		41		35		32		1454		15	

表 1-202 Mo 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Mo	1	广西环科院	/	/	/	/	0.509	0.0063	/	/	2.37	0.024	/	/	4.8	0.048	0.657	0.0053
	2	天津监测中心	/	/	0.961	0.021	/	/	0.893	0.016	2.34	0.036	/	/	3.09	0.066	0.966	0.017
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	174	3.8	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	144	5.6	/	/	/	/
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	2.01	0.049	1.71	0.096	/	/	0.733	0.057	2.4	0.1	186	0.74	3.54	0.14	0.915	0.096
	7	甘肃环科院	2	0.02	1.63	0.008	0.497	0.0073	0.694	0.0092	2.31	0.029	161	4.3	3.16	0.032	0.75	0.012
Sr（重复性限标准差）			/		0.057		0.0068		0.035		0.056		4.0		0.083		0.049	
SL（实验室间标准差）			/		0.41		0.0081		0.10		0.032		18		0.79		0.14	
SR（再现性限标准差）			/		0.41		0.011		0.11		0.065		18		0.80		0.15	
r/(mg/kg)			/		0.16		0.019		0.097		0.16		11		0.23		0.14	
R/(mg/kg)			/		1.2		0.030		0.31		0.18		51		2.2		0.42	

表 1-203 Mo 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Mo	1	广西环科院	4.52	0.043	/	/	/	/	0.592	0.0031	0.811	0.0043	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	2	天津监测中心	5.34	0.069	1.47	0.0095	/	/	0.673	0.015	0.7	0.0054	1.43	0.017	/	/	0.629	0.0033	3.9	1	/	/
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	5.86	1.6	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	4.92	0.071	/	/	0.472	0.045	0.817	0.065	0.633	0.11	1.85	0.12	/	/	/	/	/	/	1.8	0.11
	7	甘肃环科院	/	/	/	/	/	/	1.56	0.029	0.679	0.012	/	/	/	/	/	/	3.08	0.48	/	/
Sr（重复性限标准差）			0.80		/		/		0.036		0.055		0.086		/		/		0.78		/	
SL（实验室间标准差）			0.49		/		/		0.44		0.073		0.30		/		/		0.50		/	
SR（再现性限标准差）			0.94		/		/		0.44		0.091		0.31		/		/		0.93		/	
r/(mg/kg)			2.2		/		/		0.10		0.16		0.24		/		/		2.2		/	
R/(mg/kg)			2.6		/		/		1.2		0.26		0.86		/		/		2.6		/	

表 1-204 Rb 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Rb	1	广西环科院	127	0.38	86.1	1.3	80.4	1	146	0.97	117	1.4	124	1.5	/	/	87.5	0.8
	2	天津监测中心	138	8.3	93.4	5.4	84.4	1.5	148	2.5	143	3.6	134	6.5	/	/	87.2	3.7
	3	贵州环科院	136	0.53	92.9	1.7	84.4	1.4	154	2.1	141	2	119	2.1	24.4	0.98	89.4	1.5
	4	江苏监测中心	135	2.7	95.1	2	85.1	2.5	152	2.3	142	1.4	119	2.9	28.4	0.98	90.7	1.8
	5	江西贝源检测	122	3	85.7	2.1	78.7	1.9	137	4.2	129	2.4	115	2	25.7	1.1	87.6	1.3
	6	常州监测中心	136	0.71	94.7	0.44	85.3	0.29	150	0.31	134	0.41	121	1.7	34.4	0.23	96.3	0.49
	7	甘肃环科院	128	3.1	94.9	0.073	84.9	0.055	142	5	135	3.4	112	4	28	0.022	95.9	0.056
Sr（重复性限标准差）			3.7		2.5		1.5		2.9		2.3		3.4		0.80		1.8	
SL（实验室间标准差）			5.9		4.0		2.6		5.8		9.2		7.0		3.8		3.9	
SR（再现性限标准差）			6.9		4.7		3.0		6.5		9.5		7.8		3.9		4.2	

r/(mg/kg)	10	6.9	4.1	8.2	6.6	9.5	2.2	4.9
R/(mg/kg)	19	13	8.3	18	26	22	11	12

表 1-205 Rb 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Rb	1	广西环科院	60.7	1.4	87.5	0.83	83.7	1.7	62.5	0.89	102	1.8	63	0.41	86.1	1.6	102	1.7	116	2.1	61.7	0.72
	2	天津监测中心	66.3	1.5	/	/	95.2	0.69	67.4	0.93	123	1.4	/	/	100	0.53	90.2	0.64	158	0.49	90.6	1.6
	3	贵州环科院	47.3	1.4	101	0.95	67.1	0.9	58.7	0.49	111	1.1	25.1	0.38	78.1	0.9	73.1	0.69	118	1.1	83.3	1.1
	4	江苏监测中心	49.6	0.53	73	1	70.7	0.95	60.9	0.69	102	2.9	32.3	0.49	78.4	2.9	64.7	0.76	114	1.9	82.4	2.3
	5	江西贝源检测	43.4	0.53	71	4.2	62.4	0.79	54.7	1.6	101	2.2	28.1	0.69	73.6	1.7	65.3	2.1	108	2.1	72.7	2.9
	6	常州监测中心	50.8	0.46	105	0.44	74.1	0.44	61.5	0.19	98	0.29	38.4	0.24	84.1	0.39	66.6	0.39	94.2	0.47	65.4	0.39
	7	甘肃环科院	28.2	0.12	95.4	0.19	94.7	0.21	94.6	0.16	143	4.1	/	/	95.6	0.23	94.5	0.32	71.5	0.21	/	/
Sr（重复性限标准差）			1.0		1.8		0.92		0.84		2.3		0.47		1.5		1.1		1.4		1.7	
SL（实验室间标准差）			12		14		13		13		16		15		9.6		16		26		11	
SR（再现性限标准差）			12		14		13		13		16		15		9.8		16		26		11	
r/(mg/kg)			2.8		5.2		2.6		2.4		6.4		1.3		4.1		3.2		4.0		4.9	
R/(mg/kg)			34		40		37		37		46		42		27		44		74		32	

表 1-206 Sr 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Sr	1	广西环科院	183	0.67	211	3.4	278	3.2	56.4	0.69	34.9	0.41	34.8	0.31	31.3	0.83	187	1.3
	2	天津监测中心	177	9.4	240	13	308	7.6	73.7	1.6	36.9	1.5	32.3	1.8	25.3	0.6	197	13

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>
	3	贵州环科院	193	4.1	237	5.6	327	8.8	57.9	1.3	39.7	2.1	27.9	3	37.1	7.4	186	7.2
	4	江苏监测中心	179	5.3	231	2.5	320	3.9	55.1	2.4	33.3	0.95	25.7	1.1	33.9	2.8	174	6.3
	5	江西贝源检测	187	2.3	249	3.7	324	4.2	57.6	1.7	40.1	2.1	30.6	1.5	27.4	1.3	196	2.9
	6	常州监测中心	189	0.62	247	0.69	323	1.6	57	0.17	36.9	0.11	28.5	0.35	36.2	0.2	198	1
	7	甘肃环科院	185	5	236	5.6	310	6.5	57.9	0.043	38.9	0.015	30	0.02	37	0.03	187	5.5
Sr（重复性限标准差）			4.8		6.1		5.6		1.4		1.3		1.5		3.1		6.6	
SL（实验室间标准差）			5.3		12		17		6.4		2.5		2.9		4.6		8.1	
SR（再现性限标准差）			7.2		14		18		6.5		2.8		3.3		5.5		10	
r/(mg/kg)			14		17		16		3.9		3.7		4.2		8.6		18	
R/(mg/kg)			20		39		50		18		7.8		9.3		16		29	

表 1-207 Sr 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>	$\bar{x}$	<i>sd</i>
Sr	1	广西环科院	37.4	0.67	116	0.95	140	2.4	267	1.7	53.5	0.73	/	/	196	0.78	257	5.1	39.1	1.1	107	0.91
	2	天津监测中心	41.8	1.1	/	/	163	0.76	301	5.9	/	/	24	0.31	226	2.2	238	1.4	49.6	0.74	167	0
	3	贵州环科院	49	3.4	152	3	125	1.8	316	6.7	45.7	0.95	/	/	194	3.8	209	4.1	41.4	2.1	176	3.2
	4	江苏监测中心	46	1.9	146	5	114	1.8	293	3.1	34.9	2.5	25.7	1.1	158	5.5	168	2.9	43.9	3.8	163	2.4
	5	江西贝源检测	42.4	2	129	4.3	112	2.7	300	6	43.6	2	22.6	1.3	183	3.5	191	6.6	47.3	1.3	154	6.9
	6	常州监测中心	40.7	0.27	117	0.23	114	0.17	289	0.73	33.4	0.23	23.6	0.14	185	0.46	171	0.57	37.1	0.33	130	0.11
	7	甘肃环科院	37.2	0.1	186	4.7	/	/	256	7.2	57.8	0.19	57.8	0.12	188	5	233	7.1	41.1	0.81	/	/
Sr（重复性限标准差）			/		3.5		1.8		5.1		1.4		0.78		3.5		4.6		1.8		3.0	

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
SL（实验室间标准差）			/		26		20		21		9.7		15		20		35		4.4		61	
SR（再现性限标准差）			/		27		20		21		9.8		15		20		35		4.8		61	
r/(mg/kg)			/		9.9		5.1		14		3.9		2.2		9.9		13		5.1		8.5	
R/(mg/kg)			/		75		57		60		28		43		57		98		13		172	

表 1-208 Th 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Th	1	广西环科院	13	0.16	10.9	0.42	4.19	0.15	/	/	18.7	0.36	20.9	0.34	/	/	10.8	0.26
	2	天津监测中心	/	/	/	/	/	/	/	/	25.1	1.4	45.1	3.9	/	/	/	/
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	44.9	3.8	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	11.6	1.3	12.9	1.2	7.71	1.4	16	2.3	13.3	1.7	28.3	2.9	9.2	1.3	11.1	1.9
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	8.07	0.36	13.4	0.34	7.68	0.5	19.2	0.32	11.4	0.23	23.9	0.22	10.7	0.59	12.1	0.2
	7	甘肃环科院	13.1	0.018	13.3	0.011	6.71	0.023	19	0.031	17.2	0.014	35	0.025	10.5	0.0069	12.2	0.013
Sr (重复性限标准差)			0.68		0.66		0.75		1.3		1.0		2.5		0.82		0.96	
SL (实验室间标准差)			2.3		1.1		1.6		1.7		5.3		10		0.75		0.60	
SR (再现性限标准差)			2.4		1.3		1.8		2.2		5.4		11		1.1		1.1	
r/(mg/kg)			1.9		1.8		2.1		3.8		2.8		7.1		2.3		2.7	
R/(mg/kg)			6.8		3.7		5.0		6.1		15		30		3.1		3.2	

表 1-209 Th 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Th	1	广西环科院	23.2	0.66	/	/	11.2	0.32	/	/	/	/	/	/	8.57	0.13	7.6	0.17	15.4	0.27	/	/
	2	天津监测中心	/	/	6.62	0.17	/	/	/	/	/	/	5.87	0.14	8.13	1.8	6.6	0.42	/	/	/	/
	3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	江苏监测中心	21.7	1.7	8.57	1.3	8.43	1.1	/	/	9.14	1.1	10.7	0.76	9	1.8	5.67	0.52	12.1	2.5	9.43	0.98
	5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	常州监测中心	21.8	0.49	13	0.53	9	0.53	7.36	0.34	12.5	0.39	12.5	0.27	10.7	0.17	7.1	0.27	/	/	8.15	0.21
	7	甘肃环科院	/	/	12.2	0.059	/	/	/	/	/	/	/	/	12.3	0.033	/	/	/	/	/	/
Sr（重复性限标准差）			1.1		0.71		0.73		/		0.83		0.47		1.1		0.37		1.8		0.71	
SL（实验室间标准差）			0.73		3.0		1.4		/		2.4		3.4		1.7		0.81		2.2		0.86	
SR（再现性限标准差）			1.3		3.1		1.6		/		2.5		3.5		2.0		0.89		2.9		1.1	
r/(mg/kg)			3.1		2.0		2.0		/		2.3		1.3		3.2		1.0		5.0		2.0	
R/(mg/kg)			3.7		8.6		4.5		/		7.0		9.7		5.7		2.5		8.0		3.1	

表 1-210 Zr 元素精密度方法验证数据汇总-1(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	GSS-1a		GSS-2a		GSS-3a		GSS-4a		GSS-5a		GSS-6a		GSS-7a		GSS-8a	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Zr	1	广西环科院	215	1	208	5.3	191	1.2	221	2.5	209	1.6	148	1.7	211	2	203	1.9
	2	天津监测中心	199	12	193	5.6	228	4	238	4	275	7.1	179	5.9	349	6.9	203	8.1
	3	贵州环科院	232	5.1	219	7.8	272	7.2	237	4.3	275	4.5	157	8.2	347	7.3	242	6.6
	4	江苏监测中心	180	4.9	194	4.2	223	4.1	197	5.8	213	4.2	121	5.2	288	10	196	7.1

	5	江西贝源检测	235	5.9	258	11	293	5.1	273	7.9	321	6.3	169	9.1	405	15	285	4.3
	6	常州监测中心	206	0.79	222	0.73	247	0.68	232	0.55	264	0.59	141	0.4	361	0.98	245	0.45
	7	甘肃环科院	210	5.3	209	4	234	8	225	4	259	7	146	4.7	351	12	230	7.9
Sr（重复性限标准差）			6.1		6.3		5.0		4.7		5.1		5.8		9.1		5.9	
SL（实验室间标准差）			19		22		33		23		39		19		63		32	
SR（再现性限标准差）			20		23		34		23		39		20		63		32	
r/(mg/kg)			17		18		14		13		14		16		25		17	
R/(mg/kg)			55		64		95		65		109		55		177		90	

表 1-211 Zr 元素精密度方法验证数据汇总-2(mg/kg)

元素	序号	实验室名称	实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3		实际样品 4		实际样品 5		实际样品 6		实际样品 7		实际样品 8		实际样品 9		实际样品 10	
			$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd	$\bar{x}$	sd
Zr	1	广西环科院	224	1.4	159	2.8	203	5.2	144	1.1	185	1.3	307	3.4	207	1.7	216	3.4	155	1.7	168	1.8
	2	天津监测中心	304	4	125	0.49	270	1.6	151	0.49	225	1.5	/	/	257	7	220	1.2	221	3.5	251	2.7
	3	贵州环科院	268	8.4	156	3	262	4.8	138	3	244	4.6	259	4.5	237	3.4	231	3	169	2.4	300	6
	4	江苏监测中心	219	6.3	180	10	200	2.6	116	1.4	157	2.9	249	6.1	172	5.5	/	/	141	4.2	240	4.7
	5	江西贝源检测	284	16	165	3.2	255	7.2	156	7.5	268	15	291	6.2	255	8	256	9.8	197	8.1	295	16
	6	常州监测中心	219	0.3	140	0.23	227	0.43	122	0.54	186	0.6	281	0.46	202	0.53	/	/	146	0.31	212	0.72
	7	甘肃环科院	345	11	224	5.4	211	5.6	209	5.6	223	8.2	246	5.1	231	6.6	/	/	174	0.92	224	7.5
Sr（重复性限标准差）			8.5		4.7		4.5		3.8		6.8		4.7		5.4		5.4		3.9		7.4	
SL（实验室间标准差）			49		32		29		31		38		25		31		18		29		46	
SR（再现性限标准差）			49		32		30		31		39		25		31		19		29		47	
r/(mg/kg)			24		13		13		11		19		13		15		15		11		21	
R/(mg/kg)			138		90		83		86		109		70		88		52		81		132	

表 1-212 本标准方法精密度汇总表 (mg/kg)

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
Sb	GSS-1a	2.72	0.93~2.1	18	0.13	1.4
	GSS-2a	0.729	1.5~31	24	0.38	0.61
	GSS-3a	0.813	0.81~2.9	22	0.15	0.52
	GSS-4a	1.64	0.79~2.2	30	0.071	1.4
	GSS-5a	15.2	0.15~23	20	3.8	9.2
	GSS-6a	14.6	0.1~1.5	24	0.37	9.9
	GSS-7a	0.452	1.1~3.5	23	0.028	0.30
	GSS-8a	1.1	0.53~1.3	13	0.033	0.41
	实际土壤样品 1	30.8	0.43~11	17	5.5	16
	实际土壤样品 2	6.48	1.4~7.4	30	1.2	5.6
	实际土壤样品 3	1.13	0.75~4.3	55	0.13	1.7
	实际土壤样品 4	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 5	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 6	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 7	/	/	/	/	/
As	实际土壤样品 8	0.862	0.64~1.4	2.7	0.026	0.070
	实际土壤样品 9	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 10	1.67	2.7~3.4	23	0.15	1.1
	GSS-1a	31.5	0.072~16	21	6.6	20
	GSS-2a	15.8	0.054~13	15	3.4	7.3
	GSS-3a	5.67	0.16~19	30	1.6	5.0
	GSS-4a	10.1	0.15~19	12	3.0	4.4
	GSS-5a	218	0.79~3.7	14	14	87
	GSS-6a	87	0.073~12	3.1	16	17
	GSS-7a	3.46	1~16	21	0.73	2.1
	GSS-8a	11.8	0.066~17	15	3.4	5.9
	实际土壤样品 1	213	0.58~3.6	14	13	84
	实际土壤样品 2	14.1	0.23~25	32	4.2	13
	实际土壤样品 3	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 4	9.85	1.9~22	19	3.9	6.4
Cd	实际土壤样品 5	5.44	3.6~3.7	7.8	0.56	1.3
	实际土壤样品 6	10.9	0.82~13	24	2.7	7.7
	实际土壤样品 7	10.4	0.7~19	23	3.0	7.2
	实际土壤样品 8	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 9	50.5	6.9~21	38	25	58
	实际土壤样品 10	10.4	0.51~25	18	3.0	5.9
	GSS-1a	2.61	0.58~2.3	4.3	0.12	0.34
	GSS-2a	0.166	0.76~2.8	30	0.077	0.14

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	GSS-3a	0.075	0~67	30	0.097	0.11
	GSS-4a	/	/	/	/	/
	GSS-5a	0.112	0.59~2.6	20	0.007	0.092
	GSS-6a	0.473	0.72~2.9	9.4	0.027	0.13
	GSS-7a	/	/	/	/	/
	GSS-8a	0.147	0.54~3.5	13	0.008	0.052
	实际土壤样品 1	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 2	0.18	0.49~22	22	0.074	0.13
	实际土壤样品 3	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 4	0.173	0.35~4	16	0.014	0.080
	实际土壤样品 5	0.158	2.3~24	26	0.072	0.13
	实际土壤样品 6	0.147	0.43~2.6	36	0.006	0.15
	实际土壤样品 7	0.151	0.26~3.2	12	0.010	0.050
	实际土壤样品 8	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 9	33.3	0.64~9.8	37	6.2	35
	实际土壤样品 10	0.132	2.2~13	21	0.038	0.087
Cr	GSS-1a	46.6	0.098~14	16	10	23
	GSS-2a	50.2	0.15~22	19	16	30
	GSS-3a	34.2	0.13~17	16	9.4	18
	GSS-4a	82.4	0.051~14	14	16	36
	GSS-5a	111	2.1~11	14	16	45
	GSS-6a	89.6	0.16~11	9.7	17	29
	GSS-7a	365	0.87~5.8	7.7	40	87
	GSS-8a	58.4	0.13~16	17	12	30
	实际土壤样品 1	157	1.4~11	28	20	125
	实际土壤样品 2	67.3	0.33~15	38	11	72
	实际土壤样品 3	52.1	0.4~4.1	10	3.8	15
	实际土壤样品 4	47.6	0.33~4.6	11	4.1	16
	实际土壤样品 5	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 6	68.7	0.2~8.9	22	9.9	43
	实际土壤样品 7	57.3	0.67~9.5	27	5.2	44
	实际土壤样品 8	38.4	0.39~32	26	10	30
	实际土壤样品 9	76.1	2~17	23	13	36
	实际土壤样品 10	64.2	0.13~13	19	9.7	36
Co	GSS-1a	11	0.067~4.7	7.5	0.81	2.4
	GSS-2a	10.6	0.048~6.6	8.1	1.1	2.6
	GSS-3a	6.45	0.23~2.9	19	0.37	3.4
	GSS-4a	18.1	0.067~1.9	17	0.60	8.8
	GSS-5a	18.1	0.088~2.1	25	0.63	13
	GSS-6a	20.2	0.091~2.3	31	0.76	17
	GSS-7a	76.4	0.068~1.7	30	2.6	64

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	GSS-8a	11	0.081~2.3	10	0.41	3.1
	实际土壤样品 1	19.6	1.6~2.2	52	1.0	29
	实际土壤样品 2	13.3	0.33~3.5	24	0.97	8.8
	实际土壤样品 3	9.22	0.28~4.7	13	0.70	3.4
	实际土壤样品 4	10.4	0.41~5.3	12	1.0	3.6
	实际土壤样品 5	15.1	0.25~2.6	12	0.81	5.0
	实际土壤样品 6	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 7	10.7	0.32~4.2	12	0.77	3.6
	实际土壤样品 8	7.51	0.26~2.3	41	0.30	8.7
	实际土壤样品 9	16.3	0.81~13	31	2.9	14
	实际土壤样品 10	12.3	1.4~2.6	24	0.81	8.3
Cu	GSS-1a	40.7	0.16~17	12	9.7	17
	GSS-2a	20.8	0.075~23	13	7.0	10
	GSS-3a	13.2	0.17~33	7.8	6.1	6.4
	GSS-4a	43	0.1~11	11	7.5	15
	GSS-5a	133	0.55~4.4	14	12	52
	GSS-6a	342	0.63~3.9	6.3	25	64
	GSS-7a	87.2	0.085~11	12	14	32
	GSS-8a	24.5	0.06~32	13	9.9	13
	实际土壤样品 1	117	0.26~13	16	23	57
	实际土壤样品 2	112	1.3~16	27	44	95
	实际土壤样品 3	18.1	0.26~30	17	5.1	10
	实际土壤样品 4	27.2	0.34~15	25	6.7	20
	实际土壤样品 5	31.5	0.57~10	14	4.2	13
	实际土壤样品 6	17.9	1~36	29	5.2	15
	实际土壤样品 7	28.5	0.27~12	20	4.6	17
	实际土壤样品 8	12.3	3.7~20	26	4.3	9.8
	实际土壤样品 9	45.5	1.7~17	31	11	41
	实际土壤样品 10	22.1	3~22	22	5.9	14
Pb	GSS-1a	300	0.25~3.5	22	15	183
	GSS-2a	23.3	0.088~14	26	4.7	17
	GSS-3a	24.4	0.1~20	23	4.9	17
	GSS-4a	35.4	0.16~19	17	6.0	18
	GSS-5a	222	0.72~3.7	19	15	119
	GSS-6a	438	1.1~2.7	19	23	232
	GSS-7a	17.3	0.044~4	27	1.2	13
	GSS-8a	19.1	0.12~13	26	3.8	15
	实际土壤样品 1	204	0.67~6.5	12	18	70
	实际土壤样品 2	32.7	2.9~26	11	13	16
	实际土壤样品 3	18.3	0.26~4.5	30	1.5	15
	实际土壤样品 4	12.5	2.5~12	22	2.4	7.9

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	实际土壤样品 5	28.7	0.37~8.1	25	3.4	21
	实际土壤样品 6	12.9	1.5~7.3	20	2.0	7.3
	实际土壤样品 7	27.6	0.8~4.9	23	3.0	18
	实际土壤样品 8	18.2	0.2~6.4	28	1.8	14
	实际土壤样品 9	7020	0.17~3.4	5.4	313	1101
	实际土壤样品 10	27.8	0.37~5.4	21	2.2	17
Ni	GSS-1a	19.9	0.062~16	14	6.5	9.9
	GSS-2a	26.5	0.14~9.1	13	4.6	10
	GSS-3a	15.3	0.071~54	20	11	13
	GSS-4a	37.3	0.17~26	14	11	18
	GSS-5a	38.7	0.14~27	20	12	24
	GSS-6a	71.2	0.14~27	18	23	42
	GSS-7a	222	0.69~11	4.6	32	41
	GSS-8a	32.9	0.067~31	16	15	20
	实际土壤样品 1	129	1~19	31	30	117
	实际土壤样品 2	35.7	0.29~24	14	11	18
	实际土壤样品 3	23.9	0.35~7.5	12	2.9	8.5
	实际土壤样品 4	23.8	0.39~10	5.6	3.8	5.1
	实际土壤样品 5	25.8	3.3~11	17	5.4	13
	实际土壤样品 6	17	1.9~9.5	33	3.9	16
	实际土壤样品 7	32.4	0.27~22	11	9.4	13
	实际土壤样品 8	17.8	0.25~18	20	4.4	11
	实际土壤样品 9	47.4	2.6~39	20	24	35
	实际土壤样品 10	30.1	0.26~10	21	5.0	18
Se	GSS-1a	0.163	0.97~18	33	0.045	0.15
	GSS-2a	0.196	0.73~13	44	0.034	0.24
	GSS-3a	0.107	1.1~13	21	0.025	0.068
	GSS-4a	0.277	1.2~13	15	0.064	0.13
	GSS-5a	0.675	1.7~11	11	0.12	0.24
	GSS-6a	/	/	/	/	/
	GSS-7a	0.305	1.6~12	18	0.062	0.16
	GSS-8a	0.117	1.5~13	13	0.028	0.051
	实际土壤样品 1	1.37	4.6~7.3	6.2	0.23	0.32
	实际土壤样品 2	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 3	0.228	0.76~3.6	22	0.019	0.14
	实际土壤样品 4	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 5	0.28	2.6~5.9	14	0.034	0.11
	实际土壤样品 6	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 7	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 8	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 9	/	/	/	/	/

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	实际土壤样品 10	/	/	/	/	/
Sn	GSS-1a	10.5	0.18~13	24	1.8	7.2
	GSS-2a	2.23	0.64~5.8	12	0.20	0.80
	GSS-3a	2.58	0.61~5.6	15	0.30	1.1
	GSS-4a	5.5	0.31~1.9	33	0.23	5.1
	GSS-5a	7.27	0.13~17	15	1.8	3.5
	GSS-6a	404	0.33~5.5	31	29	352
	GSS-7a	4.09	1.3~1.6	30	0.17	3.4
	GSS-8a	2.62	0.45~7.5	11	0.29	0.86
	实际土壤样品 1	190	3.2~11	27	38	147
	实际土壤样品 2	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 3	5.17	0.36~1.6	30	0.20	4.3
	实际土壤样品 4	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 5	4.27	0.25~2.8	23	0.17	2.8
	实际土壤样品 6	4.67	0.62~1.4	29	0.16	3.7
	实际土壤样品 7	4.17	2.4~4	45	0.35	5.3
	实际土壤样品 8	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 9	6.49	0.38~2.7	8.4	0.36	1.6
	实际土壤样品 10	4.01	0.22~4.1	29	0.24	3.3
V	GSS-1a	69.4	0.083~10	14	10	28
	GSS-2a	72.6	0.058~15	18	16	39
	GSS-3a	46.4	0.16~17	15	14	23
	GSS-4a	112	2.1~6.1	15	13	48
	GSS-5a	128	1.1~5.6	13	14	47
	GSS-6a	114	1.5~15	19	25	66
	GSS-7a	244	2.1~8.9	21	36	146
	GSS-8a	76.5	0.062~14	10	16	26
	实际土壤样品 1	274	1.4~7	17	37	133
	实际土壤样品 2	84.9	0.34~17	20	20	51
	实际土壤样品 3	64	0.36~21	10	17	24
	实际土壤样品 4	66.2	0.19~11	14	12	28
	实际土壤样品 5	98.8	2~12	17	16	48
	实际土壤样品 6	115	1.5~7.5	21	18	71
	实际土壤样品 7	72.7	0.29~20	9.7	16	25
	实际土壤样品 8	51.6	0.3~14	20	12	31
Zn	实际土壤样品 9	139	1.5~7.3	22	19	86
	实际土壤样品 10	89.8	1.5~10	26	13	66
	GSS-1a	428	0.56~6.4	17	34	201
	GSS-2a	62	0.084~8.7	15	9.7	28
	GSS-3a	42.2	0.085~7.4	25	5.1	30
	GSS-4a	97.3	0.078~3.5	8.5	6.2	24

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	GSS-5a	165	0.35~6.2	8.9	14	43
	GSS-6a	1380	0.22~4.1	19	85	736
	GSS-7a	188	0.84~3.4	4.5	15	28
	GSS-8a	70.6	0.078~6.8	12	9.3	25
	实际土壤样品 1	526	0.4~3.5	11	23	160
	实际土壤样品 2	84.5	0.21~8.4	21	10	50
	实际土壤样品 3	69.9	0.28~6.2	16	6.9	31
	实际土壤样品 4	68.3	0.3~4.9	21	6.9	40
	实际土壤样品 5	89.5	0.36~3.4	16	5.9	42
	实际土壤样品 6	68	0.33~6.5	21	5.3	41
	实际土壤样品 7	73.4	0.29~6.4	17	7.4	35
	实际土壤样品 8	35.8	0.19~8.9	32	3.5	32
	实际土壤样品 9	5880	0.16~6	8.5	412	1454
	实际土壤样品 10	83.5	0.22~4.7	5.9	5.0	15
Mo	GSS-1a	/	/	/	/	/
	GSS-2a	1.43	0.49~5.6	29	0.16	1.2
	GSS-3a	0.503	1.2~1.5	1.7	0.019	0.030
	GSS-4a	0.773	1.3~7.8	14	0.097	0.31
	GSS-5a	2.36	1~4.2	1.6	0.16	0.18
	GSS-6a	166	0.4~3.9	11	11	51
	GSS-7a	3.65	1~3.8	22	0.23	2.2
	GSS-8a	0.822	0.81~10	17	0.14	0.42
	实际土壤样品 1	5.16	0.96~27	11	2.2	2.6
	实际土壤样品 2	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 3	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 4	0.911	0.53~7.9	49	0.10	1.2
	实际土壤样品 5	0.706	0.53~18	11	0.16	0.26
	实际土壤样品 6	1.64	1.2~6.7	18	0.24	0.86
	实际土壤样品 7	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 8	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 9	3.49	16~26	17	2.2	2.6
	实际土壤样品 10	/	/	/	/	/
Rb	GSS-1a	132	0.3~6	4.6	10	19
	GSS-2a	91.8	0.077~5.8	4.5	6.9	13
	GSS-3a	83.3	0.065~2.9	3.2	4.1	8.3
	GSS-4a	147	0.21~3.5	4	8.2	18
	GSS-5a	134	0.31~2.6	6.8	6.6	26
	GSS-6a	121	1.2~4.8	5.9	9.5	22
	GSS-7a	28.2	0.08~4.3	14	2.2	11
	GSS-8a	90.7	0.058~4.2	4.3	4.9	12
	实际土壤样品 1	49.5	0.42~2.9	25	2.8	34

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	实际土壤样品 2	88.8	0.2~6	16	5.2	40
	实际土壤样品 3	78.3	0.22~2	17	2.6	37
	实际土壤样品 4	65.8	0.17~2.9	20	2.4	37
	实际土壤样品 5	111	0.29~2.9	15	6.4	46
	实际土壤样品 6	37.4	0.63~2.5	41	1.3	42
	实际土壤样品 7	85.1	0.24~3.7	11	4.1	27
	实际土壤样品 8	79.5	0.33~3.2	20	3.2	44
	实际土壤样品 9	111	0.3~1.9	24	4.0	74
	实际土壤样品 10	76	0.6~4	15	4.9	32
Sr	GSS-1a	185	0.33~5.3	3	14	20
	GSS-2a	236	0.28~5.2	5.4	17	39
	GSS-3a	313	0.5~2.7	5.4	16	50
	GSS-4a	59.4	0.075~4.4	11	3.9	18
	GSS-5a	37.2	0.038~5.4	6.8	3.7	7.8
	GSS-6a	30	0.066~11	10	4.2	9.3
	GSS-7a	34	0.081~20	13	8.6	16
	GSS-8a	189	0.5~6.4	4.5	18	29
	实际土壤样品 1	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 2	141	0.2~3.4	19	9.9	75
	实际土壤样品 3	128	0.15~2.4	16	5.1	57
	实际土壤样品 4	289	0.25~2.8	7.2	14	60
	实际土壤样品 5	44.8	0.33~7.1	22	3.9	28
	实际土壤样品 6	30.7	0.21~5.6	49	2.2	43
	实际土壤样品 7	190	0.25~3.5	11	9.9	57
	实际土壤样品 8	210	0.33~3.5	16	13	98
	实际土壤样品 9	42.8	0.9~8.8	10	5.1	13
	实际土壤样品 10	150	0~4.5	17	8.5	172
Th	GSS-1a	11.4	0.13~11	21	1.9	6.8
	GSS-2a	12.6	0.082~9.4	9.3	1.8	3.7
	GSS-3a	6.57	0.34~18	25	2.1	5.0
	GSS-4a	18.1	0.17~14	9.9	3.8	6.1
	GSS-5a	17.1	0.079~13	31	2.8	15
	GSS-6a	33	0.073~10	32	7.1	30
	GSS-7a	10.1	0.066~14	8.0	2.3	3.1
	GSS-8a	11.6	0.1~17	6.1	2.7	3.2
	实际土壤样品 1	22.2	2.2~7.8	3.8	3.1	3.7
	实际土壤样品 2	10.1	0.49~15	30	2.0	8.6
	实际土壤样品 3	9.54	2.9~13	15	2.0	4.5
	实际土壤样品 4	/	/	/	/	/
	实际土壤样品 5	10.8	3.1~12	22	2.3	7.0
	实际土壤样品 6	9.69	2.2~7.1	35	1.3	9.7

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	实际土壤样品 7	9.74	0.27~22	18	3.2	5.7
	实际土壤样品 8	6.74	2.3~9.1	12	1.0	2.5
	实际土壤样品 9	13.8	1.8~20	17	5.0	8.0
	实际土壤样品 10	8.79	2.6~10	10	2.0	3.1
Zr	GSS-1a	211	0.38~6	9	17	55
	GSS-2a	215	0.33~4.5	10	18	64
	GSS-3a	241	0.28~3.4	14	14	95
	GSS-4a	232	0.24~2.9	9.9	13	65
	GSS-5a	259	0.23~2.7	15	14	109
	GSS-6a	152	0.28~5.4	13	16	55
	GSS-7a	330	0.27~3.7	19	25	177
	GSS-8a	229	0.18~4	14	17	90
	实际土壤样品 1	266	0.14~5.7	18	24	138
	实际土壤样品 2	164	0.17~5.8	19	13	90
	实际土壤样品 3	233	0.19~2.8	13	13	83
	实际土壤样品 4	148	0.32~4.8	21	11	86
	实际土壤样品 5	213	0.32~5.5	18	19	109
	实际土壤样品 6	272	0.16~2.4	9.1	13	70
	实际土壤样品 7	223	0.26~3.2	14	15	88
	实际土壤样品 8	231	0.52~3.8	7.8	15	52
	实际土壤样品 9	172	0.22~4.1	17	11	81
	实际土壤样品 10	241	0.34~5.4	19	21	132

方法正确度

7 家实验室分别对统一提供的 8 个土壤标准样品进行测定。正确度数据汇总结果见表 2-110。

表 1-213 GSS-1a 正确度方法验证数据汇总表-1(mg/kg)

序号	GSS-1a 验证实验室名称	Sb		As		Cd		Cr		Co		Cu	
		2.40		33.0		2.50		44.0		10.3		42.0	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	17.6	-47	/	/	58.9	34	10.8	4.7	/	/
2	天津监测中心	/	/	29	-12	/	/	54.9	25	10.7	4.2	32.2	-23
3	贵州环科院	/	/	37	12	/	/	40.9	-7.1	/	/	43.9	4.4
4	江苏监测中心	/	/	36.1	9.5	/	/	47.1	7.1	/	/	40.6	-3.4
5	江西贝源检测	/	/	33.1	0.43	/	/	41	-6.8	/	/	38.7	-7.8
6	常州监测中心	3.06	28	34.9	5.8	2.69	7.8	39.2	-11	12.2	18	46.9	12
7	甘肃环科院	2.37	-1.2	33	-0.12	2.53	1.2	44.1	0.16	10.3	-0.14	42	-0.09
测试结果平均值/(mg/kg)		2.7		31.5		2.6		46.6		11.0		40.7	
相对误差平均值/%		13.4		-4.5		4.5		5.9		6.7		-3.0	
2×sd/%		41		41		9.3		35		16		24	
相对误差范围/%		-1.2~28		-47~12		1.2~7.8		-11~34		-0.14~18		-23~12	
相对误差最终值/%		13.4±41		-4.5±41		4.5±9.3		5.9±35		6.7±16		-3±24	

表 1-214 GSS-1a 正确度方法验证数据汇总表-2(mg/kg)

序号	GSS-1a 验证实验室名称	Pb		Ni		Se		Sn		V		Zn	
		339		16.9		0.22		9.80		61.0		475	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	/	/	0.118	-46	/	/	70.2	15	/	/
2	天津监测中心	169	-50	20.1	19	0.15	-32	/	/	67.1	10	396	-17
3	贵州环科院	338	-0.25	21.3	26	/	/	/	/	82.4	35	300	-37
4	江苏监测中心	329	-2.9	23.7	40	/	/	8.43	-14	78.4	29	481	1.3

序号	GSS-1a	Pb		Ni		Se		Sn		V		Zn	
		339		16.9		0.22		9.80		61.0		475	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
5	江西贝源检测	307	-9.4	/	/	/	/	/	/	71.4	17	447	-5.9
6	常州监测中心	337	-0.54	17.5	3.5	/	/	13.3	36	54.9	-10	491	3.3
7	甘肃环科院	318	-6.1	16.9	-0.09	0.222	1.1	9.78	-0.23	61.1	0.13	452	-4.9
测试结果平均值/(mg/kg)		299.7		19.9		0.2		10.5		69.4		427.8	
相对误差平均值/%		-11.5		17.7		-25.6		7.3		13.7		-10.0	
2×sd/%		38		33		48		52		31		30	
相对误差范围/%		-50~-0.25		-0.09~40		-46~1.1		-14~36		-10~35		-37~3.3	
相对误差最终值/%		-11.5±38		17.7±33		-25.6±48		7.3±52		13.7±31		-10±30	

表 1-215 GSS-1a 正确度方法验证数据汇总表-3(mg/kg)

序号	GSS-1a	Mo		Rb		Sr		Th		Zr	
		2.00		137		192		13.1		218	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	127	-7.6	183	-4.6	13	-1	215	-1.5
2	天津监测中心	/	/	138	0.42	177	-7.7	/	/	199	-8.6
3	贵州环科院	/	/	136	-1	193	0.52	/	/	232	6.4
4	江苏监测中心	/	/	135	-1.3	179	-6.5	11.6	-12	180	-17
5	江西贝源检测	/	/	122	-11	187	-2.7	/	/	235	8
6	常州监测中心	2.01	0.37	136	-0.51	189	-1.8	8.07	-38	206	-5.4
7	甘肃环科院	2	-0.021	128	-6.2	185	-3.6	13.1	-0.04	210	-3.8
测试结果平均值/(mg/kg)		2.0		131.7		184.7		11.4		211.0	
相对误差平均值/%		0.2		-3.9		-3.8		-12.8		-3.1	
2×sd/%		0.6		8.7		5.6		35		17	

相对误差范围/%	-0.021~0.37	-11~0.42	-7.7~0.52	-38~-0.04	-17~8
相对误差最终值/%	0.2±0.6	-3.9±8.7	-3.8±5.6	-12.8±35	-3.1±17

表 1-216 GSS-2a 正确度方法验证数据汇总表-1(mg/kg)

序号	GSS-2a	Sb		As		Cd		Cr		Co		Cu	
		0.86		18.0		0.2		52.0		11.1		20.0	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	0.604	-30	/	/	/	/	52.3	0.49	9.69	-13	16.6	-17
2	天津监测中心	/	/	12.2	-32	0.13	-35	53.7	3.2	10.2	-8	22.9	14
3	贵州环科院	/	/	13.9	-23	/	/	33.4	-36	/	/	24.9	24
4	江苏监测中心	/	/	15.6	-13	/	/	59.3	14	/	/	20.3	1.4
5	江西贝源检测	/	/	16.9	-6.3	/	/	59	13	/	/	22.1	11
6	常州监测中心	/	/	18	0.09	/	/	42	-19	11.6	4.1	18.8	-6.2
7	甘肃环科院	0.854	-0.71	18	-0.15	0.201	0.5	52	-0.022	11.1	-0.094	20	-0.13
测试结果平均值/(mg/kg)		0.7		15.8		0.2		50.2		10.6		20.8	
相对误差平均值/%		-15.4		-12.4		-17.3		-3.5		-4.2		3.9	
2×sd/%		41		26		50		36		15		27	
相对误差范围/%		-30~-0.71		-32~-0.09		-35~0.5		-36~14		-13~4.1		-17~24	
相对误差最终值/%		-15.4±41		-12.4±26		-17.3±50		-3.5±36		-4.2±15		3.9±27	

表 1-217 GSS-2a 正确度方法验证数据汇总表-2(mg/kg)

序号	GSS-2a	Pb		Ni		Se		Sn		V		Zn	
		27.0		24.0		0.26		2.00		65.0		58.0	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	13.9	-49	24.6	2.7	/	/	2.54	27	64	-1.5	48.2	-17
2	天津监测中心	21.4	-21	24.9	3.7	0.135	-48	2.13	6.6	79	21	69.6	20

序号	GSS-2a	Pb		Ni		Se		Sn		V		Zn	
		27.0		24.0		0.26		2.00		65.0		58.0	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
3	贵州环科院	30	11	29	21	/	/	/	/	95.1	46	/	/
4	江苏监测中心	28	3.7	32.1	34	/	/	/	/	/	/	71.6	23
5	江西贝源检测	17	-37	/	/	/	/	/	/	73	12	68.4	18
6	常州监测中心	26	-3.9	24.2	0.84	/	/	/	/	59.8	-8	56.2	-3.1
7	甘肃环科院	27	0.1	24	-0.097	0.257	-1.1	2.01	0.41	64.9	-0.13	57.9	-0.15
测试结果平均值/(mg/kg)		23.3		26.5		0.2		2.2		72.6		62.0	
相对误差平均值/%		-13.7		10.4		-24.6		11.3		11.6		6.8	
2×sd/%		45		28		66		28		40		32	
相对误差范围/%		-49~11		-0.097~34		-48~-1.1		0.41~27		-8~46		-17~23	
相对误差最终值/%		-13.7±45		10.4±28		-24.6±66		11.3±28		11.6±40		3.8±32	

表 1-218 GSS-2a 正确度方法验证数据汇总表-3(mg/kg)

序号	GSS-2a	Mo		Rb		Sr		Th		Zr	
		1.60		95.0		248		13.3		219	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	86.1	-9.4	211	-15	10.9	-18	208	-5.2
2	天津监测中心	0.961	-40	93.4	-1.7	240	-3.1	/	/	193	-12
3	贵州环科院	/	/	92.9	-2.3	237	-4.6	/	/	219	-0.2
4	江苏监测中心	/	/	95.1	0.15	231	-6.9	12.9	-3.3	194	-11
5	江西贝源检测	/	/	85.7	-9.8	249	0.58	/	/	258	18
6	常州监测中心	1.71	6.9	94.7	-0.3	247	-0.22	13.4	0.84	222	1.5
7	甘肃环科院	1.63	1.7	94.9	-0.12	236	-4.8	13.3	0.086	209	-4.6
测试结果平均值/(mg/kg)		1.4		91.8		235.9		12.6		214.7	

相对误差平均值/%	-10.5	-3.4	-4.9	-5.1	-1.9
2×sd/%	51	8.7	10	18	20
相对误差范围/%	-40~6.9	-9.8~0.15	-15~0.58	-18~0.84	-12~18
相对误差最终值/%	-10.5±51	-3.4±8.7	-4.9±10	-5.1±18	-1.9±20

表 1-219 GSS-3a 正确度方法验证数据汇总表-1(mg/kg)

序号	GSS-3a	Sb		As		Cd		Cr		Co		Cu	
		0.69		6.20		0.079		35.0		6.90		13.4	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	3.34	-46	0.057	-28	23.9	32	5	-28	11.9	-11
2	天津监测中心	0.941	36	/	/	0.0571	-28	35.7	1.9	6.09	-12	14.8	11
3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	/	/	5.71	-7.8	/	/	39.4	13	/	/	13.9	3.4
5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	38.1	9	/	/	12.9	-4.1
6	常州监测中心	/	/	7.44	20	0.104	31	33.1	-5.5	7.82	13	12.5	-6.4
7	甘肃环科院	0.685	-0.79	6.18	-0.25	0.0801	1.4	35	-0.13	6.89	-0.079	13.4	-0.046
测试结果平均值/(mg/kg)		0.8		5.7		0.1		34.2		6.5		13.2	
相对误差平均值/%		17.6		-8.5		-5.9		8.4		-6.8		-1.2	
2×sd/%		52		55		56		27		35		16	
相对误差范围/%		-0.79~36		-46~20		-28~31		-5.5~32		-28~13		-11~11	
相对误差最终值/%		17.6±52		-8.5±55		-5.9±56		8.4±27		-6.8±35		-1.2±16	

表 1-220 GSS-3a 正确度方法验证数据汇总表-2(mg/kg)

序号	GSS-3a	Pb		Ni		Se		Sn		V		Zn	
		28.0		15.0		0.12		2.60		45.0		39.0	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%

序号	GSS-3a	Pb		Ni		Se		Sn		V		Zn	
		28.0		15.0		0.12		2.60		45.0		39.0	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	10.1	-33	0.0811	-32	/	/	43	-4.4	25.6	-34
2	天津监测中心	18.6	-34	14	-6.6	0.122	1.3	2.2	-15	41.2	-8.5	44.9	15
3	贵州环科院	29.3	4.6	18.7	25	/	/	/	/	/	/	/	/
4	江苏监测中心	28.4	1.5	/	/	/	/	/	/	/	/	52.4	34
5	江西贝源检测	15.9	-43	17.3	15	/	/	/	/	58.4	30	53.7	38
6	常州监测中心	25.9	-7.5	16.9	13	/	/	2.98	15	44.6	-0.8	37.4	-4
7	甘肃环科院	28	-0.092	15	-0.12	0.119	-0.95	2.55	-1.7	45	-0.026	39	0.11
测试结果平均值/(mg/kg)		24.4		15.3		0.1		2.6		46.4		42.2	
相对误差平均值/%		-13.1		2.2		-10.6		-0.6		3.3		8.2	
2×sd/%		41		41		37		30		31		54	
相对误差范围/%		-43~4.6		-33~25		-32~1.3		-15~15		-8.5~30		-34~38	
相对误差最终值/%		-13.1±41		2.2±41		-10.6±37		-0.6±30		3.3±31		8.2±54	

表 1-221 GSS-3a 正确度方法验证数据汇总表-3(mg/kg)

序号	GSS-3a	Mo		Rb		Sr		Th		Zr	
		0.50		85.0		325		6.70		247	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	0.509	1.8	80.4	-5.4	278	-14	4.19	-38	191	-23
2	天津监测中心	/	/	84.4	-0.66	308	-5.4	/	/	228	-7.6
3	贵州环科院	/	/	84.4	-0.67	327	0.48	/	/	272	10
4	江苏监测中心	/	/	85.1	0.17	320	-1.6	7.71	15	223	-9.6
5	江西贝源检测	/	/	78.7	-7.4	324	-0.22	/	/	293	19
6	常州监测中心	/	/	85.3	0.35	323	-0.74	7.68	15	247	0.11

7	甘肃环科院	0.497	-0.63	84.9	-0.087	310	-4.7	6.71	0.079	234	-5.2
测试结果平均值/(mg/kg)		0.5		83.3		312.9		6.6		241.1	
相对误差平均值/%		0.6		-2.0		-3.7		-2.0		-2.3	
2×sd/%		3.4		6.2		10.1		50		27	
相对误差范围/%		-0.63~1.8		-7.4~0.35		-14~0.48		-38~15		-23~19	
相对误差最终值/%		0.6±3.4		-2±6.2		-3.7±10		-2±50		-2.3±27	

表 1-222 GSS-4a 正确度方法验证数据汇总表-1(mg/kg)

序号	GSS-4a 验证实验室名称	Sb		As		Cd		Cr		Co		Cu	
		1.40		9.60		0.11		81.0		20.0		43.0	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	2.09	49	8.9	-7.3	/	/	67.9	-16	13.5	-33	33.5	-22
2	天津监测中心	1.07	-23	12.1	26	/	/	80.3	-0.92	20.2	0.86	45	4.6
3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	106	30	/	/	49	14
4	江苏监测中心	/	/	9	-6.3	/	/	78.6	-3	/	/	43.6	1.3
5	江西贝源检测	/	/	10.9	13	/	/	81.4	0.53	/	/	43.3	0.66
6	常州监测中心	2	43	10	4.7	/	/	81.5	0.67	18.6	-7.1	43.9	2.1
7	甘肃环科院	1.41	0.55	9.58	-0.25	0.112	1.7	80.9	-0.094	20	-0.16	43	-0.11
测试结果平均值/(mg/kg)		1.6		10.1		/		82.4		18.1		43.0	
相对误差平均值/%		17.4		5.0		/		1.6		-9.9		0.1	
2×sd/%		69		25		/		28		32		22	
相对误差范围/%		-23~49		-7.3~26		/		-16~30		-33~0.86		-22~14	
相对误差最终值/%		17.4±69		5±25		/		1.6±28		-9.9±32		0.1±22	

表 1-223 GSS-4a 正确度方法验证数据汇总表-2(mg/kg)

序号	GSS-4a	Pb	Ni	Se	Sn	V	Zn
----	--------	----	----	----	----	---	----

	验证实验室名称	37.0		36.0		0.31		5.60		125		92.0	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	31.1	-16	30.5	-15	/	/	/	/	101	-20	86.1	-6.5
2	天津监测中心	40.1	8.3	35.9	-0.28	0.247	-20	3.63	-35	103	-17	105	14
3	贵州环科院	41.9	13	43.6	21	/	/	/	/	106	-15	/	/
4	江苏监测中心	36.7	-0.77	44.7	24	/	/	/	/	87.7	-30	107	16
5	江西贝源检测	24.1	-35	37.3	3.6	/	/	/	/	134	7.1	101	10
6	常州监测中心	37.2	0.56	33	-8.2	/	/	7.27	30	124	-0.75	92.6	0.6
7	甘肃环科院	37	-0.0042	36	-0.071	0.306	-1.2	5.61	0.11	126	0.61	91.9	-0.063
测试结果平均值/(mg/kg)		35.4		37.3		0.3		5.5		111.7		97.3	
相对误差平均值/%		-4.3		3.6		-10.6		-1.6		-10.7		5.7	
2×sd/%		33		29		27		65		27		18	
相对误差范围/%		-35~13		-15~24		-20~-1.2		-35~30		-30~7.1		-6.5~16	
相对误差最终值/%		-4.3±33		3.6±29		-10.6±27		-1.6±65		-10.7±27		5.7±18	

表 1-224 GSS-4a 正确度方法验证数据汇总表-3(mg/kg)

序号	GSS-4a	Mo		Rb		Sr		Th		Zr	
		0.70		152		58.0		19.0		234	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	146	-4.3	56.4	-2.8	/	/	221	-5.4
2	天津监测中心	0.893	28	148	-2.9	73.7	27	/	/	238	1.6
3	贵州环科院	/	/	154	1.6	57.9	-0.25	/	/	237	1.2
4	江苏监测中心	/	/	152	0.19	55.1	-4.9	16	-16	197	-16
5	江西贝源检测	/	/	137	-9.9	57.6	-0.74	/	/	273	17
6	常州监测中心	0.733	4.8	150	-1.4	57	-1.7	19.2	1.1	232	-0.84
7	甘肃环科院	0.694	-0.86	142	-6.3	57.9	-0.13	19	-0.014	225	-3.8

测试结果平均值/(mg/kg)	0.8	147.0	59.4	18.1	231.9
相对误差平均值/%	10.6	-3.3	2.4	-5.0	-0.9
2×sd/%	31	7.9	22	19	20
相对误差范围/%	-0.86~28	-9.9~1.6	-4.9~27	-16~1.1	-16~17
相对误差最终值/%	10.6±31	-3.3±7.9	2.4±22	-5±19	-0.9±20

表 1-225 GSS-5a 正确度方法验证数据汇总表-1(mg/kg)

序号	GSS-5a 验证实验室名称	Sb		As		Cd		Cr		Co		Cu	
		14.9		242		0.16		113		18.0		147	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	17.9	20	151	-38	0.201	26	103	-8.8	12.4	-31	93.4	-36
2	天津监测中心	11.6	-22	240	-0.77	0.136	-15	102	-9.6	18.5	2.7	144	-1.7
3	贵州环科院	/	/	231	-4.4	/	/	144	27	/	/	147	-0.097
4	江苏监测中心	13	-13	220	-8.9	/	/	99	-12	/	/	135	-7.9
5	江西贝源检测	/	/	238	-1.8	/	/	112	-0.76	/	/	136	-7.6
6	常州监测中心	18.6	25	222	-8.3	/	/	113	-0.43	23.3	29	141	-4
7	甘肃环科院	14.9	-0.043	226	-6.4	0.162	1.4	107	-5	18	-0.1	138	-5.8
测试结果平均值/(mg/kg)		15.2		218.3		0.2		111.4		18.1		133.5	
相对误差平均值/%		2.0		-9.8		4.1		-1.4		0.2		-9.0	
2×sd/%		41		26		41		27		49		24	
相对误差范围/%		-22~25		-38~-0.77		-15~26		-12~27		-31~29		-36~-0.097	
相对误差最终值/%		2±41		-9.8±26		4.1±41		-1.4±27		0.2±49		-9±24	

表 1-226 GSS-5a 正确度方法验证数据汇总表-2(mg/kg)

序号	GSS-5a	Pb	Ni	Se	Sn	V	Zn
		245	38.0	0.75	7.20	136	172

	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	128	-48	39	2.7	0.684	-8.7	8.47	18	131	-4	143	-17
2	天津监测中心	250	2	29.1	-23	0.594	-21	5.86	-19	137	1.1	179	3.9
3	贵州环科院	243	-0.64	47.3	24	/	/	/	/	110	-19	149	-13
4	江苏监测中心	239	-2.4	50.6	33	/	/	7.57	5.2	104	-23	182	5.6
5	江西贝源检测	225	-8.2	33.3	-12	/	/	/	/	151	11	171	-0.33
6	常州监测中心	233	-4.7	33.8	-11	/	/	/	/	134	-1.1	161	-6.5
7	甘肃环科院	233	-5	38	-0.047	0.747	-0.34	7.18	-0.23	126	-7.1	167	-2.8
测试结果平均值/(mg/kg)		221.6		38.7		0.7		7.3		127.6		164.6	
相对误差平均值/%		-9.6		2.0		-10.0		1.0		-6.0		-4.3	
2×sd/%		35		40		21		31		23		17	
相对误差范围/%		-48~2		-23~33		-21~-0.34		-19~18		-23~11		-17~5.6	
相对误差最终值/%		-9.6±35		2±40		-10±21		1±31		-6±23		-4.3±17	

表 1-227 GSS-5a 正确度方法验证数据汇总表-3(mg/kg)

序号	GSS-5a	Mo		Rb		Sr		Th		Zr	
		2.30		142		39.0		17.2		272	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	2.37	3	117	-17	34.9	-11	18.7	8.7	209	-23
2	天津监测中心	2.34	1.9	143	0.8	36.9	-5.3	25.1	46	275	1.1
3	贵州环科院	/	/	141	-0.6	39.7	1.8	/	/	275	0.95
4	江苏监测中心	/	/	142	-0.3	33.3	-15	13.3	-23	213	-22
5	江西贝源检测	/	/	129	-9.2	40.1	2.9	/	/	321	18
6	常州监测中心	2.4	4.5	134	-5.3	36.9	-5.4	11.4	-34	264	-3.1
7	甘肃环科院	2.31	0.31	135	-5.1	38.9	-0.17	17.2	-0.12	259	-4.7
测试结果平均值/(mg/kg)		2.4		134.4		37.2		17.1		259.4	

相对误差平均值/%	2.4	-5.2	-4.6	-0.5	-4.7
2×sd/%	4	13	13	62	28
相对误差范围/%	0.31~4.5	-17~0.8	-15~2.9	-34~46	-23~18
相对误差最终值/%	2.4±4	-5.2±13	-4.6±13	-0.5±62	-4.7±28

表 1-228 GSS-6a 正确度方法验证数据汇总表-1(mg/kg)

序号	GSS-6a	Sb		As		Cd		Cr		Co		Cu	
		14.0		88.0		0.50		86.0		20.0		358	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	18.4	31	/	/	/	/	/	/	20.6	3.2	/	/
2	天津监测中心	/	/	/	/	0.441	-12	105	22	12.5	-37	302	-16
3	贵州环科院	/	/	88.4	0.49	/	/	/	/	/	/	361	0.72
4	江苏监测中心	/	/	89.7	1.9	/	/	85.7	-0.33	/	/	353	-1.4
5	江西贝源检测	/	/	86.4	-1.8	/	/	87.6	1.8	/	/	339	-5.4
6	常州监测中心	11.4	-19	82.6	-6.2	/	/	83.9	-2.5	27.6	38	356	-0.58
7	甘肃环科院	14	0.14	87.9	-0.14	0.504	0.86	86	-0.006	20	-0.12	341	-4.8
测试结果平均值/(mg/kg)		14.6		87.0		0.5		89.6		20.2		342.0	
相对误差平均值/%		4.0		-1.2		-5.6		4.2		1.0		-4.6	
2×sd/%		50		6.2		18		20		61		12	
相对误差范围/%		-19~31		-6.2~1.9		-12~0.86		-2.5~22		-37~38		-16~0.72	
相对误差最终值/%		4±50		-1.2±6.2		-5.6±18		4.2±20		1±61		-4.6±12	

表 1-229 GSS-6a 正确度方法验证数据汇总表-2(mg/kg)

序号	GSS-6a	Pb		Ni		Se		Sn		V		Zn	
		478		75.0		0.47		439		108		1529	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%

序号	GSS-6a	Pb		Ni		Se		Sn		V		Zn	
		478		75.0		0.47		439		108		1529	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	252	-47	57.1	-24	/	/	/	/	149	38	798	-48
2	天津监测中心	482	0.75	49.4	-34	/	/	/	/	136	26	1540	0.94
3	贵州环科院	480	0.48	81	8	/	/	443	0.88	98.1	-9.1	1420	-6.9
4	江苏监测中心	475	-0.6	83.6	11	/	/	230	-48	85.7	-21	1540	0.86
5	江西贝源检测	458	-4.2	76.9	2.5	/	/	360	-18	120	11	1450	-5.1
6	常州监测中心	465	-2.7	75.3	0.47	/	/	574	31	102	-5.7	1480	-3.4
7	甘肃环科院	452	-5.4	75	-0.033	0.468	-0.46	412	-6.1	109	0.91	1440	-5.9
测试结果平均值/(mg/kg)		437.7		71.2		/		403.8		114.3		1381.1	
相对误差平均值/%		-8.4		-5.2		/		-8.0		5.7		-9.6	
2×sd/%		34		34		/		57		41		34	
相对误差范围/%		-47~0.75		-34~11		/		-48~31		-21~38		-48~0.94	
相对误差最终值/%		-8.4±34		-5.2±34		/		-8±57		5.7±41		-9.6±34	

表 1-230 GSS-6a 正确度方法验证数据汇总表-3(mg/kg)

序号	GSS-6a	Mo		Rb		Sr		Th		Zr	
		169		118		30.0		35.0		156	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	124	5.1	34.8	16	20.9	-40	148	-5.2
2	天津监测中心	/	/	134	14	32.3	7.6	45.1	29	179	15
3	贵州环科院	174	2.7	119	1.1	27.9	-7.1	44.9	28	157	0.55
4	江苏监测中心	144	-15	119	0.61	25.7	-14	28.3	-19	121	-22
5	江西贝源检测	/	/	115	-2.8	30.6	1.9	/	/	169	8.6
6	常州监测中心	186	10	121	2.7	28.5	-4.9	23.9	-32	141	-9.8

7	甘肃环科院	161	-4.7	112	-5.2	30	-0.086	35	-0.079	146	-6.4
测试结果平均值/(mg/kg)		166.3		120.6		30.0		33.0		151.6	
相对误差平均值/%		-1.8		2.2		-0.1		-5.7		-2.8	
2×sd/%		21		12		20		59		24	
相对误差范围/%		-15~10		-5.2~14		-14~16		-40~29		-22~15	
相对误差最终值/%		-1.8±21		2.2±41±12		-0.1±20		-5.7±59		-2.8±24	

表 1-231 GSS-7a 正确度方法验证数据汇总表-1(mg/kg)

序号	GSS-7a 验证实验室名称	Sb		As		Cd		Cr		Co		Cu	
		0.53		4.20		0.23		379		93.0		84.0	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	109	29
2	天津监测中心	0.377	-29	3.5	-17	/	/	380	0.23	86.1	-7.5	83.9	-0.1
3	贵州环科院	/	/	/	/	/	/	379	0.038	/	/	90.6	7.8
4	江苏监测中心	/	/	/	/	/	/	310	-18	/	/	77.3	-8
5	江西贝源检测	/	/	/	/	/	/	383	1	/	/	85.3	1.5
6	常州监测中心	/	/	2.71	-35	0.214	-6.8	363	-4.1	50.1	-46	80.7	-3.9
7	甘肃环科院	0.527	-0.57	4.16	-0.97	0.234	1.6	377	-0.56	92.9	-0.16	83.9	-0.1
测试结果平均值/(mg/kg)		0.5		3.5		0.2		365.3		76.4		87.2	
相对误差平均值/%		-14.8		-17.7		-2.6		-3.6		-17.9		3.7	
2×sd/%		40		34		12		15		49		24	
相对误差范围/%		-29~-0.57		-35~-0.97		-6.8~1.6		-18~1		-46~-0.16		-8~29	
相对误差最终值/%		-14.8±40		-17.7±34		-2.6±12		-3.6±15		-17.9±49		3.7±24	

表 1-232 GSS-7a 正确度方法验证数据汇总表-2(mg/kg)

序号	GSS-7a	Pb	Ni	Se	Sn	V	Zn
----	--------	----	----	----	----	---	----

	验证实验室名称	18.3		217		0.34		5.00		240		187	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	/	/	/	/	/	/	/	/	264	10	196	4.6
2	天津监测中心	10.6	-42	235	8.1	0.266	-22	3.22	-36	227	-5.4	190	1.4
3	贵州环科院	/	/	213	-1.8	/	/	/	/	184	-23	/	/
4	江苏监测中心	19.1	4.6	224	3.4	/	/	/	/	221	-8	196	4.6
5	江西贝源检测	/	/	222	2.2	/	/	/	/	346	44	188	0.53
6	常州监测中心	21.3	16	229	5.5	/	/	/	/	236	-1.9	175	-6.2
7	甘肃环科院	18.3	-0.14	207	-4.5	0.344	1.2	4.95	-1.1	229	-4.5	180	-3.8
测试结果平均值/(mg/kg)		17.3		221.7		0.3		4.1		243.9		187.5	
相对误差平均值/%		-5.4		2.2		-10.4		-18.6		1.6		0.2	
2×sd/%		51		9.3		33		49		42		8.8	
相对误差范围/%		-42~16		-4.5~8.1		-22~1.2		-36~-1.1		-23~44		-6.2~4.6	
相对误差最终值/%		-5.4±51		2.2±9.3		-10.4±33		-18.6±49		1.6±42		0.2±8.8	

表 1-233 GSS-7a 正确度方法验证数据汇总表-3(mg/kg)

序号	GSS-7a	Mo		Rb		Sr		Th		Zr	
		3.20		28.0		37.0		10.5		370	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	4.8	50	/	/	31.3	-15	/	/	211	-43
2	天津监测中心	3.09	-3.6	/	/	25.3	-32	/	/	349	-5.6
3	贵州环科院	/	/	24.4	-13	37.1	0.39	/	/	347	-6.3
4	江苏监测中心	/	/	28.4	1.5	33.9	-8.5	9.2	-12	288	-22
5	江西贝源检测	/	/	25.7	-8.2	37.4	1.2	/	/	405	9.5
6	常州监测中心	3.54	11	34.4	23	36.2	-2.1	10.7	1.5	361	-2.4
7	甘肃环科院	3.16	-1.1	28	-0.1	37	-0.079	10.5	-0.11	351	-5

测试结果平均值/(mg/kg)	3.6	28.2	34.0	10.1	330.3
相对误差平均值/%	14.1	0.6	-8.0	-3.5	-10.7
2×sd/%	50	28	24	15	34
相对误差范围/%	-3.6~50	-13~23	-32~1.2	-12~1.5	-43~9.5
相对误差最终值/%	14.1±50	0.6±28	-8±24	-3.5±15	-10.7±34

表 1-234 GSS-8a 正确度方法验证数据汇总表-1(mg/kg)

序号	GSS-8a 验证实验室名称	Sb		As		Cd		Cr		Co		Cu	
		1.20		13.2		0.14		65.0		12.3		24.0	
		平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	0.992	-17	/	/	0.167	19	60.1	-7.5	9.86	-20	20.3	-15
2	天津监测中心	/	/	10.1	-23	0.131	-6.3	58.5	-10	10.3	-16	25.7	6.9
3	贵州环科院	/	/	9.86	-25	/	/	37.3	-43	/	/	30.6	27
4	江苏监测中心	/	/	10.7	-19	/	/	56.4	-13	/	/	24	0
5	江西贝源检测	/	/	13.1	-0.43	/	/	66.6	2.4	/	/	24.1	0.6
6	常州监测中心	/	/	14	6.3	0.136	-2.7	64.8	-0.38	11.5	-6.7	23.1	-3.8
7	甘肃环科院	1.2	-0.42	13.2	-0.11	0.142	1.2	64.9	-0.1	12.3	-0.14	24	-0.1
测试结果平均值/(mg/kg)		1.1		11.8		0.1		58.4		11.0		24.5	
相对误差平均值/%		-8.7		-10.2		2.8		-10.2		-10.7		2.2	
2×sd/%		23		27		22		31		18		26	
相对误差范围/%		-17~-0.42		-25~6.3		-6.3~19		-43~2.4		-20~-0.14		-15~27	
相对误差最终值/%		-32~15		-37~17		-20~25		-41~21		-29~7		-23~28	

表 1-235 GSS-8a 正确度方法验证数据汇总表-2(mg/kg)

序号	GSS-8a	Pb	Ni	Se	Sn	V	Zn
		21.0	30.0	0.098	2.90	80.0	66.0

	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	10.8	-49	26.8	-11	0.125	28	2.69	-7.1	70.2	-12	59	-11
2	天津监测中心	16.1	-23	30	0.14	0.126	28	2.3	-21	76.2	-4.8	75.1	14
3	贵州环科院	25.3	20	37.4	25	/	/	/	/	71.7	-10	/	/
4	江苏监测中心	21.6	2.7	34.1	14	/	/	/	/	67.6	-16	76	15
5	江西贝源检测	/	/	42.4	41	/	/	/	/	90.1	13	81.7	24
6	常州监测中心	19.9	-5.5	29.9	-0.36	/	/	/	/	79.7	-0.34	65.7	-0.43
7	甘肃环科院	21	-0.082	30	-0.1	0.0987	0.73	2.87	-1.1	79.9	-0.17	65.9	-0.14
测试结果平均值/(mg/kg)		19.1		32.9		0.1		2.6		76.5		70.6	
相对误差平均值/%		-9.1		9.8		18.9		-9.7		-4.3		6.9	
2×sd/%		48		36		31		20		19		26	
相对误差范围/%		-49~20		-11~41		0.73~28		-21~-1.1		-16~13		-11~24	
相对误差最终值/%		-9.1±48		9.8±36		18.9±31		-9.7±20		-4.3±19		6.9±26	

表 1-236 GSS-8a 正确度方法验证数据汇总表-3(mg/kg)

序号	GSS-8a	Mo		Rb		Sr		Th		Zr	
		0.76		96.0		197		12.2		241	
	验证实验室名称	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%	平均值	RE/%
1	广西环科院	0.657	-14	87.5	-8.8	187	-4.9	10.8	-11	203	-16
2	天津监测中心	0.966	27	87.2	-9.1	197	-0.073	/	/	203	-16
3	贵州环科院	/	/	89.4	-6.8	186	-5.8	/	/	242	0.3
4	江苏监测中心	/	/	90.7	-5.5	174	-12	11.1	-8.7	196	-19
5	江西贝源检测	/	/	87.6	-8.8	196	-0.58	/	/	285	18
6	常州监测中心	0.915	20	96.3	0.28	198	0.4	12.1	-0.96	245	1.9
7	甘肃环科院	0.75	-1.3	95.9	-0.094	187	-5.2	12.2	-0.1	230	-4.6
测试结果平均值/(mg/kg)		0.8		90.7		189.3		11.6		229.1	

相对误差平均值/%	7.9	-5.5	-4.0	-5.2	-5.1
$2 \times sd/\%$	38	8.1	8.8	11	26
相对误差范围/%	-14~27	-9.1~0.28	-12~0.4	-11~-0.1	-19~18
相对误差最终值/%	7.9±38	-5.5±8.1	-4±8.8	-5.2±11	-5.1±26

表 1-237 本标准方法正确度汇总表 (mg/kg)

元素	标样名称	认定值 (mg/kg)	测定结果平均值 (mg/kg)	相对误差均 值 (%)	相对误差范围 (%)	相对误差最终 值 (%)
Sb	GSS-1a	2.40	3	13	-1.2~28	13.4±41
	GSS-2a	0.86	0.7	-15	-30~-0.71	-15.4±41
	GSS-3a	0.69	0.8	17.6	-0.76~36	17.6±52
	GSS-4a	1.40	2	17	-23~49	17.4±69
	GSS-5a	14.9	15	2.0	-22~25	2±41
	GSS-6a	14.0	15	4.0	-19~31	4±50
	GSS-7a	0.53	0.5	-15	-29~-0.57	-14.8±40
	GSS-8a	1.20	1	-8.7	-17~-0.42	-8.7±23
As	GSS-1a	33.0	32	-4.5	-47~12	-4.5±41
	GSS-2a	18.0	16	-12	-32~0.09	-12.4±26
	GSS-3a	6.20	6	-8.5	-46~20	-8.5±55
	GSS-4a	9.60	10	5.0	-7.3~26	5±25
	GSS-5a	242	218	-9.8	-38~-0.77	-9.8±26
	GSS-6a	88.0	87	-1.2	-6.2~1.9	-1.2±6.2
	GSS-7a	4.20	3	-18	-35~-0.97	-17.7±34
	GSS-8a	13.2	12	-10	-25~6.3	-10.2±27
Cd	GSS-1a	2.50	3	4.5	1.2~7.8	4.5±9.3
	GSS-2a	0.20	0.2	-17.3	-35~0.5	-17.3±50
	GSS-3a	0.079	0.1	-5.9	-28~31	-5.9±56
	GSS-4a	0.11	/	/	/	/
	GSS-5a	0.16	0.2	4.1	-15~26	4.1±41
	GSS-6a	0.50	0.5	-5.6	-12~0.86	-5.6±18
	GSS-7a	0.23	0.2	-2.6	-6.8~1.6	-2.6±12
	GSS-8a	0.14	0.1	4.6	-6.3~19	4.6±26
Cr	GSS-1a	44.0	47	5.9	-11~34	5.9±35
	GSS-2a	52.0	50	-3.5	-36~14	-3.5±36
	GSS-3a	35.0	34	8.4	-5.5~32	8.4±27
	GSS-4a	81.0	82	1.6	-16~30	1.6±28
	GSS-5a	113	111	-1.4	-12~27	-1.4±27
	GSS-6a	86.0	90	4.2	-2.5~22	4.2±20
	GSS-7a	379	365	-3.6	-18~1	-3.6±15
	GSS-8a	65.0	58	-10	-43~2.4	-10.2±31
Co	GSS-1a	10.3	11	6.7	-0.14~18	6.7±16
	GSS-2a	11.1	11	-4.2	-13~4.1	-4.2±15
	GSS-3a	6.90	6	-6.8	-28~13	-6.8±35
	GSS-4a	20.0	18	-9.9	-33~0.86	-9.9±32
	GSS-5a	18.0	18	0.2	-31~29	0.2±49
	GSS-6a	20.0	20	1.0	-37~38	1±61
	GSS-7a	93.0	76	-18	-46~-0.16	-17.9±49
	GSS-8a	12.3	11	-11	-20~-0.14	-10.7±18

元素	标样名称	认定值 (mg/kg)	测定结果平均值 (mg/kg)	相对误差均 值 (%)	相对误差范围 (%)	相对误差最终 值 (%)
Cu	GSS-1a	42.0	41	-3.0	-23~12	-3±24
	GSS-2a	20.0	21	3.9	-17~24	3.9±27
	GSS-3a	13.4	13	-1.2	-11~11	-1.2±16
	GSS-4a	43.0	43	0.1	-22~14	0.1±22
	GSS-5a	147	133	-9.0	-36~-0.097	-9±24
	GSS-6a	358	342	-4.6	-16~0.72	-4.6±12
	GSS-7a	84.0	87	3.7	-8~29	3.7±24
	GSS-8a	24.0	25	2.2	-15~27	2.2±26
Pb	GSS-1a	339	300	-12	-50~-0.25	-11.5±38
	GSS-2a	27.0	23	-14	-49~11	-13.7±45
	GSS-3a	28.0	24	-13	-43~4.6	-13.1±41
	GSS-4a	37.0	35	-4.3	-35~13	-4.3±33
	GSS-5a	245	222	-9.6	-48~2	-9.6±35
	GSS-6a	478	438	-8.4	-47~0.75	-8.4±34
	GSS-7a	18.3	17	-5.4	-42~16	-5.4±51
	GSS-8a	21.0	19	-9.1	-49~20	-9.1±48
Ni	GSS-1a	16.9	20	18	-0.09~40	17.7±33
	GSS-2a	24.0	27	10.4	-0.097~34	10.4±28
	GSS-3a	15.0	15	2.2	-33~25	2.2±41
	GSS-4a	36.0	37	3.6	-15~24	3.6±29
	GSS-5a	38.0	39	2.0	-23~33	2±40
	GSS-6a	75.0	71	-5.2	-34~11	-5.2±34
	GSS-7a	217.0	222	2.2	-4.5~8.1	2.2±9.3
	GSS-8a	30.0	33	9.8	-11~41	9.8±36
Se	GSS-1a	0.22	0.2	-26	-46~1.1	-25.6±48
	GSS-2a	0.26	0.2	-25	-48~-1.1	-24.6±66
	GSS-3a	0.12	0.1	-11	-32~1.3	-10.6±37
	GSS-4a	0.31	0.3	-11	-20~-1.2	-10.6±27
	GSS-5a	0.75	0.7	-10	-21~-0.34	-10±21
	GSS-6a	0.47	/	/	/	/
	GSS-7a	0.34	0.3	-10	-22~1.2	-10.4±33
	GSS-8a	0.098	0.1	19	0.73~28	18.9±31
Sn	GSS-1a	9.80	11	7.3	-14~36	7.3±52
	GSS-2a	2.00	2	11	0.41~27	11.3±28
	GSS-3a	2.60	3	-0.6	-15~15	-0.6±30
	GSS-4a	5.60	6	-1.6	-35~30	-1.6±65
	GSS-5a	7.20	7	1.0	-19~18	1±31
	GSS-6a	439	404	-8.0	-48~31	-8±57
	GSS-7a	5.00	4	-19	-36~-1.1	-18.6±49
	GSS-8a	2.90	3	-9.7	-21~-1.1	-9.7±20
V	GSS-1a	61.0	69	14	-10~35	13.7±31
	GSS-2a	65.0	73	12	-8~46	11.6±40

元素	标样名称	认定值 (mg/kg)	测定结果平均值 (mg/kg)	相对误差均 值 (%)	相对误差范围 (%)	相对误差最终 值 (%)
	GSS-3a	45.0	46	3.3	-8.5~30	3.3±31
	GSS-4a	125	112	-11	-30~7.1	-10.7±27
	GSS-5a	136	128	-6.0	-23~11	-6±23
	GSS-6a	108	114	5.7	-21~38	5.7±41
	GSS-7a	240	244	1.6	-23~44	1.6±42
	GSS-8a	80.0	76	-4.3	-16~13	-4.3±19
Zn	GSS-1a	475	428	-10	-37~3.3	-10±30
	GSS-2a	58.0	62	6.8	-17~23	3.8±32
	GSS-3a	39.0	42	8.2	-34~38	8.2±54
	GSS-4a	92.0	97	5.7	-6.5~16	5.7±18
	GSS-5a	172	165	-4.3	-17~5.6	-4.3±17
	GSS-6a	1529	1381	-9.6	-48~0.94	-9.6±34
	GSS-7a	187	188	0.2	-6.2~4.6	0.2±8.8
	GSS-8a	66.0	71	6.9	-11~24	6.9±26
Mo	GSS-1a	2.00	2	0.2	-0.021~0.37	0.2±0.6
	GSS-2a	1.60	1	-10	-40~6.9	-10.5±51
	GSS-3a	0.50	0.5	0.6	-0.63~1.8	0.6±3.4
	GSS-4a	0.70	0.8	11	-0.86~28	10.6±31
	GSS-5a	2.30	2	2.4	0.31~4.5	2.4±4
	GSS-6a	169	166	-1.8	-15~10	-1.8±21
	GSS-7a	3.20	4	14	-3.6~50	14.1±50
	GSS-8a	0.76	0.8	7.9	-14~27	7.9±38
Rb	GSS-1a	137	132	-3.9	-11~0.42	-3.9±8.7
	GSS-2a	95.0	92	-3.4	-9.8~0.15	-3.4±8.7
	GSS-3a	85.0	83	-2.0	-7.4~0.35	-2±6.2
	GSS-4a	152	147	-3.3	-9.9~1.6	-3.3±7.9
	GSS-5a	142	134	-5.2	-17~0.8	-5.2±13
	GSS-6a	118	121	2.2	-5.2~14	2.2±12
	GSS-7a	28.0	28	0.6	-13~23	0.6±28
	GSS-8a	96.0	91	-5.5	-9.1~0.28	-5.5±8.1
Sr	GSS-1a	192	185	-3.8	-7.7~0.52	-3.8±5.6
	GSS-2a	248	236	-4.9	-15~0.58	-4.9±10
	GSS-3a	325	313	-3.7	-14~0.48	-3.7±10
	GSS-4a	58.0	59	2.4	-4.9~27	2.4±22
	GSS-5a	39.0	37	-4.6	-15~2.9	-4.6±13
	GSS-6a	30.0	30	-0.1	-14~16	-0.1±20
	GSS-7a	37.0	34	-8.0	-32~1.2	-8±24
	GSS-8a	197	189	-4.0	-12~0.4	-4±8.8
Th	GSS-1a	13.1	11	-13	-38~-0.04	-12.8±35
	GSS-2a	13.3	13	-5.1	-18~0.84	-5.1±18
	GSS-3a	6.70	7	-2.0	-38~15	-2±50
	GSS-4a	19.0	18	-5.0	-16~1.1	-5±19

元素	标样名称	认定值 (mg/kg)	测定结果平均值 (mg/kg)	相对误差均 值 (%)	相对误差范围 (%)	相对误差最终 值 (%)
	GSS-5a	17.2	17	-0.5	-34~46	-0.5±62
	GSS-6a	35.0	33	-5.7	-40~29	-5.7±59
	GSS-7a	10.5	10	-3.5	-12~1.5	-3.5±15
	GSS-8a	12.2	12	-5.2	-11~0.1	-5.2±11
Zr	GSS-1a	218	211	-3.1	-17~8	-3.1±17
	GSS-2a	219	215	-1.9	-12~18	-1.9±20
	GSS-3a	247	241	-2.3	-23~19	-2.3±27
	GSS-4a	234	232	-0.9	-16~17	-0.9±20
	GSS-5a	272	259	-4.7	-23~18	-4.7±28
	GSS-6a	156	152	-2.8	-22~15	-2.8±24
	GSS-7a	370	330	-11	-43~9.5	-10.7±34
	GSS-8a	241	229	-5.1	-19~18	-5.1±26

2 方法验证结论

2.1 验证过程中质控保证措施

方法验证过程中各实验室在测试验证样品前均用土壤标准样品（GSS 系列）测试结果对校正曲线进行了验证，结果均符合质控指标要求。仪器硬件和软件均在厂家工程师指导下调整到最佳状态。仪器增益自动校正均按要求不少于 12 小时进行一次。验证样品中土壤和沉积物标准样品测定值与认定值的比较，可随时监控仪器状态。实际样品的测试过程用波谱法现行监测标准（HJ780-2015）测定结果提供指导数据。

2.2 验证数据数理统计过程中异常值的处理

方法验证数据数理统计时，综合考虑了下列判据识别异常值（离群值）：（1）正确度、精密度质控指标；（2）曼德尔 h 检验（GB/T6379.2-2004）；（3）Horwitz 经验模型计算值^[2]。方法验证中低于方法检出限数据按未检出处理。数据平均采用率为 82%。

表 2-1 是根据上述原则核查后离群值汇总表。采用率按大小排列的顺序是 Zr、Rb、Zn、Sr、Cu、Pb、Ni、Cr、V、Co、As、Th、Cd、Mo、Sn、Sb、Se。大多数元素数据采用率大于 85%，平均值为 82%。数据采取率低于平均值元素分别为 Sb、Se、Cd、Sn、Mo、Th、As。

Se、Sb 和 Cd 的异常值分别有 40 个、35 个和 25 个。异常值主要由土壤中 Se、Sb 和 Cd 实际含量偏低所致，待测组分浓度接近仪器检出限，处于低浓度测定区间，受仪器噪声及算法影响显著，测定结果误差偏大，定量准确性不足。

Sn 的异常值分别有 32 个。分析误差大的样品，其样品的浓度大都小于 10 mg/kg，分析异常值产生的主要原因可能是 Sn 的 $L\alpha$ 线（3.7 keV）荧光产额低、易受基体吸收与散射干扰，Sn 浓度小于 10 mg/kg 时信号强度接近背景噪声，定量精度急剧下降，同时 Pb 的 $M\alpha$ （3.4 keV）、Cd 的 $L\alpha$ （3.1 keV）、Sb 的 $L\alpha$ （3.8 keV）对 Sn 的 $L\alpha$ 线（3.7 keV）有严重干扰，在低浓度时互相干扰，谱线严重重叠，测定误差显著增加。

Mo 的异常值有 29 个。分析误差大的样品，其样品的浓度大在 0.45 mg/kg~6.65 mg/kg 之间，属于低浓度样品。分析异常值产生的主要原因可能是 Mo 特征谱线能量较低，荧光产额不高，在土壤复杂基体中易受到吸收与散射效应影响，信号强度偏弱，信噪比不足，导致低浓度段测定稳定性较差。同时 Mo 的 $K\alpha$ 谱线易与 Ca、K、Fe、Sr、Zr 等土壤常见主量/微量元素产生谱峰重叠或邻近干扰，仪器对低含量 Mo 的峰剥离与基体校正不够充分，造成定量偏差，因此易出现异常值。

Th 的异常值有 21 个，主要集中在天津实验室（10 个）和甘肃实验室（8 个）。分析异常值的主要原因可能是 Th 的特征分析线易与 Pb 的 $L\beta$ 、U 的 $L\alpha$ 、Sr 的 $K\alpha$ 等谱峰产生严重重叠，土壤中 Fe、Ca、Zr 等基体组分对中低能 X 射线存在显著吸收与增强效应，导致 Th 荧光信号畸变、信噪比降低。两家实验室仪器采用的基本参数法（FP）对 Th 的荧光产额、质量吸收系数等参数采用通用数据库，复杂土壤基体下校正不充分；难以动态适配实际样品的元素组合差异，导致误差增大，异常值增多。

As 的异常值有 22 个，主要集中在广西实验室（10 个）和天津实验室（6 个）。分析

异常值产生的主要原因可能是 As 通常采用 $K\alpha$ (10.54 keV) 作为定量特征线, 该能量区间谱峰干扰密集, Pb 的 $L\alpha$ (10.55 keV) 与 As 的 $K\alpha$ 能量高度接近, 谱峰几乎完全重叠, 在铅含量较高的土壤样品中极易造成峰形畸变与积分偏差。在仪器算法方面, 两家实验室在进行定量计算, 其内置的质量吸收系数、荧光产额及跃迁概率等参数为通用模型, 对土壤复杂基体的吸收—增强效应校正不够精细, 仪器对 As 与 Pb 等重叠峰的剥离算法依赖固定比例系数, 难以动态匹配实际样品的元素赋存状态, 易出现解谱不彻底或过度校正, 导致误差过大。

表 2-1 以元素为单位和以样品为单位数据采用率统计汇总表

样品编号	元素																	统计数据		
	Sb	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Ni	Se	Sn	V	Zn	Mo	Rb	Sr	Th	Zr	删去个数	总数	采用率 (%)
GSS-1	2		2			1	1	1	1	2		1	2			1		14	100	86%
GSS-2	1	1	1						2	1	1		1			1		9	95	91%
GSS-3	1	1	1		1	1	1	1	1	2	2		2			1		15	97	85%
GSS-4			2						2	1			1			1		7	95	93%
GSS-5									1	1								2	100	98%
GSS-6	1	2	2	2		1			2	2			2					14	104	87%
GSS-7	3	2	2	1	2		2	1	2	2		1		1		2		21	98	79%
GSS-8	1	1					1	1	1	1						1		7	96	93%
实际样品 1	3	1	4	1	2		1	1	1	4	3	2	1			2		26	105	75%
实际样品 2	2	1	1	1		4	3		4	3	1		3	1	1			25	97	74%
实际样品 3	1	1	3	2			1		1	2	1		3		1	2		18	93	81%
实际样品 4	3	2		3				1	2	3	3					3		20	91	78%
实际样品 5	3	2	1	1	1	2		3	2		1				1	1		18	92	80%
实际样品 6	4	1	1	1	4	1	1	3	4	2	2		2	2	2	1	1	32	93	66%
实际样品 7	3	1					1		4	1			4					14	96	85%
实际样品 8	2	2	1		1	2			3	3	3		3			1	3	24	88	73%
实际样品 9	3	3	3	2	1	1	1	1	3	2		1	2			3		26	99	74%
实际样品 10	2	1	1	2	1	1	2	1	4			1	3	1	1	1		22	94	77%
删去个数	35	22	25	16	13	14	15	14	40	32	17	6	29	5	6	21	4	314	1733	82%
注 1: 统计基数, 7 家实验室, 18 个测定样品, 每个样品测试 17 种元素。未检出样品不计入总数。(总数是指删除 ND 后的有效数据, 删除个数指异常值个数。) 注 2: “/” 代表无数据。																				

2.3 方法特性指标的最终结果

2.3.1 检出限

7家实验室对 GSS-3a、GSS-6a、GSS-7a 土壤标样测定目标元素检出限。各方法验证实验室检出限数据通过下列检验后取最大值为本标准采用的方法检出限：（1）曼德尔 k 检验（GB/T6379.2-2004，离群值检验）；（2）相对误差是否合格；（3）检出限与测试结果平均值比值是否满足要求。此结果与标准偏差系列数据稳健统计处理方法（GB/T6379.5-2006）的结果基本一致。取重复测定法和峰背景法结果最大值为目标元素检出限最终结果，测定下限取检出限的 4 倍。各元素检出限见表 2-2。各目标元素方法检出限和测定下限均满足土壤环境质量限值对分析方法的要求。

表 2-2 本标准 17 种目标元素检出限最终结果（mg/kg）

序号	项目	CAS No.	检出限	测定下限
1	Sb	7440-36-0	0.04	0.16
2	As	7440-38-2	2	8
3	Cd	7440-43-9	0.2	0.8
4	Cr	7440-47-3	20	80
5	Co	7440-48-4	1	4
6	Cu	7440-50-8	14	56
7	Pb	7439-92-1	2	8
8	Ni	7440-02-0	30	120
9	Se	7782-49-2	0.04	0.16
10	Sn	7440-31-5	0.5	2
11	V	7440-62-2	26	104
12	Zn	7440-66-6	11	44
13	Mo	7439-98-7	0.02	0.08
14	Rb	7440-17-7	4	16
15	Sr	7440-24-6	10	40
16	Th	7440-29-1	5	20
17	Zr	7440-67-7	29	116

2.3.2 精密度

7家实验室对 8 个土壤标准样品（GSS-1a、GSS-2a、GSS-3a、GSS-4a、GSS-5a、GSS-6a、GSS-7a、GSS-8a）、10 个实际土壤样品共 18 个样品中 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Ni、Se、Sn、V、Zn、Mo、Rb、Sr、Th、Zr 等 17 种目标元素进行不少于 6 次的重复测定，17 种目标元素实验室内相对标准偏差为 0%~67%，实验室间相对标准偏差为 1.6%~55%，重复性限为 0.006mg/kg~412mg/kg，再现性限为 0.03mg/kg~1454mg/kg。

2.3.3 正确度

7家实验室分别对国家有证标准样品进行测定,对有证标准物质分析的相对误差为-50%~50%。

用现行有效的标准规范对正确度数据进行了评估。17种元素测定结果(含量大于测定下限时)相对误差分布范围及正确度统计的数据中,相对误差(RE)≤50%的占比>80%。

3 参考文献

[1]生态环境部办公厅关于印发《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)》的通知.[EB/OL].(2017-12-07)[2022-07-18].

<https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/W020171214523468577375.pdf>

[2]国务院第三次全国土壤普查领导小组办公室.第三次全国土壤普查质量控制技术规范(征求意见稿)[EB/OL].(2022-03)[2022-07-12].

<http://nync.hebei.gov.cn/uploads/www/file/202203/1648108866133.pdf>