

附件 5

《土壤 有效态元素的测定  
二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离  
子体原子发射光谱法》（征求意见稿）  
编制说明

《土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合  
等离子体原子发射光谱法》标准编制组

二〇一四年十二月

项目名称：土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法

项目统一编号：1059

项目承担单位：云南省环境监测中心站

编制组主要成员：张榆霞、黄 云、杨跃伟、邓晓庆、王立前、  
赵祖军、陈丽琼

标准所技术管理承办人：戴天有、王海燕

标准处项目管理负责人：张利飞、雷晶、吴文辉

# 目 录

<b>1</b>	<b>项目背景</b> .....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
<b>2</b>	<b>标准制修订的必要性分析</b> .....	2
2.1	重金属的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
<b>3</b>	<b>国内外相关分析方法研究</b> .....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
<b>4</b>	<b>标准制订的基本原则和技术路线</b> .....	6
4.1	标准制订的基本原则.....	6
4.2	标准制订的技术路线.....	6
<b>5</b>	<b>方法研究报告</b> .....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法原理.....	8
5.3	试剂和材料.....	8
5.4	干扰和消除.....	9
5.5	仪器和设备.....	9
5.6	样品.....	10
5.7	分析步骤.....	12
5.8	结果计算与表示.....	17
5.9	质量保证和质量控制.....	17
<b>6</b>	<b>方法验证</b> .....	17
6.1	方法验证方案.....	17
6.2	方法验证过程.....	18
6.3	方法验证结论.....	18
<b>7</b>	<b>与开题报告的差异说明</b> .....	18
<b>8</b>	<b>参考文献</b> .....	19
	附件一：方法验证报告.....	21

# 《土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为落实“十一五”期间需要制订国家环境保护标准的任务，2008年 国家环保总局下达了《土壤质量-缓冲溶液 DTPA 提取痕量元素》(ISO 14870-2001)的转化任务，制订国家环保标准《土壤、沉积物 痕量有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》项目计划，由云南省环境监测中心站承担，项目统一编号为 1059。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

云南省环境监测中心站接到标准制定任务后，成立了标准编制组。根据国家环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求，编制组在整理了云南省站和吉林省站前期完成的由国家环境监测总站组织的科技平台项目：土壤、沉积物痕量有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体质谱法试验资料的基础上，收集《Soil quality-Extraction of trace elements by buffered DTPA solution》(ISO 14870-2001)以及其它国内外相关文献等资料，并进行整理、分析和论证，设计实验方案，确定方法技术路线，编制了开题报告和标准草案。该开题报告和标准草案 2008 年 9 月进行了省内专家咨询，之后又反复修改三次。

#### 1.2.2 召开开题论证会

2010 年 12 月 4 日，由环境保护部科技标准司组织专家进行了开题论证，根据与会专家的建议和意见，将方法名称改为《土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》，并尽量增加测定的目标元素，如镍、铬、铅等。

#### 1.2.3 开展实验室内研究工作

2011 年 1 月至 2014 年 7 月，编制组在查询和收集国内外相关标准和文献资料以及专家论证意见的基础上，进一步修改和完善了标准方法的实验方案，在原来实验的基础上，开展了大量的实验室内方法研究工作，形成了标准草案和编制说明，以及方法验证方案。

#### 1.2.4 组织 6 家实验室方法验证

2011 年 1 月至 2014 年 7 月，组织 6 家有资质的实验室进行实验方法的验证，6 家实验室都具备了分析有效态元素的仪器设备和相应的前处理设备，统一派发了 3 个不同含量水平的标准样品以及 2 个实际样品。

#### 1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2014 年 8 月收回全部验证报告，汇总统计验证数据，编写《土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》的征求意见稿及编制说明。

#### 1.2.6 标准征求意见稿和编制说明专家函审情况

2013 年 3 月，通过函审分别请三位专家对该标准征求意见稿和编制说明进行技术审核，针对专家提出的 21 条修改意见，编制组查找资料、补充试验、复核计算，逐一完成修改，修改情况详见“国家环境保护标准征求意见情况汇总处理表（专家函审）”，并于 2013 年 8 月中旬将修改后的标准征求意见稿和编制说明及“国家环境保护标准征求意见情况汇总处理表（专家函审）”一并上报。

#### 1.2.7 标准征求意见稿和编制说明环保部管理人员审查情况

2014 年 4 月，收到环保部标准处“关于对《土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸/电感耦合等离子体原子发射光谱法》（项目统一编号：1059）征求意见稿和编制说明的

审查意见”后，编制组联系增加了泰州市环境监测中心站为本标准第 6 家验证单位，按要求开展并完成验证实验；同时针对标准处提出的三个方面 12 条意见，又查找资料、复核计算，逐条进行修改，修改情况详见“国家环境保护标准征求意见情况汇总处理表（标准处审查）”，并于 2014 年 9 月上旬将修改后的标准征求意见稿和编制说明及“国家环境保护标准征求意见情况汇总处理表（标准处审查）”一并上报。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 重金属的环境危害

随着工业化进程的深入、城市的发展、农用化学物质种类及数量的增加，土壤作为农业生产要素已成为多种污染物的受体，受到了直接和持久的危害。其中，土壤中的重金属污染因具有潜伏性、不可逆性和长期性，正得到全世界的重视。各国政府纷纷制定各种环境保护法规，相关环境标准体系也逐渐趋于完善，同时也对环保工作者提出了更高的要求。

环境污染方面所指的重金属主要是对农作物和人畜生物显毒性的 Hg、Cd、Pb、Cr 以及类金属 As，还包括具有毒性的 Zn、Cu、Co、Ni、Sn、V 等污染物，后者常量下对作物和人体是营养元素，过量时则出现危害。重金属进入土壤后，就很难在生物物质循环和能量交换过程中分解，更难从土壤中迁出，不仅会对土壤的生态结构和功能稳定性造成影响，还会对植物的生长产生不利影响，甚至会通过各种食物链，经过逐级生物富集对人体健康产生危害。研究表明，人体摄入或聚集的 Hg、Cd、Pb、Cr、As、Sn、Zn、Cu、V 等重金属含量增高，会引起风湿性关节炎、骨痛病、肾炎、溃疡病、贫血、高血压、冠状动脉硬化等疾病，并引发皮肤癌、食道癌、宫颈癌、肝癌、鼻咽癌等一系列癌症以及造成慢性中毒等等。

从生态学意义上来说，土壤痕量元素的有效态就是生物有效态，即能够被植物实际吸收的部分。从土壤化学的观点看，它不仅包括水溶态，酸溶态、螯合态和吸附态，还包括能在短期内释放为植物可吸收利用的某些形态<sup>[7]</sup>。越来越多的研究发现，某一重金属在土壤中的全量并不能决定它的环境行为和生态效应，其在土壤中存在的形态和各种形态的数量比例才是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素。

《土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》适用的分析项目为铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅。这八种元素均为重金属，其基本理化性质和危害见表 1。

表 1 八种重金属污染物项目的基本理化性质及危害

名称	理化性质	危害
铜 (Cu)	紫红色光泽的金属，原子量 63.546，密度 8.92 克/厘米 <sup>3</sup> 。熔点 1083.4±0.2℃，沸点 2567℃。常见化合价+1 和+2。电离能 7.726 电子伏特。铜是人类发现最早的金属之一，也是最好的纯金属之一，稍硬、极坚韧、耐磨损。还有很好的延展性。导热和导电性能较好。铜和它的一些合金有较好的耐腐蚀能力，在干燥的空气里很稳定。但在潮湿的空气里在其表面可以生成一层绿色的碱式碳酸铜 Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ，这叫铜绿。可溶于硝酸和热浓硫酸，略溶于盐酸。容易被碱侵蚀。	急性铜中毒会出现胃肠道中毒症状，口内有金属味、上腹痛、恶心呕吐或腹泻；重者可出现胃肠黏膜溃疡、溶血、肝坏死、肾损害，甚至发生低血压、休克而死亡。
铁 (Fe)	有光泽的银白色金属，硬而有延展性，原子量 55.85，熔点为 1535℃，沸点 2750℃，密度 7.868 克/厘米 <sup>3</sup> 。有很强的铁磁性，并有良好的可塑性和	体内铁的贮存过多与多种疾病如心脏病和肝脏疾病、糖尿病、某些肿瘤有关。

	<p>导热性。铁活泼，为强还原剂，化合价有 0、+2、+3、+6，最重要的价态是+2 和+3。在室温下，铁可缓慢地从水中置换出氢，在 500℃以上反应速度增大，铁在干燥空气中很难跟氧气反应，但在潮湿空气中很容易腐蚀，若在酸性气体或卤素蒸气氛围中腐蚀更快。铁可以从溶液中还原金、铂、银、汞、铜或锡等离子。</p>	
锰 (Mn)	<p>银白色金属，质坚而脆。原子量 54.94，密度 7.20 克/厘米<sup>3</sup>。熔点 1244℃，沸点 2097℃。化合价 +2、+3、+4、+6 和+7。其中以+2 (Mn<sup>2+</sup>的化合物)、+4 (二氧化锰，为天然矿物) 和+7 (高锰酸盐，如 KMnO<sub>4</sub>)、+6 (锰酸盐，如 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>) 为稳定的氧化态。在固态状态时它以四种同素异形体存在，α锰(体心立方)，β锰(立方体)，γ锰(面心立方)，δ锰(体心立方)。电离能为 7.435 电子伏特。在空气中易氧化，生成褐色的氧化物覆盖层。它也易在升温时氧化。氧化时形成层状氧化锈皮，最靠近金属的氧化层是 MnO，而外层是 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。在高于 800℃的温度下氧化时，MnO 的厚度逐渐增加，而 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 层的厚度减少。在 800 度以下出现第三种氧化层 Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。在约 450℃以下最外面的第四层氧化物 MnO<sub>2</sub> 是稳定的。能分解水，易溶于稀酸，并有氢气放出，生成二价锰离子。</p>	<p>锰中毒早期表现为疲倦乏力，头昏头痛，记忆力减退，肌肉疼痛，情绪不稳定，抑郁或激动。随着病情的发展又逐渐出现下肢有沉重感，走路晃动，语言不清或“口吃”，表情呆滞。晚期重症可出现面具样面容，肌肉僵直，肌张力增高，尤其出现明显的肢体震颤，书写困难，字越写越小，有的出现发烧和呼吸困难，但不能用抗生素治疗。走路时身体前倾，倒退行走更困难。</p>
锌 (Zn)	<p>锌是一种蓝白色金属。原子量 65.39，密度为 7.14 克/厘米<sup>3</sup>，熔点为 419.5℃。在室温下，性较脆；100~150℃时，变软；超过 200℃后，又变脆。锌的化学性质活泼，在常温下的空气中，表面生成一层薄而致密的碱式碳酸锌膜，可阻止进一步氧化。当温度达到 225℃后，锌氧化激烈。燃烧时，发出蓝绿色火焰。锌易溶于酸，也易从溶液中置换金、银、铜等。</p>	<p>吸入或食入过量锌会引起口渴、胸部紧束感、干咳、头痛、头晕、高热、寒战等。锌粉尘对眼有刺激性。口服刺激胃肠道。长期反复接触对皮肤有刺激性。</p>
镉 (Cd)	<p>银白色有光泽金属，原子量 112.411，熔点 320.9℃，沸点 765℃，密度 8.642 克/厘米<sup>3</sup>。比锡稍硬，比锌软，有韧性和延展性。镉在干燥空气中很稳定，湿空气中表面覆盖氧化膜，红热时形成褐色氧化物，燃烧时产生红色火焰；镉与卤素在高温下反应剧烈，形成卤化镉；可与硫直接化合成硫化镉；能溶于酸形成相应的盐，但不溶于强碱。</p>	<p>镉会对呼吸道产生刺激，长期暴露会造成嗅觉丧失症、牙龈黄斑或渐成黄圈，镉化合物不易被肠道吸收，但可经呼吸被体内吸收，积存于肝或肾脏造成危害，尤以对肾脏损害最为明显。还可导致骨质疏松和软化。</p>
钴 (Co)	<p>具有光泽的钢灰色金属，原子量 58.9332，熔点 1493℃、比重 8.9,比较硬而脆，钴是铁磁性的，在硬度、抗拉强度、机械加工性能、热力学性质、的电化学行为方面与铁和镍相类似。加热到 1150℃时磁性消失。钴的化合价为 2 价和 3 价。在常温下不和水作用，在潮湿的空气中也很稳定。在空气中</p>	<p>过量地摄入钴，对体内有害。高钴会引起红细胞增多、皮肤过敏等不良反应，甚至中毒。</p>

	加热至 300℃ 以上时氧化生成 CoO，在白热时燃烧成 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 。氢还原法制成的细金属钴粉在空气中能自燃生成氧化钴。	
铅 (Pb)	蓝色的银白色重金属，原子量 207.2，熔点 327.502℃，沸点 1740℃，密度 11.3437 克/厘米 <sup>3</sup> ，硬度 1.5，质地柔软，抗张强度小。金属铅在空气中受到氧、水和二氧化碳作用，其表面会很快氧化生成保护薄膜；在加热下，铅能很快与氢、硫、卤素化合；铅与冷盐酸、冷硫酸几乎不起作用，能与热或浓盐酸、硫酸反应；铅与稀硝酸反应，但与浓硝酸不反应；铅能缓慢溶于强碱性溶液。没有氧化层的铅色泽光亮，密度高，硬度非常低，延伸性很强。它的导电性能相当低，抗腐蚀性能很高，因此它往往用来作为装腐蚀性强的物质（比如硫酸）的容器。加入少量铋或其它金属可以更加提高它的抗腐蚀性。	铅是一种慢性和积累性毒物的金属，它尤其可以破坏儿童的神经系统，它可以导致血液循环系统和脑的疾病。长期接触铅和它的盐（尤其是可溶的和强氧化性的 PbO <sub>2</sub> ）可以导致肾病和类似绞痛的腹痛。
镍 (Ni)	银白色金属，原子量 58.69，密度 8.9 克/厘米 <sup>3</sup> 。熔点 1455℃。沸点 2730℃。化合价+2 和+3。电离能为 7.635 电子伏特。质坚硬，具有磁性和良好的可塑性。有好的耐腐蚀性，在空气中不被氧化，又耐强碱。在稀酸中可缓慢溶解，释放出氢气而产生绿色的正二价镍离子 Ni <sup>2+</sup> ；对氧化剂溶液包括硝酸在内，均不发生反应。镍是一个中等强度的还原剂。	镍及其盐类虽然毒性较低，但作为一种具有生物学作用的元素，镍能激活或抑制一系列的酶，如精氨酸酶，羧化酶等而发生其毒性作用动物吃了镍盐可引起口腔炎、牙龈炎和急性胃肠炎，并对心肌和肝脏有损害。镍及其化合物对人皮肤粘膜和呼吸道有刺激作用，可引起皮炎和气管炎，甚至发生肺炎。通过动物实验和人群观察已证明：镍具有积存作用，在肾、脾、肝中积存最多，可诱发鼻咽癌和肺癌。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

### 2.2.1 相关环保标准

目前国内对土壤环境质量评价标准主要有《土壤环境质量标准 GB 15618-1995》、《展览会用地土壤环境质量评价标准 HJ 350-2007》、《温室蔬菜产地环境质量评价标准 HJ 333-2006》、《食用农产品产地环境质量评价标准 HJ 332-2006》等。这些标准对土壤中的铬、汞、铅、锌、砷、镉、镍、铜等元素的评价标准或评价指标限值作出了规定，其中，规定了本方法中的铜、锌、铅、镉、镍五个元素的限值，且是该元素的总量值，没有元素有效态的评价标准。迄今，国内尚无以有效态指标作为土壤重金属污染的评价标准。

由于土壤的复杂性，重金属在不同土壤中的存在状态不同，而土壤污染对植物的效应主要为重金属有效态部分造成，因此以总量作为土壤环境质量标准难以反映重金属对植物的效应。目前，我国现行的土壤环境质量标准采用总量为指标，对重金属有效态较高的土壤具有一定的代表性，但对重金属有效态含量较低的土壤则不能反映实际情况，有研究建议土壤环境质量标准的制（修）订，应增加重金属有效态作为评价指标。

### 2.2.2 环保工作的需要

土壤是人类赖以生存和发展的重要自然资源和物质基础，土壤环境质量状况直接关系到农产品安全、人居环境安全和生态安全等问题。长期以来，我国经济发展方式粗放，产业结构和布局不合理，污染物排放总量较高，土壤作为大部分污染物的最终归宿，其环境质量受

到显著影响。

党中央和国务院高度重视土壤环境保护工作，2011年12月国务院印发的《国家环境保护“十二五”规划》（国发[2011]42号）提出了“加强土壤环境保护制度建设”、“强化土壤环境监管”、“推进重点地区污染场地和土壤修复”等土壤环境保护的重点任务。2012年11月，党的十八大报告再次明确提出，“坚持预防为主、综合治理，以解决损害群众健康突出环境问题为重点，强化水、大气、土壤等污染防治”。2013年1月国务院印发《近期土壤环境保护和综合治理工作安排》（国办发[2013]7号）提出：到2015年底，建立土壤环境质量定期调查和例行监测制度，基本建成土壤质量监测网；同时要求完善土壤环境保护标准体系，制（修）订土壤环境质量、污染土壤风险评估、被污染土壤治理与修复、主要土壤污染物分析测试、土壤样品、肥料中重金属等有毒有害物质限量等标准。为了推进全国土壤环境保护和综合治理工作全面开展，制定一系列的土壤环境监测标准方法已刻不容缓。

### 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

土壤中有效态元素可用多种方法提取，如化学试剂浸提法、同位素稀释法、快速生物法和解吸法等。虽然同位素稀释法、快速生物法中的试管根法和解吸法等对表征土壤重金属的生物有效性比较好，但是它们所要求的技术、设备条件较高或有待于进一步完善，化学试剂浸提法在实践中比较常用。使用不同的浸提剂，测定结果又会产生较大的差异。分析有效态元素常用的方法有比色法、原子吸收光谱法、极谱法、原子荧光法、ICP-AES和ICP-MS等。

随着各种大型仪器的普及，如石墨炉原子吸收分光光度计、ICP-AES、ICP-MS等，使得一次测定多种元素成为可能，促使加快多元素通用浸提剂的研究。最早的多元素浸提剂是1941年提出的Morgan，可同时浸提15个元素和离子，现已很少应用。通用浸提剂近年来虽有很大发展，但仍处于发展阶段，并且各种浸提剂还要经过世界范围内不同条件的考验，但是，它有着光辉的前程。只要有了Mehlich3和AB-DTPA两种浸提剂就可以满足酸性、中性、碱性等各类突然甚至无土栽培基质的多元素测定。

经编制组检索，EPA、ASTM、JIS均未查到二乙烯三胺五乙酸（DTPA）提取土壤有效态相关标准，ISO、欧洲等国家颁布的相关标准方法有：ISO 14870-2001 土质 使用缓冲DTPA溶液萃取微量元素；德国标准：DIN 38413-8-2000 德国对水、废水和淤泥的统一检验法.单一组分(P组).第8部分；法国标准：NF X31-121-1993 土质.化学法.铜,锰,锌和铁的测定.存在DTPA时的萃取, NF X31-121-1986 土质.化学法.铜,锰,锌和铁的测定.存在DTPA时的萃取 NF X31-121-1993 (R2004) 土质.化学法.铜,锰,锌和铁的测定.存在DTPA时的萃取。

国际标准化组织(International Organization for Standardization, ISO)于2001年公布实施了标准《Soil quality-Extraction of trace elements by buffered DTPA solution》(ISO 14870-2001)，标准规定了用缓冲溶液二乙烯三胺五乙酸(DTPA)提取土壤样品中痕量元素的方法。该方法主要用于测定土壤中植物有效态铜、铁、锰和锌元素的含量，较适用于pH>6的土壤。提取出的痕量元素可用火焰或电热原子吸收光谱法，电感耦合等离子体发射光谱法或其它相关技术测定。美国EPA 6010C方法介绍了电感耦合等离子体原子发射光谱法用于测定水体或固体样中几十种元素的方法。

本次制定的标准方法——《土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》即转化国际标准化组织ISO14870-2001方法。

#### 3.2 国内相关分析方法研究

有文献对现行提取测定土壤微量元素有效组分的常规方法（HCl/DTPA）、Mehlich1(简称M1)法、Mehlich3(简称M3)法和ASI（国际农化服务中心 Agro Service International Inc.简



称 ASI) 法进行了比较研究认为: 常规方法提取剂的提取测定结果与作物的相关性较好; M3 法是一种适合于中性和酸性土壤的联合提取剂, 可同时提取 P、K、Ca、Mg、Cu、Mn、Zn 等多种元素, 在我国北方地区应用较多。ASI 法是弱碱性提取剂, 也能一次性提取 P、K、Cu、Mn、Zn 等元素。

目前, 国内有关土壤中有效态元素的测定方法标准主要有《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》(GB/T 23739-2009) 以及农业和林业部门的行业标准。2005 年, 农业部发布了行业标准《土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定 二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法》(NY/T890-2004), 该方法规定了采用二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提剂提取土壤中有效态锌、锰、铁、铜, 以原子吸收分光光度法或电感耦合等离子体发射光谱法加以定量测定的方法。2006 年 7 月, 农业部发布了《土壤检测》系列标准(NY/T1121-2006), 对有效态元素的测定分别是比色法测定土壤中有效硼、分光光度法测定土壤中的有效磷、极谱法测定土壤中有效钼、比色法测定土壤中有效硅、硫酸钡比浊法测定土壤中有效硫四个部分。此外, 还有林业部门行业标准《森林土壤有效磷的测定》(LY/T1232-1999)、《森林土壤有效硼的测定》(LY/T1258-1999)、《森林土壤有效钼的测定》(LY/T1259-1999)、《森林土壤有效铜的测定》(LY/T1260-1999)、《森林土壤有效锌的测定》(LY/T1261-1999)、《森林土壤有效铁的测定》(LY/T1262-1999)、《森林土壤有效硫的测定》(LY/T1265-1999)、《森林土壤有效硅的测定》(LY/T1266-1999) 等。

## 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

本标准编制的基本原则是既参考国际先进标准及相关技术, 同时结合国内监测机构的实际情况, 依据《国家环境保护部标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010) 的要求, 对优选的技术和标准进行相关的技术验证, 确保方法标准的科学性、先进性和可操作性, 并满足以下条件:

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环境监测工作的要求。
- (2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

### 4.2 标准制订的技术路线

本标准的制定为 2008 年国家环保总局下达的转化 ISO 标准任务, 即转化《Soil quality-Extraction of trace elements by buffered DTPA solution》(ISO 14870-2001)。同时规定了采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。

随着对重金属元素迁移和积累行为研究的深入, 发现以全量重金属评价土壤污染在实际应用中已显露出不足之处, 而以“有效态”作为评价污染的强度指标能更好地反映土壤实际污染状况及其对植物的危害。土壤中有效态元素可用多种方法提取, 目前最常用的是化学试剂浸提法。选择不同的提取剂, 提取效率不同, 同一提取剂的提取效率又会受土壤理化性质、提取剂浓度和体积、提取时间、提取温度、振荡频率及目标元素的种类和各种形态分布情况等因素的影响。

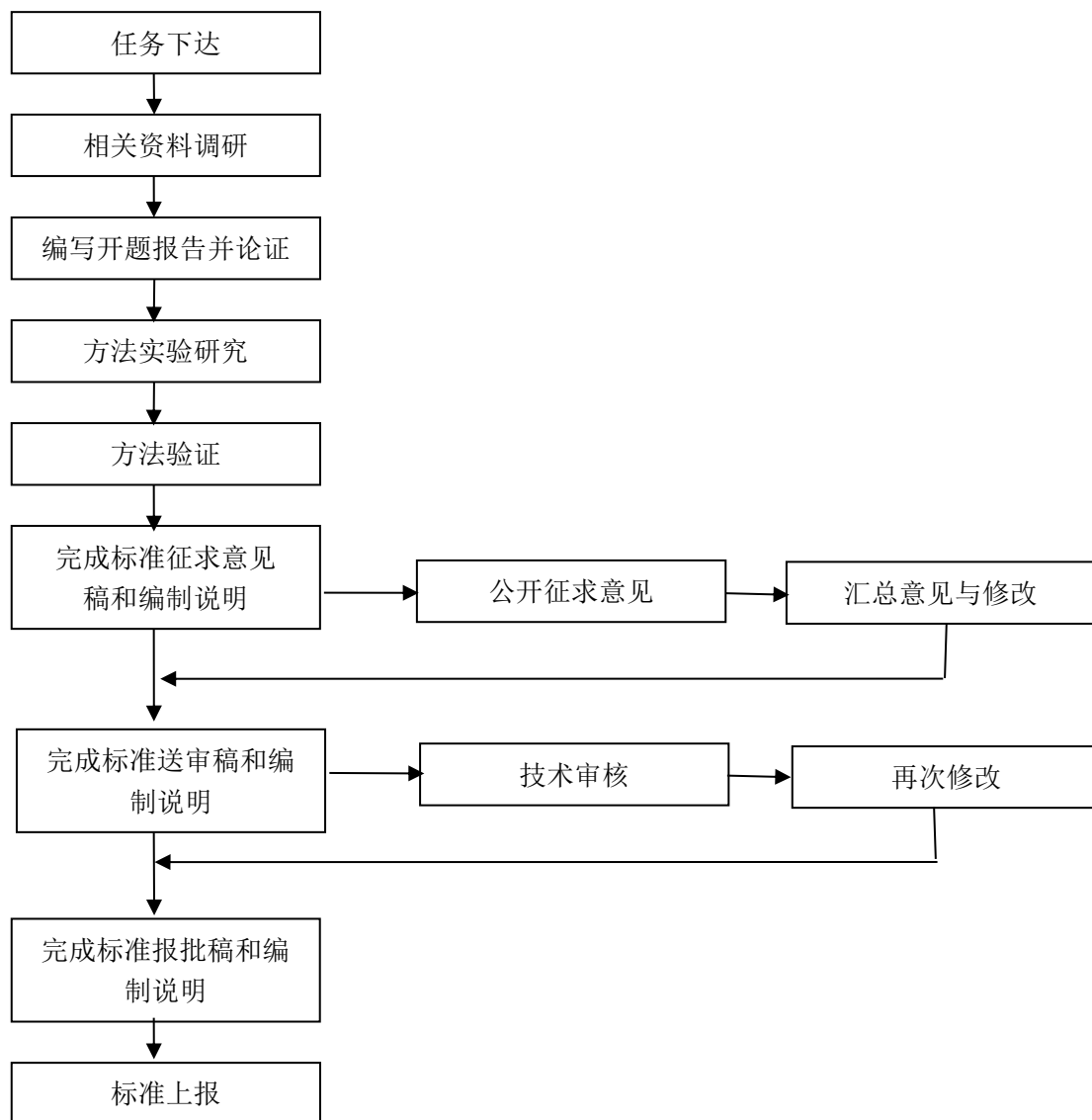


图 1 本标准制定的技术路线图

ISO 14870-2001标准采用二乙烯三胺五乙酸（DTPA）作为提取剂，用于提取土壤中植物有效态铜、铁、锰和锌元素的含量，对有潜在毒性的元素包括镉、铬、镍、铅等元素的也可用此方法进行提取。目前国内外已有相关标准发布和大量文献报道采用DTPA作为土壤中的有效态元素的提取剂，该方法提取结果稳定可靠，且能较好的反映出土壤重金属和植物吸收量之间的相关性，市场上也容易购买到相应的标准样品。同时该提取方法操作简单、快捷，不同于传统的元素全量消解方法，无需添加高腐蚀性、高氧化性的强酸。电感耦合等离子体发射光谱具有检出限低、准确度高，线性范围宽，能多种元素同时测定等优点，已发展为一种极为普遍、适用范围广的常规分析方法。目前，国内大部分环境监测实验室均配备该仪器，为将来本标准的推广施行，奠定了较好基础。

本标准制定的技术路线，见图 1。

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

研究建立二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸提剂提取土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅含量的电感耦合等离子体发射光谱法。样品含量范围、相对标准偏差、加标回收率等特性指标满足《环境监测技术规范》(HJ/T166-2004)要求,方法检出限满足《土壤环境质量标准 GB 15618-1995》一级(自然背景)标准值的 1/4 要求,详见表 2。

表 2 本标准拟达到的特性指标要求

监测项目	样品含量范围 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)		加标回收率 (%)	检出限 (mg/kg)
		室内	室间		
铜	< 20	±20	±30	85~105	8.75
	20~30	±15	±25	90~105	
	> 30	±15	±20	90~105	
锌	< 50	±25	±30	85~110	25
	50~90	±20	±30	85~110	
	> 90	±15	±25	90~105	
镉	< 0.1	±35	±40	75~110	0.05
	0.1~0.4	±30	±35	85~110	
	> 0.4	±25	±30	90~105	
镍	< 20	±30	±35	80~110	10
	20~40	±25	±30	85~110	
	> 40	±20	±25	90~105	
铅	< 20	±30	±35	80~110	8.75
	20~40	±25	±30	85~110	
	> 40	±20	±25	90~105	
铁 锰 钴	< 0.1	±30	/	/	/
	0.1~1.0	±25			
	1.0~10	±20			
	10~100	±10			
	> 100	±5			

## 5.2 方法原理

用 pH=7.3±0.2 的二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺(DTPA-CaCl<sub>2</sub>-TEA)缓冲溶液作为浸提剂,螯合浸提出土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅。其中 DTPA 为螯合剂;氯化钙能防止石灰性土壤中游离碳酸钙的溶解,避免因碳酸钙所包蔽的锌、铁等元素释放而产生的影响;三乙醇胺作为缓冲剂,能使溶液 pH 保持 7.3 左右,对碳酸钙溶解也有抑制作用。用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定浸提液中铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅的含量。

## 5.3 干扰和消除

### 5.3.1 光谱干扰

光谱干扰是分析物信号与干扰物引起的辐射信号分辨不开产生的,包括谱线重叠干扰和连续背景干扰等。谱线重叠主要包括直接重叠和分析线附近强度变宽导致的线翼重叠。连续背景干扰是指连续发射形成的带状光谱叠加在分析线上形成的干扰。其来源主要有:电子-离子复合辐射、韧致辐射、分子辐射和杂散光。基体含量越高,前三种来源产生的背景强度就越大。选择合适的分析线从而避免光谱线的干扰是最简单实用的消除谱线重叠干扰的方法,此外,采用干扰系数校正法能有效校正光谱干扰。表 3 为推荐选用分析线。连续背景干扰一般用仪器自带的扣背景的方法消除。

表 3 本标准推荐选用分析线

元素	波长/nm	元素	波长/nm
铜	324.754	镉	214.438
铁	259.940	钴	228.616
锰	257.610	镍	231.604
锌	213.856	铅	220.355

### 5.3.2 非光谱干扰

非光谱干扰能引起分析信号大小的改变,但不具有加和性,其机理和行为比光谱干扰要复杂得多。非光谱干扰包括物理因素干扰、化学干扰、电离及基体效应干扰等。通常采用基体匹配法,即使用建立标准曲线的标准溶液与分析样品的溶液的主要成分浓度和酸度匹配的方法,由于主成分相似,其对分析元素的非光谱干扰也相似,从而可以消除或降低非光谱干扰。同时应选择最佳的操作参数,如合适的功率、载气流速等。

## 5.4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂。

5.3.1 水:实验用水需达到或优于 GB/T 6682 中二级水标准。

5.3.2 三乙醇胺 (TEA),  $C_6H_{15}NO_3$ 。

5.3.3 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA),  $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$ 。

5.3.4 二水合氯化钙,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 。

5.3.5 盐酸:  $\rho(HCl)=1.19g/ml$ , 优级纯。

5.3.6 盐酸溶液: 1+1, 用盐酸 (4.5) 配制。

5.3.7 DTPA 浸提液:  $c(TEA)=0.1 mol/L$ ,  $c(CaCl_2)=0.01 mol/L$ ,  $c(DTPA)=0.005 mol/L$ ; pH 为 7.3。

在烧杯中依次加入 14.92g TEA (5.3.2), 1.967g DTPA (5.3.3), 1.470g 二水合氯化钙 (5.3.4), 加入水 (5.3.1) 并搅拌使其完全溶解, 继续加水稀释至约 800ml, 在 pH 计上用盐酸溶液 (5.3.6) 调整 pH 为  $7.3 \pm 0.2$ , 转移至 1000ml 容量瓶中定容至刻度, 摇匀。DTPA 浸提液应避光保存, 使用前应检查 pH 值。

### 5.4.8 标准溶液

5.4.8.1 单元素标准储备液: 可用高纯度的金属 (纯度大于 99.99%) 或金属盐类 (基准或高纯试剂) 配制成 1000 mg/L 或 500 mg/L 的标准储备溶液, 溶液酸度保持在 1.0% (v/v) 以上。也可直接购买有证标准溶液。

5.4.8.2 多元素标准使用溶液: 可通过单元素标准储备溶液配制成 200 mg/L 的标准使用溶液, 保存有效期为 30 天, 也可购买有证标准溶液。

5.4.9 有效态土壤标准物质: GBW07413a、GBW07414a、GBW07416a

5.4.10 载气: 氩气 (纯度不低于 99.99%)。

## 5.5 仪器和设备

该标准方法选用测定仪器为 ICP-OES, 主要有以下 3 个原因: 1、ICP-OES 操作方便, 具有较高灵敏度和稳定性, 且一次进样能实现多个元素的快速分析; 2、普及性广, 大多数分析实验室都配备该仪器; 3、本标准方法所测定的目标元素含量水平较适合用该仪器测定。

所有玻璃仪器均须用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 24 小时以上, 然后依次用自来水、去离子水冲洗干净。

5.5.1 等离子体原子发射光谱仪。

5.5.2 振荡器, 振荡速度应能满足  $180r/min \pm 20r/min$  的振荡频率。

5.5.3 pH 计。

5.5.4 分析天平：精度为 0.0001g。

5.5.5 离心机：<5000r/min。

5.5.6 离心管：50ml。

5.5.7 具塞三角瓶：100mL。

5.5.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.6 样品

### 5.6.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集与保存。

现场采集的样品应收集到玻璃瓶或无吸附作用的其他容器中，并剔除其中杂物（沙砾、石块、木棒、杂草、植物残根、昆虫尸体和石块等）和新生体（如锰结核、石灰结核等）。

### 5.6.2 样品的制备

根据《Soil quality-Extraction of trace elements by buffered DTPA solution》(ISO 14870-2001) 要求：土壤样品自然风干，过 2mm 筛。因本项目用到的三个土壤标准样品均为 1.0mm，为研究粒径大小对浸提效率的影响，特用粒径为 0.15mm、0.25mm、1.0mm 和 2.0mm 的同一土壤实际样品分别进行 6 次平行测定，计算得到不同粒径平均测量值。按《数据的统计处理和解释—正态样本离群值的判断和处理》(GB/T4883—2008) 规定，用 Grubbs 检验法检验各粒径平均测量值与总体均值的一致性，在显著性水平  $\alpha = 5\%$  时，检验结果表明：除 0.25mm 粒径的 Zn 测量值与总体均值有显著性差异外，其它不同粒径测值与其总体均值无显著性差异。但需说明，《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004) 对锌精密度的室内相对标准偏差规定是不得大于 25%，而不同粒径锌测定值的相对标准偏差是 3.2%，因此可以判定 0.25mm 粒径的 Zn 测值符合 HJ/T 166-2004 规定的精密度允许差。不同粒径土壤样品测定及统计结果见表 4。

表 4 不同粒径土壤样品测定及统计结果

元素	不同粒径六次平均测得值 (mg/kg)					Grubbs 检验统计量		
	0.15mm	0.25mm	1mm	2mm	平均	标准差 (S)	$G'_{(1)} = (\bar{x} - x_{(1)})/s$	$G_n = (x_{(n)} - \bar{x})/s$
铜	1.25	1.21	1.19	1.17	1.205	0.0343	1.025	1.317
铁	91.6	90.3	89.9	90.4	90.55	0.733	0.887	1.433
锰	163.1	161.6	149.7	149.2	155.9	7.476	0.896	0.963
锌	1.61	1.50*	1.59	1.60	1.575	0.0507	1.480	0.691
镉	2.11	1.99	1.98	2.03	2.028	0.0591	0.804	1.396
钴	0.415	0.400	0.376	0.371	0.391	0.0207	0.944	1.186
镍	0.303	0.297	0.303	0.306	0.302	0.00378	1.391	0.993
铅	2.13	2.07	2.21	2.16	2.143	0.0585	1.239	0.299

\* 锌的最小值 1.50 检验统计量  $G'_{(1)} = 1.480 > G_{(4), 0.05} = 1.463$ ，该数据与总体均值存在显著性差异。

试验研究表明，粒径大小对浸提效率没有影响。因此，本方法所用土壤样品为风干研压后过 1.0mm 筛，且充分混匀后装入玻璃广口瓶或塑料瓶中，避光保存。

### 5.6.3 浸提试样的制备

准确称取 10.0g 土壤样品，置于 100mL 三角瓶中(5.4.7)。用移液管或配液器加入 20ml DTPA 浸提液(5.3.7)，将瓶塞盖紧。在  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  室温下，以  $180\text{r}/\text{min} \pm 20\text{r}/\text{min}$  的振荡频率振荡 2h。将浸提液缓慢倒入离心管(5.4.6)中， $3000\text{r}/\text{min}$  离心 10min，上清液经过滤后于 48h 内进行测定分析。

根据《Soil quality-Extraction of trace elements by buffered DTPA solution》(ISO 14870-2001) 一文中规定：该方法主要用于测定土壤中植物有效态铜、铁、锰和锌元素的含量，较适用于  $\text{pH} > 6$  的土壤。对有潜在毒性的元素包括镉、铬、镍和铅的也可用此方法进行提取。当土壤

中含大量的一种或几种上述元素时,任何一种元素的提取效率会因为超过 DTPA 的负载能力而降低。在本方法准备的 3 个土壤标准样品中,两个标准样品 pH>6,一个标准样品为 pH=4.71±0.09,经实验室内测定,试验结果见表 5~表 7。

表 5 标准样品 1 (pH>6) 测试数据

平行号		试样 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.042	0.170	1.16	51.6	16.5	0.302	1.57	1.05
	2	0.040	0.172	1.17	51.4	16.3	0.302	1.51	1.03
	3	0.042	0.168	1.18	51.6	16.5	0.296	1.54	1.05
	4	0.040	0.166	1.18	50.6	16.5	0.298	1.47	1.06
	5	0.038	0.170	1.17	51.6	16.3	0.302	1.45	1.04
	6	0.04	0.172	1.14	51.2	16.4	0.300	1.47	1.05
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.040	0.170	1.17	51.3	16.4	0.300	1.50	1.05
有证标准物质/标准样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.040±/0.003	0.13±/0.04	1.17±/0.07	55±/7	17.3±/2.5	0.27±/0.03	1.7±/0.2	1.08±/0.09
相对误差 RE (%)		0.00	30.8	0.00	6.73	5.20	11.1	11.8	2.78

表 6 标准样品 2 (pH>6) 测试数据

平行号		试样 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.120	0.116	1.66	38.6	25.0	0.414	1.37	2.06
	2	0.116	0.112	1.73	38.2	25.6	0.418	1.38	2.66
	3	0.118	0.112	1.74	38.6	26.0	0.418	1.52	2.76
	4	0.122	0.114	1.65	38.2	25.8	0.396	1.44	2.58
	5	0.126	0.110	1.67	38.8	25.4	0.398	1.46	2.64
	6	0.126	0.116	1.64	39.0	25.8	0.402	1.33	2.04
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.121	0.113	1.680	38.6	25.6	0.408	1.42	2.46
有证标准物质/标准样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.12±/0.01	0.10±/0.03	1.85±/0.17	38±/5	23±/3	0.43±/0.04	1.6±/0.2	2.4±/0.3
相对误差 RE (%)		0.833	13.0	9.19	1.58	11.3	5.12	11.2	2.50

表 7 标准样品 3 (pH=4.71±0.09) 测试数据

平行号		试样 3							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.012	0.080	0.21	20.6	5.64	0.076	1.28	0.484
	2	0.012	0.076	0.20	20.2	5.56	0.076	1.33	0.482
	3	0.012	0.074	0.20	20.0	5.58	0.072	1.30	0.472
	4	0.014	0.080	0.19	19.6	5.58	0.080	1.29	0.480
	5	0.012	0.080	0.21	21.0	5.86	0.088	1.35	0.498

	6	0.012	0.086	0.20	19.7	5.56	0.078	1.31	0.496
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.012	0.079	0.201	20.2	5.63	0.078	1.31	0.485
有证标准物质/ 标准样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)	0.016+/ - 0.004	0.083+/-0.0 18	0.24+/-0.0 4	23+/- 5	5.7+/-0. 7	0.072+/-0.0 12	1.5+/-0. 4	0.53+/ - 0.08	
相对误差 RE (%)		25.0	4.82	16.3	12.2	1.23	8.33	12.7	8.49

从试验结果看,测定值均在标准物质认定值范围内。同时,3个标准样品中各元素含量各不相同,按照样品量和浸提液比为1:2(m/v)条件下已得到满意浸提效率。如果测定需要的浸提液体积较大,则可称取15.0g或20.0g样品,但应保证样品和浸提液比为1:2(m/v),同时应使用足够大的浸提容器,以确保样品的充分振荡。

#### 5.6.4 DTPA 浸提液的配制

在烧杯中连续加入14.92g TEA(5.3.2),1.967g DTPA(5.3.3),1.470g 二水合氯化钙(5.3.4),加入水(5.3.1)并搅拌使其完全溶解,继续加水稀释至约800ml,在pH计上用盐酸溶液(5.3.6)调整pH为7.3±0.2,转移至1000ml容量瓶中定容至刻度,摇匀。DTPA浸提液应避光保存,使用前应检查pH值。

### 5.7 分析步骤

#### 5.7.1 仪器调试

开机后需预热20min以上,不同型号的电感耦合等离子体原子发射光谱仪的最佳工作条件不同,应根据待测元素性质,按照仪器使用说明书选择合适分析条件。本标准给出部分参考条件见表8。

表8 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考条件

元素	波长/nm	RF 功率	雾化器压力	载气流速	冷却气流速	测定次数
铜	324.754	1100W	55psi	1.4L/min	19L/min	3次
铁	259.940					
锰	257.610					
锌	213.856					
镉	214.438					
钴	228.616					
镍	231.604					
铅	220.355					

#### 5.7.2 校准曲线的绘制

分别移取一定体积的各元素标准溶液置于同一组100ml容量瓶中,用DTPA浸提液(5.3.7)稀释至刻度,混匀。以DTPA浸提液为校准曲线系列的最低校准点,制备至少5个浓度点的标准系列,可根据仪器和样品情况,配制不同浓度的校准浓度,其相关系数应≥0.999。校准曲线溶液浓度见表9。

表9 初始标准曲线溶液浓度

元素	C1 ( $\mu\text{g/ml}$ )	C2 ( $\mu\text{g/ml}$ )	C3 ( $\mu\text{g/ml}$ )	C4 ( $\mu\text{g/ml}$ )	C5 ( $\mu\text{g/ml}$ )	C6 ( $\mu\text{g/ml}$ )
铜	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00
锰	0.00	2.00	5.00	10.0	20.0	30.0

铁	0.00	5.00	10.0	20.0	40.0	80.0
锌	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
镉	0.00	0.01	0.02	0.04	0.08	0.12
钴	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
镍	0.00	0.05	0.25	0.50	0.75	1.00
铅	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	5.00

### 5.7.3 测定

将前处理好的样品倒入进样管中，按 5.6.2 相同测定条件进行测定，并记录测定值。如样品浓度较高，超过标准曲线最高浓度点，应该用 DTPA 浸提液稀释一定倍数后进样，测定结果为乘上相应倍数的值。

### 5.7.4 空白试验

用 DTPA 浸提液 (5.3.7) 代替浸提样品，按照与试样的浸提和测定相同的步骤进行空白试样测定。空白试验结果见表 10。

### 5.7.5 方法检出限和测定下限

方法编制单位按照样品分析的全步骤，重复 7 次全程序空白试验，计算 7 次平行测定的标准偏差，按照下式计算方法检出限。

测定下限为 4 倍方法检出限。方法检出限和测定下限结果见表 10。

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

式中：MDL—检出限；

n—样品的平行测定次数；

t—自由度为 n-1，置信度为 99% 时的 t 值 (n=7 时，t=3.143)；

S—n 次平行测定的标准偏差。

表 10 方法检出限、测定下限数据表

平行样	镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0050	0.0005	0.0015	0.0018	0.0014	0.0040	0.0086	0.0022
	2	0.0024	0.0022	0.0028	0.0036	0.0010	0.0074	0.0097	0.0018
	3	0.0036	0.0016	0.0033	0.0055	0.0032	0.0059	0.0101	0.0036
	4	0.0042	0.0024	0.0010	0.0027	0.0016	0.0035	0.0122	0.0028
	5	0.0028	0.0002	0.0024	0.0015	0.0029	0.0026	0.0156	0.0026
	6	0.0044	0.0015	0.0036	0.0026	0.0038	0.0032	0.0098	0.0034
	7	0.0038	0.0010	0.0012	0.0033	0.0012	0.0018	0.0127	0.0038
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.0037	0.008	0.0023	0.0030	0.0022	0.0041	0.0112	0.0029	
标准偏差 S	0.0009	0.0008	0.0010	0.0013	0.0011	0.0020	0.0024	0.0007	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.006	0.008	0.002	
测定下限 (mg/kg)	0.012	0.008	0.016	0.016	0.014	0.024	0.032	0.008	

### 5.7.6 方法精密度

方法编制单位对 3 个不同含量水平的标准样品以及 2 个实际样品进行分析测试，实验室内方法精密度试验结果见表 11~表 15。3 个标准样品中待测物的标准参考值见表 5~7。

表 11 标准样品 1 精密度测试结果



平行号		试样1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.042	0.170	1.16	51.6	16.5	0.302	1.57	1.05
	2	0.040	0.172	1.17	51.4	16.3	0.302	1.51	1.03
	3	0.042	0.168	1.18	51.6	16.5	0.296	1.54	1.05
	4	0.040	0.166	1.18	50.6	16.5	0.298	1.47	1.06
	5	0.038	0.170	1.17	51.6	16.3	0.302	1.45	1.04
	6	0.04	0.172	1.14	51.2	16.4	0.300	1.47	1.05
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.040	0.170	1.17	51.3	16.4	0.300	1.50	1.05
标准偏差 S(mg/kg)		0.002	0.002	0.015	0.393	0.098	0.003	0.047	0.009
相对标准偏差 RSD (%)		3.73	1.38	1.29	0.766	0.599	0.843	3.11	0.901

表 12 标准样品 2 精密度测试结果

平行号		试样2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.120	0.116	1.66	38.6	25.0	0.414	1.37	2.06
	2	0.116	0.112	1.73	38.2	25.6	0.418	1.38	2.66
	3	0.118	0.112	1.74	38.6	26.0	0.418	1.52	2.76
	4	0.122	0.114	1.65	38.2	25.8	0.396	1.44	2.58
	5	0.126	0.110	1.67	38.8	25.4	0.398	1.46	2.64
	6	0.126	0.116	1.64	39.0	25.8	0.402	1.33	2.04
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.040	0.121	0.113	1.68	38.6	25.6	0.408	1.42
标准偏差 S(mg/kg)		0.002	0.002	0.043	0.320	0.358	0.010	0.069	0.320
相对标准偏差 RSD (%)		3.73	2.14	2.53	0.831	1.40	2.49	4.90	13.0

表 13 标准样品 3 精密度测试结果

平行号		试样3							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.012	0.080	0.21	20.6	5.64	0.076	1.28	0.484
	2	0.012	0.076	0.20	20.2	5.56	0.076	1.33	0.482
	3	0.012	0.074	0.20	20.0	5.58	0.072	1.30	0.472
	4	0.014	0.080	0.19	19.6	5.58	0.080	1.29	0.480
	5	0.012	0.080	0.21	21.0	5.86	0.088	1.35	0.498
	6	0.012	0.086	0.20	19.7	5.56	0.078	1.31	0.496
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.012	0.079	0.201	20.2	5.63	0.078	1.31	0.485
标准偏差 S(mg/kg)		0.001	0.004	0.007	0.538	0.116	0.005	0.026	0.010
相对标准偏差 RSD(%)		6.62	5.21	3.37	2.67	2.07	6.93	1.99	2.05

表 14 实际样品 1 精密度测试结果

平行号		实际样品 1							
		Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	0.020	0.152	1.28	27.2	17.90	0.232	1.12	1.132
	2	0.018	0.154	1.26	27.2	17.92	0.278	1.10	1.110
	3	0.018	0.158	1.26	27.4	18.28	0.266	1.08	1.098
	4	0.018	0.152	1.26	27.2	17.98	0.252	1.00	0.962
	5	0.020	0.154	1.27	27.4	17.86	0.270	1.05	0.958
	6	0.020	0.152	1.26	26.6	17.84	0.233	1.07	0.944
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.019	0.154	1.27	27.2	18.0	0.255	1.07	1.03
标准偏差 S(mg/kg)		0.001	0.002	0.008	0.294	0.163	0.019	0.042	0.088
相对标准偏差 RSD (%)		5.77	1.52	0.661	1.08	0.906	7.63	3.92	8.49

表 15 实际样品 2 精密度测试结果

平行号		实际样品 2							
		Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	0.020	0.018	0.276	77.8	7.54	0.066	4.68	0.584
	2	0.018	0.016	0.278	78.8	7.52	0.072	4.74	0.584
	3	0.018	0.015	0.274	79.0	7.50	0.068	4.66	0.582
	4	0.016	0.014	0.258	79.4	7.82	0.068	4.80	0.542
	5	0.016	0.014	0.254	79.4	7.82	0.072	4.78	0.556
	6	0.018	0.016	0.252	79.6	7.94	0.074	4.70	0.544
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.018	0.016	0.265	79.0	7.69	0.070	4.73	0.565
标准偏差 S(mg/kg)		0.002	0.002	0.012	0.657	0.192	0.003	0.056	0.020
相对标准偏差 RSD (%)		8.52	9.78	4.49	0.832	2.49	4.43	1.19	3.59

## 5.7.7 方法准确度

方法编制单位对 3 个不同含量水平的标准样品进行测定,实验室内方法准确度实验结果见表 5~表 7。

## 5.7.8 加标回收率

方法编制单位对 2 个实际样品进行加标分析测定准确度,实验室内方法实际样品的加标回收率见表 16、表 17。

表 16 实际样品 1 加标回收率结果

平行号		实际样品 1							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	0.020	0.092	0.152	0.302	1.28	2.16	27.2	46.2
测定	2	0.018	0.092	0.154	0.310	1.26	2.22	27.2	47.0

结果 (mg/kg)	3	0.018	0.092	0.158	0.298	1.26	2.22	27.4	45.4
	4	0.018	0.090	0.152	0.298	1.26	2.22	27.2	45.8
	5	0.020	0.096	0.154	0.318	1.27	2.28	27.4	46.8
	6	0.020	0.096	0.152	0.308	1.26	2.30	26.6	46.2
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (mg/kg)		0.019	0.093	0.154	0.306	1.27	2.23	27.2	46.2
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		0.80		1.5		10		200	
加标回收率 P (%)		92.5		101.3		96.8		95.3	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	17.90	32.2	0.232	1.122	1.12	1.96	1.132	1.85
	2	17.92	32.2	0.278	1.126	1.10	1.99	1.110	1.83
	3	18.28	31.6	0.266	1.138	1.08	2.07	1.098	1.98
	4	17.98	31.4	0.252	1.110	1.00	1.88	0.962	1.86
	5	17.86	33.0	0.270	1.156	1.05	1.92	0.958	1.93
	6	17.84	33.0	0.233	1.118	1.07	1.94	0.944	1.92
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (mg/kg)		18.0	32.2	0.255	1.13	1.07	1.96	1.03	1.90
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		150		10		10		10	
加标回收率 P (%)		95.1		87.3		89.0		86.1	

表 17 实际样品 2 加标回收率结果

平行号		实际样品 2							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.020	0.088	0.018	0.120	0.276	0.650	77.8	97.2
	2	0.018	0.090	0.016	0.118	0.278	0.640	78.8	96.0
	3	0.018	0.086	0.015	0.114	0.274	0.644	79.0	96.6
	4	0.016	0.090	0.014	0.118	0.258	0.654	79.4	96.8
	5	0.016	0.088	0.014	0.124	0.254	0.640	79.4	97.8
	6	0.018	0.084	0.016	0.126	0.252	0.634	79.6	98.6
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (mg/kg)		0.018	0.088	0.016	0.120	0.265	0.644	79.0	97.2
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		0.80		1.0		4.0		200	
加标回收率 P (%)		87.5		104.5		94.6		90.8	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	7.54	16.54	0.066	0.928	4.68	5.57	0.584	1.53
	2	7.52	16.38	0.072	0.940	4.74	5.64	0.584	1.55
	3	7.50	16.56	0.068	0.926	4.66	5.52	0.582	1.51
	4	7.82	16.48	0.068	0.924	4.80	5.69	0.542	1.47
	5	7.82	16.44	0.072	0.944	4.78	5.70	0.556	1.41

	6	7.94	17.00	0.074	0.942	4.70	5.66	0.544	1.48
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (mg/kg)	7.69	16.57	0.070	0.934	4.73	5.63	0.565	1.49	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )	100		10		10		10		
加标回收率 P (%)	88.8		86.4		90.3		92.6		

## 5.8 结果计算与表示

### 5.8.1 结果计算

土壤样品中各有效态元素的含量  $W$  (mg/kg), 按下式计算:

$$W = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \cdot D}{m}$$

式中:  $\rho$  — 浸提试样中某金属元素的浓度值,  $\mu\text{g/ml}$

$\rho_0$  — 空白试样中该金属元素的浓度值,  $\mu\text{g/ml}$

$V$  — 浸提液体积, ml

$D$  — 试样溶液的稀释倍数

$m$  — 称取土壤样品的质量, g

### 5.8.2 结果表示

当测定结果小于 10mg/kg 时, 测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致, 当测定结果大于等于 10mg/kg 时, 测定结果保留 3 位有效数字。

## 5.9 质量保证和质量控制

本方法参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010) 中的规定, 并结合实验室内及实验室间的验证结果, 以空白试验、校准曲线检查、平行样测定、回收率指标等方面制定了质量保证和质量控制的建议和要求。具体质量保证和质量控制措施, 见本标准 (11)。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证的实验室及人员情况

有六家单位参加了方法验证工作, 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 18。

表 18 参与方法验证实验室、验证人员基本情况表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限	所在单位名称
付 昀	女	47	高级工程师	分析化学	26	中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室
张 薇	女	29	工程师	土壤学	4	中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室
陈 丰	男	43	高级工程师	环境监测	21	上海市环境监测中心
万 旭	男	35	工程师	化学	14	四川省环境监测中心
李海霞	女	34	工程师	分析化学	5	四川省环境监测中心
王俊伟	男	31	工程师	环境化学	4	四川省环境监测中心
陈 波	男	31	工程师	环境监测	9	江苏省环境监测中心
王 婕	女	28	助工	环境监测	3	江苏省环境监测中心

吉晓霞	女	26	助工	材料化学	3	玉溪市环境监测站
张宗祥	男	38	高级工程师	应用化学	16	泰州市环境监测中心站
杨文武	男	35	高级工程师	环境监测	13	泰州市环境监测中心站
毛慧	女	30	工程师	物理化学	5	泰州市环境监测中心站
乐小亮	男	32	工程师	生态学	5	泰州市环境监测中心站
吴晶	女	27	助工	环境工程	2	泰州市环境监测中心站

### 6.1.2 方法验证的方案

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求(环科函[2009]10号)》的规定,组织6家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员,分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按HJ/T168-2010中表D1-4、D1-5、D1-6、D1-7的要求完成方法验证报告。验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度以及加标回收率。方法验证方案如下:

前处理方法: DTPA浸提液振荡提取,离心机离心,上清液过滤。

方法检出限: 按照提取—离心—过滤—仪器分析全过程,平行测定7次空白样品,计算标准偏差S,检出限: MDL=3.143×S。

方法测定下限: 按照HJ/T168-2010的规定,以4倍方法检出限为方法的测定下限。

方法精密度: 对3个有证标准土样 GBW07413a、GBW07414a、GBW07416a 进行分析测定,按全程序每个样品平行测定6次,分别计算其平均值、相对偏差、相对标准偏差。对2个实际样品进行分析测定,按全程序每个样品平行测定6次,分别计算其平均值、相对偏差、相对标准偏差。

方法准确度: 对3个有证标准土样: GBW07413a、GBW07414a、GBW07416a 分别进行6次全程序平行测定,并计算平均值、相对误差。

加标回收率: 对2个实际样品分别加入一定量的标准物质进行测定,加标量一般为被测组分含量的0.5~1.0倍,按全程序每个加标样品平行测定6次,分别计算其平均值、加标回收率。

## 6.2 方法验证过程

联系并确定6家方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,对参加验证的试验人员说明验证内容、要求及步骤方法,对试验过程中有疑问或有问题的地方进行解答或指导,统一发放验证样品。按《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2010)的规定,提供验证报告表格。

方法各项特性指标达到预期要求。具体的方法验证报告,见附件一。

## 6.3 方法验证结论

最终验证的方法检出限、精密度和准确度等统计结果,均能满足方法特性指标要求。《方法验证报告》详见本报告附录。

## 7 与开题报告的差异说明

方法名称由开题前的《土壤、沉积物 痕量有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》更改为《土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法》。

增加了4个目标元素: 镉、钴、镍、铅。未包含ISO 14870-2001标准中铬的主要原因是,购买不到含有效态铬的标准样品。

## 8 参考文献

- [1] 《土壤质量-缓冲溶液 DTPA 提取痕量元素》(ISO 14870: 2001)
- [2] 陆文利, 聂俊华等, 土壤重金属元素测定方法比较[J], 农业环境与发展, 2004, (5): 44-46
- [3] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M], 北京, 科学出版社, 1996
- [4] 杨艳芳, 刘凤枝等. 土壤样品的王水回流消解重金属测定方法的研究, 农业环境与发展, 2005 年 22 卷 4 期
- [5] 林凡华, 陈海博, 白军. 土壤环境中重金属污染危害的研究. 环境科学与管理, 2007, 32 (7): 74-76
- [6] 王静华, 赵伦山, 吴悦斌. 山西山阴、应县一带砷中毒区域的环境地球化学研究[J], 现代地质, 1998, 12 (2): 243-248
- [7] 贺建群, 许嘉琳等. 土壤中有有效态 Cd,Cu,Zn,Pb 提取剂的选择[J], 农业环境保护, 1994, 13(6):246-251
- [8] 刘玉荣, 党志等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J], 土壤与环境, 2002, 11(3): 245-247
- [9] 谢建志, 尹君等. 土壤中有有效态重金属 Cd,Hg 提取方法研究[J], 农业环境保护, 1998, 17(3): 116-119
- [10] 王连平. 土壤中有有效态镉与籽实中镉含量的关系[J], 生态学杂志, 1986, 5(5): 55-61
- [11] 丁中元. 重金属在土壤-作物中分布规律研究[J], 环境科学, 1989, 10(5): 78-85
- [12] 张学询等. 天津污灌区土壤, 作物重金属污染状况的研究[J], 中国环境科学, 1988, 8(2): 20-27
- [13] 利锋, 张学先, 戴睿志. 重金属有效态与土壤环境质量标准制订. 广东微量元素科学, 2008, 15 (1): 7-10
- [14] K. Chojnacka, A. Chojnacki, H. Górecka, H. Górecki. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants [J]. Science of The Total Environment. 2005, 337(1-3):175-182.
- [15] 刘玉荣, 党志, 尚爱安等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J], 土壤与环境, 2002, 11(3):245-247
- [16] 夏时雨, 刘清. 土壤中不同形态铅的提取及其取样深度[J]. 环境污染与治理, 1994, 16(4):27-29.
- [17] Wang Wei-Sheng, Shan Xiao-Quan, WEN Bei, et al. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots[J]. Chemosphere, 2003, 53(5):523-530.
- [18] 尚爱安, 党志, 梁重山. 土壤沉积物中微量重金属的化学提取方法研究进展[J]. 农业环境保护, 2001, 20(4):266-269.
- [19] Inaba Shoko, Takenaka Chisato. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts[J]. Environment International, 2005, 31(4):603-608.
- [20] 程晓东. 几种化学浸提剂对底泥重金属生物有效部分浸提效果的比较[J]. 农业环境保护, 2002, 21(3):215-217.
- [21] FENG Mu-Hua, SHAN Xiao-Quan, ZHANG Shu-zhen, et al. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. Environmental Pollution, 2005, 137(2):231-240.
- [22] Bhogal A. Nicholson F.A. Chambers B.J. Shepherd M.A. Effects of past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: implications for crop yields and metal uptake[J]. Environmental Pollution, 2003, 121(3):413-423.

- [23] 李发生, 韩梅, 熊代群等. 不同浸提剂对几种典型土壤中重金属有效态的浸提效率研究[J]. 农业环境科学学报, 2003,22(6):704-706.
- [24] 黄宝荣, 刘云国, 张慧智. 化学提取技术在重金属污染土壤修复中应用的研究[J]. 环境工程, 2003,21(4):48-50.
- [25] 李永涛, 刘科学, 张池. 广东大宝山地区重金属污染水田土壤的Cu、Pb、Zn、Cd全量与DTPA 浸提态含量的相互关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23 (6) : 1110-1114.
- [26] 喻华, 冯艳红, 杨剑虹. 土壤微量元素有效含量的提取测定方法比较研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007,29 (9): 125-128
- [27] 汤志云. 土壤样品中砷硒铬汞等元素有效态分析[D]. 南京:南京工业大学, 2004.
- [28] 《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》(GB/T 23739-2009)
- [29] 《土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定 二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法》(NY/T890-2004)
- [30] 《土壤检测》(NY/T1121-2006)
- [31] 《森林土壤有效磷的测定》(LY/T1232-1999)
- [32] 《森林土壤有效硼的测定》(LY/T1258-1999)
- [33] 《森林土壤有效钼的测定》(LY/T1259-1999)
- [34] 《森林土壤有效铜的测定》(LY/T1260-1999)
- [35] 《森林土壤有效锌的测定》(LY/T1261-1999)
- [36] 《森林土壤有效铁的测定》(LY/T1262-1999)
- [37] 《森林土壤有效硫的测定》(LY/T1265-1999)
- [38] 《森林土壤有效硅的测定》(LY/T1266-1999)

附件一：

## 方法验证报告

方法名称：土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体原子发射光谱法

项目主编单位：云南省环境监测中心站

验证单位：中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室、上海市环境监测中心、四川省环境监测中心、江苏省环境监测中心、玉溪市环境监测站、泰州市环境监测中心站

项目负责人及职称：张榆霞 正高级工程师

通讯地址：云南省昆明市环城西路 539 号 电话：0871-4154631

报告编写人及职称：黄 云 工程师

报告日期：2014 年 09 月 10 日



六家单位参加了方法验证，实验室编号1——中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室；2——上海市环境监测中心；3——四川省环境监测中心；4——江苏省环境监测中心；5——玉溪市环境监测站；6——泰州市环境监测中心站。

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

附表1-1 参加验证的人员情况登记表

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
付 昀	女	47	正高级工程师	分析化学	26
张 薇	女	29	工程师	土壤学	4
陈 丰	男	43	高级工程师	环境监测	21
万 旭	男	35	工程师	化学	14
李海霞	女	34	工程师	分析化学	5
王俊伟	男	31	工程师	环境化学	4
陈 波	男	31	工程师	环境监测	9
王 婕	女	28	助工	环境监测	3
吉晓霞	女	26	助工	材料化学	3
张宗祥	男	38	高级工程师	应用化学	16
杨文武	男	35	高级工程师	环境监测	13
毛 慧	女	30	工程师	物理化学	5
乐小亮	男	32	工程师	生态学	5
吴 晶	女	27	助工	环境工程	2
杨立	男	26	助工	环境工程	3

附表1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
1	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	IRIS Advantage-ER	7098	性能正常	/
2	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	PE Optima 7300DV	N0770793	性能正常	/
3	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	JY-2000	POOT/992	性能正常	/
4	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	IRIS ADVANTAGE	03010202056	性能正常	/
5	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	IRIS ADVANTAGE	11470	性能正常	/
6	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	PE Optima 7000DV	08C1052301	性能正常	/

附表1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室 编号	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
1	氯化钙	上海叶垦农药化工厂 分析纯 AR	无	/
	三乙醇胺	广州化学试剂厂 分析纯 AR	无	/
	二乙烯三胺五乙酸	上海化学试剂采购供应站 分析纯 AR	无	/
2	氯化钙	国药集团化学试剂有限公司 分析纯 AR	无	/
	三乙醇胺	国药集团化学试剂有限公司 分析纯 AR	无	/
	二乙烯三胺五乙酸	国药集团化学试剂有限公司 分析纯 AR	无	/
3	氯化钙	成都科龙化工试剂厂 分析纯 AR	无	/
	三乙醇胺	汕头市西陇化工厂 分析纯 AR	无	/
	二乙烯三胺五乙酸	成都科龙化工试剂厂 分析纯 AR	无	/
4	氯化钙	南京化学试剂有限公司 分析纯 AR	无	/
	三乙醇胺	南京化学试剂有限公司 分析纯 AR	无	/
	二乙烯三胺五乙酸	南京化学试剂有限公司 分析纯 AR	无	/
5	氯化钙	汕头市西陇化工厂 分析纯 AR	无	/
	三乙醇胺	上海试四赫维化工有限公司 分析纯 AR	无	/
	二乙烯三胺五乙酸	上海善普化工科技有限公司 分析纯 AR	无	/
6	氯化钙	上海安谱科学仪器有限公司 优级纯 GR	无	/
	三乙醇胺	无锡亚盛化工有限公司 分析纯 AR	无	/
	二乙烯三胺五乙酸	上海安谱科学仪器有限公司 优级纯 GR	无	/

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

各验证实验室的方法检出限及测定下限测试数据见附表1-4-1~附表1-4-6。

附表1-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期：2011年6月

平行样品编号	镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0012	0.0035	0.0064	0.0792	0.0169	0.0360	0.0480	0.0104
	2	0.0016	0.0042	0.0050	0.0726	0.0254	0.0200	0.0582	0.0100
	3	0.0004	0.0014	0.0040	0.0756	0.0187	0.0222	0.0322	0.0110
	4	0.0002	0.0012	0.0052	0.0756	0.0175	0.0188	0.0534	0.0112
	5	0.0022	0.0028	0.0044	0.0770	0.0122	0.0140	0.0456	0.0108
	6	0.0008	0.0016	0.0024	0.0786	0.0208	0.0118	0.0678	0.0112
	7	0.0004	0.0016	0.0016	0.0728	0.0114	0.0252	0.0285	0.0118
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)	0.0010	0.0023	0.0041	0.0759	0.0176	0.0211	0.0477	0.0109	
标准偏差 $S_1$ (mg/kg)	0.0007	0.001	0.002	0.003	0.0048	0.008	0.014	0.001	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.002	0.004	0.005	0.008	0.015	0.025	0.044	0.002	
测定下限 (mg/kg)	0.008	0.016	0.020	0.032	0.060	0.100	0.176	0.008	

附表1-4-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2011年7月

平行样	镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0024	0.0010	0.0058	0.0048	0.0010	0.0030	0.0148	0.0034
	2	0.0015	0.0029	0.0044	0.0018	0.0008	0.0032	0.0166	0.0024
	3	0.0018	0.0022	0.0037	0.0014	0.0004	0.0048	0.0196	0.0056
	4	0.0032	0.0028	0.0042	0.0048	0.0006	0.0048	0.0098	0.0046
	5	0.0014	0.0035	0.0035	0.0012	0.0008	0.0058	0.0190	0.0055
	6	0.0022	0.0032	0.0028	0.0056	0.0006	0.0040	0.0128	0.0028
	7	0.0016	0.0030	0.0033	0.0016	0.0004	0.0046	0.0184	0.0060
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)	0.0020	0.0027	0.0040	0.0030	0.0007	0.0043	0.0159	0.0043	
标准偏差 $S_2$ (mg/kg)	0.001	0.001	0.001	0.002	0.0002	0.001	0.004	0.001	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.002	0.003	0.003	0.006	0.001	0.003	0.011	0.005	
测定下限 (mg/kg)	0.008	0.012	0.012	0.024	0.004	0.012	0.044	0.020	

附表1-4-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 四川省环境监测中心

测试日期: 2011年7月

平行样		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0035	0.0035	0.0015	0.0300	0.0020	0.0100	0.106	0.0316
	2	0.0030	0.0030	0.0005	0.0170	0.0029	0.0105	0.0780	0.0235
	3	0.0025	0.0045	0.0015	0.0425	0.0034	0.0140	0.0940	0.0435
	4	0.0030	0.0040	0.0010	0.0270	0.0015	0.0100	0.0835	0.0335
	5	0.0020	0.0035	0.0005	0.0235	0.0031	0.0120	0.0930	0.0430
	6	0.0025	0.0030	0.0020	0.0325	0.0010	0.0115	0.0875	0.0295
	7	0.0040	0.0040	0.0020	0.0290	0.0020	0.0135	0.0790	0.0335
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.0029	0.0036	0.0013	0.0288	0.0023	0.0116	0.0887	0.0340
标准偏差 $S_3$ (mg/kg)		0.001	0.001	0.001	0.008	0.0009	0.002	0.010	0.007
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		0.002	0.002	0.002	0.025	0.003	0.005	0.031	0.023
测定下限 (mg/kg)		0.008	0.008	0.008	0.100	0.012	0.020	0.124	0.092

附表1-4-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行样		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0014	0.0050	0.0055	0.056	0.0068	0.0044	0.0360	0.0340
	2	0.0024	0.0047	0.0038	0.043	0.0075	0.0036	0.0540	0.0510
	3	0.0028	0.0045	0.0035	0.036	0.0084	0.0025	0.0680	0.0450
	4	0.0032	0.0056	0.0055	0.044	0.0064	0.0034	0.0590	0.0660
	5	0.0028	0.0040	0.0042	0.055	0.0066	0.0049	0.0420	0.0440
	6	0.0034	0.0058	0.0048	0.028	0.0088	0.0033	0.0650	0.0400
	7	0.0012	0.0046	0.0044	0.039	0.0071	0.0036	0.0580	0.0370
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.0025	0.0049	0.0045	0.043	0.0074	0.0037	0.0546	0.0453
标准偏差 $S_4$ (mg/kg)		0.001	0.001	0.001	0.010	0.001	0.001	0.012	0.011
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		0.003	0.002	0.002	0.032	0.003	0.002	0.037	0.034
测定下限 (mg/kg)		0.012	0.016	0.016	0.128	0.012	0.010	0.148	0.135

附表1-4-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行样		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.012	0.004	0.026	0.059	0.034	0.014	0.012	0.013
	2	0.015	0.006	0.026	0.042	0.033	0.018	0.029	0.016
	3	0.014	0.008	0.027	0.058	0.032	0.016	0.026	0.017
	4	0.010	0.013	0.029	0.048	0.032	0.020	0.019	0.017

测定结果 (mg/kg)	5	0.011	0.010	0.026	0.042	0.032	0.018	0.026	0.020
	6	0.009	0.016	0.027	0.044	0.030	0.012	0.033	0.023
	7	0.011	0.009	0.027	0.051	0.031	0.017	0.025	0.020
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.012	0.009	0.027	0.049	0.032	0.016	0.024	0.018
标准偏差 $S_5$ (mg/kg)		0.002	0.004	0.001	0.007	0.001	0.003	0.007	0.003
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		0.007	0.013	0.003	0.023	0.004	0.008	0.022	0.010
测定下限 (mg/kg)		0.028	0.042	0.009	0.044	0.016	0.032	0.088	0.040

附表1-4-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 泰州市环境监测中心站

测试日期: 2014年07月

平行样		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.049	0.051	0.052	0.0162	0.050	0.051	0.052	0.318
	2	0.047	0.046	0.049	0.0227	0.053	0.049	0.053	0.327
	3	0.050	0.049	0.048	0.0145	0.042	0.048	0.049	0.278
	4	0.052	0.054	0.051	0.0180	0.049	0.052	0.048	0.288
	5	0.052	0.042	0.052	0.0204	0.055	0.054	0.043	0.276
	6	0.053	0.049	0.043	0.0163	0.053	0.048	0.059	0.339
	7	0.051	0.052	0.048	0.0178	0.057	0.043	0.052	0.287
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.050	0.049	0.049	0.0180	0.051	0.049	0.051	0.302
标准偏差 $S_6$ (mg/kg)		0.002	0.004	0.003	0.003	0.005	0.004	0.005	0.026
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		0.006	0.013	0.010	0.009	0.015	0.011	0.015	0.080
测定下限 (mg/kg)		0.024	0.050	0.040	0.035	0.062	0.045	0.062	0.321

### 1.3 方法精密度测试数据

各验证实验室对3个不同含量水平的标准样品以及2个实际样品进行分析测试,按全程序每个样品平行测定6次,分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。精密度测试数据见附表1-5-1~附表1-5-30。

附表1-5-1 精密度测试数据

验证单位: 中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期: 2011年6月

平行号		标准样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.040	0.147	1.21	54.9	17.5	0.285	1.67	1.03
	2	0.040	0.148	1.21	55.9	17.5	0.293	1.66	0.993
	3	0.041	0.149	1.21	56.3	17.6	0.293	1.70	0.994
	4	0.040	0.143	1.17	55.6	17.5	0.283	1.61	1.04
	5	0.040	0.142	1.17	55.7	17.5	0.287	1.58	1.05
	6	0.040	0.144	1.18	55.9	17.6	0.291	1.51	1.05

平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)	0.040	0.146	1.19	55.7	17.5	0.289	1.62	1.03
标准偏差 $S_1$ (mg/kg)	0.0004	0.003	0.019	0.483	0.063	0.004	0.069	0.027
相对标准偏差 $RSD_1$ (%)	1.02	1.98	1.58	0.868	0.360	1.48	4.24	2.65

附表1-5-2 精密度测试数据

验证单位: 中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期: 2011年6月

平行号		标准样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.113	0.101	1.83	40.1	22.1	0.420	1.70	2.44
	2	0.112	0.102	1.85	40.5	22.3	0.422	1.63	2.44
	3	0.111	0.106	1.85	39.5	22.2	0.422	1.64	2.49
	4	0.112	0.103	1.85	39.8	22.2	0.424	1.61	2.49
	5	0.112	0.105	1.84	39.7	22.0	0.420	1.63	2.50
	6	0.110	0.103	1.84	39.8	22.0	0.421	1.63	2.50
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.112	0.103	1.84	39.9	22.1	0.422	1.64	2.48
标准偏差 $S_1$ (mg/kg)		0.001	0.002	0.009	0.329	0.127	0.002	0.029	0.027
相对标准偏差 $RSD_1$ (%)		0.925	1.80	0.469	0.824	0.574	0.360	1.78	1.10

附表1-5-3 精密度测试数据

验证单位: 中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期: 2011年6月

平行号		标准样品 3							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.016	0.076	0.222	20.0	5.48	0.063	1.38	0.512
	2	0.017	0.077	0.219	19.9	5.54	0.065	1.29	0.511
	3	0.016	0.077	0.218	19.9	5.53	0.065	1.36	0.512
	4	0.016	0.078	0.227	19.9	5.52	0.063	1.31	0.544
	5	0.017	0.077	0.227	19.9	5.51	0.064	1.28	0.545
	6	0.017	0.076	0.216	20.0	5.46	0.061	1.31	0.513
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.017	0.077	0.222	19.9	5.51	0.064	1.32	0.523
标准偏差 $S_1$ (mg/kg)		0.001	0.001	0.005	0.062	0.031	0.002	0.041	0.017
相对标准偏差 $RSD_1$ (%)		3.32	0.980	2.11	0.309	0.559	2.39	3.13	3.21

附表1-5-4 精密度测试数据

验证单位: 中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期: 2011年6月

平行号		实际样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定	1	0.023	0.143	1.14	30.4	17.2	0.233	1.34	1.22

结果 (mg/kg)	2	0.022	0.139	1.13	30.1	17.1	0.229	1.22	1.20
	3	0.024	0.140	1.14	29.9	17.2	0.228	1.31	1.20
	4	0.023	0.143	1.14	30.1	17.3	0.231	1.27	1.22
	5	0.023	0.139	1.14	30.2	17.3	0.226	1.27	1.21
	6	0.023	0.142	1.13	30.0	17.3	0.226	1.18	1.21
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.023	0.141	1.13	30.1	17.2	0.229	1.26	1.21
标准偏差 $S_1$ (mg/kg)		0.001	0.002	0.005	0.167	0.083	0.003	0.058	0.009
相对标准偏差 $RSD_1$ (%)		2.75	1.35	0.419	0.555	0.484	1.22	4.57	0.723

附表1-5-5 精密度测试数据  
验证单位：中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室  
测试日期：2011年6月

平行号		实际样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.025	0.018	0.277	76.2	8.16	0.057	5.58	0.688
	2	0.024	0.014	0.268	75.6	8.15	0.055	5.46	0.674
	3	0.025	0.018	0.279	76.0	8.09	0.056	5.58	0.687
	4	0.024	0.017	0.270	76.1	8.20	0.06	5.46	0.673
	5	0.024	0.016	0.270	75.5	8.12	0.058	5.51	0.676
	6	0.025	0.018	0.270	76.9	8.33	0.057	5.55	0.681
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.025	0.017	0.272	76.1	8.18	0.057	5.52	0.680
标准偏差 $S_1$ (mg/kg)		0.001	0.002	0.005	0.512	0.085	0.002	0.055	0.007
相对标准偏差 $RSD_1$ (%)		2.24	9.52	1.65	0.673	1.03	3.01	1.00	0.964

附表1-5-6 精密度测试数据  
验证单位：上海市环境监测中心  
测试日期：2011年7月

平行号		标准样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0388	0.128	1.25	48.9	15.3	0.383	1.60	0.996
	2	0.0390	0.128	1.23	48.6	15.4	0.285	1.59	1.08
	3	0.0362	0.126	1.24	48.6	15.2	0.260	1.67	0.995
	4	0.0408	0.131	1.27	49.6	15.6	0.270	1.63	0.968
	5	0.0388	0.129	1.27	49.7	15.4	0.268	1.61	1.01
	6	0.0398	0.132	1.32	49.9	15.7	0.269	1.65	0.995
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.0389	0.129	1.26	49.2	15.4	0.289	1.63	1.01
标准偏差 $S_2$ (mg/kg)		0.002	0.002	0.033	0.579	0.171	0.047	0.030	0.037
相对标准偏差 $RSD_2$ (%)		3.94	1.87	2.62	1.18	1.11	16.1	1.83	3.68

附表1-5-7 精密度测试数据

验证单位:上海市环境监测中心

测试日期:2011年7月

平行号		标准样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.112	0.0852	2.04	33.5	19.8	0.391	1.53	2.04
	2	0.115	0.0894	2.00	34.5	20.3	0.400	1.60	2.08
	3	0.113	0.0886	2.01	33.9	20.0	0.400	1.55	2.08
	4	0.117	0.0918	2.03	34.6	20.6	0.408	1.61	2.07
	5	0.115	0.0900	1.99	35.0	20.6	0.404	1.58	2.04
	6	0.115	0.0904	2.05	34.3	20.4	0.401	1.57	2.05
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.114	0.0892	2.02	34.3	20.3	0.401	1.57	2.06
标准偏差 $S_2$ (mg/kg)		0.002	0.002	0.021	0.533	0.327	0.006	0.030	0.019
相对标准偏差 $RSD_2$ (%)		1.73	2.52	1.05	1.55	1.61	1.40	1.88	0.921

附表1-5-8 精密度测试数据

验证单位:上海市环境监测中心

测试日期:2011年7月

平行号		标准样品 3							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0168	0.0960	0.228	20.7	6.69	0.0754	1.82	0.568
	2	0.0154	0.0942	0.296	21.0	6.60	0.0718	1.84	0.572
	3	0.0170	0.0946	0.226	21.1	6.64	0.0762	1.84	0.570
	4	0.0152	0.0966	0.244	20.4	6.58	0.0730	1.75	0.553
	5	0.0152	0.0972	0.230	20.4	5.40	0.0720	1.85	0.583
	6	0.0172	0.0964	0.272	21.8	6.71	0.0854	1.84	0.589
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.0161	0.0958	0.249	20.9	6.44	0.0756	1.82	0.572
标准偏差 $S_2$ (mg/kg)		0.001	0.001	0.029	0.504	0.510	0.005	0.038	0.013
相对标准偏 $RSD_2$ (%)		5.95	1.23	11.4	2.41	7.93	6.76	2.09	2.19

附表1-5-9 精密度测试数据

验证单位:上海市环境监测中心

测试日期:2011年7月

平行号		实际样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.020	0.099	1.30	24.4	13.6	0.211	1.17	1.08
	2	0.021	0.099	1.31	25.2	13.2	0.199	1.16	1.07
	3	0.019	0.098	1.29	24.4	13.5	0.203	1.12	1.14
	4	0.019	0.095	1.31	24.2	13.4	0.205	1.14	1.06
	5	0.020	0.101	1.31	24.6	13.7	0.206	1.15	1.09
	6	0.021	0.100	1.34	24.4	13.8	0.205	1.15	1.05



平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)	0.020	0.099	1.31	24.5	13.6	0.205	1.15	1.08
标准偏差 $S_2$ (mg/kg)	0.001	0.002	0.018	0.372	0.198	0.004	0.019	0.030
相对标准偏 $RSD_2$ (%)	3.93	2.06	1.37	1.52	1.46	1.91	1.62	2.75

附表1-5-10 精密度测试数据

验证单位:上海市环境监测中心

测试日期:2011年7月

平行号		实际样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.021	0.023	0.338	81.7	7.75	0.053	5.21	0.727
	2	0.020	0.016	0.316	78.5	7.82	0.050	5.28	0.725
	3	0.017	0.016	0.313	78.3	7.61	0.046	4.95	0.736
	4	0.017	0.017	0.319	83.6	7.89	0.043	5.32	0.699
	5	0.018	0.017	0.336	83.0	7.92	0.048	5.19	0.728
	6	0.018	0.018	0.327	83.9	7.99	0.048	5.28	0.718
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.019	0.018	0.325	81.5	7.83	0.048	5.20	0.722
标准偏差 $S_2$ (mg/kg)		0.001	0.003	0.011	2.53	0.136	0.003	0.133	0.013
相对标准偏 $RSD_2$ (%)		7.20	14.7	3.24	3.10	1.74	6.90	2.55	1.75

附表1-5-11 精密度测试数据

验证单位:四川省环境监测中心

测试日期:2011年9月

平行号		标准样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.041	0.12	1.14	58.6	18.6	0.273	1.69	1.13
	2	0.038	0.14	1.16	58.1	18.1	0.240	1.61	1.15
	3	0.038	0.13	1.15	58.7	17.6	0.274	1.68	1.03
	4	0.039	0.13	1.15	58.8	17.7	0.280	1.71	1.03
	5	0.037	0.12	1.16	58.8	17.9	0.249	1.69	1.09
	6	0.041	0.13	1.17	58.7	17.9	0.256	1.68	1.09
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.039	0.13	1.16	58.6	18.0	0.262	1.68	1.09
标准偏差 $S_3$ (mg/kg)		0.002	0.008	0.010	0.264	0.356	0.0160	0.034	0.050
相对标准偏 $RSD_3$ (%)		4.21	5.87	0.908	0.450	1.98	6.10	2.05	4.57

附表1-5-12 精密度测试数据

验证单位:四川省环境监测中心

测试日期:2011年9月

平行号		标准样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌

测定 结果 (mg/kg)	1	0.114	0.11	1.79	42.9	23.5	0.464	1.72	2.18
	2	0.129	0.12	1.89	42.6	22.3	0.403	1.78	2.18
	3	0.119	0.11	1.74	43.0	23.2	0.437	1.62	2.17
	4	0.114	0.11	1.73	43.0	23.4	0.391	1.49	2.18
	5	0.115	0.10	1.98	42.9	23.3	0.442	1.48	2.18
	6	0.128	0.12	1.94	43.0	24.4	0.439	1.59	2.17
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.120	0.11	1.85	42.9	23.4	0.429	1.61	2.18
标准偏差 $S_3$ (mg/kg)		0.007	0.008	0.106	0.155	0.672	0.027	0.121	0.005
相对标准偏 $RSD_3$ (%)		5.82	6.74	5.76	0.361	2.88	6.32	7.48	0.237

附表1-5-13 精密度测试数据

验证单位: 四川省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行号		标准样品 3							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0175	0.082	0.26	26.8	5.44	0.0710	1.56	0.54
	2	0.0165	0.081	0.26	26.7	5.44	0.0735	1.87	0.55
	3	0.0155	0.084	0.25	26.9	5.47	0.0795	1.31	0.53
	4	0.0160	0.084	0.21	26.8	5.43	0.0705	1.31	0.54
	5	0.0165	0.081	0.25	26.8	5.40	0.0775	1.66	0.53
	6	0.0170	0.082	0.22	26.7	5.42	0.0725	1.39	0.54
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.0165	0.082	0.24	26.8	5.43	0.0741	1.52	0.54
标准偏差 $S_3$ (mg/kg)		0.001	0.001	0.021	0.075	0.023	0.004	0.223	0.008
相对标准偏 $RSD_3$ (%)		4.29	1.66	8.84	0.281	0.430	4.91	14.7	1.40

附表1-5-14 精密度测试数据

验证单位: 四川省环境监测中心

测试日期: 2011年11月

平行号		实际样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0210	0.151	1.25	26.8	16.6	0.243	1.07	1.08
	2	0.0175	0.154	1.27	26.1	17.1	0.240	1.06	1.09
	3	0.0180	0.151	1.25	26.7	15.6	0.254	1.08	1.03
	4	0.0190	0.153	1.27	26.8	15.7	0.250	1.07	1.07
	5	0.0170	0.149	1.26	26.8	16.9	0.249	1.06	1.09
	6	0.0205	0.137	1.27	26.7	17.9	0.256	1.07	1.07
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.0188	0.149	1.26	26.7	16.6	0.249	1.07	1.07
标准偏差 $S_3$ (mg/kg)		0.002	0.006	0.010	0.274	0.876	0.006	0.008	0.022
相对标准偏 $RSD_3$ (%)		8.67	4.16	0.779	1.03	5.26	2.49	0.705	2.08

附表1-5-15 精密度测试数据

验证单位: 四川省环境监测中心

测试日期: 2011年11月

平行号		实际样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0185	0.017	0.306	80.9	7.65	0.064	4.92	0.688
	2	0.0195	0.018	0.309	80.6	7.53	0.053	4.98	0.655
	3	0.0195	0.014	0.309	81.0	7.92	0.057	4.26	0.690
	4	0.0176	0.017	0.309	81.3	7.94	0.059	4.98	0.640
	5	0.0173	0.015	0.308	82.9	7.93	0.062	4.84	0.645
	6	0.0181	0.016	0.304	81.3	7.94	0.059	4.89	0.675
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.0184	0.016	0.308	81.3	7.82	0.059	4.81	0.666
标准偏差 $S_4$ (mg/kg)		0.001	0.001	0.002	0.812	0.181	0.004	0.276	0.022
相对标准偏 $RSD_4$ (%)		5.08	9.10	0.674	1.00	2.32	6.52	5.73	3.28

附表1-5-16 精密度测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行号		标准样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.039	0.157	1.12	51.9	16.8	0.302	1.62	0.997
	2	0.041	0.148	1.18	52.6	16.8	0.294	1.58	0.992
	3	0.042	0.152	1.19	53.7	15.9	0.293	1.61	0.994
	4	0.044	0.150	1.17	52.5	16.4	0.288	1.70	1.07
	5	0.041	0.144	1.21	52.7	16.1	0.278	1.58	1.04
	6	0.040	0.146	1.20	52.4	16.3	0.291	1.54	1.05
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.041	0.150	1.18	52.6	16.4	0.291	1.61	1.02
标准偏差 $S_4$ (mg/kg)		0.002	0.005	0.032	0.592	0.366	0.008	0.054	0.034
相对标准偏 $RSD_4$ (%)		4.18	3.10	2.69	1.13	2.23	2.71	3.37	3.30

附表1-5-17 精密度测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行号		标准样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.116	0.107	1.74	39.9	23.4	0.402	1.48	2.24
	2	0.117	0.102	1.73	39.5	22.8	0.402	1.52	2.17
	3	0.111	0.109	1.75	38.7	22.9	0.415	1.51	2.15
	4	0.114	0.104	1.75	38.4	23.2	0.421	1.54	2.18

测定结果 (mg/kg)	5	0.113	0.105	1.77	39.7	23.0	0.420	1.55	2.20
	6	0.110	0.106	1.74	38.8	23.4	0.416	1.52	2.22
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.114	0.106	1.75	39.2	23.1	0.413	1.52	2.19
标准偏差 $S_4$ (mg/kg)		0.003	0.002	0.014	0.616	0.256	0.009	0.024	0.033
相对标准偏 $RSD_4$ (%)		2.41	2.30	0.782	1.57	1.11	2.08	1.61	1.52

附表1-5-18 精密度测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行号		标准样品 3							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.018	0.082	0.264	26.4	6.33	0.081	1.75	0.572
	2	0.019	0.087	0.282	26.1	6.25	0.080	1.78	0.575
	3	0.017	0.085	0.280	25.7	6.22	0.082	1.82	0.574
	4	0.017	0.088	0.276	25.5	6.28	0.078	1.76	0.569
	5	0.018	0.085	0.259	26.3	6.21	0.079	1.82	0.577
	6	0.016	0.087	0.265	26.8	6.25	0.081	1.80	0.576
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.018	0.086	0.271	26.1	6.26	0.080	1.79	0.574
标准偏差 $S_4$ (mg/kg)		0.001	0.002	0.010	0.476	0.044	0.001	0.030	0.003
相对标准偏 $RSD_4$ (%)		5.99	2.52	3.52	1.82	0.698	1.84	1.67	0.510

附表1-5-19 精密度测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行号		实际样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.021	0.134	1.12	25.9	16.2	0.242	1.18	1.04
	2	0.022	0.139	1.15	26.2	15.8	0.225	1.16	1.06
	3	0.023	0.141	1.14	26.3	15.9	0.246	1.24	0.998
	4	0.022	0.138	1.20	25.8	15.8	0.258	1.12	1.07
	5	0.022	0.139	1.14	26.2	16.0	0.233	1.15	1.10
	6	0.023	0.141	1.16	26.4	15.9	0.241	1.20	1.05
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.022	0.139	1.15	26.1	15.9	0.241	1.18	1.05
标准偏差 $S_4$ (mg/kg)		0.001	0.003	0.027	0.234	0.151	0.011	0.042	0.034
相对标准偏 $RSD_4$ (%)		3.40	1.86	2.36	0.895	0.945	4.68	3.56	3.22

附表1-5-20 精密度测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行号		实际样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.022	0.019	0.291	81.4	7.84	0.071	5.85	0.644
	2	0.024	0.020	0.286	80.5	7.92	0.069	5.80	0.678
	3	0.022	0.021	0.297	82.9	7.88	0.066	5.77	0.669
	4	0.023	0.017	0.274	82.0	8.05	0.067	5.66	0.620
	5	0.024	0.016	0.271	83.1	7.99	0.066	5.34	0.633
	6	0.023	0.019	0.270	82.4	8.11	0.068	5.55	0.626
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.023	0.019	0.282	82.1	7.97	0.068	5.66	0.645
标准偏差 $S_4$ (mg/kg)		0.001	0.002	0.011	0.977	0.104	0.002	0.191	0.024
相对标准偏 $RSD_4$ (%)		3.89	9.97	4.05	1.19	1.30	2.86	3.37	3.67

附表1-5-21 精密度测试数据

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行号		标准样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.037	0.099	1.11	49.4	15.1	0.243	1.51	1.01
	2	0.039	0.101	1.12	48.6	15.4	0.244	1.50	1.02
	3	0.039	0.100	1.15	48.9	15.6	0.238	1.50	1.03
	4	0.040	0.112	1.13	47.9	15.4	0.235	1.49	1.03
	5	0.041	0.113	1.12	47.6	15.5	0.239	1.48	1.02
	6	0.041	0.112	1.13	48.5	15.2	0.246	1.52	1.06
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.040	0.106	1.13	48.5	15.4	0.241	1.50	1.03
标准偏差 $S_5$ (mg/kg)		0.002	0.007	0.014	0.655	0.186	0.004	0.014	0.017
相对标准偏 $RSD_5$ (%)		3.84	6.40	1.21	1.35	1.21	1.73	0.943	1.67

附表1-5-22 精密度测试数据

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行号		标准样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.115	0.096	1.65	37.2	21.2	0.391	1.35	2.23
	2	0.114	0.097	1.64	37.9	21.5	0.392	1.36	2.16
	3	0.116	0.094	1.71	37.4	21.9	0.393	1.39	2.31
	4	0.119	0.098	1.73	37.5	21.3	0.401	1.46	2.45
	5	0.126	0.101	1.64	37.6	21.5	0.402	1.45	2.51
	6	0.115	0.098	1.68	38.1	21.6	0.404	1.44	2.22
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.118	0.097	1.68	37.6	21.5	0.397	1.41	2.31
标准偏差 $S_5$ (mg/kg)		0.005	0.002	0.038	0.331	0.245	0.006	0.048	0.139

相对标准偏 RSD <sub>5</sub> (%)	3.83	2.40	2.29	0.880	1.14	1.45	3.40	6.01
----------------------------	------	------	------	-------	------	------	------	------

附表1-5-23 精密度测试数据

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行号		标准样品 3							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.013	0.065	0.205	18.9	5.07	0.065	1.15	0.451
	2	0.013	0.066	0.204	19.1	5.02	0.066	1.12	0.453
	3	0.013	0.067	0.202	18.5	4.96	0.066	1.07	0.456
	4	0.012	0.065	0.210	18.8	5.06	0.067	1.18	0.458
	5	0.013	0.065	0.210	19.2	5.12	0.068	1.10	0.459
	6	0.012	0.068	0.200	18.4	4.93	0.064	1.13	0.454
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.013	0.066	0.205	18.8	5.03	0.066	1.13	0.455
标准偏差 S <sub>5</sub> (mg/kg)		0.001	0.001	0.005	0.319	0.071	0.001	0.038	0.003
相对标准偏 RSD <sub>5</sub> (%)		4.08	1.92	2.54	1.69	1.42	2.14	3.41	0.672

附表1-5-24 精密度测试数据

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行号		实际样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.019	0.109	1.23	26.9	17.8	0.245	1.01	1.02
	2	0.017	0.112	1.21	26.8	18.0	0.235	1.09	0.994
	3	0.017	0.108	1.20	26.8	17.9	0.239	1.09	0.989
	4	0.017	0.116	1.20	26.8	17.6	0.238	1.11	1.04
	5	0.017	0.113	1.23	26.7	17.4	0.250	1.06	1.03
	6	0.019	0.113	1.25	26.5	17.5	0.232	1.06	0.975
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.018	0.112	1.25	26.8	17.7	0.240	1.07	1.01
标准偏差 S <sub>5</sub> (mg/kg)		0.001	0.003	0.020	0.138	0.237	0.007	0.035	0.026
相对标准偏 RSD <sub>5</sub> (%)		5.85	2.62	1.60	0.515	1.34	2.76	3.29	2.55

附表1-5-25 精密度测试数据

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行号		实际样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.017	0.015	0.268	78.1	7.89	0.067	4.84	0.536
	2	0.017	0.014	0.264	78.5	7.81	0.065	4.78	0.539
	3	0.013	0.014	0.261	78.5	7.79	0.069	4.88	0.556
	4	0.018	0.018	0.249	78.6	7.79	0.064	4.92	0.562
	5	0.019	0.015	0.245	79.5	7.86	0.065	4.82	0.551

	6	0.018	0.015	0.245	79.4	7.84	0.070	4.95	0.542
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.017	0.015	0.255	78.8	7.83	0.067	4.87	0.548
标准偏差 $S_5$ (mg/kg)		0.002	0.001	0.010	0.557	0.040	0.002	0.064	0.010
相对标准偏 $RSD_5$ (%)		12.3	9.71	4.00	0.708	0.517	3.63	1.31	1.88

附表1-5-26 精密度测试数据

验证单位: 泰州市环境监测中心站

测试日期: 2014年07月

平行号		标准样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.039	0.123	1.16	52.7	17.0	0.259	1.54	1.05
	2	0.039	0.120	1.16	51.4	16.5	0.258	1.58	1.07
	3	0.042	0.136	1.21	58.5	18.3	0.276	1.68	1.05
	4	0.040	0.139	1.20	57.9	18.8	0.275	1.71	1.11
	5	0.037	0.129	1.12	55.4	17.5	0.256	1.83	1.05
	6	0.039	0.127	1.14	54.2	17.3	0.258	1.64	1.06
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.039	0.129	1.17	55.0	17.6	0.264	1.66	1.07
标准偏差 $S_6$ (mg/kg)		0.002	0.007	0.034	2.82	0.85	0.009	0.103	0.023
相对标准偏 $RSD_6$ (%)		4.15	5.70	2.96	5.12	4.83	3.50	6.19	2.20

附表1-5-27 精密度测试数据

验证单位: 泰州市环境监测中心站

测试日期: 2014年07月

平行号		标准样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.122	0.098	1.96	37.9	23.4	0.432	1.54	2.25
	2	0.111	0.101	1.87	38.1	23.4	0.431	1.58	2.22
	3	0.117	0.094	1.91	38.3	23.4	0.424	1.64	2.24
	4	0.117	0.105	1.91	38.7	23.7	0.441	1.71	2.21
	5	0.117	0.106	1.94	39.2	24.0	0.440	1.68	2.28
	6	0.119	0.087	1.95	40.8	23.9	0.419	1.83	2.26
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.117	0.099	1.92	38.8	23.6	0.431	1.66	2.24
标准偏差 $S_6$ (mg/kg)		0.004	0.007	0.033	1.07	0.273	0.009	0.103	0.026
相对标准偏 $RSD_6$ (%)		3.07	7.29	1.73	2.75	1.16	2.01	6.19	1.15

附表1-5-28 精密度测试数据

验证单位: 泰州市环境监测中心站

测试日期: 2014年07月

平行号		标准样品 3							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定	1	0.014	0.070	0.215	21.8	5.41	0.061	1.60	0.507

结果 (mg/kg)	2	0.017	0.089	0.257	22.7	5.53	0.083	1.48	0.592
	3	0.015	0.083	0.238	25.0	5.71	0.075	1.69	0.588
	4	0.016	0.087	0.271	23.4	5.76	0.082	1.57	0.596
	5	0.016	0.086	0.251	21.9	5.42	0.080	1.43	0.567
	6	0.015	0.077	0.220	21.6	5.61	0.080	1.56	0.582
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.016	0.082	0.242	22.7	5.57	0.077	1.56	0.572
标准偏差 $S_6$ (mg/kg)		0.001	0.007	0.022	1.30	0.146	0.008	0.091	0.033
相对标准偏 $RSD_6$ (%)		6.77	8.79	9.01	5.71	2.62	10.7	5.88	5.84

附表1-5-29 精密度测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014年07月

平行号		实际样品 1							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.023	0.133	1.26	47.4	20.2	0.239	1.39	1.36
	2	0.025	0.141	1.40	46.4	20.9	0.254	1.32	1.36
	3	0.026	0.138	1.39	47.0	21.7	0.255	1.36	1.42
	4	0.027	0.139	1.29	47.9	22.1	0.239	1.29	1.29
	5	0.022	0.127	1.32	48.1	20.0	0.230	1.38	1.50
	6	0.025	0.128	1.37	46.8	19.4	0.224	1.25	1.48
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.025	0.134	1.34	47.3	20.7	0.240	1.33	1.40
标准偏差 $S_6$ (mg/kg)		0.002	0.006	0.057	0.656	1.04	0.012	0.055	0.080
相对标准偏 $RSD_6$ (%)		7.55	4.41	4.26	1.39	5.03	5.20	4.12	5.71

附表1-5-30 精密度测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014年07月

平行号		实际样品 2							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.022	0.022	0.458	177	9.91	0.103	5.38	1.01
	2	0.022	0.021	0.448	175	9.87	0.106	5.54	0.96
	3	0.025	0.025	0.473	172	9.81	0.100	5.34	1.00
	4	0.021	0.020	0.438	182	9.94	0.094	5.25	1.06
	5	0.020	0.019	0.446	167	9.82	0.093	5.67	1.04
	6	0.026	0.025	0.476	168	9.96	0.099	5.43	1.02
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.023	0.022	0.457	174	9.89	0.099	5.44	1.02
标准偏差 $S_6$ (mg/kg)		0.002	0.003	0.015	5.68	0.062	0.005	0.150	0.034
相对标准偏 $RSD_6$ (%)		10.3	11.5	3.36	3.28	0.629	5.08	2.76	3.40

#### 1.4 方法准确度测试数据

各验证实验室对3个不同含量水平的有证标准样品，按全程序每个样品平行测定6次，分



别计算不同浓度或含量有证标准样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，准确度测试数据见附表1-6-1~附表1-6-18。各验证实验室对2个实际样品进行加标分析，按全程序每个加标样品平行测定6次，分别计算每个统一样品的加标回收率，实际样品加标测试数据见附表1-7-1~附表1-7-12。

附表1-6-1 有证标准样品测试数据

验证单位：中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期：2011年6月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07413a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.040	0.147	1.21	54.9	17.5	0.285	1.67	1.03
	2	0.040	0.148	1.21	55.9	17.5	0.293	1.66	0.993
	3	0.041	0.149	1.21	56.3	17.6	0.293	1.70	0.994
	4	0.040	0.143	1.17	55.6	17.5	0.283	1.61	1.04
	5	0.040	0.142	1.17	55.7	17.5	0.287	1.58	1.05
	6	0.040	0.144	1.18	55.9	17.6	0.291	1.51	1.05
平均值 $\bar{x} \pm 1$ (mg/kg)		0.040	0.146	1.19	55.7	17.5	0.289	1.62	1.03
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.040+ /-0.003	0.13+/- 0.04	1.17+/- 0.07	55+/-7	17.3+/- 2.5	0.27+/- 0.03	1.7+/- 0.2	1.08+/- 0.09
相对误差 RE <sub>1</sub> (%)		0.00	12.3	1.71	1.27	1.16	7.04	-4.71	-4.63

附表1-6-2 有证标准样品测试数据

验证单位：中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期：2011年6月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07414a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.113	0.101	1.83	40.1	22.1	0.420	1.70	2.44
	2	0.112	0.102	1.85	40.5	22.3	0.422	1.63	2.44
	3	0.111	0.106	1.85	39.5	22.2	0.422	1.64	2.49
	4	0.112	0.103	1.85	39.8	22.2	0.424	1.61	2.49
	5	0.112	0.105	1.84	39.7	22.0	0.420	1.63	2.50
	6	0.110	0.103	1.84	39.8	22.0	0.421	1.63	2.50
平均值 $\bar{x} \pm 1$ (mg/kg)		0.112	0.103	1.84	39.9	22.1	0.422	1.64	2.48
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.12+/- 0.01	0.10+/- 0.03	1.85+/- 0.17	38+/-5	23+/-3	0.43+/- 0.04	1.6+/- 0.2	2.4+/- 0.3
相对误差 RE <sub>1</sub> (%)		-6.67	3.00	-0.541	5.00	-3.91	-1.86	2.50	3.33

附表1-6-3 有证标准样品测试数据

验证单位：中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期：2011年6月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07416a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌

测定 结果 (mg/kg)	1	0.016	0.076	0.222	20.0	5.48	0.063	1.38	0.512
	2	0.017	0.077	0.219	19.9	5.54	0.065	1.29	0.511
	3	0.016	0.077	0.218	19.9	5.53	0.065	1.36	0.512
	4	0.016	0.078	0.227	19.9	5.52	0.063	1.31	0.544
	5	0.017	0.077	0.227	19.9	5.51	0.064	1.28	0.545
	6	0.017	0.076	0.216	20.0	5.46	0.061	1.31	0.513
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.017	0.077	0.222	19.9	5.51	0.064	1.32	0.523
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.016+ /-0.004	0.083+ /-0.018	0.24+/- 0.04	23+/-5	5.7+/- 0.7	0.072+ /-0.012	1.5+/- 0.4	0.53+/- 0.08
相对误差 RE <sub>1</sub> (%)		6.25	-7.23	-7.50	-13.5	-3.33	-11.1	-12.0	-1.32

附表1-6-4 有证标准样品测试数据

验证单位:上海市环境监测中心

测试日期:2011年7月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07413a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0388	0.128	1.25	48.9	15.3	0.383	1.60	0.996
	2	0.0390	0.128	1.23	48.6	15.4	0.285	1.59	1.08
	3	0.0362	0.126	1.24	48.6	15.2	0.260	1.67	0.995
	4	0.0408	0.131	1.27	49.6	15.6	0.270	1.63	0.968
	5	0.0388	0.129	1.27	49.7	15.4	0.268	1.61	1.01
	6	0.0398	0.132	1.32	49.9	15.7	0.269	1.65	0.995
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.0389	0.129	1.26	49.2	15.4	0.289	1.63	1.01
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.040+/ -0.003	0.13+/- 0.04	1.17+/- 0.07	55+/-7	17.3+/- 2.5	0.27+/- 0.03	1.7+/- 0.2	1.08+/- 0.09
相对误差 RE <sub>2</sub> (%)		-2.75	-0.769	7.69	-10.5	-11.0	7.04	-4.12	-6.48

附表1-6-5 有证标准样品测试数据

验证单位:上海市环境监测中心

测试日期:2011年7月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07414a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.112	0.0852	2.04	33.5	19.8	0.391	1.53	2.04
	2	0.115	0.0894	2.00	34.5	20.3	0.400	1.60	2.08
	3	0.113	0.0886	2.01	33.9	20.0	0.400	1.55	2.08
	4	0.117	0.0918	2.03	34.6	20.6	0.408	1.61	2.07
	5	0.115	0.0900	1.99	35.0	20.6	0.404	1.58	2.04
	6	0.115	0.0904	2.05	34.3	20.4	0.401	1.57	2.05
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.114	0.0892	2.020	34.3	20.3	0.401	1.57	2.06
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.12+/- 0.01	0.10+/- 0.03	1.85+/- 0.17	38+/-5	23+/-3	0.43+/- 0.04	1.6+/- 0.2	2.4+/- 0.3
相对误差 RE <sub>2</sub> (%)		-5.00	-10.8	9.19	-9.74	-11.7	-6.74	-1.88	-14.2

附表1-6-6 有证标准样品测试数据

验证单位: 上海市环境监测中心测试日期: 2011年7月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07416a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0168	0.0960	0.228	20.7	6.69	0.0754	1.82	0.568
	2	0.0154	0.0942	0.296	21.0	6.60	0.0718	1.84	0.572
	3	0.0170	0.0946	0.226	21.1	6.64	0.0762	1.84	0.570
	4	0.0152	0.0966	0.244	20.4	6.58	0.0730	1.75	0.553
	5	0.0152	0.0972	0.230	20.4	5.40	0.0720	1.85	0.583
	6	0.0172	0.0964	0.272	21.8	6.71	0.0854	1.84	0.589
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.0161	0.0958	0.249	20.9	6.44	0.0756	1.82	0.572
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.016+ /-0.004	0.083+ /-0.018	0.24+/- 0.04	23+/-5	5.7+/- 0.7	0.072+ /-0.012	1.5+/- 0.4	0.53+/- 0.08
相对误差 RE <sub>2</sub> (%)		0.625	15.4	3.75	-9.13	13.0	5.00	21.3	7.92

附表1-6-7 有证标准样品测试数据

验证单位: 四川省环境监测中心测试日期: 2011年7月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07413a							
		Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
测定 结果 (mg/kg)	1	0.041	0.12	1.14	58.6	18.6	0.273	1.69	1.13
	2	0.038	0.14	1.16	58.1	18.1	0.240	1.61	1.15
	3	0.038	0.13	1.15	58.7	17.6	0.274	1.68	1.03
	4	0.039	0.13	1.15	58.8	17.7	0.280	1.71	1.03
	5	0.037	0.12	1.16	58.8	17.9	0.249	1.69	1.09
	6	0.041	0.13	1.17	58.7	17.9	0.256	1.68	1.09
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.039	0.13	1.16	58.6	18.0	0.262	1.68	1.09
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.040+ /-0.003	0.13+/- 0.04	1.17+/- 0.07	55+/-7	17.3+/- 2.5	0.27+/- 0.03	1.7+/- 0.2	1.08+/- 0.09
相对误差 RE <sub>3</sub> (%)		-2.50	0.00	-0.855	6.55	4.05	-2.96	-1.18	0.926

附表1-6-8 有证标准样品测试数据

验证单位: 四川省环境监测中心测试日期: 2011年7月

平行样		有证标准物质/标准样品 GBW07414a							
		Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
测定 结果 (mg/kg)	1	0.114	0.11	1.79	42.9	23.5	0.464	1.72	2.18
	2	0.129	0.12	1.89	42.6	22.3	0.403	1.78	2.18
测定	3	0.119	0.11	1.74	43.0	23.2	0.437	1.62	2.17

结果 (mg/kg)	4	0.114	0.11	1.73	43.0	23.4	0.391	1.49	2.18
	5	0.115	0.10	1.98	42.9	23.3	0.442	1.48	2.18
	6	0.128	0.12	1.94	43.0	24.4	0.439	1.59	2.17
平均值 $\bar{x}$ 3(mg/kg)		0.120	0.11	1.85	42.9	23.4	0.429	1.61	2.18
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.12+/- 0.01	0.10+/- 0.03	1.85+/- 0.17	38+/-5	23+/-3	0.43+/- 0.04	1.6+/- 0.2	2.4+/- 0.3
相对误差 RE <sub>3</sub> (%)		0.00	10.0	0.00	12.9	1.74	-0.233	0.625	-9.17

附表1-6-9 有证标准样品测试数据

验证单位: 四川省环境监测中心

测试日期: 2011年7月

平行样		有证标准物质/标准样品 GBW07416a							
		Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	0.0175	0.082	0.26	26.8	5.44	0.0710	1.56	0.54
	2	0.0165	0.081	0.26	26.7	5.44	0.0735	1.87	0.55
	3	0.0155	0.084	0.25	26.9	5.47	0.0795	1.31	0.53
	4	0.0160	0.084	0.21	26.8	5.43	0.0705	1.31	0.54
	5	0.0165	0.081	0.25	26.8	5.40	0.0775	1.66	0.53
	6	0.0170	0.082	0.22	26.7	5.42	0.0725	1.39	0.54
平均值 $\bar{x}$ 3(mg/kg)		0.0165	0.082	0.24	26.8	5.43	0.0741	1.52	0.538
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.016+ /-0.004	0.083+ /-0.018	0.24+/- 0.04	23+/-5	5.7+/- 0.7	0.072+ /-0.012	1.5+/- 0.4	0.53+/- 0.08
相对误差 RE <sub>3</sub> (%)		3.13	-1.20	0.00	16.5	-4.74	2.92	1.33	1.51

附表1-6-10 有证标准样品测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07413a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.039	0.157	1.12	51.9	16.8	0.302	1.62	0.997
	2	0.041	0.148	1.18	52.6	16.8	0.294	1.58	0.992
	3	0.042	0.152	1.19	53.7	15.9	0.293	1.61	0.994
	4	0.044	0.150	1.17	52.5	16.4	0.288	1.70	1.07
	5	0.041	0.144	1.21	52.7	16.1	0.278	1.58	1.04
	6	0.040	0.146	1.20	52.4	16.3	0.291	1.54	1.05
平均值 $\bar{x}$ 4(mg/kg)		0.041	0.150	1.18	52.6	16.4	0.291	1.61	1.02
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.040+ /-0.003	0.13+/- 0.04	1.17+/- 0.07	55+/-7	17.3+/- 2.5	0.27+/- 0.03	1.7+/- 0.2	1.08+/- 0.09
相对误差 RE <sub>4</sub> (%)		2.50	15.4	0.855	-4.36	-5.20	7.78	-5.29	-5.56

附表1-6-11 有证标准样品测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期：2011年9月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07414a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.116	0.107	1.74	39.9	23.4	0.402	1.48	2.24
	2	0.117	0.102	1.73	39.5	22.8	0.402	1.52	2.17
	3	0.111	0.109	1.75	38.7	22.9	0.415	1.51	2.15
	4	0.114	0.104	1.75	38.4	23.2	0.421	1.54	2.18
	5	0.113	0.105	1.77	39.7	23.0	0.420	1.55	2.20
	6	0.110	0.106	1.74	38.8	23.4	0.416	1.52	2.22
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.114	0.106	1.75	39.2	23.1	0.413	1.52	2.19
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.12+/- 0.01	0.10+/- 0.03	1.85+/- 0.17	38+/-5	23+/-3	0.43+/- 0.04	1.6+/- 0.2	2.4+/ 0.3
相对误差 RE <sub>4</sub> (%)		-5.00	6.00	-5.41	3.16	0.435	-3.95	-5.00	-8.75

附表1-6-12 有证标准样品测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2011年9月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07416a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.018	0.082	0.264	26.4	6.33	0.081	1.75	0.572
	2	0.019	0.087	0.282	26.1	6.25	0.080	1.78	0.575
	3	0.017	0.085	0.280	25.7	6.22	0.082	1.82	0.574
	4	0.017	0.088	0.276	25.5	6.28	0.078	1.76	0.569
	5	0.018	0.085	0.259	26.3	6.21	0.079	1.82	0.577
	6	0.016	0.087	0.265	26.8	6.25	0.081	1.80	0.576
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		0.018	0.086	0.271	26.1	6.26	0.080	1.79	0.574
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.016+ /-0.004	0.083+ /-0.018	0.24+/- 0.04	23+/-5	5.7+/- 0.7	0.072+ /-0.012	1.5+/- 0.4	0.53+/- 0.08
相对误差 RE <sub>4</sub> (%)		12.5	3.61	12.9	13.5	9.82	11.1	19.3	8.30

附表1-6-13 有证标准样品测试数据

验证单位：玉溪市环境监测站

测试日期：2011年11月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07413a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.037	0.099	1.11	49.4	15.1	0.243	1.51	1.01
	2	0.039	0.101	1.12	48.6	15.4	0.244	1.50	1.02
	3	0.039	0.100	1.15	48.9	15.6	0.238	1.50	1.03
	4	0.040	0.112	1.13	47.9	15.4	0.235	1.49	1.03
	5	0.041	0.113	1.12	47.6	15.5	0.239	1.48	1.02
	6	0.041	0.112	1.13	48.5	15.2	0.246	1.52	1.06

平均值 $\bar{x} \pm 5$ (mg/kg)	0.040	0.106	1.13	48.5	15.4	0.241	1.50	1.03
有证标准物质/标准样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)	0.040+/-0.003	0.13+/-0.04	1.17+/-0.07	55+/-7	17.3+/-2.5	0.27+/-0.03	1.7+/-0.2	1.08+/-0.09
相对误差 RE <sub>5</sub> (%)	0.00	-18.5	-3.42	-11.8	-11.0	-10.7	-11.8	-4.63

附表1-6-14 有证标准样品测试数据

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07414a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.115	0.096	1.65	37.2	21.2	0.391	1.35	2.23
	2	0.114	0.097	1.64	37.9	21.5	0.392	1.36	2.16
	3	0.116	0.094	1.71	37.4	21.9	0.393	1.39	2.31
	4	0.119	0.098	1.73	37.5	21.3	0.401	1.46	2.45
	5	0.126	0.101	1.64	37.6	21.5	0.402	1.45	2.51
	6	0.115	0.098	1.68	38.1	21.6	0.404	1.44	2.22
平均值 $\bar{x} \pm 5$ (mg/kg)		0.118	0.097	1.68	37.6	21.5	0.397	1.41	2.31
有证标准物质/标准样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.12+/-0.01	0.10+/-0.03	1.85+/-0.17	38+/-5	23+/-3	0.43+/-0.04	1.6+/-0.2	2.4+/-0.3
相对误差 RE <sub>5</sub> (%)		-1.67	-3.00	-9.19	-1.05	-6.52	-7.67	-11.9	-3.75

附表1-6-15 有证标准样品测试数据

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07416a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定结果 (mg/kg)	1	0.013	0.065	0.205	18.9	5.07	0.065	1.15	0.451
	2	0.013	0.066	0.204	19.1	5.02	0.066	1.12	0.453
	3	0.013	0.067	0.202	18.5	4.96	0.066	1.07	0.456
	4	0.012	0.065	0.210	18.8	5.06	0.067	1.18	0.458
	5	0.013	0.065	0.210	19.2	5.12	0.068	1.10	0.459
	6	0.012	0.068	0.200	18.4	4.93	0.064	1.13	0.454
平均值 $\bar{x} \pm 5$ (mg/kg)		0.013	0.066	0.205	18.8	5.03	0.066	1.13	0.455
有证标准物质/标准样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.016+/-0.004	0.083+/-0.018	0.24+/-0.04	23+/-5	5.7+/-0.7	0.072+/-0.012	1.5+/-0.4	0.53+/-0.08
相对误差 RE <sub>5</sub> (%)		-18.8	-20.5	-14.6	-18.3	-11.8	-8.33	-24.7	-14.2

附表1-6-16 有证标准样品测试数据

验证单位: 泰州市环境监测中心站

测试日期: 2014年07月

平行号	有证标准物质/标准样品 GBW07413a
-----	-----------------------

		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.039	0.123	1.16	52.7	17.0	0.259	1.54	1.05
	2	0.039	0.120	1.16	51.4	16.5	0.258	1.58	1.07
	3	0.042	0.136	1.21	58.5	18.3	0.276	1.68	1.05
	4	0.040	0.139	1.20	57.9	18.8	0.275	1.71	1.11
	5	0.037	0.129	1.12	55.4	17.5	0.256	1.83	1.05
	6	0.039	0.127	1.14	54.2	17.3	0.258	1.64	1.06
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.039	0.129	1.17	55.0	17.6	0.264	1.66	1.07
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.040+ /-0.003	0.13+/- 0.04	1.17+/- 0.07	55+/-7	17.3+/- 2.5	0.27+/- 0.03	1.7+/- 0.2	1.08+/- 0.09
相对误差 RE <sub>6</sub> (%)		-1.67	-0.77	-0.43	0.03	1.54	-2.35	-2.16	-1.39

附表1-6-17 有证标准样品测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014年07月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07414a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.122	0.098	1.96	37.9	23.4	0.432	1.54	2.25
	2	0.111	0.101	1.87	38.1	23.4	0.431	1.58	2.22
	3	0.117	0.094	1.91	38.3	23.4	0.424	1.64	2.24
	4	0.117	0.105	1.91	38.7	23.7	0.441	1.71	2.21
	5	0.117	0.106	1.94	39.2	24.0	0.440	1.68	2.28
	6	0.119	0.087	1.95	40.8	23.9	0.419	1.83	2.26
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.117	0.099	1.92	38.8	23.6	0.431	1.66	2.24
有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)		0.12+/- 0.01	0.10+/- 0.03	1.85+/- 0.17	38+/-5	23+/-3	0.43+/- 0.04	1.6+/-0 .2	2.4+/ 0.3
相对误差 RE <sub>6</sub> (%)		-2.36	-1.50	3.96	2.19	2.75	0.271	3.96	-6.53

附表1-6-18 有证标准样品测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014年07月

平行号		有证标准物质/标准样品 GBW07416a							
		镉	钴	铜	铁	锰	镍	铅	锌
测定 结果 (mg/kg)	1	0.014	0.070	0.215	21.8	5.41	0.061	1.60	0.507
	2	0.017	0.089	0.257	22.7	5.53	0.083	1.48	0.592
	3	0.015	0.083	0.238	25.0	5.71	0.075	1.69	0.588
	4	0.016	0.087	0.271	23.4	5.76	0.082	1.57	0.596
	5	0.016	0.086	0.251	21.9	5.42	0.080	1.43	0.567
	6	0.015	0.077	0.220	21.6	5.61	0.080	1.56	0.582
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.016	0.082	0.242	22.7	5.57	0.077	1.56	0.572

有证标准物质/标准 样品浓度 $\mu^a$ (mg/kg)	0.016+ /-0.004	0.083+ /-0.018	0.24+/- 0.04	23+/-5	5.7+/- 0.7	0.072+ /-0.012	1.5+/- 0.4	0.53+/- 0.08
相对误差 RE <sub>6</sub> (%)	-3.13	-1.20	0.833	-1.16	-2.22	6.71	3.67	7.92

附表1-7-1 实际样品加标测试数据

验证单位: 中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期: 2011年6月

平行号		实际样品 1							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.023	0.213	0.143	0.318	1.14	3.15	30.4	48.4
	2	0.022	0.203	0.139	0.318	1.13	3.15	30.1	48.3
	3	0.024	0.207	0.140	0.325	1.14	3.15	29.9	48.5
	4	0.023	0.212	0.143	0.330	1.14	3.16	30.1	48.3
	5	0.023	0.210	0.139	0.329	1.14	3.14	30.2	48.0
	6	0.023	0.207	0.142	0.323	1.13	3.13	30.0	48.2
平均值 $\bar{x}$ 1、 $\bar{y}$ 1(mg/kg)		0.023	0.209	0.141	0.324	1.14	3.15	30.1	48.3
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		2.0		2.0		20		200	
加标回收率 P <sub>1</sub> (%)		92.8		91.4		100.5		90.8	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	17.2	26.1	0.233	0.418	1.34	2.30	1.22	2.28
	2	17.1	26.0	0.229	0.414	1.22	1.98	1.20	2.27
	3	17.2	26.0	0.228	0.410	1.31	2.22	1.20	2.27
	4	17.3	26.6	0.231	0.419	1.27	2.38	1.22	2.45
	5	17.3	26.2	0.226	0.417	1.27	2.27	1.20	2.31
	6	17.2	26.4	0.226	0.410	1.18	2.38	1.21	2.40
平均值 $\bar{x}$ 1、 $\bar{y}$ 1(mg/kg)		17.2	26.2	0.229	0.415	1.27	2.26	1.21	2.33
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		2.0		10		10	
加标回收率 P <sub>1</sub> (%)		90.0		92.9		99.0		112.2	

附表1-7-2 实际样品加标测试数据

验证单位: 中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室

测试日期: 2011年6月

平行号		实际样品 2							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	0.025	0.213	0.018	0.206	0.277	2.11	76.2	116
	2	0.024	0.216	0.014	0.213	0.268	2.07	75.6	114



(mg/kg)	3	0.025	0.217	0.018	0.204	0.279	2.10	76.0	115
	4	0.024	0.203	0.017	0.213	0.270	2.07	76.1	114
	5	0.024	0.204	0.016	0.202	0.270	2.10	75.5	114
	6	0.025	0.198	0.018	0.207	0.270	2.04	76.9	112
平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ (mg/kg)		0.025	0.209	0.017	0.208	0.272	2.08	76.1	114
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		2.0		2.0		20		400	
加标回收率 $P_6$ (%)		92.0		95.3		90.5		95.3	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	8.16	17.8	0.057	0.248	5.58	7.51	0.688	1.71
	2	8.15	17.5	0.055	0.235	5.46	7.43	0.674	1.76
	3	8.09	17.7	0.056	0.247	5.58	7.32	0.687	1.77
	4	8.20	17.5	0.060	0.243	5.46	7.49	0.673	1.66
	5	8.12	17.5	0.058	0.230	5.51	7.47	0.676	1.65
	6	8.33	17.5	0.057	0.243	5.55	7.36	0.681	1.67
平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ (mg/kg)		8.18	17.6	0.057	0.241	5.52	7.43	0.680	1.70
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		2.0		20		10	
加标回收率 $P_1$ (%)		94.1		91.9		95.3		102.4	

附表1-7-3 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2011年7月

平行号		实际样品 1							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.020	1.11	0.099	4.42	1.30	5.46	24.4	55.7
	2	0.021	1.21	0.099	4.68	1.31	6.68	25.2	50.1
	3	0.019	1.16	0.098	4.55	1.29	6.07	24.4	52.3
	4	0.019	1.07	0.095	4.02	1.31	5.33	24.2	51.0
	5	0.020	1.07	0.101	4.09	1.31	5.09	24.6	54.4
	6	0.021	1.06	0.100	3.93	1.34	5.24	24.4	54.2
平均值 $\bar{x}_2$ 、 $\bar{y}_2$ (mg/kg)		0.020	1.11	0.099	4.28	1.31	5.65	24.5	53.0
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		25		100		100		500	
加标回收率 $P_1$ (%)		87.4		83.6		86.7		113.7	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	13.6	20.56	0.211	4.936	1.17	3.404	1.08	11.2
	2	13.2	21.60	0.199	5.134	1.16	3.332	1.07	12.5
	3	13.5	19.36	0.203	4.862	1.12	3.342	1.14	11.8

	4	13.4	21.36	0.205	4.588	1.14	3.448	1.06	10.6
	5	13.7	20.52	0.206	4.555	1.15	3.372	1.09	10.6
	6	13.8	19.58	0.205	4.532	1.15	3.306	1.05	10.6
平均值 $\bar{x}_2$ 、 $\bar{y}_2$ (mg/kg)		13.5	20.5	0.205	4.77	1.15	3.37	1.08	11.2
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		100		50		25	
加标回收率 $P_6$ (%)		138.9		91.3		88.8		81.2	

附表1-7-4 实际样品加标测试数据

验证单位:上海市环境监测中心

测试日期:2011年7月

平行号		实际样品 2							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.021	1.104	0.023	4.576	0.338	4.060	81.7	95.3
	2	0.020	1.121	0.016	4.656	0.316	4.108	78.5	99.6
	3	0.017	1.125	0.016	4.622	0.313	4.066	78.3	97.2
	4	0.017	1.571	0.017	4.125	0.319	5.280	83.6	102.6
	5	0.018	1.581	0.017	3.764	0.336	5.152	83.0	103.0
	6	0.018	1.518	0.018	4.036	0.327	5.056	83.9	104.1
平均值 $\bar{x}_2$ 、 $\bar{y}_2$ (mg/kg)		0.019	1.34	0.018	4.30	0.325	4.62	81.5	100
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		25		100		100		400	
加标回收率 $P_2$ (%)		105.5		85.6		85.9		93.9	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
		测定 结果 (mg/kg)	1	7.75	12.508	0.053	4.738	5.21	7.884
2	7.82		12.636	0.050	4.774	5.28	7.144	0.725	11.7
3	7.61		12.656	0.046	4.758	4.95	7.958	0.736	11.6
4	7.89		13.498	0.043	4.380	5.32	7.608	0.699	10.9
5	7.92		13.484	0.048	4.313	5.19	7.670	0.728	10.6
6	7.99		13.722	0.048	4.261	5.28	7.490	0.718	10.4
平均值 $\bar{x}_2$ 、 $\bar{y}_2$ (mg/kg)		7.83	13.1	0.048	4.54	5.20	7.63	0.722	11.1
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		100		50		250	
加标回收率 $P_2$ (%)		105.1		89.8		96.8		83.2	

附表1-7-5 实际样品加标测试数据

验证单位:四川省环境监测中心

测试日期:2011年11月

平行号	实际样品 1			
	镉	钴	铜	铁

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.021	0.0371	0.151	0.351	1.25	3.53	26.8	49.7
	2	0.0175	0.0332	0.154	0.377	1.27	3.60	26.1	48.8
	3	0.018	0.0402	0.151	0.388	1.25	3.59	26.7	48.1
	4	0.019	0.0378	0.153	0.379	1.27	3.49	26.8	46.3
	5	0.017	0.0399	0.149	0.311	1.26	3.38	26.8	49.9
	6	0.0205	0.0413	0.137	0.347	1.27	3.50	26.7	47.4
平均值 $\bar{x}_3$ 、 $\bar{y}_3$ (mg/kg)		0.019	0.038	0.149	0.359	1.26	3.52	26.7	48.4
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		0.20		2.0		20		200	
加标回收率 $P_3$ (%)		97.1		104.8		112.7		108.6	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	16.6	39.7	0.243	0.688	1.07	2.16	1.08	1.97
	2	17.1	35.3	0.240	0.631	1.06	2.16	1.09	1.91
	3	15.6	37.7	0.254	0.677	1.08	2.18	1.03	1.93
	4	15.7	37.9	0.250	0.671	1.07	2.18	1.07	1.92
	5	16.9	40.7	0.249	0.666	1.06	2.14	1.09	1.93
	6	17.9	37.7	0.256	0.679	1.07	2.17	1.07	1.95
平均值 $\bar{x}_3$ 、 $\bar{y}_3$ (mg/kg)		16.6	38.2	0.249	0.669	1.07	2.17	1.07	1.94
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		200		4.0		10		10	
加标回收率 $P_3$ (%)		107.7		105.0		109.7		86.3	

附表1-7-6 实际样品加标测试数据

验证单位：四川省环境监测中心

测试日期：2011年11月

平行号		实际样品 2							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.0185	0.0405	0.017	0.034	0.306	0.693	80.9	181
	2	0.0195	0.0399	0.018	0.038	0.309	0.702	80.6	180
	3	0.0195	0.0401	0.014	0.041	0.309	0.701	81.0	187
	4	0.0176	0.0455	0.017	0.038	0.309	0.695	81.3	183
	5	0.0173	0.0411	0.015	0.040	0.308	0.703	82.9	184
	6	0.0181	0.0403	0.016	0.039	0.304	0.701	81.3	183
平均值 $\bar{x}_3$ 、 $\bar{y}_3$ (mg/kg)		0.0184	0.0412	0.016	0.038	0.308	0.699	81.3	183
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		0.20		0.20		4.0		1000	
加标回收率 $P_3$ (%)		114.1		110.8		97.9		101.7	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品

测定 结果 (mg/kg)	1	7.65	17.3	0.064	0.151	4.92	9.09	0.688	1.61
	2	7.53	17.4	0.053	0.152	4.98	9.10	0.655	1.61
	3	7.92	18.1	0.057	0.152	4.26	9.08	0.690	1.62
	4	7.94	17.3	0.059	0.151	4.98	8.84	0.640	1.58
	5	7.93	16.9	0.062	0.151	4.84	9.11	0.645	1.61
	6	7.94	17.7	0.059	0.150	4.89	8.72	0.675	1.60
平均值 $\bar{x}_3$ 、 $\bar{y}_3$ (mg/kg)		7.82	17.45	0.059	0.151	4.81	8.99	0.666	1.61
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		1.0		40		10	
加标回收率 $P_3$ (%)		96.3		92.2		104.5		94.0	

附表1-7-7 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2011年9月

平行号		实际样品 1							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.021	0.114	0.134	0.323	1.12	2.08	25.9	47.8
	2	0.022	0.108	0.139	0.339	1.15	2.04	26.2	48.8
	3	0.023	0.116	0.141	0.336	1.14	2.05	26.3	46.5
	4	0.022	0.106	0.138	0.346	1.20	2.08	25.8	47.2
	5	0.022	0.112	0.139	0.328	1.14	2.02	26.2	46.9
	6	0.023	0.115	0.141	0.334	1.16	2.10	26.4	46.2
平均值 $\bar{x}_4$ 、 $\bar{y}_4$ (mg/kg)		0.022	0.112	0.139	0.33	1.15	2.06	26.1	47.2
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		2.0		10		200	
加标回收率 $P_4$ (%)		89.7		97.8		91.0		105.5	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
		测定 结果 (mg/kg)	1	16.2	24.5	0.242	1.20	1.18	2.07
2	15.8		25.1	0.225	1.15	1.16	1.98	1.06	2.04
3	15.9		25.2	0.246	1.24	1.24	2.06	0.998	2.11
4	15.8		24.8	0.258	1.18	1.12	2.11	1.07	2.06
5	16.0		25.6	0.233	1.16	1.15	2.15	1.10	2.02
6	15.9		25.5	0.241	1.18	1.20	2.12	1.05	1.95
平均值 $\bar{x}_4$ 、 $\bar{y}_4$ (mg/kg)		15.9	25.12	0.241	1.19	1.18	2.08	1.05	2.03
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		10		10		10	
加标回收率 $P_4$ (%)		91.8		94.4		90.7		97.2	

附表1-7-8 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2011年9月

平行号		实际样品 2							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.022	0.116	0.019	0.225	0.291	1.260	81.4	102
	2	0.024	0.120	0.020	0.218	0.286	1.250	80.5	104
	3	0.022	0.122	0.021	0.215	0.297	1.200	82.9	101
	4	0.023	0.118	0.017	0.222	0.274	1.220	82.0	102
	5	0.024	0.121	0.016	0.226	0.271	1.260	83.1	105
	6	0.023	0.122	0.019	0.220	0.270	1.240	82.4	106
平均值 $\bar{x}_4$ 、 $\bar{y}_4$ (mg/kg)		0.023	0.120	0.019	0.221	0.282	1.238	82.1	103
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		2.0		10		200	
加标回收率 $P_4$ (%)		96.8		101.2		95.7		106.4	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	7.84	16.80	0.071	0.958	5.85	6.52	0.644	1.59
	2	7.92	17.20	0.069	0.969	5.80	6.66	0.678	1.63
	3	7.88	17.50	0.066	0.961	5.77	6.58	0.669	1.65
	4	8.05	17.40	0.067	0.966	5.66	6.63	0.620	1.52
	5	7.99	17.40	0.066	0.970	5.34	6.61	0.633	1.68
	6	8.11	17.60	0.068	0.962	5.55	6.59	0.626	1.55
平均值 $\bar{x}_4$ 、 $\bar{y}_4$ (mg/kg)		7.97	17.32	0.068	0.964	5.66	6.60	0.65	1.60
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		10		10		10	
加标回收率 $P_4$ (%)		93.5		89.7		93.7		95.8	

附表1-7-9 实际样品加标测试数据

验证单位: 玉溪市环境监测站

测试日期: 2011年11月

平行号		实际样品 1							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.019	0.115	0.149	0.642	1.23	3.45	26.9	45.7
	2	0.017	0.116	0.149	0.630	1.21	3.49	26.8	46.5
	3	0.017	0.117	0.148	0.622	1.20	3.41	26.8	44.8
	4	0.017	0.115	0.156	0.616	1.20	3.35	26.8	44.9
	5	0.017	0.119	0.153	0.615	1.23	3.39	26.7	46.1
	6	0.019	0.118	0.153	0.624	1.25	3.48	26.5	45.2
平均值 $\bar{x}_5$ 、		0.018	0.117	0.151	0.625	1.22	3.43	26.8	45.5

$\bar{y} 5(\text{mg/kg})$									
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		5.0		20		200	
加标回收率 $P_5(\%)$		99.0		94.7		110.4		93.9	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	17.81	28.6	0.067	0.551	1.01	2.05	1.132	1.998
	2	17.85	27.9	0.065	0.552	1.09	2.01	1.110	1.898
	3	17.86	27.9	0.069	0.559	1.09	2.08	1.098	1.998
	4	17.88	28.7	0.071	0.549	1.11	2.02	0.962	1.996
	5	17.87	27.4	0.072	0.541	1.06	1.99	0.958	1.992
	6	17.83	27.6	0.074	0.559	1.06	1.98	0.944	1.993
平均值 $\bar{x} 5$ 、 $\bar{y} 5(\text{mg/kg})$		17.9	28.0	0.070	0.552	1.07	2.02	1.03	1.98
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		5.0		10		10	
加标回收率 $P_5(\%)$		101.7		96.4		95.2		94.5	

附表1-7-10 有证标准样品测试数据

验证单位：玉溪市环境监测站

测试日期：2011年11月

平行号		实际样品 2							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.017	0.115	0.015	0.487	0.268	2.14	78.1	98.2
	2	0.017	0.116	0.014	0.465	0.264	2.08	78.5	98.5
	3	0.013	0.119	0.014	0.469	0.261	2.11	78.5	98.6
	4	0.018	0.111	0.018	0.472	0.249	2.12	78.6	97.9
	5	0.019	0.118	0.015	0.473	0.245	2.15	79.5	98.9
	6	0.018	0.116	0.015	0.481	0.245	2.14	79.4	97.5
平均值 $\bar{x} 5$ 、 $\bar{y} 5(\text{mg/kg})$		0.017	0.116	0.015	0.475	0.255	2.12	78.8	98.3
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		5.0		20		200	
加标回收率 $P_5(\%)$		98.8		91.9		93.4		97.5	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	7.89	16.7	0.066	0.585	4.84	5.72	0.536	1.525
	2	7.81	16.5	0.072	0.574	4.78	5.87	0.539	1.515
	3	7.79	17.2	0.068	0.589	4.88	5.80	0.556	1.511
	4	7.79	17.0	0.068	0.582	4.92	5.86	0.562	1.528
	5	7.86	16.8	0.072	0.585	4.82	5.79	0.551	1.518
	6	7.84	16.7	0.074	0.586	4.95	5.75	0.542	1.509
平均值 $\bar{x} 5$ 、		7.83	16.8	0.070	0.58	4.87	5.80	0.548	1.52

$\bar{y}_5(\text{mg/kg})$									
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )	100		5.0		10		10		
加标回收率 $P_5(\%)$	89.9		102.7		93.3		97.0		

附表1-7-11 实际样品加标测试数据

验证单位: 泰州市环境监测中心站

测试日期: 2014年07月

平行号		实际样品 1							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.023	0.283	0.133	0.442	1.26	1.60	27.4	38.1
	2	0.025	0.272	0.141	0.381	1.40	1.62	26.4	39.4
	3	0.026	0.271	0.138	0.411	1.39	1.54	27.0	38.6
	4	0.027	0.289	0.139	0.430	1.29	1.50	27.9	38.0
	5	0.022	0.292	0.127	0.381	1.32	1.56	28.1	34.8
	6	0.025	0.273	0.128	0.309	1.37	1.66	26.8	33.0
平均值 $\bar{x}_6$ 、 $\bar{y}_6(\text{mg/kg})$		0.025	0.280	0.134	0.392	1.34	1.58	27.3	37.0
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		2.5		2.5		2.5		100	
加标回收率 $P_6(\%)$		102.1		103.2		96.7		97.2	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
		测定 结果 (mg/kg)	1	20.2	31.9	0.239	0.488	1.39	1.63
2	20.9		30.6	0.254	0.455	1.32	1.59	1.36	1.59
3	21.7		31.4	0.255	0.490	1.36	1.54	1.42	1.64
4	22.1		32.3	0.239	0.442	1.29	1.49	1.29	1.65
5	20.0		31.7	0.230	0.476	1.38	1.68	1.50	1.63
6	19.4		31.8	0.224	0.487	1.25	1.55	1.48	1.60
平均值 $\bar{x}_6$ 、 $\bar{y}_6(\text{mg/kg})$		20.7	31.6	0.240	0.473	1.33	1.58	1.40	1.63
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		100		2.5		2.5		2.5	
加标回收率 $P_6(\%)$		109		93.1		99.3		91.3	

附表1-7-12 有证标准样品测试数据

验证单位: 泰州市环境监测中心站

测试日期: 2014年07月

平行号		实际样品 2							
		镉		钴		铜		铁	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	0.022	0.113	0.022	0.286	0.258	0.487	77.1	95.2
	2	0.022	0.117	0.021	0.291	0.248	0.498	75.4	97.6
	3	0.025	0.116	0.025	0.296	0.273	0.494	78.2	105.0

	4	0.021	0.102	0.020	0.291	0.238	0.469	82.5	99.2
	5	0.020	0.111	0.019	0.283	0.246	0.422	76.5	96.0
	6	0.026	0.117	0.025	0.272	0.276	0.506	78.8	101.0
平均值 $\bar{x}_6$ 、 $\bar{y}_6$ (mg/kg)		0.023	0.113	0.022	0.287	0.257	0.479	78.1	99.0
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		2.5		2.5		200	
加标回收率 $P_6$ (%)		90.0		105.8		89.1		104.6	
平行号		锰		镍		铅		锌	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/kg)	1	7.91	10.7	0.067	0.331	5.38	5.68	0.768	0.998
	2	7.87	9.71	0.072	0.341	5.54	5.53	0.780	1.02
	3	7.81	9.35	0.068	0.286	5.34	5.77	0.805	0.985
	4	7.94	9.28	0.074	0.335	5.25	5.58	0.772	0.984
	5	7.82	10.3	0.077	0.352	5.67	5.69	0.785	0.992
	6	7.96	9.48	0.075	0.345	5.43	5.72	0.779	1.08
平均值 $\bar{x}_6$ 、 $\bar{y}_6$ (mg/kg)		7.89	9.80	0.072	0.332	5.44	5.66	0.782	1.01
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		20		2.5		2.5		2.5	
加标回收率 $P_6$ (%)		95.9		103.8		90.7		91.3	

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

标准编制单位和六家验证单位方法检出限汇总见附表 2-1-1。根据标准编制组及各验证实验室方法检出限、测定下限数据的汇总，以所测数据的最高值为各有效态元素的方法检出限和测定下限。

附表2-1-1 方法检出限、测定下限汇总表(mg/kg)

实验室编号		1	2	3	4	5	6	确定值	
元	镉	检出限	0.002	0.002	0.002	0.003	0.007	0.006	0.003
		测定下限	0.008	0.008	0.008	0.012	0.028	0.024	0.012
元	钴	检出限	0.004	0.003	0.002	0.002	0.013	0.013	0.003
		测定下限	0.016	0.012	0.008	0.008	0.052	0.052	0.012
元	铜	检出限	0.005	0.003	0.002	0.002	0.003	0.01	0.003
		测定下限	0.02	0.014	0.008	0.008	0.012	0.04	0.012
元	铁	检出限	0.008	0.006	0.025	0.032	0.023	0.009	0.004
		测定下限	0.032	0.024	0.1	0.128	0.092	0.036	0.016
素	锰	检出限	0.015	0.001	0.003	0.003	0.004	0.015	0.004
		测定下限	0.06	0.004	0.012	0.012	0.012	0.06	0.016
素	镍	检出限	0.025	0.003	0.005	0.002	0.008	0.011	0.006
		测定下限	0.1	0.012	0.02	0.008	0.032	0.044	0.024
素	铅	检出限	0.044	0.011	0.031	0.037	0.022	0.015	0.008



	测定下限	0.176	0.044	0.124	0.148	0.088	0.06	0.032
锌	检出限	0.002	0.005	0.023	0.034	0.010	0.08	0.002
	测定下限	0.008	0.02	0.092	0.136	0.040	0.32	0.008

## 2.2 方法精密度数据汇总

六家验证单位精密度结果汇总见附表2-2-1~附表2-2-5。

附表2-2-1 精密度测试数据汇总表

实验室编号	标准样品1											
	镉			钴			铜			铁		
	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.040	0.0004	1.02	0.146	0.003	1.98	1.19	0.019	1.58	55.7	0.483	0.868
2	0.039	0.002	3.94	0.129	0.002	1.87	1.26	0.033	2.62	49.2	0.579	1.18
3	0.039	0.002	4.21	0.13	0.008	5.87	1.16	0.01	0.908	58.6	0.264	0.45
4	0.041	0.002	4.18	0.150	0.005	3.10	1.18	0.032	2.69	52.6	0.592	1.13
5	0.040	0.002	3.84	0.106	0.007	6.40	1.13	0.014	1.21	48.5	0.655	1.35
6	0.039	0.002	4.15	0.129	0.007	5.70	1.17	0.034	2.96	55.0	2.82	5.12
$\bar{x}$ (mg/kg)	0.040			0.132			1.18			53.3		
$S'$	0.001			0.016			0.044			3.93		
RSD' (%)	2.06			11.9			3.69			7.37		
重复性限r	0.005			0.016			0.072			3.50		
再现性限R	0.005			0.046			0.138			11.4		
实验室编号	锰			镍			铅			锌		
	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
	1	17.5	0.063	0.360	0.289	0.004	1.48	1.62	0.069	4.24	1.03	0.027
2	15.4	0.171	1.11	0.289	0.047	16.1	1.63	0.030	1.83	1.01	0.037	3.68
3	18.0	0.356	1.98	0.262	0.016	6.10	1.68	0.034	2.05	1.09	0.050	4.57
4	16.4	0.366	2.23	0.291	0.008	2.71	1.61	0.054	3.37	1.02	0.034	3.30
5	15.4	0.186	1.21	0.241	0.004	1.73	1.50	0.014	0.943	1.03	0.017	1.67
6	17.6	0.848	4.83	0.264	0.009	3.50	1.66	0.103	6.19	1.07	0.023	2.20
$\bar{x}$ (mg/kg)	16.7			0.273			1.62			1.04		
$S'$	1.15			0.020			0.063			0.031		
RSD' (%)	6.88			7.45			3.89			3.00		
重复性限r	1.17			0.059			0.164			0.093		
再现性限R	3.39			0.078			0.231			0.122		

附表2-2-2 精密度测试数据汇总表

实验室编号	标准样品2											
	镉			钴			铜			铁		
	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.112	0.001	0.925	0.103	0.002	1.80	1.84	0.009	0.469	39.9	0.329	0.824

2	0.114	0.002	1.73	0.089	0.002	2.52	2.02	0.021	1.05	34.3	0.533	1.55
3	0.120	0.007	5.82	0.110	0.008	6.74	1.85	0.106	5.76	42.9	0.155	0.361
4	0.114	0.003	2.41	0.106	0.002	2.30	1.75	0.014	0.782	39.2	0.616	1.57
5	0.118	0.005	3.83	0.097	0.002	2.40	1.68	0.038	2.29	37.6	0.331	0.880
6	0.117	0.004	3.07	0.099	0.007	7.29	1.92	0.033	1.73	38.8	1.07	2.75
$\bar{x}$ (mg/kg)	0.116			0.101			1.84			38.8		
S'	0.003			0.007			0.120			2.82		
RSD' (%)	2.59			7.34			6.53			7.28		
重复性限r	0.012			0.013			0.138			1.64		
再现性限R	0.014			0.024			0.360			8.05		
实验室编号	锰			镍			铅			锌		
	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	22.1	0.127	0.574	0.422	0.002	0.360	1.64	0.029	1.78	2.48	0.027	1.10
2	20.3	0.327	1.61	0.401	0.006	1.40	1.57	0.030	1.88	2.06	0.019	0.921
3	23.4	0.672	2.88	0.429	0.027	6.32	1.61	0.121	7.48	2.18	0.005	0.237
4	23.1	0.256	1.11	0.413	0.009	2.08	1.52	0.024	1.61	2.19	0.033	1.52
5	21.5	0.245	1.14	0.397	0.006	1.45	1.41	0.048	3.40	2.31	0.139	6.01
6	23.6	0.273	1.16	0.431	0.009	2.01	1.66	0.103	6.19	2.24	0.026	1.15
$\bar{x}$ (mg/kg)	22.3			0.416			1.57			2.24		
S'	1.28			0.014			0.092			0.142		
RSD'	5.74			3.44			5.89			6.33		
重复性限r	1.01			0.036			0.198			0.170		
再现性限R	3.70			0.052			0.315			0.427		

附表2-2-3 精密度测试数据汇总表

实验室编号	标准样品3											
	镉			钴			铜			铁		
	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.017	0.001	3.32	0.077	0.001	0.980	0.222	0.005	2.11	19.9	0.062	0.309
2	0.016	0.001	5.95	0.096	0.001	1.23	0.249	0.029	11.4	20.9	0.504	2.41
3	0.016	0.001	4.29	0.082	0.001	1.66	0.24	0.021	8.84	26.8	0.075	0.281
4	0.018	0.001	5.99	0.086	0.002	2.52	0.271	0.010	3.52	26.1	0.476	1.82
5	0.013	0.001	4.08	0.066	0.001	1.92	0.205	0.005	2.54	18.8	0.319	1.69
6	0.016	0.001	6.77	0.082	0.007	8.79	0.242	0.022	9.01	22.7	1.30	5.71
$\bar{x}$ (mg/kg)	0.016			0.082			0.238			22.5		
S'	0.002			0.010			0.023			3.30		
RSD' (%)	10.5			12.2			9.53			14.7		
重复性限r	0.003			0.009			0.050			1.73		
再现性限R	0.005			0.029			0.078			9.38		
实验室编号	锰			镍			铅			锌		
	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (mg/kg)	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)

1	5.51	0.031	0.559	0.064	0.002	2.39	1.32	0.041	3.13	0.523	0.017	3.21
2	6.44	0.510	7.93	0.076	0.005	6.76	1.82	0.038	2.09	0.572	0.013	2.19
3	5.43	0.023	0.430	0.074	0.004	4.91	1.52	0.223	14.7	0.54	0.008	1.40
4	6.26	0.044	0.698	0.080	0.001	1.84	1.79	0.030	1.67	0.574	0.003	0.510
5	5.03	0.071	1.42	0.066	0.001	2.14	1.13	0.038	3.41	0.455	0.003	0.672
6	5.57	0.146	2.62	0.077	0.008	10.7	1.56	0.091	5.88	0.572	0.033	5.84
$\bar{x}$ (mg/kg)	5.71			0.073			1.52			0.539		
S'	0.536			0.006			0.267			0.046		
RSD' (%)	9.39			8.79			17.5			8.58		
重复性限r	0.615			0.012			0.288			0.046		
再现性限R	1.60			0.021			0.793			0.136		

附表2-2-4 精密度测试数据汇总表

实验室编号	实际样品1											
	镉			钴			铜			铁		
	$x_i$ (m g/kg)	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> ( %)	$x_i$ (m g/kg)	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.023	0.001	2.75	0.141	0.002	1.35	1.13	0.005	0.419	30.1	0.167	0.555
2	0.020	0.001	3.93	0.099	0.002	2.06	1.31	0.018	1.37	24.5	0.372	1.52
3	0.019	0.002	8.67	0.149	0.006	4.16	1.26	0.010	0.779	26.7	0.274	1.03
4	0.022	0.001	3.40	0.139	0.003	1.86	1.15	0.027	2.36	26.1	0.234	0.895
5	0.018	0.001	5.85	0.112	0.003	2.62	1.25	0.020	1.60	26.8	0.138	0.515
6	0.025	0.002	7.55	0.134	0.006	4.41	1.31	0.071	5.41	27.3	0.656	2.41
$\bar{x}$ (mg/kg)	0.021			0.129			1.24			26.9		
S'	0.003			0.019			0.078			1.84		
RSD'	12.5			14.9			6.31			6.82		
重复性限r	0.004			0.011			0.093			0.987		
再现性限R	0.008			0.055			0.234			5.22		
实验室编号	锰			镍			铅			锌		
	$x_i$ (m g/kg)	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> ( %)	$x_i$ (m g/kg)	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	$x_i$ (m g/kg)	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
	1	17.2	0.083	0.484	0.229	0.003	1.22	1.26	0.058	4.57	1.21	0.009
2	13.6	0.198	1.46	0.205	0.004	1.91	1.15	0.019	1.62	1.08	0.030	2.75
3	16.6	0.876	5.26	0.249	0.006	2.49	1.07	0.008	0.705	1.07	0.022	2.08
4	15.9	0.151	0.945	0.241	0.011	4.68	1.18	0.042	3.56	1.05	0.034	3.22
5	17.7	0.237	1.34	0.240	0.007	2.76	1.07	0.035	3.29	1.01	0.026	2.55
6	20.7	1.04	5.03	0.240	0.012	5.20	1.33	0.055	4.12	1.40	0.080	5.71
$\bar{x}$ (mg/kg)	16.9			0.234			1.18			1.14		
S'	2.36			0.016			0.104			0.146		
RSD' (%)	13.9			6.65			8.83			12.8		
重复性限r	1.61			0.022			0.113			0.113		
再现性限R	6.76			0.048			0.309			0.420		

附表2-2-5 精密度测试数据汇总表

实验室编号	实际样品2											
	镉			钴			铜			铁		
	$x_i(\text{mg/kg})$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$x_i(\text{mg/kg})$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$x_i(\text{mg/kg})$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$x_i(\text{mg/kg})$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
1	0.025	0.001	2.24	0.017	0.002	9.52	0.272	0.005	1.65	76.1	0.512	0.673
2	0.019	0.001	7.20	0.018	0.003	14.7	0.325	0.011	3.24	81.5	2.53	3.10
3	0.018	0.001	5.08	0.016	0.001	9.10	0.308	0.002	0.674	81.3	0.812	1.00
4	0.023	0.001	3.89	0.019	0.002	9.97	0.282	0.011	4.05	82.1	0.977	1.19
5	0.017	0.002	12.3	0.015	0.001	9.71	0.255	0.010	4.00	78.8	0.557	0.708
6	0.023	0.002	10.3	0.022	0.003	11.5	0.257	0.015	5.99	78.1	2.48	3.17
$\bar{x}$ (mg/kg)	0.020			0.018			0.283			79.7		
$S'$	0.003			0.002			0.028			2.36		
$RSD'$ (%)	17.2			13.9			10.0			2.96		
重复性限 $r$	0.004			0.006			0.028			4.39		
再现性限 $R$	0.010			0.009			0.083			7.73		
实验室编号	锰			镍			铅			锌		
	$x_i(\text{mg/kg})$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$x_i(\text{mg/kg})$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$x_i(\text{mg/kg})$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$x_i(\text{mg/kg})$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
	1	8.18	0.085	1.03	0.057	0.002	3.01	5.52	0.055	1.00	0.680	0.007
2	7.83	0.136	1.74	0.048	0.003	6.90	5.20	0.133	2.55	0.722	0.013	1.75
3	7.82	0.181	2.32	0.059	0.004	6.52	4.81	0.276	5.73	0.666	0.022	3.28
4	7.97	0.104	1.30	0.068	0.002	2.86	5.66	0.191	3.37	0.645	0.024	3.67
5	7.83	0.040	0.517	0.067	0.002	3.63	4.87	0.064	1.31	0.548	0.010	1.88
6	7.89	0.062	0.789	0.072	0.004	5.50	5.44	0.150	2.76	0.782	0.013	1.66
$\bar{x}$ (mg/kg)	7.92			0.062			5.25			0.674		
$S'$	0.139			0.009			0.351			0.078		
$RSD'$ (%)	1.76			14.3			6.69			11.6		
重复性限 $r$	0.313			0.008			0.457			0.045		
再现性限 $R$	0.484			0.026			1.07			0.224		

## 2.3 方法准确度数据汇总

六个验证实验室的有证标准样品测试数据汇总见附表2-3-1~附表2-3-3。

附表2-3-1 有证标准样品测试数据汇总表

实验室编号	有证标准样品GBW07413a							
	镉		钴		铜		铁	
	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$RE_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$RE_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$RE_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$RE_i(\%)$
1	0.040	0.00	0.146	12.3	1.19	1.71	55.7	1.27
2	0.039	-2.75	0.129	-0.769	1.26	7.69	49.2	-10.5
3	0.039	-2.50	0.130	0.00	1.16	-0.855	58.6	6.55
4	0.041	2.50	0.150	15.4	1.18	0.855	52.6	-4.36
5	0.040	0.00	0.106	-18.5	1.13	-3.42	48.5	-11.8
6	0.039	-1.67	0.129	-0.769	1.17	-0.427	55.0	0.030

$\overline{RE}$ (%)	-0.737		1.28		0.926		-3.14	
$SRE$	1.98		12.0		3.75		7.13	
实验室 编号	锰		镍		铅		锌	
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)
1	17.5	1.16	0.289	7.04	1.62	-4.71	1.03	-4.63
2	15.4	-11.0	0.289	7.04	1.63	-4.12	1.01	-6.48
3	18.0	4.05	0.262	-2.96	1.68	-1.18	1.09	0.926
4	16.4	-5.20	0.291	7.78	1.61	-5.29	1.02	-5.56
5	15.4	-11.0	0.241	-10.7	1.50	-11.8	1.03	-4.63
6	17.6	1.54	0.264	-2.35	1.66	-2.16	1.07	-1.39
$\overline{RE}$ (%)	-3.41		0.975		-4.88		-3.63	
$SRE$	6.63		7.52		3.73		2.82	

附表2-3-2 有证标准样品测试数据汇总表

实验室 编号	有证标准样品GBW07414a							
	镉		钴		铜		铁	
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)
1	0.112	-6.67	0.103	3.00	1.84	-0.541	39.9	5.00
2	0.114	-5.00	0.0892	-10.8	2.02	9.19	34.3	-9.74
3	0.120	0.00	0.11	10.0	1.85	0.00	42.9	12.9
4	0.114	-5.00	0.106	6.00	1.75	-5.41	39.2	3.16
5	0.118	-1.67	0.097	-3.00	1.68	-9.19	37.6	-1.05
6	0.117	-2.36	0.099	-1.50	1.92	3.96	38.8	2.19
$\overline{RE}$ (%)	-3.45		0.617		-0.332		2.08	
$SRE$	2.51		7.36		6.53		7.43	
实验室 编号	锰		镍		铅		锌	
	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (mg/kg)	RE <sub>i</sub> (%)
1	22.1	-3.91	0.422	-1.86	1.64	2.50	2.48	3.33
2	20.3	-11.7	0.401	-6.74	1.57	-1.88	2.06	-14.2
3	23.4	1.74	0.429	-0.233	1.61	0.625	2.18	-9.17
4	23.1	0.435	0.413	-3.95	1.52	-5.00	2.19	-8.75
5	21.5	-6.52	0.397	-7.67	1.41	-11.9	2.31	-3.75
6	23.6	2.75	0.431	0.271	1.66	3.96	2.24	-6.53
$\overline{RE}$ (%)	-2.87		-3.36		-1.95		-6.51	
$SRE$	5.59		3.33		5.83		5.93	

附表2-3-3 有证标准样品测试数据汇总表

实验室 编号	有证标准样品GBW07416a							
	镉		钴		铜		铁	
	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$\text{RE}_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$\text{RE}_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$\text{RE}_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$\text{RE}_i(\%)$
1	0.017	6.25	0.077	-7.23	0.222	-7.50	19.9	-13.5
2	0.0161	0.625	0.0958	15.4	0.249	3.75	20.9	-9.13
3	0.0165	3.13	0.082	-1.20	0.24	0.00	26.8	16.5
4	0.018	12.5	0.086	3.61	0.271	12.9	26.1	13.5
5	0.013	-18.8	0.066	-20.5	0.205	-14.6	18.8	-18.3
6	0.016	-3.13	0.082	-1.20	0.242	0.833	22.7	-1.16
$\overline{RE}$ (%)	0.096		-1.85		-0.770		-2.02	
$S\overline{RE}$	10.7		11.9		9.46		14.4	
实验室 编号	锰		镍		铅		锌	
	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$\text{RE}_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$\text{RE}_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$\text{RE}_i(\%)$	$\bar{x}_i(\text{mg/kg})$	$\text{RE}_i(\%)$
	1	5.51	-3.33	0.064	-11.1	1.32	-12.0	0.523
2	6.44	13.0	0.0756	5.00	1.82	21.3	0.572	7.92
3	5.43	-4.74	0.0741	2.92	1.52	1.33	0.538	1.51
4	6.26	9.82	0.080	11.1	1.79	19.3	0.574	8.30
5	5.03	-11.8	0.066	-8.33	1.13	-24.7	0.455	-14.2
6	5.57	-2.22	0.077	6.71	1.56	3.67	0.572	7.92
$\overline{RE}$ (%)	0.122		1.05		1.48		1.69	
$S\overline{RE}$	9.41		8.81		17.8		8.75	

六个实验室的实际样品加标测试数据汇总表见附表2-4-1~附表2-4-2。

附表2-4-1 实际样品加标测试数据汇总表

实验室 编号	实际样品1(%)							
	Pi 镉	Pi 钴	Pi 铜	Pi 铁	Pi 锰	Pi 镍	Pi 铅	Pi 锌
1	92.8	91.4	100.5	90.8	90.0	92.9	99.0	112.2
2	87.4	83.6	86.7	113.7	138.9	91.3	88.8	81.2
3	97.1	104.8	112.7	108.6	107.7	105	109.7	86.3
4	89.7	97.8	91.0	105.5	91.8	94.4	90.7	97.2
5	99.0	94.7	110.4	93.9	101.7	96.4	95.2	94.5
6	102.1	103.2	96.7	97.2	109	93.1	99.3	91.3
$\bar{P}$ (%)	94.7	95.9	99.7	101.6	106.5	95.5	97.1	93.8
$S\bar{P}$	5.67	7.86	10.4	9.01	17.7	4.95	7.49	10.7

附表2-4-2 实际样品加标测试数据汇总表

实验室 编号	实际样品2(%)							
	Pi 镉	Pi 钴	Pi 铜	Pi 铁	Pi 锰	Pi 镍	Pi 铅	Pi 锌
1	92.0	95.3	90.5	95.3	94.1	91.9	95.3	102.4

2	105.5	85.6	85.9	93.9	105.1	89.8	96.8	83.2
3	114.1	110.8	97.9	101.7	96.3	92.2	104.5	94.0
4	96.8	101.2	95.7	106.4	93.5	89.7	93.7	95.8
5	98.8	91.9	93.4	97.5	89.9	102.7	93.3	97.0
6	90.0	105.8	89.1	104.6	92.4	103.8	90.7	91.3
$\bar{P}$ (%)	99.5	98.4	92.1	99.9	95.2	95.0	95.7	94.0
$S\bar{P}$	8.98	9.30	4.43	5.11	5.28	6.47	4.77	6.43

附表 3-1-1 方法的精密度汇总表

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)
铜	标准样品 1	1.18	0.9~2.7	3.7	0.07	0.14
	标准样品 2	1.92	0.5~5.8	6.5	0.14	0.36
	标准样品 3	0.24	2.1~11.4	9.5	0.05	0.08
	实际样品 1	1.24	0.4~2.4	6.3	0.09	0.23
	实际样品 2	0.28	0.7~6.0	10.0	0.03	0.08
铁	标准样品 1	53.3	0.5~5.1	7.4	3.50	11.4
	标准样品 2	38.8	0.4~2.8	7.3	1.64	8.05
	标准样品 3	22.5	0.3~5.7	14.7	1.73	9.38
	实际样品 1	26.9	0.5~2.4	6.8	1.0	5.22
	实际样品 2	79.7	0.7~3.2	3.0	4.39	7.73
锰	标准样品 1	16.7	0.4~4.8	6.9	1.17	3.39
	标准样品 2	22.3	0.6~2.9	5.7	1.01	3.70
	标准样品 3	5.71	0.4~8.0	9.4	0.62	1.60
	实际样品 1	16.9	0.5~5.3	13.9	1.61	6.76
	实际样品 2	7.92	0.5~2.3	1.8	0.31	0.48
锌	标准样品 1	1.04	1.7~4.6	3.0	0.09	0.12
	标准样品 2	2.24	0.2~6.0	6.3	0.17	0.43
	标准样品 3	0.54	0.5~5.8	8.6	0.05	0.14
	实际样品 1	1.14	0.7~5.7	12.8	0.11	0.42
	实际样品 2	0.67	1.0~3.7	11.6	0.04	0.22
镉	标准样品 1	0.040	1.0~4.2	2.1	0.005	0.005
	标准样品 2	0.116	0.9~5.8	2.6	0.012	0.014
	标准样品 3	0.016	3.3~6.8	10.5	0.003	0.005
	实际样品 1	0.021	2.8~8.7	12.5	0.004	0.008
	实际样品 2	0.020	2.2~12.3	17.2	0.004	0.010
钴	标准样品 1	0.132	1.9~6.4	11.9	0.016	0.046
	标准样品 2	0.101	1.8~7.3	7.3	0.013	0.024
	标准样品 3	0.082	1.0~8.8	12.2	0.009	0.029
	实际样品 1	0.129	1.4~4.4	14.9	0.011	0.055
	实际样品 2	0.018	9.1~14.7	13.9	0.006	0.009
镍	标准样品 1	0.27	1.5~16.1	7.4	0.059	0.078
	标准样品 2	0.42	0.4~6.3	3.4	0.036	0.052

	标准样品 3	0.07	1.8~10.7	8.8	0.012	0.021
	实际样品 1	0.23	1.2~5.2	6.7	0.022	0.048
镍	实际样品 2	0.06	2.9~6.9	14.3	0.008	0.026
铅	标准样品 1	1.62	0.9~6.2	3.9	0.164	0.231
	标准样品 2	1.57	1.6~7.5	5.9	0.198	0.315
	标准样品 3	1.52	1.7~14.7	17.5	0.288	0.793
	实际样品 1	1.18	0.7~4.6	8.8	0.113	0.309
	实际样品 2	5.25	1.0~5.7	6.7	0.457	1.07

附表 3-1-2 方法的准确度汇总表

名称	样品编号	平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差 最终值 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率最 终值 (%)
铜	标准样品 1	1.18	-3.4~7.7	0.9±7.5		
	标准样品 2	1.84	-9.2~9.2	-0.3±13.1		
	标准样品 3	0.238	-14.6~12.9	-0.7±18.9		
	实际样品 1	1.24			86.7~112.7	99.7±21.0
	实际样品 2	0.283			85.9~97.9	92.1±8.8
铁	标准样品 1	53.3	-11.8~6.6	-3.1±14.2		
	标准样品 2	38.8	-9.7~12.9	2.1±14.8		
	标准样品 3	22.5	-18.3~16.5	-2.0±28.8		
	实际样品 1	26.9			90.8~113.7	101.6±18.0
	实际样品 2	79.7			93.9~106.4	99.9±10.2
锰	标准样品 1	16.7	-11.0~4.1	-3.4±13.3		
	标准样品 2	22.3	-11.7~1.7	-2.9±11.2		
	标准样品 3	5.71	-11.8~13.0	0.1±18.8		
	实际样品 1	16.9			90.0~138.9	106.0±35.4
	实际样品 2	7.92			89.9~105.1	95.8±10.2
锌	标准样品 1	1.04	-6.5~0.9	-3.6±5.6		
	标准样品 2	2.24	-14.2~3.3	-6.5±11.8		
	标准样品 3	0.539	-14.2~8.3	1.7±17.5		
	实际样品 1	1.14			81.2~112.2	93.8±21.4
	实际样品 2	0.674			83.2~102.4	94.0±12.8
镉	标准样品 1	0.040	-2.8~2.5	-0.7±4.0		
	标准样品 2	0.116	-6.7~0.0	-3.4±5.0		
	标准样品 3	0.016	-18.8~12.5	0.1±21.4		
	实际样品 1	0.021			87.4~102.1	94.7±11.3
	实际样品 2	0.020			92.0~114.1	99.5±18.0
钴	标准样品 1	0.132	-18.5~15.4	1.3±24.0		
	标准样品 2	0.101	-10.8~10.0	0.6±14.7		
	标准样品 3	0.082	-20.5~15.4	-1.9±23.8		
	实际样品 1	0.129			83.6~104.8	95.9±15.7
	实际样品 2	0.018			85.6~110.8	98.4±18.6
镍	标准样品 1	0.273	-10.7~7.8	0.1±15.0		
	标准样品 2	0.416	-7.7~0.3	-3.4±6.7		
	标准样品 3	0.073	-11.1~11.1	1.0±17.6		
	实际样品 1	0.234			91.3~105.0	95.5±10.0



	实际样品 2	0.062			89.7~103.8	95.0±12.9
铅	标准样品 1	1.62	-11.8~-1.2	-4.9±7.5		
	标准样品 2	1.57	-11.9~2.5	-2.0±11.6		
	标准样品 3	1.52	-24.7~21.3	1.5±35.6		
	实际样品 1	1.18			88.8~109.7	97.1±15.0
	实际样品 2	5.25			90.7~104.5	95.7±9.5

### 3 方法验证结论

(1) 当称样量为 10.0g 时, 本方法的检出限为铜 0.01mg/kg, 铁 0.03mg/kg, 锰 0.02mg/kg, 锌 0.08mg/kg, 镉 0.007mg/kg, 钴 0.01 mg/kg, 镍 0.03 mg/kg, 铅 0.04 mg/kg。测定下限为铜 0.04mg/kg, 铁 0.12 mg/kg, 锰 0.08mg/kg, 锌 0.32mg/kg, 镉 0.028 mg/kg, 钴 0.04 mg/kg, 镍 0.12 mg/kg, 铅 0.16mg/kg。

(2) 六家实验室分别对 3 个不同含量水平的统一标准样品进行测定, 实验室内相对标准偏差为 0.36%~16.1%、0.2%~7.5%、0.3%~14.7%; 实验室间相对标准偏差为 2.1%~11.9%、2.6%~7.3%、8.8%~17.5%; 重复性限为 0.005mg/kg~3.5mg/kg、0.010mg/kg~1.6mg/kg、0.003mg/kg~1.7mg/kg; 再现性限为 0.005mg/kg~11.4mg/kg、0.014mg/kg~8.05mg/kg、0.005 mg/kg~9.38 mg/kg。

六家实验室分别对 2 个实际样品进行测定, 实验室内相对标准偏差为 0.4%~8.7%、0.5%~14.7%; 实验室间相对标准偏差为 6.3%~14.9%、1.8%~17.2%; 重复性限为 0.004mg/kg~1.61mg/kg、0.004mg/kg~4.39mg/kg; 再现性限为 0.008mg/kg~6.76mg/kg、0.01 mg/kg~7.73mg/kg。

精密度具体数据详见附表 3-1-1。

(3) 六家实验室分别对 3 个不同含量水平的有证标准样品进行测定, 相对误差为 -18.5%~15.4%、-14.2%~12.9%、-24.7%~21.3%。

六家实验室分别对 2 个实际样品进行加标分析测定, 加标回收率为 81.2%~138.9%、83.2%~114.1%。

准确度具体数据详见附表 3-1-2。

(4) 该方法实验室内相对偏差、实验室间相对偏差、加标回收率和检出限等特性指标的最终值达到预期要求。