



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法

Soil and sediment—Determination of 12 elements—Energy dispersive
X-ray fluorescence spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	2
8 样品	3
9 分析步骤	3
10 结果计算与表示	5
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 注意事项	7
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限	8
附录 B (资料性附录) 目标元素特征谱线及干扰谱线示例	9
附录 C (资料性附录) 仪器分析参考条件	10
附录 D (资料性附录) 方法的准确度	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物中元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中 12 种元素的能量色散 X 射线荧光光谱法。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心、北京市生态环境监测中心。

本标准验证单位：国环绿洲（固安）环境科技公司、中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心、生态环境部华南环境科学研究所、内蒙古自治区环境监测总站、中国地质调查局西安地质调查中心实验测试室、江苏地质调查研究院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）、陕西省环境科学研究院分析测试中心、陕西省咸阳市环境监测站、陕西省铜川市环境监测站、国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司、北京新奥环标理化分析测试中心。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 12 种元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中 12 种元素的能量色散 X 射线荧光光谱法。

本标准适用于测定土壤和沉积物中砷 (As)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、钒 (V) 和锌 (Zn) 共 9 种元素的常规能量色散 X 射线荧光光谱法, 也适用于测定砷 (As)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、钒 (V)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、钼 (Mo) 和锑 (Sb) 共 12 种元素的单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法。

12 种元素的方法检出限为 0.06 mg/kg~15 mg/kg, 测定下限为 0.24 mg/kg~60 mg/kg。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准, 仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准其最新版本 (包括所有的修改单) 适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的, 新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分: 样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析

GB/T 32722 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 442.4 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 780 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

3 术语和定义

3.1

能量色散 X 射线荧光光谱法 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry; ED-XRF

用初级高能 X 射线轰击样品, 使样品中元素原子的内层电子受到激发而产生次级特征 X 射线, 即 X 射线荧光, 根据其能量和强度进行无机元素的定性和定量。

能量色散 X 射线荧光光谱法又可分为常规激发能量色散 X 射线荧光光谱法、偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱法和单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法等。其中单波长激发能量色散法仪器使用双曲面弯晶获得单一波长的初级 X 射线, 可消除 X 光管韧致辐射所产生的背景信号, 从而大幅度提高元素检测灵敏度。为便于区分, 本标准将单波长激发能量色

散 X 射线荧光光谱法外的能量色散 X 射线荧光光谱法统称为常规能量色散 X 射线荧光光谱法。

4 方法原理

土壤或沉积物样品经粉末压片法或粉末压实法制样，试样中目标元素原子经 X 射线管产生的初级 X 射线照射激发放射出特征 X 射线谱线。采用全谱图拟合或特定峰面积积分的方式获取目标元素特征 X 射线谱线强度。经谱线重叠校正和基体效应校正后，目标元素特征谱线强度与试样中该目标元素的质量分数成正比。

5 干扰和消除

5.1 基体干扰

目标元素特征谱线被基体中一些元素光电吸收，会产生基体效应，即元素间吸收-增强效应，从而对目标元素产生干扰。通过经验系数法或基本参数法等数学解析方法计算处理，可以减小基体效应的影响。

5.2 粒度效应

采用粉末压片或粉末压实法制备试样时，样品的粒度、不均匀性和表面平整度等会影响目标元素特征 X 射线谱线强度。实测样品与标准样品粒度、制样方式应保持一致，以消除这些影响。

5.3 谱线重叠干扰

分析过程中，目标元素的特征 X 射线谱线可能会受到基体中其他元素谱线重叠的干扰。选择目标元素分析谱线时宜避免基体中其他元素谱线的干扰。也可利用干扰校正系数或基本参数法等方法减小或消除谱线重叠干扰。

因能量色散 X 射线荧光光谱法探测器难以将铁与钴重叠谱线完全分离，当样品中三氧化二铁 (Fe_2O_3) 质量分数超过 6% 时，将对钴元素测定造成显著干扰，此时应选用其他方法测定钴元素。

目标元素相关干扰谱线参见附录 B。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。

6.1 硼酸 (H_3BO_3)。

6.2 高密度低压聚乙烯粉。

6.3 标准样品：含目标元素的市售土壤和沉积物有证标准样品。

6.4 塑料环或铝盒：内径尺寸与仪器的样品口直径匹配。

6.5 样品杯：内径与仪器样品口直径匹配。

6.6 麦拉膜：厚度小于 5 μm 。

7 仪器和设备

- 7.1 能量色散 X 射线荧光光谱仪 (ED-XRF)：X 光管最大功率 ≥ 10 W，最高激发电压 ≥ 50 kV，其中单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪需具备双曲面弯晶等单色化光学组件。
- 7.2 研磨装置：研磨钵材质为玛瑙、刚玉或锆石。
- 7.3 粉末压片机：自动或手动，压力 $\geq 1.0 \times 10^5$ N。
- 7.4 非金属筛：孔径为 75 μm (200 目)。
- 7.5 天平：实际分度值优于 0.1 g。
- 7.6 烘箱：温度可控制在 105 $^{\circ}\text{C} \pm 5$ $^{\circ}\text{C}$ 。
- 7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 和 GB/T 32722 的相关规定采集和保存，沉积物样品按照 HJ/T 91、HJ 494、GB 17378.3 和 HJ 442.4 的相关规定采集和保存。

8.2 样品的前处理

土壤样品按照 HJ/T 166 相关规定进行风干，沉积物样品按照 GB 17378.5 相关规定烘干，使用研磨装置 (7.2) 研磨后过非金属筛 (7.4)，于烘箱 (7.6) 中 (105 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h，备用。

8.3 试样的制备

使用硼酸 (6.1) 或高密度低压聚乙烯粉 (6.2) 垫底、镶边，也可使用塑料环或铝盒 (6.4) 镶边，将约 5 g 样品 (8.2) 置于粉末压片机上，以一定的压力制成表面平整、无裂痕的薄片。根据压力机及镶边材质确定压力及停留时间。

注：不具备压片条件时，可采用粉末压实法制备试样，方法为将约 5 g 样品 (8.2) 装入底部以麦拉膜 (6.6) 密封的样品杯 (6.5) 中，用石英玻璃棒或活塞状工具手动挤压压实，使试样表面平整、密实、无空隙。

9 分析步骤

9.1 建立测量方法

参照仪器操作说明书建立测量方法。需要设定和优化的主要参数包括：目标元素及分组、谱线重叠干扰元素、基体效应干扰元素分析谱线及靶材元素康普顿散射线 ($K\alpha C$)、测量时间，滤光片 (或二次靶)，X 射线管电压及电流等。根据仪器说明书选择适当的参考条件，常见仪器参考条件示例参见附录 C。

注 1：考虑到经验系数法进行基体校正的需要，建立测量方法时，除了目标元素外，应同时测量铝 (Al)、硅 (Si)、铁 (Fe)、钾 (K)、钙 (Ca) 和钛 (Ti) 等元素特征谱线强度。基本参数法需要测量样品中存在的所有元素。测得的元素质量分数总和应大于 95%。

注 2：使用靶材元素康普顿散射线强度作为内标，可改善铜、铅和锌等目标元素测定结果的准确度。

9.2 工作曲线的建立

9.2.1 标准样品系列测定

选择与待测样品成分相似、覆盖待测样品浓度范围、目标元素质量分数范围尽量广、具有一定梯度的标准样品系列（6.3），按照与待测样品相同的方式（8.3）制备试样。采用经验系数法建立工作曲线时，标准样品（6.3）数量应不小于 20 个；采用基本参数法建立工作曲线时，标准样品（6.3）数量应不少于 7 个。

在仪器正常工作条件下，依次上机测定。通常采用全谱图拟合或特定峰面积积分两种方式获取强度。目标元素含量较低且无干扰时，可选某区间特定谱峰净面积方式获取强度。存在干扰时，可采用全谱图拟合方法对重叠谱峰进行解析，减小或扣除干扰峰的影响，得到目标元素分析线强度。记录获取的目标元素、谱线重叠干扰元素、基体效应干扰元素分析谱线及靶材元素康普顿散射线强度。

9.2.2 经验系数法绘制工作曲线

以标准样品系列（9.2.1）目标元素质量分数标准值为横坐标，通过仪器软件分析方法校正谱线重叠干扰及基体效应干扰后的特征谱线强度为纵坐标，通过多元线性回归计算谱线重叠校正系数、基体效应校正因子及工作曲线斜率、截距。

根据目标元素工作曲线是否使用靶材元素康普顿散射线作为内标，按公式（1）或公式（2）计算试样中目标元素质量分数（mg/kg）：

$$w_i = a \times \left(\frac{Z_i + \sum_{k=1}^m \beta_{ik} \times Z_k}{Z_c} \right) \times \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \times Z_j \right) + b \quad (1)$$

$$w_i = a \times \left(Z_i + \sum_{k=1}^m \beta_{ik} \times Z_k \right) \times \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \times Z_j \right) + b \quad (2)$$

式中： w_i ——目标元素的质量分数，mg/kg；

i ——目标元素；

a ——工作曲线的斜率；

Z_i ——目标元素谱线强度；

m ——谱线重叠元素数量；

β_{ik} ——谱线重叠校正系数；

k ——谱线重叠元素；

Z_k ——谱线重叠元素 k 的谱线强度；

Z_c ——内标谱线（靶材康普顿散射线）强度；

n ——参与基体校正元素的数目；

α_{ij} ——基体效应校正因子；

j ——基体元素；

Z_j ——基体元素谱线强度；

b ——工作曲线的截距。

注：使用经验系数法时，参考 HJ 780 相关要求选择基体效应校正元素。在满足本标准质量保证与质量控制要求前提下，应选择尽可能少的基体效应校正元素建立工作曲线，以避免“过拟合”现象。可先尝试使用钙或铁作为基体效应校正元素，必要时再增加其他基体效应校正元素。

9.2.3 基本参数法绘制工作曲线

基于标准样品系列（9.2.1）测定结果，使用基本参数法计算目标元素质量分数基本参数法计算值。以标准样品系列（9.2.1）目标元素质量分数标准值为横坐标，基本参数法计算值为纵坐标，建立工作曲线。

试样中目标元素的质量分数（mg/kg），按公式（3）计算：

$$w_i = a \times w_{r,i} + b \quad (3)$$

式中： w_i ——目标元素 i 的质量分数，mg/kg；

a ——目标元素工作曲线的斜率；

$w_{r,i}$ ——目标元素 i 质量分数基本参数法计算值，mg/kg；

b ——目标元素工作曲线的截距。

9.3 试样测定

按照与工作曲线的建立（9.2）相同条件测定试样（8.3）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

根据工作曲线计算样品中目标元素质量分数（mg/kg）。

10.2 结果表示

结果以干物质中元素质量分数（mg/kg）表示，砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒和锌元素测定结果保留到小数点后 1 位，镉、钼和铈元素测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

5家实验室使用常规能量色散X射线荧光光谱法、6家实验室使用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对5个土壤标准样品、5个沉积物标准样品（太湖、长江、松花江、淮河和海河），6个实际土壤样品和2个实际沉积物样品等共18个样品中砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒和锌共9种目标元素进行不少于6次的重复测定，9种目标元素实验室内相对标准偏差为0.1%~23%，实验室间相对标准偏差为2.4%~28%，重复性限为1.0 mg/kg~55 mg/kg，再现性限为1.7 mg/kg~615 mg/kg。

6家实验室使用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对上述18个样品以及额外6个标准样品中镉、钼和铋共3种目标元素进行不少于6次的重复测定，3种目标元素实验室内相对标准偏差为0.02%~40%，实验室间相对标准偏差为2.5%~28%，重复性限为0.12 mg/kg ~1.7 mg/kg，再现性限为0.12 mg/kg ~4.9 mg/kg。

精密度数据参见附录D中表D.1。

11.2 正确度

5家实验室使用常规能量色散X射线荧光光谱法、6家实验室使用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对5个土壤标准样品和7个沉积物标准样品（太湖、长江、松花江、淮河、海河、滇池和贵州人工湖）共12个标准样品中砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒和锌共9种目标元素进行不少于6次的重复测定，9种目标元素相对误差平均值范围为-11%~19%，相对误差最终值范围为-11%±30%~19%±48%。

6家实验室使用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法对上述12个验证样品以及额外6个标准样品中镉、钼和铋共3种目标元素进行不少于6次的重复测定，3种目标元素相对误差平均值范围为-21%~21%，相对误差最终值范围为-21%±26%~15%±38%。

正确度数据参见附录D中表D.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 工作曲线的验证与核查

建立工作曲线后，应根据实验室条件，选取至少3个未参与建立工作曲线的土壤或沉积物有证标准样品对工作曲线进行验证。验证样品测定值的正确度应满足表1要求。如果正确度不满足要求，应查找原因或重新建立工作曲线。

表1 目标元素测定正确度要求

目标元素	质量分数范围	正确度
		$\Delta \lg w = \lg w_i - \lg w_s $
Co、Mo、Sb	测定下限 $< w \leq 20 \text{ mg/kg}$	≤ 0.18
	$20 \text{ mg/kg} < w \leq 1\%$	≤ 0.10
As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn	测定下限 $< w \leq 1\%$	≤ 0.10

注： w_i 为标准样品的单次测定值； w_s 为标准样品的标准值。

12.2 有证标准样品

每10个样品或每批次样品（少于10个）应至少测定1个有证标准样品，其测定值的正确度应满足表1要求。

12.3 平行样测定

每 10 个样品或每批次样品（少于 10 个）应至少测定 1 个平行样，测定结果的最大允许相对偏差见表 2。

表 2 目标元素平行双样测定最大允许相对偏差

含量范围 (mg/kg)	目标元素	最大允许相对偏差 (%)
$\bar{w} \geq 100$	As、Cd、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 5
	Co、V	± 10
$10 \leq \bar{w} < 100$	As、Cd、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 10
	Co、V	± 15
$2 < \bar{w} < 10$	As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Sb、Zn	± 20
$\bar{w} \leq 2$	Cd、Mo	± 25
	Sb	± 30

注： \bar{w} 为平行样测试结果的算术平均值。

12.4 质控样品的测试

每 10 个样品或每批次样品（少于 10 个）应分析 1 个实验室质控样品。如果质控样为有证标准样品，其测试正确度应满足表 1 要求；如果质控样品不是有证标准样品，则相邻两次测试结果相对偏差应满足表 2 要求。对质控样品的测定可在每批样品测量前或全部样品完成测量后进行。

13 注意事项

13.1 应定期使用有证标准样品核查工作曲线，满足本标准质量保证和质量控制的前提下，工作曲线可长期使用。仪器主要部件维修或更换后，需对工作曲线进行核查，如有明显变化，应重新建立工作曲线。

13.2 当目标元素质量分数测定结果超出工作曲线范围时，使用其他分析方法标准比对验证后可使用该工作曲线。应妥善保管验证数据。已有验证数据的情况下，若样品测定结果中相同目标元素质量分数超过工作曲线最高点，但低于验证数据中的最高质量浓度时，可不重复验证。

13.3 压片难以成型的样品，可使用其他分析方法测定，或使用粉末压实法制备试样，并以基于粉末压实法制备标准样品试样建立的工作曲线进行测试。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒和锌共 9 种目标元素的检出限和测定下限见表 A.1，
镉、钼和锑共 3 种目标元素的检出限和测定下限见表 A.2。

表 A.1 砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒和锌共 9 种目标元素方法检出限和测定下限

序号	目标元素	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	As	2	8
2	Co	2	8
3	Cr	6	24
4	Cu	3	12
5	Mn	15	60
6	Ni	2	8
7	Pb	2	8
8	V	7	28
9	Zn	2	8

注：常规能量色散 X 射线荧光光谱法和单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法。

表 A.2 镉、钼和锑共 3 种目标元素方法检出限和测定下限

序号	目标元素	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	Cd	0.06	0.24
2	Mo	0.6	2.4
3	Sb	0.2	0.8

注：单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法。

附录 B

(资料性附录)

目标元素特征谱线及干扰谱线示例

12 种目标元素的分析谱线、干扰谱线示例见表 B.1。

表 B.1 各目标元素分析谱线、干扰谱线示例

序号	目标元素	分析谱线	干扰谱线
1	As	K α	Pb-L α
2	Cd	K α	=
3	Co	K α	Fe-K β
4	Cr	K α	V-K β 、Ce-L β_1
5	Cu	K α	Ni-K β
6	Mo	K α	Zr-K β_3
7	Mn	K α	Cr-K β
8	Ni	K α	Co-K β
9	Pb	L β_1	Ti-K α
10	Sb	K α	=
11	V	K α	Ti-K β 、Ba-L β
12	Zn	K α	Cu-K β

附 录 C
(资料性附录)
仪器分析参考条件

常规能量色散 X 射线荧光光谱仪分析参考条件示例见表 C.1~表 C.4, 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪分析参考条件示例见表 C.5~表 C.6。

表 C.1 常规能量色散 X 射线荧光光谱仪分析参考条件 1

元素分组	目标元素、干扰元素及基体元素分析线	管电压 (kV)	管电流 (μA)	测量时间 (s)	滤光片
第 1 组 (K-V)	Al-K α 、Si-K α 、Ti-K α 、V-K α 、K-K α 、 Ca-K α 、Sc-K α 、Ce-L α 、Ba-L α 、La-L α	12	300	200	Al-50
第 2 组 (Cr-Co)	Cr-K α 、Co-K α 、Mn-K α 、Fe-K α	20	250	200	Al-200
第 3 组 (Ni-Nb)	Bi-L α 、Pb-L β_1 、As-K α 、Cu-K α 、Ni-K α 、 Ta-K α 、Zn-K α 、Zr-K α 、Sr-K α 、Th-L α 、 W-L α 、Hf-L α 、Ag-K α C	50	200	200	Ag
注：光路为空气；Hf-L α 、La-L α 、Ta-K α 、W-L α 、Zr-K α 、Ce-L α 和 Th-L α 谱线强度用于重叠校正，Al、Si、K、Ca 和 Fe 为基体元素，用于基体效应校正；Ag-K α C 康普顿散射线强度用于内标；采用谱峰拟合方式获取强度和背景值。					

表 C.2 常规能量色散 X 射线荧光光谱仪分析参考条件 2

元素分组	目标元素、干扰元素及基体元素分析线	管电压 (kV)	管电流 (μA)	测量时间 (s)	滤光片
第 1 组 (Cr-Co)	Ba-L α 、Cr-K α 、Ca-K α 、Co-K α 、Ce-L α 、 La-L α 、Mn-K α 、Ti-K α 、V-K α 、Fe-K α	20	176	300	Al-200
第 2 组 (Ni-Nb)	Bi-L α 、Pb-L β_1 、As-K α 、Cu-K α 、Ni-K α 、 Ta-K α 、Zn-K α 、Zr-K α 、Sr-K α 、Th-L α 、 W-L α 、Hf-L α 、Mo-K α C	50	170	300	Ag
注：光路为空气；Hf-L α 、La-L α 、Ta-K α 、W-L α 、Zr-K α 、Ce-L α 和 Th-L α 谱线强度用于重叠校正，Al、Si、K、Ca 和 Fe 为基体元素，用于基体效应校正；Ag-K α C 康普顿散射线强度用于内标；采用谱峰拟合方式获取强度和背景值。					

表 C.3 常规能量色散 X 射线荧光光谱仪分析参考条件 3

元素及分组	组名	管电压 (kV)	管电流 (μA)	滤光片	介质	探测器	测量时间 (s)
Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl	I	5	自动		真空	高分辨	300
K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Co、 Fe、Mn、Ba、Cu、Ni、Zn、 Pb、Se、Sr、Br、As	II	16	自动	Al-50	真空	正常	300
Cd、Sn、Sb	III	50	自动	Cu-500	真空	正常	300
注：Pb 分析谱线为 L β_1 ；其他元素均为 K α 。							

表 C.4 常规能量色散 X 射线荧光光谱仪分析参考条件 4

元素	特征谱线	分组条件编号	管电压 (kV)	滤光片	测量时间 (s)
Ti	K α	2	50	25 μ m Ti	200
V	K α	2	50	25 μ m Ti	200
Cr	K α	2	50	25 μ m Ti	200
Mn	K α	2	50	25 μ m Ti	200
Fe	K α	2	50	25 μ m Ti	200
Co	K α	2	50	25 μ m Ti	200
Ni	K α	2	50	25 μ m Ti	200
Cu	K α	2	50	25 μ m Ti	200
Zn	K α	3	50	500 μ m Al	200
Ga	K α	3	50	500 μ m Al	200
As	K α	3	50	500 μ m Al	200
Pb	L β_1	3	50	500 μ m Al	200

注：自动调节 X 射线管电流，以达到总计数率为 100 kcps。

表 C.5 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪分析参考条件 1

分组编号	元素	双曲面 弯晶	管电压 (kV)	管电流 (μ A)	测量时间 (s)
I	Mg、Al、P、S、V	Ge111	10	50~300	100 \times 1
II	Co、Ti、Cr、Mn、Ni、Si	Ge111	15	50~300	100 \times 1
III	Fe、Cu、Zn、Ga、As、Pb	LiF200	40	50~300	80 \times 2
IV	Se、Br、Rh、Sr、Y、Zr、Ag、Cd、In、 Sn、Sb、Ba、La、Ce	LiF200	70	50~170	90 \times 2

注：需要特别关注样品中低含量Cd时，测量时间可采用300 s \times 2次，以改善精密度和正确度。

表 C.6 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪分析参考条件 2

元素	管电压 (kV)	管电流 (mA)	晶体	滤光片	探测器	测量时间 (s)
全部元素	50	0.8	LiF	无	FastSDD	600

附录 D
(资料性附录)
方法的准确度

方法精密度数据见表 D.1，正确度数据见表 D.2。

表 D.1 方法精密度汇总表

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
As	土壤标样 1	11.5	0.7~5.4	6.8	1.1	2.4
	土壤标样 2	10.3	1.4~8.3	9.4	1.3	3.0
	土壤标样 3	17.3	0.3~4.0	7.6	1.1	3.8
	土壤标样 4	12.6	0.4~7.8	6.0	1.3	2.5
	土壤标样 5	304	0.2~1.4	6.8	6.2	58
	海河沉积物标样	11.7	1.0~6.9	10	1.3	3.6
	淮河沉积物标样	7.4	2.6~22	20	1.9	4.5
	松花江沉积物标样	8.2	0.9~20	12	1.7	3.1
	长江沉积物标样	26.7	0.6~3.6	5.6	1.6	4.5
	太湖沉积物标样	7.4	1.5~9.3	6.7	1.0	1.7
	实际沉积物样品 1	65.6	0.2~1.9	5.7	1.8	11
	实际沉积物样品 2	33.3	0.4~5.5	11	2.4	10
	实际土壤样品 1	5.3	2.0~14	17	1.2	2.8
	实际土壤样品 2	19.6	0.9~5.1	12	1.6	6.6
	实际土壤样品 3	146	0.2~1.8	8.7	4.1	36
	实际土壤样品 4	15.6	1.8~9.0	15	2.0	6.7
	实际土壤样品 5	8.3	0.8~19	28	1.5	6.7
实际土壤样品 6	14.2	1.1~6.4	14	1.4	5.8	
Co	土壤标样 1	13.2	0.5~12	17	3.0	6.7
	土壤标样 2	23.1	1.1~9.2	16	2.8	11
	土壤标样 3	20.4	2.1~6.3	12	2.0	7.2
	土壤标样 4	14.5	0.5~7.4	13	2.0	5.8
	土壤标样 5	13.8	0.6~13	19	3.0	8.0
	海河沉积物标样	13.7	0.5~12	13	2.6	5.6
	淮河沉积物标样	10.8	0.5~14	13	1.8	4.4
	松花江沉积物标样	11.5	0.5~10	12	1.9	4.2
	长江沉积物标样	17.1	0.4~13	12	2.8	6.2
	太湖沉积物标样	11.4	0.5~11	12	1.7	4.1
	实际沉积物样品 1	19.1	0.5~15	20	3.7	12
	实际沉积物样品 2	26.5	0.4~11	16	4.1	12
	实际土壤样品 1	13.3	0.4~9.9	16	2.1	6.4
	实际土壤样品 2	17.3	0.4~7.2	11	1.7	5.8
	实际土壤样品 3	14.6	0.5~14	13	2.2	5.6
	实际土壤样品 4	13.1	0.4~13	12	2.6	4.9
	实际土壤样品 5	20.9	0.4~7.1	21	2.3	13
实际土壤样品 6	15.2	0.4~8.5	15	2.1	6.7	

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
Cr	土壤标样 1	57.1	0.8~7.6	6.8	6.7	13
	土壤标样 2	76.4	1.7~9.1	5.7	10	15
	土壤标样 3	100	0.9~10	6.3	12	21
	土壤标样 4	71.1	1.2~3.7	8.6	5.2	18
	土壤标样 5	65.7	0.5~8.5	6.4	7.6	14
	海河沉积物标样	70.2	0.9~5.2	7.0	6.4	15
	淮河沉积物标样	56.7	0.9~6.7	7.3	7.4	14
	松花江沉积物标样	58.3	1.3~5.0	5.8	5.9	11
	长江沉积物标样	89.4	0.3~8.1	4.5	9.5	14
	太湖沉积物标样	64.9	1.0~5.2	7.0	6.2	14
	实际沉积物样品 1	107	0.7~6.9	10	10	32
	实际沉积物样品 2	80.7	1.0~6.6	11	7.5	26
	实际土壤样品 1	98.3	0.7~7.0	11	10	32
	实际土壤样品 2	85.3	1.1~5.8	7.1	8.0	19
	实际土壤样品 3	33.1	2.0~23	11	8.6	13
	实际土壤样品 4	312	0.4~3.7	9.7	15	86
实际土壤样品 5	864	0.2~2.0	7.1	21	176	
实际土壤样品 6	72.6	0.8~5.8	7.2	7.2	16	
Cu	土壤标样 1	22.2	1.9~8.3	7.3	3.2	5.5
	土壤标样 2	29.4	0.6~14	8.7	4.6	8.4
	土壤标样 3	30.4	0.4~7.0	6.0	2.9	5.8
	土壤标样 4	27.9	1.2~8.0	6.4	3.0	5.7
	土壤标样 5	73.6	0.6~5.0	6.2	4.9	14
	海河沉积物标样	61.8	0.5~2.8	4.9	3.3	9.1
	淮河沉积物标样	16.7	1.0~13	12	2.3	6.1
	松花江沉积物标样	26.2	0.8~6.6	6.2	2.7	5.2
	长江沉积物标样	63.1	0.4~5.6	5.8	4.8	11
	太湖沉积物标样	20.9	0.9~6.7	9.5	2.5	6.1
	实际沉积物样品 1	160	0.4~3.0	6.5	7.5	30
	实际沉积物样品 2	58.7	0.7~3.7	12	3.2	19
	实际土壤样品 1	23.8	1.1~11	10	3.6	8.6
	实际土壤样品 2	38.9	0.6~7.6	12	3.6	13
	实际土壤样品 3	49.7	0.4~4.2	14	3.1	20
	实际土壤样品 4	45.6	0.9~6.9	10	3.6	13
实际土壤样品 5	75.1	0.4~4.3	8.9	4.2	19	
实际土壤样品 6	26.7	1.5~6.2	17	2.9	13	
Mn	土壤标样 1	1126	0.3~1.9	4.9	29	159
	土壤标样 2	1119	0.3~2.4	4.3	36	140
	土壤标样 3	844	0.3~2.6	2.4	35	66
	土壤标样 4	707	0.3~2.9	2.5	23	54
	土壤标样 5	2524	0.1~1.2	5.9	45	421
	海河沉积物标样	744	0.1~2.2	3.8	28	84
	淮河沉积物标样	713	0.1~1.4	5.1	14	103
	松花江沉积物标样	744	0.2~3.1	2.8	30	65

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	长江沉积物标样	1005	0.2~5.3	3.5	28	103
	太湖沉积物标样	546	0.2~3.0	3.3	16	52
	实际沉积物样品 1	519	0.3~1.8	5.0	11	74
	实际沉积物样品 2	1749	0.1~2.4	5.7	55	287
	实际土壤样品 1	1018	0.2~1.4	5.4	23	158
	实际土壤样品 2	961	0.2~1.5	6.9	23	190
	实际土壤样品 3	642	0.2~3.4	5.1	23	96
	实际土壤样品 4	719	0.1~2.3	4.1	19	86
	实际土壤样品 5	710	0.2~3.3	8.2	26	166
	实际土壤样品 6	697	0.1~1.2	6.7	13	133
Ni	土壤标样 1	30.0	0.8~6.6	4.3	2.3	4.2
	土壤标样 2	34.1	0.9~18	5.2	5.5	7.2
	土壤标样 3	33.8	0.7~7.7	5.0	3.2	5.6
	土壤标样 4	33.3	0.7~6.1	8.1	2.7	8.1
	土壤标样 5	30.6	0.5~8.6	8.7	3.0	8.0
	海河沉积物标样	33.1	1.0~7.2	4.4	2.8	4.8
	淮河沉积物标样	21.6	0.8~7.8	12	2.3	7.4
	松花江沉积物标样	24.9	0.8~11	9.0	2.6	6.8
	长江沉积物标样	40.4	0.5~6.0	4.7	3.2	6.1
	太湖沉积物标样	27.8	0.9~4.2	6.8	2.0	5.7
	实际沉积物样品 1	56.1	0.5~4.7	5.6	3.5	9.5
	实际沉积物样品 2	60.8	0.6~6.8	19	6.2	33
	实际土壤样品 1	35.0	0.6~7.1	6.4	2.8	6.9
	实际土壤样品 2	45.9	0.7~6.4	5.0	3.8	7.4
	实际土壤样品 3	9.2	2.6~9.1	19	1.3	5.1
	实际土壤样品 4	33.8	1.1~9.5	5.4	3.7	6.2
	实际土壤样品 5	66.9	0.6~2.9	8.1	3.0	16
	实际土壤样品 6	34.0	0.8~5.9	7.5	2.8	7.6
Pb	土壤标样 1	22.9	0.3~4.4	7.3	1.5	4.9
	土壤标样 2	24.2	0.5~5.4	10	1.9	7.2
	土壤标样 3	33.0	0.3~5.1	6.4	2.3	6.3
	土壤标样 4	22.7	0.4~6.1	4.9	1.7	3.5
	土壤标样 5	1039	0.1~0.8	4.8	10	142
	海河沉积物标样	48.9	0.3~3.0	5.3	2.3	7.6
	淮河沉积物标样	139	0.1~3.3	7.1	5.0	28
	松花江沉积物标样	40.5	0.4~4.7	3.9	2.3	5.0
	长江沉积物标样	52.9	0.2~4.7	3.5	3.0	6.0
	太湖沉积物标样	19.6	0.6~14	6.9	3.1	4.8
	实际沉积物样品 1	73.5	0.2~2.5	6.9	2.5	15
	实际沉积物样品 2	40.5	0.4~3.7	5.6	2.0	6.6
	实际土壤样品 1	16.9	0.6~7.0	10	1.6	5.0
	实际土壤样品 2	27.8	0.6~5.4	6.5	2.3	5.6
	实际土壤样品 3	802	0.1~0.7	6.0	8.7	136
	实际土壤样品 4	144	0.1~2.8	4.8	5.3	20

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	实际土壤样品 5	43.1	0.3~4.7	7.0	3.0	9.0
	实际土壤样品 6	39.2	0.3~5.2	4.9	2.8	6.0
V	土壤标样 1	78.0	1.7~17	6.3	18	21
	土壤标样 2	109	0.9~13	11	19	39
	土壤标样 3	126	0.7~14	12	19	47
	土壤标样 4	92.8	0.9~18	7.8	21	28
	土壤标样 5	94.0	0.8~11	7.4	12	23
	海河沉积物标样	76.5	0.7~15	5.9	15	19
	淮河沉积物标样	69.2	1.5~14	7.6	15	20
	松花江沉积物标样	70.6	1.1~14	9.4	14	23
	长江沉积物标样	114	0.5~7.6	3.5	16	19
	太湖沉积物标样	75.8	1.2~13	8.4	13	22
	实际沉积物样品 1	187	0.5~5.1	12	19	64
	实际沉积物样品 2	143	2.8~16	9.9	25	46
	实际土壤样品 1	70.0	0.9~18	8.4	14	21
	实际土壤样品 2	106	0.8~8.7	12	13	38
	实际土壤样品 3	43.2	1.2~22	23	14	31
	实际土壤样品 4	100	0.3~10	14	11	40
	实际土壤样品 5	66.2	1.3~16	18	12	35
实际土壤样品 6	85.7	1.0~9.1	8.5	14	24	
Zn	土壤标样 1	55.5	0.2~5.0	4.4	3.1	7.4
	土壤标样 2	64.7	0.2~4.7	5.3	4.0	10
	土壤标样 3	90.7	0.1~3.9	4.7	3.4	12
	土壤标样 4	70.0	0.2~3.3	3.7	3.0	7.9
	土壤标样 5	543	0.1~0.6	5.4	6.0	83
	海河沉积物标样	199	0.2~2.4	5.6	5.5	32
	淮河沉积物标样	59.6	0.2~5.0	6.2	2.9	11
	松花江沉积物标样	104	0.2~3.1	4.3	3.7	13
	长江沉积物标样	175	0.2~2.2	4.2	5.3	21
	太湖沉积物标样	64.4	0.5~3.8	4.5	2.5	8.6
	实际沉积物样品 1	228	0.2~1.3	5.2	4.7	34
	实际沉积物样品 2	170	0.2~2.1	9.8	4.7	47
	实际土壤样品 1	62.0	0.2~4.9	4.4	3.9	8.5
	实际土壤样品 2	97.8	0.2~3.2	5.0	3.8	14
	实际土壤样品 3	227	0.1~2.5	4.8	5.6	32
	实际土壤样品 4	112	0.1~4.0	3.4	4.4	11
	实际土壤样品 5	2851	0.1~0.5	7.6	20	615
实际土壤样品 6	1050	0.1~0.6	6.1	9.1	180	
Cd	土壤标样 5	3.17	1.1~14	8.1	0.58	0.90
	海河沉积物标样	0.36	4.4~27	4.6	0.16	0.16
	长江沉积物标样	1.18	1.8~15	11	0.26	0.44
	土壤标样 6	2.46	0.6~4.0	4.7	0.16	0.36
	土壤标样 7	0.28	3.3~7.0	5.5	0.04	0.06
	沉积物标样 1	0.49	2.6~14	11	0.12	0.19

元素	样品名称	测定结果 平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
	沉积物标样 2	4.91	0.4~2.3	2.5	0.19	0.39
	沉积物标样 3	4.73	0.3~3.0	2.6	0.20	0.39
	沉积物标样 4	4.32	0.02~0.11	2.4	0.80	0.80
	实际沉积物样品 1	7.59	0.3~2.9	9.4	0.37	2.1
	实际沉积物样品 2	1.02	1.4~21	14	0.33	0.52
	实际土壤样品 2	0.26	7.4~30	5.6	0.12	0.12
	实际土壤样品 3	3.95	0.6~7.7	8.3	0.45	1.0
	实际土壤样品 4	1.45	2.0~20	11	0.34	0.56
	实际土壤样品 5	0.90	1.7~17	17	0.21	0.47
	实际土壤样品 6	0.54	2.2~31	7.0	0.23	0.24
Mo	土壤标样 5	3.0	1.5~10	16	0.6	1.4
	土壤标样 6	1.8	3.0~7.0	8.6	0.3	0.5
	沉积物标样 1	46.9	0.1~2.0	2.2	1.2	3.1
	沉积物标样 2	1.4	1.8~10	6.9	0.3	0.4
	沉积物标样 3	1.6	2.4~11	5.7	0.3	0.4
	沉积物标样 4	10.3	0.4~5.0	4.2	0.8	1.5
	实际沉积物样品 1	1.9	1.2~24	14	0.6	1.0
	实际沉积物样品 2	17.1	0.4~1.5	10	0.5	4.9
	实际土壤样品 3	3.5	1.9~12	13	0.8	1.4
	实际土壤样品 4	2.2	3.8~17	28	0.6	1.8
实际土壤样品 5	2.5	1.4~13	10	0.5	0.8	
Sb	土壤标样 1	0.9	4.6~38	22	0.5	0.7
	土壤标样 2	1.0	4.1~40	16	0.6	0.7
	土壤标样 4	1.1	4.0~18	7.4	0.3	0.4
	土壤标样 5	16.7	0.5~7.3	10	1.7	4.9
	海河沉积物标样	1.5	2.7~11	20	0.3	0.9
	长江沉积物标样	1.6	2.5~6.6	12	0.2	0.6
	土壤标样 6	2.4	1.1~6.2	3.1	0.2	0.3
	土壤标样 7	0.8	2.1~7.5	14	0.1	0.4
	沉积物标样 1	3.9	1.8~4.4	5.1	0.3	0.6
	沉积物标样 2	1.9	1.4~8.6	3.0	0.3	0.3
	沉积物标样 3	25.3	0.4~0.9	2.3	0.5	1.7
	沉积物标样 4	1.9	2.5~5.7	4.2	0.2	0.3
	实际沉积物样品 1	3.9	1.0~8.1	13	0.5	1.5
	实际沉积物样品 2	3.7	1.4~8.1	27	0.6	2.9
	实际土壤样品 2	1.3	2.3~37	23	0.7	1.1
	实际土壤样品 3	1.1	3.0~11	21	0.2	0.7
	实际土壤样品 4	1.3	2.0~15	14	0.3	0.6
	实际土壤样品 5	1.2	3.0~38	18	0.9	0.8
实际土壤样品 6	1.0	4.1~17	20	0.3	0.7	
注：砷、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒和锌共 9 种目标元素采用常规能量色散 X 射线荧光光谱法和单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法测定，镉、钼和铊共 3 种目标元素采用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法测定。						

表 D.2 方法正确度汇总表

元素	标样名称	标准值 (mg/kg)	测定结果 平均值 (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差 范围 (%)	相对误差 最终值(%)
As	土壤标样 1	10.7±0.8	11.5	7.9	-2.5~19	7.9±15
	土壤标样 2	10.0±1.0	10.3	3.0	-17~18	3.0±19
	土壤标样 3	15.9±1.3	17.3	8.9	-3.6~21	8.9±16
	土壤标样 4	11.4±0.7	12.6	10	-3.6~19	10±13
	土壤标样 5	297±11	304	2.3	-11~11	2.3±14
	海河沉积物标样	12.2±0.9	11.7	-3.8	-22~10	-3.8±9.7
	淮河沉积物标样	7.81±0.84	7.4	2.6	-34~30	2.6±40
	松花江沉积物标样	7.5±1.1	8.2	9.1	-11~34	9.1±26
	长江沉积物标样	27.1±2.2	26.7	-1.6	-11~5.0	-1.6±11
	太湖沉积物标样	7.81±0.68	7.4	-5.1	-18~2.6	-5.1±13
	滇池沉积物标样	64.1±7.5	65.6	2.4	-6.5~11	2.4±12
	贵州沉积物标样	32.9±1.0	33.3	0.8	-17~15	0.8±21
Co	土壤标样 1	14.8±0.7	13.2	-11	-29~15	-11±30
	土壤标样 2	25.6±1.2	23.1	-10	-16~12	-10±30
	土壤标样 3	22.0±1.7	20.4	-9.4	-23~8.5	-9.4±22
	土壤标样 4	13.3±0.5	14.5	9.4	-9.3~34	9.4±30
	土壤标样 5	11.2±0.7	13.8	19	-6.1~66	19±48
	海河沉积物标样	12.3±1.5	13.7	11	-5.1~41	11±30
	淮河沉积物标样	11.6±1.3	10.8	-6.8	-18~21	-6.8±26
	松花江沉积物标样	11.6±1.4	11.5	-0.6	-12~22	-0.6±24
	长江沉积物标样	17.0±2.1	17.1	0.6	-24~16	0.6±24
	太湖沉积物标样	11.9±1.5	11.4	-3.9	-18~14	-3.9±22
	滇池沉积物标样	19.4±2.0	19.1	1.6	-32~23	1.6±40
	贵州沉积物标样	29.4±0.9	26.5	-9.9	-24~9.9	-9.9±28
Cr	土壤标样 1	57.2±4.2	57.1	-0.1	-10~7.8	-0.1±14
	土壤标样 2	75.9±4.6	76.4	0.6	-6.7~10	0.6±12
	土壤标样 3	98.0±7.1	100	1.8	-6.6~12	1.8±13
	土壤标样 4	70.4±4.9	71.1	1.0	-6.2~24	1.0±17
	土壤标样 5	63.6±4.1	65.7	3.3	-11~12	3.3±13
	海河沉积物标样	68.3±7.1	70.2	2.7	-4.7~17	2.7±14
	淮河沉积物标样	60.1±6.8	56.7	-5.6	-19~8.1	-5.6±14
	松花江沉积物标样	59.5±7.0	58.3	-2.0	-8.4~7.9	-2.0±11
	长江沉积物标样	87±10	89.4	2.7	-3.7~13	2.7±9.3
	太湖沉积物标样	62.9±8.1	64.9	3.2	-4.4~15	3.2±14
	滇池沉积物标样	106±11	107	0.9	-15~16	0.9±20
	贵州沉积物标样	82.0±2.5	80.7	-1.6	-19~13	-1.6±22
Cu	土壤标样 1	20.9±0.8	22.2	6.4	-6.7~21	6.4±16
	土壤标样 2	27.6±0.5	29.4	6.5	-7.1~23	6.5±19
	土壤标样 3	29.4±1.6	30.4	3.5	-6.6~9.2	3.5±12
	土壤标样 4	26.8±1.7	27.9	5.9	-1.2~17	5.9±13
	土壤标样 5	71.8±1.5	73.6	2.4	-7.3~10	2.4±13
	海河沉积物标样	58.2±5.1	61.8	6.2	-3.7~12	6.2±10

元素	标样名称	标准值 (mg/kg)	测定结果 平均值 (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差 范围 (%)	相对误差 最终值(%)
	淮河沉积物标样	15.2±1.7	16.7	9.7	-16~35	9.7±27
	松花江沉积物标样	24.6±2.2	26.2	-5.7	-15~7.1	-5.7±12
	长江沉积物标样	58.0±5.5	63.1	8.7	-3.3~16	8.7±13
	太湖沉积物标样	19.0±1.7	20.9	9.9	-1.3~35	9.9±21
	滇池沉积物标样	139±14	160	15	-2.3~24	15±15
	贵州沉积物标样	61.4±1.3	58.7	-6.9	-32~11	-6.9±22
Mn	土壤标样 1	1097±27	1126	2.6	-2.6~16	2.6±10
	土壤标样 2	1063±36	1119	5.2	-4.7~13	5.2±9.1
	土壤标样 3	819±28	844	3.0	-1.3~8.2	3.0±5.0
	土壤标样 4	694±36	707	1.9	-3.3~5.5	1.9±5.2
	土壤标样 5	2460±70	2524	2.6	-6.4~13	2.6±12
	海河沉积物标样	755±70	744	-1.5	-6.8~4.8	-1.5±7.5
	淮河沉积物标样	700±73	713	1.8	-3.4~12	1.8±10
	松花江沉积物标样	732±82	744	1.7	-2.7~5.9	1.7±5.7
	长江沉积物标样	990±120	1005	1.5	-3.2~7.7	1.5±7.1
	太湖沉积物标样	544±63	546	0.3	-4.3~6.6	0.3±6.5
	滇池沉积物标样	500±51	519	3.7	-4.1~10	3.7±10
	贵州沉积物标样	1734±52	1749	0.9	-7.6~8.9	0.9±12
Ni	土壤标样 1	29.6±1.8	30.0	1.3	-4.8~8.1	1.3±8.7
	土壤标样 2	33.6±1.6	34.1	1.5	-4.7~13	1.5±11
	土壤标样 3	33.7±2.1	33.8	0.2	-4.9~12	0.2±10
	土壤标样 4	32.8±1.7	33.3	1.6	-15~18	1.6±17
	土壤标样 5	29.7±1.3	30.6	3.0	-6.7~18	3.0±18
	海河沉积物标样	34.8±3.4	33.1	-4.8	-13~1.4	-4.8±8.3
	淮河沉积物标样	21.5±2.5	21.6	-0.1	-24~19	-0.1±23
	松花江沉积物标样	25.3±3.0	24.9	-1.7	-19~15	-1.7±18
	长江沉积物标样	41.1±4.9	40.4	-1.7	-8.7~7.2	-1.7±9.2
	太湖沉积物标样	28.9±3.5	27.8	-3.0	-14~6.9	-3.0±12
	滇池沉积物标样	56.0±6.1	56.1	0.2	-8.2~5.9	0.2±11
	贵州沉积物标样	59.7±3.0	60.8	1.9	-23~32	1.9±40
Pb	土壤标样 1	23.6±1.2	22.9	-3.1	-19~8.4	-3.1±14
	土壤标样 2	24.6±1.0	24.2	-1.8	-14~24	-1.8±20
	土壤标样 3	33.3±1.3	33.0	-0.8	-12~3.9	-0.8±13
	土壤标样 4	22.6±1.7	22.7	0.6	-6.5~11	0.6±9.8
	土壤标样 5	971±34	1039	7.1	-0.5~14	7.1±10
	海河沉积物标样	54.0±3.7	48.9	-9.4	-14~1.0	-9.4±9.5
	淮河沉积物标样	142±11	139	-2.0	-12~7.4	-2.0±14
	松花江沉积物标样	40.3±4.3	40.5	0.5	-6.6~7.8	0.5±8.0
	长江沉积物标样	54.0±6.1	52.9	-2.0	-8.2~2.5	-2.0±6.9
	太湖沉积物标样	18.5±2.3	19.6	5.9	-14~12	5.9±15
	滇池沉积物标样	68.6±7.3	73.5	7.2	0~24	7.2±15
	贵州沉积物标样	42.7±0.9	40.5	-5.9	-14~1.0	-5.9±10
V	土壤标样 1	77.5±3.1	78.0	0.7	-10~11	0.7±13
	土壤标样 2	105±4	109	3.5	-11~26	3.5±24

元素	标样名称	标准值 (mg/kg)	测定结果 平均值 (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差 范围 (%)	相对误差 最终值(%)
	土壤标样 3	116±5	126	8.5	-14~24	8.5±26
	土壤标样 4	90.0±2.0	92.8	3.1	-10~20	3.1±16
	土壤标样 5	89.3±3.3	94.0	5.2	-4.8~18	5.2±16
	海河沉积物标样	76.6±7.5	76.5	-0.1	-8.6~8.0	-0.1±12
	淮河沉积物标样	70.4±7.9	69.2	-1.7	-17~7.1	-1.7±15
	松花江沉积物标样	70.0±8.2	70.6	0.8	-17~20	0.8±19
	长江沉积物标样	116±14	114	-1.5	-7.4~2.5	-1.5±7.0
	太湖沉积物标样	74.2±8.6	75.8	2.2	-14~13	2.2±17
	滇池沉积物标样	168±18	187	11	-12~24	11±26
	贵州沉积物标样	138±6	143	2.1	-12~15	2.1±20
Zn	土壤标样 1	55.2±3.4	55.5	0.6	-8.2~6.6	0.6±8.8
	土壤标样 2	63.5±3.5	64.7	1.8	-6.0~22	1.8±11
	土壤标样 3	89.3±4.0	90.7	1.6	-6.6~9.2	1.6±9.6
	土壤标样 4	69.1±3.5	70.0	1.3	-5.2~7.3	1.3±7.6
	土壤标样 5	523±16	543	3.9	-9.3~13	3.9±11
	海河沉积物标样	200±11	199	-0.4	-8.3~7.7	-0.4±11
	淮河沉积物标样	59.3±4.3	59.6	0.4	-8.4~9.6	0.4±13
	松花江沉积物标样	105±7	104	-1.4	-8.8~5.0	-1.4±8.5
	长江沉积物标样	171±11	175	2.5	-4.1~10	2.5±8.6
	太湖沉积物标样	65.8±4.9	64.4	-2.1	-9.1~5.8	-2.1±8.8
	滇池沉积物标样	219±8	228	4.0	-3.1~11	4.0±11
贵州沉积物标样	166±7	170	3.1	-17~16	3.1±19	
Cd	土壤标样 5	3.09±0.19	3.17	2.7	-15~20	2.7±18
	海河沉积物标样	0.350±0.037	0.36	2.8	-3.8~9.6	2.8±9.5
	长江沉积物标样	1.16±0.16	1.18	1.5	-14~20	1.5±22
	滇池沉积物标样	7.7±1.2	7.37	-1.5	-12~16	-1.5±19
	贵州沉积物标样	1.04±0.03	1.02	-2.6	-17~16	-2.6±28
	土壤标样 6	2.5±0.2	2.46	-1.8	-9.9~2.8	-1.8±9.2
	土壤标样 7	0.28±0.03	0.28	-0.4	-8.5~6.5	-0.4±11
	沉积物标样 1	0.50±0.06	0.49	-1.0	-13~16	-1.0±22
	沉积物标样 2	4.9±0.4	4.91	0.2	-4.7~2.0	0.2±5.1
	沉积物标样 3	4.8±0.5	4.73	-1.4	-4.1~3.0	-1.4±5.2
沉积物标样 4	4.3±0.3	4.32	1.5	-3.1~10	1.5±2.0	
Mo	土壤标样 5	3.24±0.21	3.00	-5.0	-33~8.9	-5.0±27
	滇池沉积物标样	2.14±0.24	1.86	-13	-32~16	-13±24
	土壤标样 6	2.0±0.2	1.84	-7.9	-17~2.2	-7.9±16
	沉积物标样 1	48±2	46.9	-2.2	-5.8~-0.2	-2.2±4.4
	沉积物标样 2	1.4±0.2	1.40	0.0	-8.3~2.8	0.0±14
	沉积物标样 3	1.56±0.20	1.57	0.9	-6.3~8.3	0.9±12
	沉积物标样 4	10.0±0.4	10.3	2.8	-3.8~7.7	2.8±8.8
Sb	土壤标样 1	1.0	0.85	-15	-39~4.0	-15±38
	土壤标样 2	1.3	1.02	-21	-39~-9.3	-21±26
	土壤标样 4	1.3	1.12	-14	-24~-8.8	-14±13
	土壤标样 5	18.1±1.1	16.7	-8.9	-23~5.4	-8.9±20

元素	标样名称	标准值 (mg/kg)	测定结果 平均值 (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差 范围 (%)	相对误差 最终值(%)
	海河沉积物标样	1.47±0.17	1.52	3.6	-16~33	3.6±42
	长江沉积物标样	1.60±0.22	1.64	2.6	-11~15	2.6±24
	滇池沉积物标样	4.24±0.61	3.88	-8.5	-12~16	-8.5±24
	土壤标样 6	2.4±0.3	2.42	0.7	-1.3~6.9	0.7±6.4
	沉积物标样 1	3.8±0.2	3.93	3.6	-3.9~12	3.6±10
	沉积物标样 2	2.0±0.2	1.93	-3.6	-8.9~1.5	-3.6±5.8
	沉积物标样 3	25±4	25.3	1.1	-1.6~3.9	1.1±4.6
	沉积物标样 4	1.90±0.11	1.90	0.0	-6.3~3.4	0.0±8.6

注：相对误差最终值=相对误差平均值±2×相对误差标准偏差。