

土壤和沉积物 14 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Soil and sediment—Determination of total amount of 14 metal elements—
Inductively coupled plasma mass spectrometry

2021 - 11 - 17 发布

2021 - 12 - 17 实施

目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰与消除.....	1
6 试剂与材料.....	2
7 仪器与设备.....	2
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	4
11 准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废物处理.....	6
14 注意事项.....	6
附录 A（资料性） 方法检出限和测定下限.....	7
附录 B（资料性） 多原子离子干扰和干扰校正方程.....	8
附录 C（资料性） 精密度.....	9
附录 D（资料性） 正确度.....	14

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由山东省生态环境厅提出并组织实施。

本文件由山东省环保标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：山东省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：岳太星、侯晨晓、侯聪、张存良、王文雷、丁波涛、王桂勋、翟振国、刘金芝、夏传真。

土壤和沉积物 14种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法

警示——配制铊、铍等剧毒物质的标准溶液时，应避免与皮肤直接接触。实验中使用的硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸具有挥发性和腐蚀性，实验过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护用具。

1 范围

本文件规定了测定土壤和沉积物中14种金属元素总量的电感耦合等离子体质谱法。

本文件适用于土壤和沉积物中铍（Be）、钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、钼（Mo）、镉（Cd）、锑（Sb）、铊（Tl）、铅（Pb）、铀（U）共14种金属元素总量的测定。

当取样量为0.10 g，定容体积为50 mL时，方法检出限为0.07 mg/kg~1 mg/kg，测定下限为0.28 mg/kg~4 mg/kg。详见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输
- GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析
- HJ 25.2 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则
- HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范
- HJ/T 166 土壤环境监测技术规范
- HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

土壤和沉积物样品用硝酸-盐酸-氢氟酸-过氧化氢混合溶液经微波消解或用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混合溶液经全自动消解后，用电感耦合等离子体质谱仪进行检测。根据元素的质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。

5 干扰与消除

5.1 质谱型干扰

质谱干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷离子干扰等。

多原子离子干扰是电感耦合等离子体质谱法最主要的干扰来源，可利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术降低干扰，常见的多原子离子干扰参见附录B中表B.1。同量异位素干扰可使用干扰校正方程进行校正，或选用次灵敏度的质量数，或在分析前对样品进行化学分离等方法进行消除，主要的干扰校正方程参见附录B中表B.2。

氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低影响。

5.2 非质谱型干扰

非质谱型干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应、物理效应干扰等。非质谱型干扰程度与样品基体性质有关，可通过稀释、内标法、仪器测量条件优化或标准加入法等降低干扰。

6 试剂与材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯，实验用水应符合GB/T 6682一级水的相关要求。

6.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。

6.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

6.3 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.16 \text{ g/mL}$ 。

6.4 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。

6.5 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.764 \text{ g/mL}$ 。

6.6 硝酸溶液(1+1)：于400 mL水中加入500 mL硝酸(6.1)，用水稀释至1 L。

6.7 硝酸溶液(1+99)：于400 mL水中加入10 mL硝酸(6.1)，用水稀释至1 L。

6.8 硝酸溶液(5+95)：于400 mL水中加入50 mL硝酸(6.1)，用水稀释至1 L。

6.9 多元素标准贮备液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ ，有证标准溶液。

6.10 多元素标准使用液： $\rho = 1000 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液(6.7)稀释标准贮备液(6.9)配制成多元素混合标准使用液。

6.11 内标标准贮备液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

内标元素可根据内标回收率情况选择 ^6Li 、 ^{45}Sc 、 ^{74}Ge 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{159}Tb 、 ^{175}Lu 、 ^{185}Re 、 ^{209}Bi 等，推荐使用 ^{103}Rh 、 ^{185}Re ，使用有证标准物质进行配制，介质为硝酸溶液(6.7)。

6.12 内标标准使用液

根据需要，用硝酸溶液(6.7)稀释内标贮备液(6.10)配制成适宜浓度的内标标准使用液。

6.13 调谐液： $\rho = 10.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

根据仪器使用要求选用含有Li、Y、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb和Bi元素的溶液为质谱仪的调谐溶液。

6.14 高纯氩气：纯度大于等于99.999%。

7 仪器与设备

7.1 电感耦合等离子体质谱仪：质量范围为5 amu~250 amu，分辨率在10%峰高处对应的峰宽应优于1 amu。

7.2 微波消解仪：具有程式化温度、功率设定功能，配备全氟烷氧基树脂(PFA)、聚四氟乙烯(PTFE)或同级材质的50.0 mL~100 mL微波消解罐。

- 7.3 全自动消解仪：具有自动添加试剂、精确程序控温、加热、消解、振荡、赶酸和定容功能，配备 PFA、PTFE 或同级材质的消解管。
- 7.4 温控电热板：控制精度 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，最高温度可设定至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 7.5 分析天平：感量为 0.0001 g 。
- 7.6 尼龙筛：孔径 0.15 mm （100 目）。
- 7.7 滤膜：混合纤维素酯或等效滤膜，孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。
- 7.8 一般实验室常用仪器和装备：分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃器皿。

8 样品

8.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 166 和 HJ 25.2 的相关规定采集和保存土壤样品，按照 HJ/T 91 和 GB 17378.3 的相关规定采集和保存沉积物样品。

8.2 样品的制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 166 和 GB 17378.5 的要求，将采集的样品进行风干、粗磨、细磨后过孔径 0.15 mm （100 目）筛（7.6）。

8.3 干物质和水分的测定

按照 HJ 613 进行土壤样品干物质的测定，按照 GB 17378.5 进行沉积物样品含水率的测定。

8.4 试样的制备

8.4.1 微波消解参考条件

准确称取制备好的土壤/沉积物样品 $0.1\text{ g}\sim 0.2\text{ g}$ （精确到 0.0001 g ）于微波消解罐中，加少量纯水润湿，加入 4 mL 硝酸（6.1）、 2 mL 盐酸（6.2）、 2 mL 氢氟酸（6.3）、 2 mL 过氧化氢（6.4），将消解罐放入微波消解仪中，按照微波消解仪设定程序进行消解，推荐的试样消解程序见表 1。消解后冷却至室温，小心打开消解罐的盖子，将消解罐放在温控电热板（7.4）中，先在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 赶酸，待水分蒸发后升温至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 赶酸至近干，冷却至室温后，加入 2 mL 硝酸溶液（6.6），温热溶解残渣，然后将溶液转移至 50 mL 容量瓶中，用纯水定容至 50 mL ，测定前经滤膜（7.7）过滤后备测。

注：赶酸温度为带孔电热板设定温度，若为平板电热板应酌情提高赶酸温度。

表 1 微波消解参考条件

步骤	升温时间 min	目标温度 $^{\circ}\text{C}$	保持时间 min
1	5	120	2
2	5	150	5
3	5	185	15

8.4.2 全自动消解参考条件

准确称取制备好的土壤/沉积物样品 $0.1\text{ g}\sim 0.2\text{ g}$ （精确到 0.0001 g ）于全自动消解罐中，加入 5 mL 盐酸（6.2），振荡摇匀，升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 30 min ；加入 5 mL 硝酸（6.1），升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 30 min ；

加入2 mL氢氟酸(6.3)，升温至140℃，保持60 min；再加入1 mL高氯酸(6.5)，升温至160℃，保持60 min；最后升温至180℃赶酸至近干(不能干涸，内容物为灰白色或淡黄色、不流动的粘稠状液珠)，待冷却后加入2 mL硝酸溶液(6.6)，温热溶解残渣，冷却至室温后用纯水定容至50 mL，测定前使用滤膜(7.7)过滤后备测。

8.5 空白试样的制备

用纯水代替试样，采用与试样制备相同的步骤和试剂，制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器调谐

仪器点火后预热30 min以上，用调谐液(6.12)对电感耦合等离子体质谱仪进行调谐，使质量轴、分辨率、灵敏度、氧化物、双电荷和元素信号稳定性等参数满足仪器技术要求，并根据待测元素性质，选择合适的分析条件。

9.2 标准曲线的建立

分别取一定体积的多元素标准使用液(6.10)，配制一系列的标准溶液，浓度系列见表2。其中Cd、Tl、Be、Mo、U、Sb 6个元素一组，Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、Co、V、Mn 8个元素一组，介质为硝酸溶液(6.7)。加入内标标准使用液(6.12)，用电感耦合等离子体质谱仪依次测定标准溶液，以各元素浓度为横坐标，以响应值与内标响应值的比值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线的浓度范围可根据需要进行调整。

表2 标准曲线参考浓度

元素		标准曲线参考浓度 μg/L
低浓度含量元素	Cd、Tl、Be、Mo、U、Sb	0、0.10、0.20、0.50、1.00、5.00、10.00
高浓度含量元素	Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、Co、V、Mn	0、1.00、10.0、50.0、100、200、500

9.3 试样测定

测定前先用硝酸溶液(6.8)冲洗系统直至信号降至最低且保持稳定。按照与标准曲线建立(9.2)相同的分析条件进行试样(8.4)的测定。若试样浓度超过标准曲线上限，以硝酸溶液(6.7)稀释消解液后重新测定。

9.4 空白试样测定

按照与试样测定(9.3)相同的分析条件进行空白试样的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中金属元素的含量 w_1 (mg/kg)按照公式(1)进行计算。

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

式中:

- w_1 ——土壤样品中金属元素的含量, mg/kg;
 ρ ——由标准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
 D ——试样的稀释倍数;
 ρ_0 ——实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
 V ——消解后试样的定容体积, mL;
 m ——称取过筛后样品的质量, g;
 w_{dm} ——土壤样品中干物质含量, %。

10.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中金属元素的含量 w_2 (mg/kg) 按照公式 (2) 进行计算。

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

式中:

- w_2 ——沉积物样品中金属元素的含量, mg/kg;
 ρ ——由标准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
 D ——试样的稀释倍数;
 ρ_0 ——实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
 V ——消解后试样的定容体积, mL;
 m ——称取过筛后样品的质量, g;
 w_{H_2O} ——沉积物样品含水率, %。

10.2 结果表示

测定结果最多保留三位有效数字, 小数位数与方法检出限保持一致。

11 准确度

11.1 精密度

六家实验室分别用微波消解法和全自动消解法对土壤标准样品、沉积物标准样品和实际样品进行了测定。采用微波消解法的实验室内相对标准偏差为0.63%~17%, 实验室间相对标准偏差为1.7%~19%, 重复性限为0.02 mg/kg~54 mg/kg, 再现性限为0.04 mg/kg~103 mg/kg; 采用全自动消解法的实验室内相对标准偏差分别为0.56%~16%, 实验室间相对标准偏差在2.8%~20%, 重复性限为0.03 mg/kg~46 mg/kg, 再现性限为0.03 mg/kg~105 mg/kg。方法精密度数据详见附录C。

11.2 正确度

六家实验室分别用微波消解法和全自动消解法对土壤标准样品、沉积物标准样品和实际样品进行了测定。对于标准样品, 采用微波消解法的相对误差最终值为(-7.6±7.9)%~(9.7±6.5)%, 采用全自动消解法的相对误差最终值为(-10±6.2)%~(8.1±9.0)%; 对于实际样品, 采用微波消解法的加标回收率最终值为(90.8±4.4)%~(107±9.2)%, 采用全自动消解法的加标回收率最终值为(93.7±7.6)%~(105±12)%。方法正确度数据详见附录D。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

每批样品至少做2个空白试样，所测元素的空白值不得超过方法测定下限。若超出则须查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

12.2 校准

每批样品分析应建立标准曲线，标准曲线的相关系数应大于等于0.999。每分析20个样品应分析一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定值与标准值的相对误差应在±10%之内，否则应重新建立标准曲线。

12.3 内标

试样中内标的响应值应介于标准曲线时内标响应值的70%~130%，否则说明仪器发生漂移或有干扰产生，应查找原因后重新分析。如果发现基体干扰，应进行稀释后测定；如果发现样品中含有内标元素，应更换内标或提高内标元素浓度。

12.4 精密度

每批样品应至少测定10%的平行双样。样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对标准偏差应小于等于30%。

12.5 正确度

每20个样品或每批样品（少于20个样品时）应至少测定1个基体相近的有证标准物质，测量值应在有证标准物质证书要求的范围内。

13 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

实验所用的玻璃器皿应以硝酸溶液（6.6）浸泡12 h以上，依次用自来水和实验用水洗净后方可使用。

附 录 A
(资料性)
方法检出限和测定下限

方法检出限和测定下限见表A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

元素	微波消解法		全自动消解仪法	
	检出限 mg/kg	测定下限 mg/kg	检出限 mg/kg	测定下限 mg/kg
Be	0.2	0.8	0.2	0.8
V	0.3	1.2	0.4	1.6
Cr	0.9	3.6	1	4
Mn	0.6	2.4	0.8	3.2
Co	0.2	0.8	0.2	0.8
Ni	0.4	1.6	0.4	1.6
Cu	1	4	1	4
Zn	1	4	1	4
Sb	0.3	1.2	0.3	1.2
Mo	0.3	1.2	0.3	1.2
Cd	0.07	0.28	0.07	0.28
Tl	0.08	0.32	0.07	0.28
Pb	0.8	3.2	0.7	2.8
U	0.1	0.4	0.1	0.4

附录 B

(资料性)

多原子离子干扰和干扰校对方程

ICP-MS 测定中常见干扰测定的多原子离子见表 B. 1。

表 B. 1 ICP-MS 测定中常见干扰测定的多原子离子

多原子离子	质量数	受干扰元素	多原子离子	质量数	受干扰元素
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{40}\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	54	Cr, Fe	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51	V
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$	55	Mn	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	52	Cr
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	53	Cr
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	97	Mo	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	54	Cr
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	98	Mo	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	63	Cu
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	50	V, Cr	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}_2^+$	64	Zn
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	51	V	MoO	108~116	Cd
ZrO	106~112	Cd	TiO	62~66	Ni, Cu, Zn

ICP-MS 测定中常用的干扰校对方程见表 B. 2。

表 B. 2 ICP-MS 测定中常用的干扰校对方程

元素	干扰校对方程
^{51}V	$[51]\text{M} \times 1 - [53]\text{M} \times 3.127 + [52]\text{M} \times 0.353$
^{98}Mo	$[98]\text{M} \times 1 - [99]\text{M} \times 0.146$
^{111}Cd	$[111]\text{M} \times 1 - [108]\text{M} \times 1.073 - [106]\text{M} \times 0.712$
^{114}Cd	$[114]\text{M} \times 1 - [118]\text{M} \times 0.027 - [108]\text{M} \times 1.63$
^{208}Pb	$[206]\text{M} \times 1 + [207]\text{M} \times 1 + [208]\text{M} \times 1$

附 录 C
(资料性)
精密度

微波消解法的精密度见表C.1。

表 C.1 微波消解法的精密度

名称	样品编号	平均值 mg/kg	实验室内相对标准 偏差 %	实验室间相 对标准偏差 %	重复性限 r mg/kg	再现性限 R mg/kg
Be	GSS-8	1.95	1.4~12	6.5	0.3	0.4
	GSS-28	3.65	1.8~5.3	6.6	0.4	0.8
	GSD-2a	6.56	1.1~12	8.1	1.3	1.9
	土壤实际样品	1.89	2.6~7.2	18	0.2	1.0
	沉积物实际样品	2.28	1.2~6.2	18	0.3	1.2
V	GSS-8	85.0	1.5~3.7	5.4	5.5	14
	GSS-28	126	1.5~3.1	7.3	8.3	27
	GSD-2a	10.4	1.4~3.8	7.6	0.8	2.3
	土壤实际样品	90.4	0.77~2.8	17	4.5	43
	沉积物实际样品	105	0.92~7.3	17	11	51
Cr	GSS-8	66.4	1.7~6.1	8.3	7.6	17
	GSS-28	91.6	1.7~9.0	6.9	12	21
	GSD-2a	23.7	1.8~8.0	10	2.9	7.2
	土壤实际样品	72.2	0.94~4.4	16	6.3	33
	沉积物实际样品	81.3	0.71~6.2	15	9.0	36
Mn	GSS-8	681	1.1~3.2	4.7	32	95
	GSS-28	1065	0.81~2.7	3.0	54	103
	GSD-2a	204	2.2~8.2	5.2	30	40
	土壤实际样品	786	0.97~2.8	2.4	36	63
	沉积物实际样品	1169	0.64~1.2	1.7	34	65
Co	GSS-8	12.3	1.2~3.8	2.5	0.8	1.2
	GSS-28	17.3	1.4~4.3	6.2	1.4	3.3
	GSD-2a	2.16	1.5~5.4	5.6	0.2	0.4
	土壤实际样品	14.3	0.87~2.6	9.4	0.8	3.8
	沉积物实际样品	16.4	0.97~12	8.6	2.4	4.5
Ni	GSS-8	31.5	1.1~4.5	4.6	2.6	4.6
	GSS-28	42.4	1.4~3.0	5.9	2.9	7.5
	GSD-2a	4.44	1.5~6.4	8.8	0.5	1.2
	土壤实际样品	35.9	1.0~4.6	10	2.3	11
Ni	沉积物实际样品	40.4	0.94~12	12	5.9	15

表 C.1 微波消解法的精密度（续）

名称	样品编号	平均值 mg/kg	实验室内相对标准 偏差 %	实验室间相 对标准偏差 %	重复性限 r mg/kg	再现性限 R mg/kg
Cu	GSS-8	23.4	1.4~4.0	5.0	2	4
	GSS-28	36.8	1.5~4.9	6.6	3	7
	GSD-2a	4.15	2.4~5.2	8.8	0.4	1.1
	土壤实际样品	34.4	1.0~5.8	7.9	3	8
	沉积物实际样品	33.8	1.8~5.2	7.2	3	8
Zn	GSS-8	65.0	1.3~12	8.7	14	20
	GSS-28	127	0.63~9.1	11	19	43
	GSD-2a	36.4	2.1~12	6.9	6	9
	土壤实际样品	110	0.70~17	18	30	62
	沉积物实际样品	84.3	1.5~12	15	15	39
Sb	GSS-8	1.10	3.0~10	2.9	0.2	0.2
	GSS-28	3.91	0.89~5.7	3.0	0.4	0.5
	GSD-2a	0.88	4.3~12	6.9	0.2	0.3
	土壤实际样品	1.48	1.7~12	13	0.3	0.6
	沉积物实际样品	1.49	1.5~12	17	0.4	0.8
Mo	GSS-8	1.21	1.6~14	6.2	0.2	0.3
	GSS-28	1.21	1.4~7.3	8.8	0.2	0.3
	GSD-2a	1.17	2.4~10	5.3	0.2	0.2
	土壤实际样品	1.34	2.2~9.0	14	0.2	0.6
	沉积物实际样品	1.13	1.3~13	19	0.3	0.7
Cd	GSS-8	0.13	3.6~9.9	7.3	0.02	0.04
	GSS-28	0.52	2.6~7.7	8.8	0.07	0.14
	GSD-2a	0.11	3.4~16	11	0.03	0.04
	土壤实际样品	0.28	1.5~8.5	17	0.03	0.14
	沉积物实际样品	0.21	2.3~12	16	0.05	0.11
Tl	GSS-8	0.55	0.73~6.1	3.6	0.06	0.08
	GSS-28	1.15	1.7~11	7.3	0.23	0.32
	GSD-2a	1.74	1.9~3.8	5.9	0.14	0.32
	土壤实际样品	0.49	1.5~13	19	0.08	0.27
	沉积物实际样品	0.52	1.2~9.6	18	0.08	0.28
Pb	GSS-8	19.4	2.4~7.9	4.3	2.6	3.4
	GSS-28	57.3	1.5~5.9	3.3	5.5	7.3
Pb	GSD-2a	33.7	0.96~9.9	5.7	5.2	7.2
	土壤实际样品	28.5	1.8~6.2	18	3.0	14
	沉积物实际样品	24.0	1.1~9.6	14	3.5	10

表 C.1 微波消解法的精密度（续）

名称	样品编号	平均值 mg/kg	实验室内相对标准 偏差 %	实验室间相 对标准偏差 %	重复性限 r mg/kg	再现性限 R mg/kg
U	GSS-8	2.63	0.80~9.1	7.3	0.4	0.6
	GSS-28	5.08	2.4~9.1	5.7	0.8	1.1
	GSD-2a	6.55	0.86~9.3	7.3	1.0	1.6
	土壤实际样品	1.73	2.8~6.2	19	0.2	1.0
	沉积物实际样品	2.17	1.3~17	16	0.5	1.1

全自动消解法的精密度见表C.2。

表 C.2 全自动消解法的精密度

名称	样品编号	平均值 mg/kg	实验室内相对 标准偏差 %	实验室间相 对标准偏差 %	重复性限 r mg/kg	再现性限 R mg/kg
Be	GSS-8	1.85	1.5~4.1	8.8	0.2	0.5
	GSS-28	3.62	0.63~7.7	6.6	0.4	0.8
	GSD-2a	6.65	1.3~9.5	8.6	1.0	1.8
	土壤实际样品	2.08	2.5~6.3	16	0.2	1.0
	沉积物实际样品	2.15	2.0~10	13	0.3	0.8
V	GSS-8	82.4	1.1~3.9	8.4	6.7	20
	GSS-28	122	1.1~3.0	9.5	6.5	33
	GSD-2a	10.4	0.93~10	7.5	1.8	2.7
	土壤实际样品	86.7	1.2~8.4	20	11	49
	沉积物实际样品	99.9	0.75~12	20	19	57
Cr	GSS-8	64.9	1.2~8.0	7.3	8.2	15
	GSS-28	91.8	1.1~4.8	9.0	9.5	25
	GSD-2a	24.5	3.6~12	9.7	5.1	8.1
	土壤实际样品	70.9	1.5~8.9	16	11	34
	沉积物实际样品	73.0	0.95~6.0	19	7.3	39
Mn	GSS-8	667	1.1~3.2	5.3	38	105
	GSS-28	1038	1.1~2.6	2.8	46	91
	GSD-2a	225	1.4~5.8	9.9	24	66
	土壤实际样品	699	1.2~2.8	2.8	40	66
	沉积物实际样品	1027	0.56~2.3	3.2	39	98
Co	GSS-8	11.8	2.1~5.0	4.3	1.0	1.7

表 C.2 全自动消解法的精密度 (续)

名称	样品编号	平均值 mg/kg	实验室内相对标准 偏差 %	实验室间相 对标准偏差 %	重复性限 r mg/kg	再现性限 R mg/kg
Co	GSS-28	17.5	1.3~4.4	7.1	1.3	3.7
	GSD-2a	2.20	1.1~6.3	7.0	0.3	0.5
	土壤实际样品	14.1	1.5~4.0	13	1.0	5.4
	沉积物实际样品	16.0	1.8~4.8	10	1.3	4.8
Ni	GSS-8	31.0	1.9~9.1	3.4	3.9	4.6
	GSS-28	41.6	1.3~4.2	7.3	3.2	9.0
	GSD-2a	4.62	1.4~7.2	7.4	0.7	1.1
	土壤实际样品	35.2	1.5~10	13	4.7	13
	沉积物实际样品	39.5	2.0~9.7	8.7	5.2	11
Cu	GSS-8	22.6	1.9~3.7	3.3	2	3
	GSS-28	36.6	1.9~6.8	6.2	5	8
	GSD-2a	4.23	4.0~13	6.3	1	1
	土壤实际样品	35.2	1.9~7.8	8.2	5	9
	沉积物实际样品	33.2	1.5~4.6	8.0	3	8
Zn	GSS-8	65.6	0.52~3.0	6.4	4	12
	GSS-28	127	0.47~5.0	7.8	8	29
	GSD-2a	38.4	1.9~15	3.8	8	8
	土壤实际样品	107	1.5~4.5	16	11	48
	沉积物实际样品	88.6	1.6~4.8	17	8	43
Sb	GSS-8	1.06	2.7~7.0	8.3	0.2	0.3
	GSS-28	3.78	2.5~7.0	7.4	0.5	0.9
	GSD-2a	0.86	3.3~13	5.8	0.2	0.3
	土壤实际样品	1.46	2.8~9.3	10	0.3	0.5
	沉积物实际样品	1.62	1.9~10	19	0.3	0.9
Mo	GSS-8	1.23	1.2~11	4.8	0.2	0.2
	GSS-28	1.28	2.1~11	4.2	0.2	0.3
	GSD-2a	1.18	3.2~14	3.8	0.3	0.3
	土壤实际样品	1.13	3.4~12	9.1	0.2	0.3
	沉积物实际样品	0.86	3.6~7.7	15	0.1	0.4
Cd	GSS-8	0.13	2.9~16	7.3	0.03	0.04
	GSS-28	0.53	1.0~3.8	5.2	0.04	0.09
	GSD-2a	0.11	4.8~13	5.4	0.03	0.03
	土壤实际样品	0.27	2.3~7.8	18	0.03	0.14
	沉积物实际样品	0.21	3.6~7.7	16	0.03	0.09

表 C.2 全自动消解法的精密度 (续)

名称	样品编号	平均值 mg/kg	实验室内相对标准 偏差 %	实验室间相 对标准偏差 %	重复性限 r mg/kg	再现性限 R mg/kg
Tl	GSS-8	0.53	1.0~9.9	3.4	0.09	0.10
	GSS-28	1.12	2.3~9.7	6.0	0.15	0.23
Tl	GSD-2a	1.79	2.0~10	5.9	0.32	0.41
	土壤实际样品	0.69	1.9~9.9	14	0.09	0.29
	沉积物实际样品	0.59	2.1~16	16	0.10	0.29
Pb	GSS-8	19.4	0.77~7.0	4.0	2.0	2.8
	GSS-28	58.1	1.5~4.2	3.3	4.2	6.6
	GSD-2a	35.4	3.0~7.6	3.8	5.8	6.5
	土壤实际样品	31.7	0.72~11	20	6.6	18
	沉积物实际样品	25.9	2.3~12	10	3.9	8.2
U	GSS-8	2.65	1.8~9.3	6.5	0.3	0.6
	GSS-28	5.12	1.7~4.4	5.6	0.4	0.9
	GSD-2a	6.60	1.4~9.3	6.7	1.1	1.6
	土壤实际样品	2.20	1.6~5.3	15	0.2	0.9
	沉积物实际样品	2.32	1.8~6.2	12	0.3	0.8

附录 D
(资料性)
正确度

微波消解法标准样品的正确度见表D.1。

表 D.1 微波消解法标准样品的正确度

标准物质		Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Mo	Cd	Tl	Pb	U
GSS-8	\overline{RE} (%)	2.7	4.9	-2.3	4.8	-3.4	-0.06	-3.6	-4.4	9.7	4.6	3.6	-7.2	-7.6	-2.7
	$\overline{S_{RE}}$ (%)	6.7	5.7	8.1	5.0	2.4	4.6	4.8	8.3	3.2	6.5	7.6	3.4	4.0	7.2
	$\overline{RE} \pm 2\overline{S_{RE}}$ (%)	2.7±13	4.9±11	-2.3±16	4.8±9 .9	-3.4± 4.9	-0.06± 9.1	-3.6± 9.7	-4.4± 17	9.7±6 .5	4.6± 13	3.6±15	-7.2± 6.8	-7.6± 7.9	-2.7±1 4
GSS-28	\overline{RE} (%)	1.3	1.6	-2.5	-4.9	-5.0	-1.3	-3.1	-4.9	8.5	2.7	-0.43	-3.8	-6.1	-2.4
	$\overline{S_{RE}}$ (%)	6.7	7.4	6.7	2.9	5.9	5.8	6.4	10	3.3	9.0	8.7	7.1	3.1	5.6
	$\overline{RE} \pm 2\overline{S_{RE}}$ (%)	1.3±13	1.6±15	-2.5±14	-4.9± 5.7	-5.0± 12	-1.3±1 2	-3.1± 13	-4.9± 21	8.5±6 .6	2.7± 18	-0.43± 17	-3.8± 14	-6.1± 6.2	-2.4±1 1
GSD-2a	\overline{RE} (%)	-2.1	-0.92	-5.1	-6.2	-6.0	-5.5	-1.2	-6.6	9.6	6.7	0.04	-5.7	-3.8	-0.76
	$\overline{S_{RE}}$ (%)	8.0	7.6	9.6	4.9	5.3	8.3	8.7	6.4	7.6	5.6	11	5.6	5.4	7.3
	$\overline{RE} \pm 2\overline{S_{RE}}$ (%)	-2.1±16	-0.92±15	-5.1±19	-6.2± 9.8	-6.0± 10	-5.5±1 7	-1.2± 17	-6.6± 13	9.6±1 5	6.7± 11	0.04±2 2	-5.7± 11	-3.8± 11	-0.76± 14

全自动消解法标准样品的正确度见表D.2。

表 D.2 全自动消解法标准样品的正确度

标准物质		Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Mo	Cd	Tl	Pb	U
GSS-8	\overline{RE} (%)	-2.8	1.7	-4.6	2.7	-7.5	-1.4	-7.2	-3.5	5.8	5.9	1.7	-10	-7.7	-1.9
	$\overline{S_{RE}}$ (%)	8.6	8.5	7.0	5.4	4.0	3.3	3.0	6.2	8.8	5.1	7.5	3.1	3.7	6.4
	$\overline{RE} \pm 2\overline{S_{RE}}$ (%)	-2.8±17	1.7±17	-4.6±14	2.7±11	-7.5±8.0	-1.4±6.6	-7.2±6.1	-3.5±12	5.8±18	5.9±10	1.7±15	-10±6.2	-7.7±7.4	-1.9±3
GSS-28	\overline{RE} (%)	0.42	-1.3	-2.4	-7.3	-4.0	-3.2	-3.7	-5.5	5.0	8.1	1.6	-6.3	-4.7	-1.6
	$\overline{S_{RE}}$ (%)	6.7	9.3	8.8	2.6	6.8	7.1	5.9	7.4	7.8	4.5	5.3	5.6	3.2	5.5
	$\overline{RE} \pm 2\overline{S_{RE}}$ (%)	0.42±13	-1.3±19	-2.4±18	-7.3±5.2	-4.0±14	-3.2±14	-3.7±12	-5.5±15	5.0±16	8.1±9.0	1.6±11	-6.3±11	-4.7±6.3	-1.6±11
GSD-2a	\overline{RE} (%)	-0.74	-1.4	-2.0	3.0	-4.4	-1.6	0.68	-1.4	7.6	7.4	-0.98	-3.0	1.0	-0.01
	$\overline{S_{RE}}$ (%)	8.5	7.4	9.5	10	6.7	7.3	6.3	3.8	6.3	4.1	5.3	5.7	3.8	6.7
	$\overline{RE} \pm 2\overline{S_{RE}}$ (%)	-0.74±17	-1.4±15	-2.0±19	3.0±20	-4.4±13	-1.6±15	0.68±13	-1.4±7.6	7.6±13	7.4±8.2	-0.98±11	-3.0±11	1.0±7.7	-0.01±13

微波消解法实际样品的正确度见表D.3。

表 D.3 微波消解法实际样品的正确度

名称	样品编号	平均值 mg/kg	\bar{P} (%)	S_p^- (%)	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ (%)
Be	土壤	1.5~2.4	99.5	10	99.5±20
	沉积物	1.6~2.8	102	12	102±25
V	土壤	68~111	101	8.2	101±16
	沉积物	76.9~130	102	9.5	102±19
Cr	土壤	59.3~90.2	100	7.9	100±16
	沉积物	60.7~96.6	103	9.7	103±20
Mn	土壤	755~806	104	5.6	104±11
	沉积物	1140~1198	105	4.1	105±8.2
Co	土壤	12.1~16.4	102	10	102±21
	沉积物	14.6~18.3	107	4.6	107±9.2
Ni	土壤	30.3~41.9	98.9	12	98.9±24
	沉积物	33.5~48.0	105	14	105±27
Cu	土壤	32~40	103	10	103±20
	沉积物	31~38	103	12	103±24
Zn	土壤	96~149	105	6.1	105±12
	沉积物	66~100	104	12	104±23
Sb	土壤	1.2~1.8	99.6	8.4	99.6±17
	沉积物	1.2~1.8	101	8.4	101±17
Mo	土壤	1.0~1.6	106	6.6	106±13
	沉积物	0.8~1.4	106	5.0	106±10
Cd	土壤	0.22~0.37	97.1	6.9	97.1±14
	沉积物	0.18~0.28	97.6	8.9	97.6±18
Tl	土壤	0.34~0.59	96.1	8.0	96.1±16
	沉积物	0.36~0.63	99.2	7.1	99.2±14
Pb	土壤	22.0~33.4	98.6	8.2	98.6±16
	沉积物	17.6~28.1	102	9.4	102±19
U	土壤	1.3~2.3	90.8	2.2	90.8±4.4
	沉积物	1.7~2.6	97.7	4.7	97.7±9.4

全自动消解法实际样品的正确度见表D.4。

表 D.4 全自动消解法实际样品的正确度

名称	样品编号	平均值 mg/kg	\bar{P} (%)	S_p^- %	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ %
Be	土壤	1.6~2.5	97.7	9.5	97.7±19
	沉积物	1.6~2.4	99.7	7.3	99.7±15
V	土壤	69.3~118	98.9	10	98.9±21
	沉积物	71.6~125	102	7.5	102±15
Cr	土壤	63.3~93.5	101	15	101±30
	沉积物	57.4~94.4	103	7.8	103±16
Mn	土壤	673~725	102	9.5	102±19
	沉积物	967~1057	101	8.9	101±18
Co	土壤	12.2~17.0	99.6	9.5	99.6±19
	沉积物	14.6~19.1	105	6.0	105±12
Ni	土壤	30.1~42.0	97.4	8.8	97.4±18
	沉积物	36.5~45.9	99.7	9.0	99.7±18
Cu	土壤	33~40	94.7	5.1	94.7±10
	沉积物	30~38	97	10	97.0±20
Zn	土壤	95~140	99.9	6.5	99.9±13
	沉积物	74~115	98.8	7.7	98.8±15
Sb	土壤	1.3~1.7	97.1	6.9	97.1±14
	沉积物	1.3~2.2	101	7.8	101±16
Mo	土壤	1.0~1.3	103	12	103±25
	沉积物	0.7~1.0	101	13	101±26
Cd	土壤	0.22~0.35	99.1	11	99.1±22
	沉积物	0.16~0.26	101	9.8	101±20
Tl	土壤	0.58~0.82	102	9.5	102±19
	沉积物	0.44~0.71	96.1	7.7	96.1±15
Pb	土壤	22.6~36.5	101	6.7	101±14
	沉积物	21.3~27.9	93.8	6.8	93.8±14
U	土壤	1.6~2.5	98.7	8.1	98.7±16
	沉积物	1.8~2.6	93.7	3.8	93.7±7.6