

《土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定  
密闭消解-电感耦合等离子体质谱法》

编  
制  
说  
明

《土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定 密闭消解-电感耦  
合等离子体质谱法》

标准编制组

2023年11月

# 目 录

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 1 工作简况 .....                     | 1  |
| 1.1 任务来源.....                    | 1  |
| 1.2 起草单位.....                    | 1  |
| 1.3 协作单位.....                    | 3  |
| 1.4 主要起草人.....                   | 3  |
| 2 制定标准的必要性和意义.....               | 3  |
| 2.1 相关标准及行业工作的需要.....            | 3  |
| 2.2 土壤和沉积物中硼、镉、钴、锆、钼的影响.....     | 4  |
| 3 主要工作过程.....                    | 5  |
| 3.1 成立标准编制小组.....                | 6  |
| 3.2 前期调研及文献、标准资料查询.....          | 6  |
| 3.3 项目立项.....                    | 6  |
| 3.4 研究工作实施.....                  | 7  |
| 3.5 标准文本编制.....                  | 7  |
| 3.6 标准文本确定及上报.....               | 7  |
| 4 制定标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系..... | 8  |
| 4.1 制定标准的原则和依据.....              | 8  |
| 4.2 与现行法律、法规、标准的关系.....          | 8  |
| 5 标准主要条款说明.....                  | 10 |
| 5.1 编制原则.....                    | 10 |
| 5.2 标准主要内容.....                  | 11 |
| 5.3 标准主要技术内容及解释.....             | 11 |
| 5.3.1 适用范围.....                  | 11 |
| 5.3.2 规范性引用文件.....               | 12 |
| 5.3.3 术语和定义.....                 | 12 |
| 5.3.4 方法原理.....                  | 12 |
| 5.3.5 干扰和消除.....                 | 12 |
| 5.3.6 试剂和材料.....                 | 13 |
| 5.3.7 仪器和设备.....                 | 13 |
| 5.3.8 样品.....                    | 14 |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 5.3.9 分析步骤.....               | 14 |
| 5.3.10 结果计算与表示.....           | 16 |
| 5.3.11 精密度和正确度.....           | 16 |
| 5.3.12 质量保证和质量控制.....         | 17 |
| 5.3.13 废物处理.....              | 18 |
| 5.3.14 注意事项.....              | 18 |
| 6 方法验证.....                   | 18 |
| 6.1 方法验证方案.....               | 18 |
| 6.1.1 方法验证的实验室及人员情况.....      | 18 |
| 6.1.2 方法验证方案.....             | 19 |
| 6.2 方法验证过程.....               | 21 |
| 6.3 方法验证结论.....               | 21 |
| 7 重大分歧意见的处理经过和依据.....         | 21 |
| 8 采用国际标准的程度及水平的简要说明.....      | 21 |
| 9 贯彻山东环境科学学会团体标准的要求和措施建议..... | 22 |
| 9.1 组织措施.....                 | 22 |
| 9.2 技术措施.....                 | 22 |
| 10 其他说明事项.....                | 23 |
| 附件1 方法验证方案.....               | 25 |
| 附件2 方法验证报告（汇总）.....           | 30 |
| 1 原始测试数据.....                 | 31 |
| 1.1 实验室基本情况.....              | 31 |
| 1.2 方法检出限、测定下限测试数据.....       | 34 |
| 1.3 方法精密度和正确度测试数据.....        | 36 |
| 1.3.1 标准物质测试数据汇总.....         | 37 |
| 1.3.2 实际样品测试数据汇总.....         | 49 |
| 2 方法验证数据汇总.....               | 53 |
| 2.1 方法检出限、测定下限汇总.....         | 53 |
| 2.2 精密度数据汇总.....              | 53 |
| 2.2.1 标准物质精密度数据汇总.....        | 53 |
| 2.2.1 实际样品精密度数据汇总.....        | 53 |
| 2.3 正确度数据汇总.....              | 53 |

|   |    |
|---|----|
| 3 方法验证结论.....                               | 56 |
| 3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由.....            | 56 |
| 3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果.....                  | 56 |
| 3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求.....                   | 58 |
| 3.4 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由..... | 58 |

# 1 工作简况

## 1.1 任务来源

为规范土壤和沉积物中硼、镉、钴、锆、钼元素的测定，制订科学性、合理性的分析方法，山东省物化探勘查院联合山东省国土空间生态修复中心、山东省农技推广中心、山东省地质矿产勘查开发局第一地质大队（山东省第一地质矿产勘查院）等9家单位共同承担了团体标准《土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定 密闭消解-电感耦合等离子体质谱法》的制订工作。该方法来源为山东省物化探勘查院院控项目《高压密闭酸溶电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤样品中Cd、Mo、Ge、B等多种微量元素的方法研究》。

## 1.2 起草单位

起草单位山东省物化探勘查院是山东省地矿局下属事业单位，省内唯一一家专业物化探勘查队伍，国家自然科学基金依托单位。获批山东省地质勘查工程技术研究中心和地下资源环境高精度探测山东省工程研究中心两个省级工程研究中心，建有院士工作站、博士后科研工作站、省劳模创新工作室、表生地球化学创新团队，与国内多所科研院校签署学科建设和人才培养协议。通过质量管理体系、环境管理体系、职业健康安全管理体系、CMA 省级计量等认证和 CNAS 国家实验室认可，为“省级文明单位”，被山东省总工会授予“富民兴鲁劳动奖状”。主要从事地球物理勘查、地球化学勘查、地质找矿、水工环地质勘查、测绘地理信息、海洋地质等基础性、公益性地质工作，现已发展成为技术科研实力雄厚的综合性地质勘查队伍。院现有职工

407 人，其中技术人员 302 人，具有高级职称 162 人，二级研究员 3 人。享受国务院政府特殊津贴专家 1 人，山东省突出贡献中青年专家 1 人，“银锤奖” 1 人，“金罗盘奖” 1 人，“富民兴鲁劳动章” 5 人。近十年来，获得省部级以上各类科技成果奖项 18 项，发表核心及以上期刊论文 104 篇，授权发明专利 26 项，主导及参与完成国家标准 2 项、地方标准 10 项，是耕地土壤环境质量类别划分省级技术支撑单位；重点行业企业用地土壤污染状况调查省级质控技术支持单位；第三次全国土壤普查省级质控实验室。

本标准具体制定和实施部门为山东省物化探勘查院岩矿测试中心，具有国家实验室认可合格证书(CNAS)、省级资质认定证书(CMA)、农产品质量安全检测机构考核合格证书(CATL)和耕地质量标准化实验室等资质；中心现有工作面积 3200m<sup>2</sup>，配备 Waters E2695 高效液相色谱仪、Waters Xevo TQ-S cronos 超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪等仪器设备 68 台套；中心职工 50 余人，其中正高级专业技术人员 1 人、副高级专业技术人员 5 人、中级专业技术人员 15 人，硕士及研究生以上学历的 20 人，近五年承担局地质科技攻关项目 6 项，获得局科学技术三等奖 2 项、局十大地质成果 1 项，申报专利 20 项，其中本标准方法已获专利授权（专利授权公告号：CN110793836B）；中心成立 60 多年来，承担大型分析项目 60 多个，累计完成土壤和沉积物样品分析约 100 万件；中心先后承担多项土地质量地球化学调查样品分析测试，相关样品测试量约 10 万件，探索建立了针对土壤和沉积物样品的配套分析方案，2020 年圆满完成全国重点行业企业用

地污染调查项目，得到生态环境部和山东省一致好评，截止 2023 年 7 月底，中心采用本标准方法已进行土壤和沉积物样品分析约 4 万件，取得很好的测试结果。

### 1.3 协作单位

协作单位为山东省国土空间生态修复中心、山东省农技推广中心、山东省地质矿产勘查开发局第一地质大队（山东省第一地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队（山东省第七地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第八地质大队（山东省第八地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第四地质大队（山东省第四地质矿产勘查院）、山东省鲁北地质工程勘察院（山东省地矿局第二水文地质工程地质大队）、山东省地质矿产勘查开发局第三地质大队（山东省第三地质矿产勘查院）。

### 1.4 主要起草人

本标准主要起草人：陈璐、毕建玲、孙鹏飞、辜洋建、初琳、高玉花、邢吉辉、王元波、李建伟、蒿艳飞、王飞飞、李洁、褚志远、刘加召、黄鑫、邹平、李莹希

## 2 制定标准的必要性和意义

### 2.1 相关标准及行业工作的需要

土壤是经济社会可持续发展的物质基础，土壤环境质量关系人民群众身体健康、关系美丽中国建设。在土地质量地球化学评价、耕地土壤环境质量类别划分、生态环境保护中，土壤检测发挥了其他学科无法替代的作用。

本标准的建立为第三次全国土壤普查、山东省新旧动能转换、黄河流域生态保护和高质量发展等重大战略提供有力保障，推动全省经济社会高质量发展。第三次土壤普查重金属和全量指标包含全硼、全钼、总镉；土地质量地球化学评价规范（DZ/T 0295-2016）中检测指标包含硼、镉、钴、锗、钼；《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（试行）（GB 15618-2018）镉的风险筛选值和风险管制值；《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（GB36600-2018）规定了镉、钴的建设用地土壤污染风险筛选值和管制值。本标准的实施对于真实准确掌握土壤质量、性状和利用状况等基础数据，提升土壤资源保护和利用水平，推动富锗特色农业发展，为加快农业农村现代化、全面推进乡村振兴、促进自然资源及生态文明建设提供有力的技术支撑。本标准方法的申请积极推动分析测试行业关键核心技术向标准转化，积极践行技术专利化、专利标准化的鲜明导向和发展态势，支撑引领分析测试行业高质量发展。

## 2.2 土壤和沉积物中硼、镉、钴、锗、钼的影响

土壤和沉积物中硼、镉、钴、锗、钼多种元素包含了对农业生产和人体健康具有重要影响的污染元素和有益的营养元素，是指导土壤污染治理修复和农业生产主要判定依据。其中，硼元素是维持人体骨骼的健康和钙、磷、镁等元素正常代谢所需要的微量元素之一，是植物体最重要的微量营养素之一，能够提高植物的结果率；锗元素能提高人体抗氧化能力，能提高植物对营养元素的吸收和利用、影响植物光合作用、改变植物的抗氧化系统等，进而提高作物的品质；钼元素

对于人体维持心肌能量代谢、提高人体免疫功能具有重要作用，对植物体内氮代谢、磷的吸收和转运，以及碳水化合物的运输也起着重要作用；钴元素是维生素 B12 的组成部分，微量的钴能维持人体正常生理功能，但浓度超标时会引起很多健康问题，如低血压、瘫痪、腹泻和骨缺陷等，也会导致活细胞的基因突变，适量钴能促进植物增产、改善品质，但浓度超标时易发生钴毒害，造成植物叶脉间失绿或黄化，严重时可能造成植物死亡；镉元素是有毒有害的金属元素，会对人体呼吸道产生刺激，长期暴露会造成嗅觉丧失症、牙龈黄斑或渐成黄圈，还可导致骨质疏松和软化，镉超标不仅影响植物的正常生长，而且影响植物的生理活动，如影响植物的光合作用、植物酶活性、植物细胞分裂及膜活性、呼吸作用、蒸腾作用等；镉和钴元素污染后进入人体或植物体会极大地影响其健康安全。因此快速准确的得到土壤和沉积物中硼、镉、钴、锗、钼元素的含量对土壤质量的评判具有重要意义。

目前国家标准、行业标准及地方标准中测定土壤和沉积物中硼、镉、钴、锗、钼元素的方法中尚未有上述五种元素同时测定的标准方法。本标准的制定和实施不仅能较好地解决上述问题，实现硼、镉、钴、锗、钼多元素同时测定，而且相较现行标准方法，使用本标准方法至少可降低时间成本人工和材料成本，同时大大提高测试方法的精密度和正确度。

### 3 主要工作过程

编制组严格按照相关要求，加强组织调研，广泛听取意见，紧抓标准编制的质量和水平，着重对标标准的适用性和实效性、可操作性，

按期完成了标准编制工作。

### 3.1 成立标准编制小组

2023年1月，由山东省物化探勘查院牵头，山东省国土空间生态修复中心、山东省农技推广中心、山东省地质矿产勘查开发局第一地质大队（山东省第一地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队（山东省第七地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第八地质大队（山东省第八地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第四地质大队（山东省第四地质矿产勘查院）、山东省鲁北地质工程勘察院（山东省地矿局第二水文地质工程地质大队）、山东省地质矿产勘查开发局第三地质大队（山东省第三地质矿产勘查院）组成标准编写小组。编制组初步拟定了标准编制的题目、范围、目标、内容，形成标准编制方案。

### 3.2 前期调研及文献、标准资料查询

2023年2月，按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的相关规定及管理要求，开展项目前期调研，查阅相关文献资料以及国家、省（区、市）、市相关法律、法规、规章、方针政策及技术标准，收集有关土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定的标准和文献材料，对国内外相关测定方法进行比较研究与分析，分类归纳形成调研报告，经过初步讨论、分析、研究，确定了标准制定原则和技术路线，形成了本标准的立项文本。

### 3.3 项目立项

2023年3月，编制小组根据标准的编制工作方案，初步确定标

准名称为“土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定 密闭消解-电感耦合等离子体质谱法”，拟定了标准大纲，由山东省环境科学学会组织立项。

### 3.4 研究工作实施

2023年3月-9月编制小组在前期调研成果的基础上，按照编制方案开展系统研究和论证，具体工作安排如下：

- ① 前处理条件的优化；
- ② 仪器条件的建立；
- ③ 确定方法的正确度与精确度，并建立规范的实验流程；
- ④ 不同实验室间对比，验证数据可靠性。

### 3.5 标准文本编制

2023年10月，编制小组根据研究和论证成果，按照标准编制规范要求，编制《土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定 密闭消解-电感耦合等离子体质谱法》文本和《土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定 密闭消解-电感耦合等离子体质谱法》编制说明初稿。

2023年11月，召开专家研讨会。组织专家和各相关方对本标准文本及编制说明初稿进行内部研讨。

### 3.6 标准文本确定及上报

2023年11月，编制小组汇总整理研讨会上的修改意见，并根据采纳的修改意见对标准进行逐条理解、反复推敲，形成本标准的征求意见稿和编制说明文本，并上报山东省环境科学学会。

## 4 制定标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系

### 4.1 制定标准的原则和依据

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《山东省环境保护标准制修订工作管理办法》（2017年第3号公报）、《标准化工作导则第一部分：标准的结构和编写》（GB/T 1.1-2009）、《标准编写规则第4部分：试验方法标准》（GB/T 2001.4-2015）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2010）等的要求，参考国内外文献，考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准易于推广。标准制订基本原则如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足环保标准和环保工作的要求；

（2）方法稳定可靠，能够去除干扰物质的影响，具有科学性、合理性和适用性；

（3）标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

### 4.2 与现行法律、法规、标准的关系

本标准与现行法律、法规和强制性国家标准及相关的行业标准没有冲突。本标准的规范性引用文件有以下标准，所设定指标值与下列标准没有矛盾。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法；

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定；

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范；

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法。

本标准遵循《中华人民共和国标准化法》和《中华人民共和国标准化法实施条例》有关规定，以及部门规章；本标准中的计量单位采用法定计量单位；本标准的格式、编制及表达方式按国家标准要求制定；对没有国家标准和行业标准而又需要在省、自治区、直辖市范围内统一执行的标准，可以制定地方标准。因此本标准的制定只是在相关国家或行业标准尚未颁布实施之前有效，是对以上标准空缺期的一个补充，如果国家或行业标准颁布实施，随即作废；国家、行业和地方标准中对于土壤和沉积物中硼、镉、钴、锆、钼的分析测试有相关规范，但不同元素需用不同标准和方法进行测定，如《区域地球化学样品分析方法 第 11 部分：银、硼和锡量测定 交流电弧—发射光谱法》（DZ/T 0279.11-2016）使用发射光谱法对于地球化学调查样品的硼进行分析；镉、钴、锆、钼的相关标准有《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803-2016）；《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（GB/T 17141-1997）、《土壤中砷、铅、铜、锌、镉、铬、镍、镁、钾、钙、锰、铁、硒、钼的测定 电感耦合等离子体质谱法》（DB35/T 1142-2020）、《富锆土壤评价技术要求》（DB23/T 2411—2019）、《区域地球化学调查样品分析方法 第 9 部分：催化极谱法钨、钼含量的测定》（DB34/T

2127.9-2014)、《土壤和沉积物 14 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》DB37/T 4435—2021。

在上述现行国家、行业和地方标准中，针对土壤和沉积物中硼、镉、钴、锆、钼等元素必须采用多种方法进行分析，至少需要三次前处理和测试过程，耗费时间、人工和材料成本较多，且正确度、灵敏度较低，检出限较高，劳动强度较大等。本标准的制定和实施作为国家、行业和地方标准的补充与完善，能较好地解决上述问题，更加适合我省实际测试工作，有利于我省土壤和沉积物多元素的快速高效检测。采用电感耦合等离子体质谱法同时测定硼、镉、钴、锆、钼等多元素，节省了时间、人工和材料成本，测试方法更加简便、准确、高效。

## 5 标准主要条款说明

### 5.1 编制原则

(1) 标准编制工作组本着全面、科学、合理、实用的原则进行本标准的制定工作。

(2) 本标准的编制是根据行业现状和治理技术需求，结合实际情况，做到了优化、量化、细化，维护了标准的协调与统一。

(3) 本标准规范具有广泛的适宜性，具有充分的理论和实践依据，具有较强的可操作性。

(4) 本标准规范根据 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

## 5.2 标准主要内容

标准的结构由 12 章和 3 个附录组成，从行为规范、质量五要素（人机料法环）角度出发进行编写主要内容如表 1 所示。

表 1 标准主要内容

| 章节   | 标题        | 主要内容                               |
|--|-----------|------------------------------------|
| 1  | 范围        | 明确了本标准的主要内容与适用范围                   |
| 2  | 规范性引用文件   | 介绍了本标准中引用的相关规范性文件                  |
| 3  | 术语和定义     | 列出了本标准中出现的相关术语及其定义                 |
| 4  | 方法原理      | 介绍了本标准涉及的实验方法原理                    |
| 5  | 干扰和消除     | 介绍了方法中存在的干扰及消除办法，包括质谱型干扰和非质谱型干扰    |
| 6  | 试剂和材料     | 介绍了本标准涉及的化学试剂和耗材                   |
| 7  | 仪器和设备     | 介绍了本标准涉及的仪器和设备及其相应的技术参数            |
| 8  | 样品        | 明确了样品采集、保存、制备等要求。                  |
| 9  | 分析步骤      | 明确了仪器调试、标准曲线的绘制、测定等要求              |
| 10   | 结果计算与表示   | 规定了数据结果的计算与表示                      |
| 11   | 精密度和正确度   | 列出了 6 家实验室的精密度和正确度数据               |
| 12   | 质量保证和质量控制 | 规定了标准曲线相关系数、内标响应值、空白、实验室控制样品和平行样要求 |
| 13   | 废物处理      | 规定了废物处理要求                          |
| 14   | 注意事项      | 列出了实验过程中需要注意的相关事项                  |
| 附录部分(资料性) 主要提供了相关参数及精密度正确度数据进行参考：<br>多原子离子干扰、干扰校正方程，推荐的分析物质量与内标物，方法的精密度和正确度。 |           |                                    |

## 5.3 标准主要技术内容及解释

### 5.3.1 适用范围

本标准适用于土壤和沉积物样品中硼、镉、钴、锆、钼共 5 种元素电感耦合等离子体质谱法的测定。若通过验证，本标准也适用于其

他元素的测定。

### 5.3.2 规范性引用文件

本标准主要引用的标准包括《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682)、《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170)、《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)及《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613)等。考虑到以上述标准由于管理需求的不断深化可能出现更新的情况,因此凡是不注日期的引用文件,其有效版本适用于本标准。

### 5.3.3 术语和定义

本标准主要解释了“元素总量”的术语和定义,即元素总量指土壤和沉积物样品经消解后测得的元素含量。

### 5.3.4 方法原理

对本标准涉及的实验方法原理进行说明,土壤和沉积物样品用硝酸和氢氟酸混合酸密闭消解,赶酸后定容摇匀,采用电感耦合等离子体质谱进行检测,根据元素质谱图或特征离子进行定性,内标法定量。样品以气动雾化方式引入射频等离子体,经去溶剂化、汽化解离和电离后进入质谱仪,质谱仪根据质荷比即元素的质量数进行分离并定性、定量分析。

### 5.3.5 干扰和消除

介绍了方法中存在的干扰及消除办法,包括质谱型干扰的种类、消除方法和非质谱型干扰的种类、消除方法。

### 5.3.6 试剂和材料

介绍了实验过程中所需要的化学试剂和耗材及其要求，其中硝酸和氢氟酸均为优级纯，实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水，单（多）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）配制或购买市售有证标准物质，内标标准储备液为<sup>115</sup>In、<sup>45</sup>Sc、<sup>103</sup>Rh、<sup>89</sup>Y，质谱仪调谐溶液含有锂（Li）、钇（Y）、铍（Be）、镁（Mg）、钴（Co）、铟（In）、铊（Tl）、铅（Pb）和铋（Bi）等元素，氩气和氦气纯度均不低于99.999%。

### 5.3.7 仪器和设备

#### （1）电感耦合等离子体质谱仪

本标准拟采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）对土壤和沉积物中的硼、镉、钴、锆、钼进行测定，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）目前已广泛应用于环境、地质、矿产等样品的元素检测。仪器工作环境和对电压的要求需根据仪器说明书进行执行，仪器扫描范围：5-250 amu，分辨率：10%峰高出所对应的峰宽应介于0.6~0.8 amu。

#### （2）尼龙筛和分析天平

尼龙筛：0.15 mm（100目），用于将风干、粗磨、细磨的样品过筛；分析天平：精度为0.0001g，用于准确称取0.1000g土壤和沉积物样品进行前处理。

#### （3）电热鼓风干燥箱和聚四氟乙烯密闭消解罐

本标准前处理过程为密闭消解，需将样品置于聚四氟乙烯密闭消解罐中，加入消解试剂后放入电热鼓风干燥箱进行密闭消解。

#### (4) 温控电热板

温控电热板：控制精度 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ，最高温度可设定至 $250^{\circ}\text{C}$ ，作用为将密闭消解后的试样于 $120^{\circ}\text{C}$ 条件下进行加热赶酸至溶液小体积。

#### 5.3.8 样品

样品采集、保存与制备均按照HJ/T 166的相关规定进行。其中，样品采集、保存应避免沾污和待测元素损失；样品的制备过程，应除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，将采集的样品进行风干、粗磨、细磨至过孔径 $0.15\text{ mm}$ （100目）筛，过程中应避免沾污和待测元素损失。

试样的制备过程：准确称取 $0.1000\text{ g}$ 土壤和沉积物样品于聚四氟乙烯内胆内，加入 $1.0\text{ mL}$ 硝酸和 $3.0\text{ mL}$ 氢氟酸，静置 $30\text{ min}$ 后盖上盖子放入消解罐，拧紧消解罐，放入 $180^{\circ}\text{C}$ 电热鼓风干燥箱消解 $12\text{ h}$ 。敞开烘箱门降温，待温度降至室温后取出消解罐，打开消解罐取出聚四氟乙烯内胆。打开聚四氟乙烯坩埚盖子，于 $120^{\circ}\text{C}$ 电热板上加热赶酸至溶液小体积（ $1\text{ mL}$ 以内），加入 $1\text{ mL}$ 硝酸继续赶酸至加溶液小体积（ $1\text{ mL}$ 以内），最后加入1+1硝酸溶液 $2\text{ mL}$ 微热，取下转移到 $50\text{ mL}$ 塑料容量瓶中（冲洗聚四氟乙烯坩埚盖），定容摇匀，上机测试。实验过程中，应按照与试样的制备相同步骤制备实验室空白试样。

#### 5.3.9 分析步骤

##### (1) 仪器调试及调谐

不同型号的仪器应按照仪器使用说明书确定其最佳工作条件，如选择标准模式、碰撞/反应池模式等。

仪器调谐过程，点燃等离子体，仪器稳定30 min。使用质谱仪调谐液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号的相对标准偏差 $\leq 5\%$ ，在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校正。

## (2) 标准曲线的绘制

依次配制一系列待测元素标准溶液，在容量瓶中取一定体积的标准使用液，配制标准曲线。镉(Cd)、锗(Ge)、钼(Mo)、钴(Co)浓度为0.00  $\mu\text{g/L}$ 、0.05  $\mu\text{g/L}$ 、0.10  $\mu\text{g/L}$ 、0.20  $\mu\text{g/L}$ 、0.50  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ ；硼(B)浓度为0.00  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100.0  $\mu\text{g/L}$ 、200.0  $\mu\text{g/L}$ 。内标元素标准使用液可直接加入工作溶液中，也可在样品雾化之前通过蠕动泵自动加入。

## (3) 测定

试样开始测定前，先用硝酸溶液冲洗信号直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。先测定标准溶液，以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

试样测定时应加入与绘制标准时相同量的内标元素标准使用溶液。若样品中待测元素的浓度超出校准曲线范围，需用硝酸溶液稀释后重新测定。试样溶液基体复杂，多原子离子干扰严重时，可通过氦气碰撞/反应池模式技术进行校正，在与试样相同的测试条件下测定

实验室空白试样。

### 5.3.10 结果计算与表示

样品中元素含量按照公式(1)进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm} \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\omega$ —样品中金属元素的含量, mg/kg;

$\rho$ —由标准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_0$ —实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$m$ —称取过筛后样品的质量, g;

$V$ —消解后试样的定容体积, mL;

$f$ —试样的稀释倍数;

$W_{dm}$ —土壤样品干物质的含量, %。

硼、钴结果保留三位有效数字; 镉、锆、钼保留到小数点后第三位。

### 5.3.11 精密度和正确度

精密度和正确度采用有证土壤标准样品和实际样品进行测定, 分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数, 数据见附件2。

有证土壤标准样品: 验证实验室采用本标准草案方法对土壤和沉积物标准样品 (GBW07544 (GSS-53)、GBW07549 (GSS-58)、GBW07563 (GSS-72)、GBW07564 (GSS-73)、GBW07311 (GSD-11)、GBW07309 (GSD-9)) 进行测定, 按照标准草案中全部实验过程测定样

品，每个样品平行测定6次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品：验证实验室采用本标准草案方法对两个实际样品（土壤实际样品2023YP1、沉积物实际样品2023YP2）进行测定，两个样品均通过样品均匀性检验。按照标准草案中全部实验过程测定样品，每个样品平行测定6次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

#### 5.3.12 质量保证和质量控制

规定了标准曲线相关系数、内标响应值、空白、实验室控制样品和平行样要求：

（1）标准曲线：每次分析样品均应绘制标准曲线，曲线的相关系数应在0.999以上。

（2）内标：每次分析中必须检测内标的强度，试样中内标的响应值介于标准曲线响应值的70%~130%，否则仪器发射漂移或有干扰产生，应查找原因后重新分析。如果发现基体干扰，需要进行稀释后测定。

（3）空白：每批样品至少做一个全程序空白及实验室空白。

（4）实验室控制样品：每批样品中，应在试剂空白中加入每种分析物质，其加标回收率应在80%~120%之间；也可直接使用有证标准物质，其测定值应在标准要求的范围内。

（5）平行样：每批应至少有10%的平行双样，样品数量少于10个时，应测定一个平行双样；两个平行样品测定结果的相对偏差应小于

等于20%。

### 5.3.13 废物处理

实验过程中产生的废液和废物，应集中收集，置于密闭容器中分类保管并清楚地做好标记贴上标签，如“有毒废液（重金属）”，委托有资质的单位处理。

### 5.3.14 注意事项

(1) 实验所用器皿，在使用前需用硝酸溶液（6.4）浸泡至少12h后，用去离子水冲洗赶紧后方可使用。

(2) 丰度较大的同位素会产生拖尾峰，影响相邻质量峰的测定。可调整质谱仪的分辨率以减少这种干扰。

(3) 在连续分析浓度差异较大的样品标准品时，样品中待测元素（如硼等元素）易沉积并滞留在真空界面、雾室和雾化器上会导致记忆干扰，可通过延长样品间的洗涤时间来避免这类干扰的发生。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 方法验证的实验室及人员情况

6家单位参与方法验证工作，参与方法验证的实验室及验证人员情况见表 6-1。

表 6-1 参加验证的人员情况登记表

| 编号 | 单位  | 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|----|-----|-----|----|----|-------|------|------------|
| 1  | 山东省 | 毕建玲 | 女  | 41 | 高级工程师 | 分析化学 | 15         |

|   |                      |     |   |    |       |                 |    |
|---|----------------------|-----|---|----|-------|-----------------|----|
|   | 物化探<br>勘查院           | 陈璐  | 女 | 39 | 高级工程师 | 化学工程与工艺         | 16 |
|   |                      | 辜洋建 | 男 | 29 | 工程师   | 海洋地质            | 4  |
|   |                      | 王玉环 | 女 | 28 | 助理工程师 | 环境科学与工程         | 3  |
| 2 | 山东省<br>第一地质矿产<br>勘查院 | 李洁  | 女 | 40 | 高级工程师 | 应用化学            | 17 |
|   |                      | 孙爽  | 男 | 38 | 高级工程师 | 应用化学            | 17 |
|   |                      | 孙国明 | 男 | 40 | 高级工程  | 应用化学            | 16 |
|   |                      | 牛志祥 | 男 | 28 | 工程师   | 矿物学、岩石<br>学、矿床学 | 5  |
| 3 | 山东省<br>第七地质矿产<br>勘查院 | 褚志远 | 男 | 37 | 高级工程师 | 地质工程            | 14 |
|   |                      | 赵月华 | 男 | 41 | 高级工程师 | 环境工程            | 17 |
| 4 | 山东省<br>第四地质矿产<br>勘查院 | 黄鑫  | 男 | 33 | 工程师   | 水工环             | 2  |
|   |                      | 于梦翌 | 男 | 40 | 工程师   | 化学工程            | 18 |
| 5 | 山东省<br>第八地质矿产<br>勘查院 | 刘加召 | 男 | 46 | 高级工程师 | 选矿工程            | 22 |
|   |                      | 刘美晨 | 男 | 41 | 高级工程师 | 应用化学            | 17 |
| 6 | 山东省<br>鲁北地质工程<br>勘察院 | 邹平  | 男 | 36 | 工程师   | 化学              | 13 |
|   |                      | 陈真  | 女 | 36 | 工程师   | 应用化学            | 12 |

### 6.1.2 方法验证方案

方法验证按《国家环境保护方法制修订工作管理办法》、《山东省环境保护标准制修订工作管理办法》（2017年第3号公报）和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）的要求进行。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，选择合适的实验室、样品类型、含量水平和分析设备等，在6家有资质的实验室进行验证。本次验证使用统一发放的土壤标准样品、沉积物

标准样品和土壤实际样品，采用微波消解、全自动消解仪消解两种前处理方式，消解完成后用ICP-MS进行测定。方法验证内容包括：

#### (1) 方法检出限、测定下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）附录A.1方法确定检出限、测定下限。

验证实验室取 $n$  ( $n \geq 7$ ) 个全程序空白，向空白中添加各元素标准溶液，按照标准草案中样品分析的全部分析步骤，平行重复测定，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 $n$ 次平行测定的标准偏差，按照HJ 168-2010附录A.1.1计算方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的4倍。

#### (2) 精密度、正确度

有证土壤标准样品：验证实验室采用本标准草案方法对土壤和沉积物标准样品（GBW07544 (GSS-53)、GBW07549 (GSS-58)、GBW07563 (GSS-72)、GBW07564 (GSS-73)、GBW07311 (GSD-11)、GBW07309 (GSD-9)）进行测定，按照标准草案中全部实验过程测定样品，每个样品平行测定6次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品：验证实验室采用本标准草案方法对两个实际样品（土壤实际样品2023YP1、沉积物实际样品2023YP2）进行测定，两个样品均通过样品均匀性检验。按照标准草案中全部实验过程测定样品，每个样品平行测定6次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

## 6.2 方法验证过程

联系并确定了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》（HJ168-2020）的规定，提供验证报告表格。

具体的方法验证报告，见附件2。

## 6.3 方法验证结论

最终验证的方法检出限、精密度和正确度等统计结果，基本能满足方法特性指标要求。《方法验证报告》详见本报告附件2。

## 7 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

## 8 采用国际标准的程度及水平的简要说明

相关国际标准有《Soil quality — Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc — Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods》（ISO 11047:1998），采用火焰原子吸收光谱法测定土壤中镉，铬，钴，铜，铅，锰，镍和锌；《Soil quality. Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil. Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.》（UNE

77309:2001) , 采用王水-原子吸收光谱法测定土壤中铬、钴、铜、铅、锰、镍、锌; 无同时测定土壤和沉积物中硼、镉、钼、锗、钨等元素的国际标准, 本标准可以很好地弥补这一不足。

## 9 贯彻山东环境科学学会团体标准的要求和措施建议

### 9.1 组织措施

为确保该项目保质保量按期完成任务, 院成立“土壤和沉积物 硼、镉、钼、锗、钨的测定 密闭消解-电感耦合等离子体质谱法”项目组, 项目依托院质量保证体系, 建立以项目负责为核心的项目管理运行机制, 实行项目管理责任制和院、中心和项目组三级质量检查制度。项目实施过程中, 接受院总工及院技术管理部的全程监督, 项目实行逐级审查, 各负其责的质量保障措施, 以确保项目按时、按质完成。同时接受山东省地质矿产勘查开发局对项目的质量监督、财务稽查、项目审计与验收等。

### 9.2 技术措施

项目组主要技术人员长期从事区域建设用地和农用地有机污染物、地下水与地表水质量标准规定有机污染物的分析测试工作, 具有专业的分析测试知识, 工作作风严谨, 勇于钻研, 敢于创新, 苦干实干, 在新方法研究实践方面具有较高的实力和水平, 能胜任该项目的实验工作。在本项目实施过程中技术人员不断加强专业知识学习, 努力提高业务水平, 严格按照规范要求开展测试工作, 加强资料综合整理和研究, 以正确的理论指导实际工作。

中心拥 NexION1000G 电感耦合等离子体质谱仪、NexION 2000

电感耦合等离子体质谱仪、聚四氟乙烯密闭消解罐 300 套、电热鼓风干燥箱多台。每台套仪器设备均配备至少 2 名能熟练操作该仪器设备的技术人员，以确保项目顺利实施。

## 10 其他说明事项

### 10.1 标准的先进性及特色性

目前国家标准、行业标准及地方标准中测定土壤和沉积物中硼、镉、钴、锆、钼等元素的方法中尚未有上述五种元素同时测定的标准方法。由于硼和锆属于易挥发元素，现有方法需针对不同元素单独进行前处理和测定，涉及至少三个方法，必须采用不同的分析测试设备，如硼元素使用交流电弧-发射光谱法测定；镉元素可利用电热板或者微波消解仪进行消解，用石墨炉原子吸收光谱法或电感耦合等离子体质谱法进行测定；钼元素可利用极谱法或电感耦合等离子体质谱法进行测定；锆元素采用原子荧光光谱法或酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定，以上检测方法在精密度和正确度方面有待提高，且操作步骤繁琐，过程复杂，耗时长，劳动强度较大。在土地质量地球化学评价、耕地土壤环境质量类别划分、生态环境保护等项目中，硼、镉、钴、锆、钼通常为必测项目，因其含量较低，前处理过程和测试手段复杂，对测试条件要求较高。本标准的制定和实施不仅能较好地解决上述问题，实现硼、镉、钴、锆、钼等多元素同时测定，而且相较现行标准方法，使用本标准方法至少可降低 4/5 的时间成本、2/3 的人工和材料成本，综合成本可节约 2/3，同时大大提高测试方法的精密度和正确度。

## 10.2 标准的重要意义

开展土壤和沉积物硼、镉、钴、锆、钼等元素检测，通过改进新技术新方法，解决土壤和沉积物分析测试领域中的关键性和综合性问题，既是推动土地质量调查、维护公众健康的重大民生工程，又是促进国土空间生态修复、推动富锆特色农业发展的重要基础性工作；同时对建立健全我省土壤环境管理体系，提升土壤环境管理水平，促进土壤资源永续利用，保障农产品质量、优化农业生产布局、确保国家粮食安全，为加快农业农村现代化、全面推进乡村振兴、促进生态文明建设具有重要意义。

## 附件 1 方法验证方案

### 《土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定 密闭消解-电感耦合等离子体质谱法》验证方案

#### 1.试剂和材料

所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

1.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

1.2 氢氟酸： $\rho(\text{HF})=1.298 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

1.3 硝酸溶液：1+1，用（1.1）配制。

1.4 硝酸溶液：2+98，用（1.1）配制。

1.5 标准溶液

1.5.1 单元素标准储备液

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100~1000 mg/L含硝酸溶液（1.4）的标准储备溶液，溶液酸度保持在1.0%(V/V)以上。亦可购买市售有证标准物质。

1.5.2 多元素混合标准储备液： $\rho=10.0 \text{ mg/L}$ 。

用硝酸溶液（1.4）稀释单元素标准储备液（1.5.1）配制。亦可购买市售有证标准物质。

1.5.3 多元素标准使用液： $\rho=200 \text{ g/L}$ 。

用硝酸溶液（1.4）稀释标准储备液（1.5.1或1.5.2）配制成多元素混合标准使用液。亦可购买市售有证标准物质。

1.5.4 内标标准储备液： $\rho=10.0 \text{ mg/L}$ 。

选用 $^{115}\text{In}$ ， $^{45}\text{Sc}$ ， $^{103}\text{Rh}$ ， $^{89}\text{Y}$ 为内标元素、内标元素的选择见下表1。

表 1 推荐的分析物质量与内标物

| 元素 | 质量数 | 内标 |
|----|-----|----|
| 硼  | 11  | Sc |
| 镉  | 111 | Rh |
|    | 114 | In |
| 钴  | 59  | Sc |
| 锆  | 74  | Y  |

|   |    |    |
|---|----|----|
| 钨 | 95 | Rh |
|   | 98 | Rh |

1.5.5 内标标准使用液： $\rho=100 \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液（1.4）稀释内标储备液（1.5.4）配制成内标标准使用液。由于不同仪器使用的蠕动泵管管径不同，在线加入内标时，加入的浓度也不同，因此在配制内标标准使用液时应使内标元素在试样中的浓度为10~50  $\mu\text{g/L}$ 。

1.7 质谱仪调谐溶液： $\rho=10 \mu\text{g/L}$ 。

选用含有锂(Li)、钇(Y)、铍(Be)、镁(Mg)、钴(Co)、铟(In)、铊(Tl)、铅(Pb)和铋(Bi)元素为质谱仪的调谐溶液，用硝酸溶液（1.4）稀释至10  $\mu\text{g/L}$ 。

1.8 氩气：纯度不低于99.999%。

1.9 氦气：纯度不低于99.999%。

## 2. 仪器和设备

2.1 电感耦合等离子体质谱仪及其相应的设备。仪器工作环境和对电压的要求需根据仪器说明书进行执行。仪器扫描范围：5-250 amu，分辨率：10%峰高出所对应的峰宽应介于0.6~0.8 amu。

2.2 电热鼓风干燥箱。

2.3 聚四氟乙烯密闭消解罐：可抗压、耐酸、耐腐蚀，具有泄压功能。

2.4 温控电热板：控制精度 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ，最高温度可设定至250 $^\circ\text{C}$ 。

2.5 分析天平：精度为0.0001g。

2.6 尼龙筛：0.15 mm（100目）。

2.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 3. 样品

### 3.1 样品采集与保存

按照HJ/T 166的相关规定采集和保存土壤和沉积物样品。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

### 3.2 样品的制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照HJ/T 166的要求，将采集的样品进行风干、粗磨、细磨至过孔径0.15 mm（100目）筛（2.6）。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

### 3.3 试样的制备

准确称取0.1000g土壤和沉积物样品于聚四氟乙烯内胆内，加入1.0 mL硝酸（1.1）和3.0 mL氢氟酸（1.2），静置30 min后盖上盖子放入消解罐，拧紧消解罐，放入180 $^\circ\text{C}$ 电热鼓风干燥箱消解12 h。敞开烘箱门降温，待温度降至室温后取出消解罐，打开消解罐取出聚四氟乙

烯内胆。打开聚四氟乙烯坩埚盖子，于120℃电热板上加热赶酸至溶液小体积（1 mL以内），加入1mL硝酸（1.1）继续赶酸至加溶液小体积（1 mL以内），最后加入1+1硝酸溶液（1.3）2 mL微热，取下转移到50 mL塑料容量瓶中（冲洗聚四氟乙烯坩埚盖），定容摇匀，上机测试。

### 3.4实验室空白试样的制备

不加样品，按照与试样的制备（3.3）相同步骤制备实验室空白试样。

## 4.分析步骤

### 4.1 仪器调试

#### 4.1.1 仪器的参考条件

不同型号的仪器其最佳工作条件不同，标准模式、碰撞/反应池模式等应按照仪器使用说明书进行操作。仪器干扰及消除见表2和表3。

表 2 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

| 分子离子                                      | 质量      | 受干扰元素 |
|---|---------|-------|
| $^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$           | 72      | Ge    |
| $^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$           | 74      | Ge    |
| $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$           | 95      | Mo    |
| $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$           | 97      | Mo    |
| $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ | 98      | Mo    |
| ZrO                                       | 106-112 | Cd    |
| MoO                                       | 108-116 | Cd    |

表 3 ICP-MS 测定中常用的干扰校对方程

| 同位素               | 干扰校对方程  |
|-------------------|---|
| $^{98}\text{Mo}$  | $^{98}\text{M}-0.146\times^{99}\text{M}$                            |
| $^{111}\text{Cd}$ | $^{111}\text{M}-0.027\times^{118}\text{M}-1.63\times^{108}\text{M}$ |
| $^{114}\text{Cd}$ | $^{114}\text{M}-0.027\times^{118}\text{M}-1.63\times^{108}\text{M}$ |

注 1：“M”为元素通用符号；

注 2：在仪器配备碰撞反应池的条件下，选用碰撞反应池技术消除干扰时，可忽略上述干扰校对方程。

#### 4.1.2 仪器调谐

点燃等离子体，仪器稳定30 min。使用质谱仪调谐液（1.7）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号的相对标准偏差≤5%，在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校正。

#### 4.2 标准曲线的绘制

依次配制一系列待测元素标准溶液，在容量瓶中取一定体积的标准使用液，配制标准曲线。镉（Cd）、锗（Ge）、钼（Mo）、钴（Co）浓度为0.00 μg/L、0.05 μg/L、0.10 μg/L、0.20 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L；硼（B）浓度为0.00 μg/L、1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L、500.0 μg/L。内标元素标准使用液在样品雾化之前通过蠕动泵自动加入。

用ICP-MS测定标准溶液，以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

#### 4.3 测定

##### 4.3.1 仪器的参考条件

试样测定前，先用硝酸溶液（1.4）冲洗信号直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。试样测定时应加入与绘制标准时相同量的内标元素标准使用溶液。若样品中待测元素的浓度超出校准曲线范围，需用硝酸溶液（1.4）稀释后重新测定。试样溶液基体复杂，多原子离子干扰严重时，可通过氦气（1.9）碰撞/反应池模式技术进行校正。

##### 4.3.2 实验室空白试样的测定

按照“4.3.1”与试样相同的测试条件测定实验室空白试样。

### 5.结果计算与表示

#### 5.1 结果计算

样品中元素含量按照公式(1)进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm} \times 1000} \quad (1)$$

式中：

$\omega$ —样品中金属元素的含量，mg/kg；

$\rho$ —由标准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度，μg/L；

$\rho_0$ —实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度，μg/L；

$m$ —称取过筛后样品的质量，g；

$V$ —消解后试样的定容体积，mL；

$f$ —试样的稀释倍数；

$W_{dm}$ —土壤样品干物质的含量，%。

#### 5.2 结果表示

砷、钴结果保留三位有效数字；镉、锆、钼保留到小数点后第三位。

## 6.方法验证方案

### 6.1 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）附录A中A.1.1方法检出限的一般确定方法，按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值3~5倍的空白加标样品进行7次平行测定，计算7次平行测定的标准偏差S，按公式（2）计算方法检出限，以4倍检出限作为测定下限。将标准曲线数据列入《方法验证报告》表2-1，检出限和测定下限数据列入《方法验证报告》表2-2。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

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分布（单侧），n=7时，t=3.143；

S——n次平行测定的标准偏差。

注：各验证实验室应根据各自估计方法检出限值确定空白加标样品浓度，以保证其浓度在估计方法检出限值3~5倍之间。

### 6.2 方法正确度

#### 6.2.1 精密度的验证

标准物质的测定：各验证实验室采用GBW07544（GSS-53）、GBW07549（GSS-58）、GBW07563（GSS-72）、GBW07564（GSS-73）、GBW07311（GSD-11）、GBW07309（GSD-9）共6个不同浓度有证标准物质，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算各标准物质样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。将上述实验结果列于《方法验证报告》表3-1。

实际样品的测定：各验证实验室采用土壤（2023YP1）、沉积物（2023YP2）样品共2个，按全程序每个实际样品平行测定6次，分别计算各标准物质样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。将上述实验结果列于《方法验证报告》表3-2。

#### 6.2.2 正确度的验证

标准物质的测定：同精密度验证中的标准物质测定，分别计算各浓度样品测定的相对误差，结果列入《方法验证报告》表3-1。

实际样品的测定：同精密度验证中的实际样品测定，分别计算各类型样品的相对误差，结果列入《方法验证报告》表3-2。

## 附件 2 方法验证报告（汇总）

方法名称：土壤和沉积物 硼、镉、钴、锆、钼的测定  
密闭消解-电感耦合等离子体质谱法

项目主编单位：山东省物化探勘查院

验证单位：山东省第一地质矿产勘查院、山东省第七地质矿产勘查院、山东省第  
四地质矿产勘查院、山东省第八地质矿产勘查院、山东省鲁北地质工  
程勘察院

项目负责人及职称：毕建玲 高级工程师

通讯地址：济南市历城区郭店街道物探花园南院 电话：0531-88280960

报告编写人及职称：辜洋建 工程师

报告日期：2023 年 09 月 10 日

# 1 原始测试数据

## 1.1 实验室基本情况

本方法的6家验证实验室依次为：山东省物化探勘查院、山东省第一地质矿产勘查院、山东省第七地质矿产勘查院、山东省第四地质矿产勘查院、山东省第八地质矿产勘查院、山东省鲁北地质工程勘察院，具体参加验证人员见表1-1，使用仪器见表1-2，使用试剂及耗材见表1-3。

表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

| 编号 | 单位           | 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业        | 从事相关分析工作年限 |
|----|--------------|-----|----|----|-------|-------------|------------|
| 1  | 山东省物化探勘查院    | 毕建玲 | 女  | 41 | 高级工程师 | 分析化学        | 15         |
|    |              | 陈璐  | 女  | 39 | 高级工程师 | 化学工程与工艺     | 16         |
|    |              | 辜洋建 | 男  | 29 | 工程师   | 海洋地质        | 4          |
|    |              | 王玉环 | 女  | 28 | 助理工程师 | 环境科学与工程     | 3          |
| 2  | 山东省第一地质矿产勘查院 | 李洁  | 女  | 40 | 高级工程师 | 应用化学        | 17         |
|    |              | 孙爽  | 男  | 38 | 高级工程师 | 应用化学        | 17         |
|    |              | 孙国明 | 男  | 40 | 高级工程  | 应用化学        | 16         |
|    |              | 牛志祥 | 男  | 28 | 工程师   | 矿物学、岩石学、矿床学 | 5          |
| 3  | 山东省第七地质矿产勘查院 | 褚志远 | 男  | 37 | 高级工程师 | 地质工程        | 14         |
|    |              | 赵月华 | 男  | 41 | 高级工程师 | 环境工程        | 17         |
| 4  | 山东省第四地       | 黄鑫  | 男  | 33 | 工程师   | 水工环         | 2          |

|   |                          |     |   |    |       |      |    |
|---|--------------------------|-----|---|----|-------|------|----|
|   | 质矿产<br>勘查院               | 于梦翌 | 男 | 40 | 工程师   | 化学工程 | 18 |
| 5 | 山东省<br>第八地<br>质矿产<br>勘查院 | 刘加召 | 男 | 46 | 高级工程师 | 选矿工程 | 22 |
|   |                          | 刘美晨 | 男 | 41 | 高级工程师 | 应用化学 | 17 |
| 6 | 山东省<br>鲁北地<br>质工程<br>勘察院 | 邹平  | 男 | 36 | 工程师   | 化学   | 13 |
|   |                          | 陈真  | 女 | 36 | 工程师   | 应用化学 | 12 |

表 1-1-2 使用仪器情况登记表

| 编号 | 仪器名称        | 仪器厂家        | 规格型号        | 仪器出厂编号       | 性能状况 | 备注 |
|----|-------------|-------------|-------------|--------------|------|----|
| 1  | 电感耦合等离子体质谱仪 | PerkinElmer | NexION1000G | 899N9102304G | 良好   |    |
| 2  | 电感耦合等离子体质谱仪 | PerkinElmer | NexION300X  | 81XN2051003  | 良好   |    |
| 3  | 电感耦合等离子体质谱仪 | 赛默飞世尔       | iCAP RQ     | ICAPRQ0110   | 良好   |    |
| 4  | 电感耦合等离子体质谱仪 | 赛默飞世尔       | iCAP RQ     | ICAPRQ00229  | 良好   |    |
| 5  | 电感耦合等离子体质谱仪 | 赛默飞世尔       | ICAP Qc     | SN0334R      | 良好   |    |
| 6  | 电感耦合等离子体质谱仪 | 赛默飞世尔       | iCAP RQ     | ICAPRQ03341  | 良好   |    |

表 1-1-3 使用试剂及耗材登记表

| 名称 | 生产厂家、规格 | 备注 |
|----|---------|----|
|----|---------|----|

|                                      |                                 |  |
|--------------------------------------|---------------------------------|--|
| 硝酸                                   | 烟台远东精细化工有限公司 500mL/瓶 GR         |  |
| 氢氟酸                                  | 烟台远东精细化工有限公司 500mL/瓶 GR         |  |
| 国家液体标准样品<br>(硼) GSB 04-1716-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 国家液体标准样品<br>(镉) GSB 04-1721-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 国家液体标准样品<br>(钴) GSB 04-1722-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 国家液体标准样品<br>(锆) GSB 04-1728-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 国家液体标准样品<br>(钼) GSB 04-1737-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 国家液体标准样品<br>(铟) GSB 04-1731-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 国家液体标准样品<br>(钨) GSB 04-1750-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 国家液体标准样品<br>(铈) GSB 04-1746-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 国家液体标准样品<br>(钇) GSB 04-1788-<br>2004 | 国家有色金属及电子材料分析测试中心、1000 μg/mL    |  |
| 土壤成分分析标准物质<br>GBW07544 (GSS-53)      | 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70 克/<br>瓶 |  |

|                                    |                                |  |
|------------------------------------|--------------------------------|--|
| 土壤成分分析标准物质<br>GBW07549 (GSS-58)    | 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/<br>瓶 |  |
| 土壤成分分析标准物质<br>GBW07563 (GSS-72)    | 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/<br>瓶 |  |
| 土壤成分分析标准物质<br>GBW07564 (GSS-73)    | 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/<br>瓶 |  |
| 水系沉积物成分分析标准物质<br>GBW07311 (GSD-11) | 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/<br>瓶 |  |
| 水系沉积物成分分析标准物质<br>GBW07309 (GSD-9)  | 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/<br>瓶 |  |

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表 (实验室 1)

| 平行样品编号         | B     | Cd    | Co    | Ge    | Mo    |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测定结果 (mg/kg)   | 1     | 2.275 | 0.051 | 0.046 | 0.045 | 0.045 |
|                | 2     | 2.035 | 0.042 | 0.032 | 0.040 | 0.031 |
|                | 3     | 1.553 | 0.038 | 0.041 | 0.038 | 0.038 |
|                | 4     | 2.101 | 0.045 | 0.047 | 0.033 | 0.041 |
|                | 5     | 2.226 | 0.036 | 0.039 | 0.046 | 0.037 |
|                | 6     | 2.308 | 0.039 | 0.043 | 0.048 | 0.048 |
|                | 7     | 1.950 | 0.046 | 0.042 | 0.044 | 0.039 |
| 平均值 (mg/kg)    | 2.064 | 0.042 | 0.041 | 0.042 | 0.040 |       |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.260 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.006 |       |
| t 值            | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |       |
| 检出限 (mg/kg)    | 0.82  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |       |
| 测定下限 (mg/kg)   | 3.27  | 0.07  | 0.06  | 0.07  | 0.07  |       |

表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表 (实验室 2)

| 平行样品编号       | B | Cd    | Co    | Ge    | Mo    |       |
|--------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 2.125 | 0.039 | 0.038 | 0.040 | 0.033 |
|              | 2 | 2.113 | 0.045 | 0.051 | 0.044 | 0.038 |
|              | 3 | 1.902 | 0.043 | 0.033 | 0.035 | 0.045 |
|              | 4 | 1.669 | 0.032 | 0.046 | 0.030 | 0.041 |

|                |   |       |       |       |       |       |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
|                | 5 | 2.004 | 0.031 | 0.040 | 0.039 | 0.049 |
|                | 6 | 2.135 | 0.037 | 0.033 | 0.050 | 0.034 |
|                | 7 | 2.556 | 0.040 | 0.041 | 0.042 | 0.038 |
| 平均值 (mg/kg)    |   | 2.072 | 0.038 | 0.040 | 0.040 | 0.040 |
| 标准偏差 S (mg/kg) |   | 0.270 | 0.005 | 0.007 | 0.006 | 0.006 |
| t 值            |   | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg)    |   | 0.85  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
| 测定下限 (mg/kg)   |   | 3.40  | 0.07  | 0.08  | 0.08  | 0.07  |

表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表 (实验室 3)

| 平行样品编号         | B | Cd    | Co    | Ge    | Mo    |       |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测定结果 (mg/kg)   | 1 | 2.275 | 0.036 | 0.038 | 0.041 | 0.033 |
|                | 2 | 2.288 | 0.047 | 0.048 | 0.042 | 0.038 |
|                | 3 | 1.996 | 0.046 | 0.032 | 0.038 | 0.045 |
|                | 4 | 1.803 | 0.030 | 0.048 | 0.030 | 0.043 |
|                | 5 | 1.893 | 0.029 | 0.038 | 0.037 | 0.050 |
|                | 6 | 1.939 | 0.040 | 0.031 | 0.054 | 0.031 |
|                | 7 | 2.442 | 0.038 | 0.041 | 0.040 | 0.038 |
| 平均值 (mg/kg)    |   | 2.091 | 0.038 | 0.039 | 0.040 | 0.040 |
| 标准偏差 S (mg/kg) |   | 0.242 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 |
| t 值            |   | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg)    |   | 0.76  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
| 测定下限 (mg/kg)   |   | 3.04  | 0.09  | 0.09  | 0.09  | 0.08  |

表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表 (实验室 4)

| 平行样品编号         | B | Cd    | Co    | Ge    | Mo    |       |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测定结果 (mg/kg)   | 1 | 2.240 | 0.056 | 0.048 | 0.044 | 0.049 |
|                | 2 | 2.075 | 0.045 | 0.032 | 0.040 | 0.030 |
|                | 3 | 1.862 | 0.041 | 0.040 | 0.036 | 0.037 |
|                | 4 | 1.938 | 0.044 | 0.043 | 0.034 | 0.040 |
|                | 5 | 2.166 | 0.037 | 0.041 | 0.047 | 0.035 |
|                | 6 | 2.537 | 0.036 | 0.041 | 0.053 | 0.052 |
|                | 7 | 1.887 | 0.043 | 0.039 | 0.046 | 0.037 |
| 平均值 (mg/kg)    |   | 2.101 | 0.043 | 0.041 | 0.043 | 0.040 |
| 标准偏差 S (mg/kg) |   | 0.239 | 0.007 | 0.005 | 0.007 | 0.008 |
| t 值            |   | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg)    |   | 0.75  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
| 测定下限 (mg/kg)   |   | 3.01  | 0.08  | 0.06  | 0.08  | 0.10  |

表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表 (实验室 5)

| 平行样品编号         |   | B     | Cd    | Co    | Ge    | Mo    |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测定结果 (mg/kg)   | 1 | 2.238 | 0.042 | 0.040 | 0.041 | 0.031 |
|                | 2 | 2.112 | 0.048 | 0.054 | 0.044 | 0.035 |
|                | 3 | 1.959 | 0.046 | 0.033 | 0.033 | 0.043 |
|                | 4 | 1.902 | 0.030 | 0.044 | 0.032 | 0.038 |
|                | 5 | 1.976 | 0.034 | 0.040 | 0.036 | 0.053 |
|                | 6 | 2.126 | 0.040 | 0.034 | 0.053 | 0.034 |
|                | 7 | 2.740 | 0.040 | 0.038 | 0.040 | 0.036 |
| 平均值 (mg/kg)    |   | 2.150 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.039 |
| 标准偏差 S (mg/kg) |   | 0.285 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.007 |
| t 值            |   | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg)    |   | 0.89  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
| 测定下限 (mg/kg)   |   | 3.58  | 0.08  | 0.09  | 0.09  | 0.09  |

表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表（实验室 6）

| 平行样品编号         |   | B     | Cd    | Co    | Ge    | Mo    |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测定结果 (mg/kg)   | 1 | 2.159 | 0.050 | 0.044 | 0.045 | 0.047 |
|                | 2 | 1.885 | 0.041 | 0.031 | 0.037 | 0.028 |
|                | 3 | 1.528 | 0.036 | 0.042 | 0.038 | 0.035 |
|                | 4 | 2.080 | 0.042 | 0.048 | 0.030 | 0.045 |
|                | 5 | 2.149 | 0.036 | 0.035 | 0.046 | 0.038 |
|                | 6 | 2.411 | 0.038 | 0.046 | 0.043 | 0.046 |
|                | 7 | 2.027 | 0.045 | 0.043 | 0.042 | 0.037 |
| 平均值 (mg/kg)    |   | 2.034 | 0.041 | 0.041 | 0.040 | 0.039 |
| 标准偏差 S (mg/kg) |   | 0.274 | 0.005 | 0.006 | 0.006 | 0.007 |
| t 值            |   | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (mg/kg)    |   | 0.86  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
| 测定下限 (mg/kg)   |   | 3.45  | 0.06  | 0.08  | 0.07  | 0.09  |

### 1.3 方法精密度和正确度测试数据

6家实验室进行了方法精密度的验证工作。采用本方法消解了国家一级标准样（土壤及水系沉积物）GBW07544（GSS-53）、GBW07549（GSS-58）、GBW07563（GSS-72）、GBW07564（GSS-73）、GBW07311（GSD-11）、GBW07309（GSD-9），及实际样品（土壤及水系沉积物）2023YP1、2023YP2，按照方法样品分析步骤进行分析。验证数据见附

表1-3-1至附表1-3-48。

### 1.3.1 标准物质测试数据汇总

表 1-3-1 标准物质测试数据表（实验室 1）

| 序号              | 标准物质（GBW07544（GSS-53）） |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                      | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 55.2                   | 0.161 | 11.2 | 1.16 | 0.83 |    |
|                 | 53.8                   | 0.155 | 10.8 | 1.10 | 0.83 |    |
|                 | 53.9                   | 0.158 | 10.7 | 1.18 | 0.90 |    |
|                 | 54.3                   | 0.159 | 11.3 | 1.19 | 0.88 |    |
|                 | 55.1                   | 0.163 | 11.5 | 1.15 | 0.81 |    |
|                 | 53.6                   | 0.164 | 11.3 | 1.11 | 0.85 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 54.3                   | 0.160 | 11.1 | 1.15 | 0.85 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54                     | 0.160 | 11.0 | 1.15 | 0.86 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.69                   | 0.00  | 0.31 | 0.04 | 0.03 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 1.26                   | 2.09  | 2.82 | 3.18 | 4.01 |    |

表 1-3-2 标准物质测试数据表（实验室 1）

| 序号              | 标准物质（GBW07549（GSS-58）） |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                      | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 26.3                   | 0.173 | 7.65 | 1.25 | 0.60 |    |
|                 | 26.1                   | 0.182 | 7.26 | 1.24 | 0.58 |    |
|                 | 26.9                   | 0.186 | 7.77 | 1.24 | 0.57 |    |
|                 | 27.3                   | 0.171 | 7.35 | 1.22 | 0.66 |    |
|                 | 27.1                   | 0.176 | 7.66 | 1.31 | 0.63 |    |
|                 | 26.9                   | 0.184 | 7.63 | 1.23 | 0.64 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 26.8                   | 0.179 | 7.55 | 1.25 | 0.61 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 27                     | 0.18  | 7.6  | 1.24 | 0.62 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.47                   | 0.01  | 0.20 | 0.03 | 0.04 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 1.75                   | 3.46  | 2.65 | 2.55 | 5.80 |    |

表 1-3-3 标准物质测试数据表（实验室 1）

| 序号              | 标准物质（GBW07563（GSS-72）） |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                      | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 88.7                   | 0.377 | 21.7 | 2.27 | 0.41 |    |
|                 | 87.6                   | 0.360 | 20.8 | 2.20 | 0.43 |    |
|                 | 86.9                   | 0.354 | 20.1 | 2.11 | 0.39 |    |
|                 | 86.8                   | 0.355 | 20.9 | 2.18 | 0.45 |    |
|                 | 88.3                   | 0.371 | 21.6 | 2.16 | 0.42 |    |
|                 | 88.1                   | 0.359 | 22.3 | 2.23 | 0.40 |    |

|                |      |       |      |      |      |  |
|----------------|------|-------|------|------|------|--|
| 平均值 (mg/kg)    | 87.7 | 0.363 | 21.2 | 2.19 | 0.42 |  |
| 标准物质值 (mg/kg)  | 88   | 0.36  | 21.9 | 2.22 | 0.43 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.77 | 0.01  | 0.78 | 0.06 | 0.02 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%) | 0.88 | 2.56  | 3.69 | 2.54 | 5.18 |  |

表 1-3-4 标准物质测试数据表 (实验室 1)

| 序号              | 标准物质 (GBW07564 (GSS-73)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 124                      | 0.670 | 31.3 | 1.74 | 2.72 |    |
|                 | 121                      | 0.682 | 28.9 | 1.76 | 2.64 |    |
|                 | 118                      | 0.699 | 29.7 | 1.86 | 2.63 |    |
|                 | 115                      | 0.712 | 30.3 | 1.84 | 2.61 |    |
|                 | 119                      | 0.686 | 30.7 | 1.81 | 2.77 |    |
|                 | 125                      | 0.684 | 29.7 | 1.85 | 2.78 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 120                      | 0.689 | 30.1 | 1.81 | 2.69 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 125                      | 0.69  | 30.3 | 1.78 | 2.7  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 3.78                     | 0.01  | 0.85 | 0.05 | 0.07 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 3.14                     | 2.13  | 2.82 | 2.75 | 2.77 |    |

表 1-3-5 标准物质测试数据表 (实验室 1)

| 序号              | 标准物质 (GBW07311 (GSD-11)) |      |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 67.1                     | 2.33 | 8.56 | 1.88 | 5.93 |    |
|                 | 68.9                     | 2.37 | 8.61 | 1.91 | 5.94 |    |
|                 | 68.5                     | 2.18 | 8.44 | 1.77 | 5.82 |    |
|                 | 67.3                     | 2.19 | 8.48 | 1.76 | 5.79 |    |
|                 | 69.1                     | 2.38 | 8.49 | 1.74 | 5.96 |    |
|                 | 68.8                     | 2.25 | 8.39 | 1.83 | 5.77 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 68.3                     | 2.28 | 8.50 | 1.82 | 5.87 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 68                       | 2.3  | 8.5  | 1.81 | 5.9  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.86                     | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.08 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 1.26                     | 3.89 | 0.94 | 3.83 | 1.44 |    |

表 1-3-6 标准物质测试数据表 (实验室 1)

| 序号              | 标准物质 (GBW07309 (GSD-9)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                       | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 56.6                    | 0.280 | 14.1 | 1.40 | 0.70 |    |
|                 | 55.1                    | 0.270 | 14.6 | 1.38 | 0.66 |    |
|                 | 50.0                    | 0.260 | 14.9 | 1.33 | 0.59 |    |
|                 | 56.1                    | 0.270 | 13.3 | 1.35 | 0.63 |    |
|                 | 57.1                    | 0.260 | 13.8 | 1.37 | 0.72 |    |

|                |      |       |      |      |      |  |
|----------------|------|-------|------|------|------|--|
|                | 58.1 | 0.270 | 13.7 | 1.22 | 0.66 |  |
| 平均值 (mg/kg)    | 55.5 | 0.268 | 14.1 | 1.34 | 0.66 |  |
| 标准物质值 (mg/kg)  | 54   | 0.26  | 14.4 | 1.3  | 0.64 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 2.86 | 0.01  | 0.60 | 0.06 | 0.05 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%) | 5.16 | 2.81  | 4.23 | 4.79 | 7.11 |  |

表 1-3-7 标准物质测试数据表 (实验室 2)

| 序号              | 标准物质 (GBW07544 (GSS-53)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 53.8                     | 0.160 | 10.9 | 1.14 | 0.84 |    |
|                 | 54.6                     | 0.161 | 11.0 | 1.12 | 0.87 |    |
|                 | 55.0                     | 0.159 | 10.8 | 1.18 | 0.89 |    |
|                 | 53.7                     | 0.157 | 11.1 | 1.17 | 0.85 |    |
|                 | 54.6                     | 0.160 | 11.4 | 1.15 | 0.83 |    |
|                 | 53.6                     | 0.158 | 10.9 | 1.14 | 0.87 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 54.22                    | 0.159 | 11.0 | 1.15 | 0.81 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54                       | 0.160 | 11.0 | 1.15 | 0.86 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.59                     | 0.00  | 0.21 | 0.02 | 0.02 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 1.08                     | 0.92  | 1.94 | 1.91 | 2.75 |    |

表 1-3-8 标准物质测试数据表 (实验室 2)

| 序号              | 标准物质 (GBW07549 (GSS-58)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 26.8                     | 0.176 | 7.35 | 1.22 | 0.61 |    |
|                 | 27.3                     | 0.179 | 7.61 | 1.35 | 0.63 |    |
|                 | 26.9                     | 0.182 | 7.55 | 1.27 | 0.59 |    |
|                 | 27.2                     | 0.174 | 7.38 | 1.11 | 0.57 |    |
|                 | 27.1                     | 0.183 | 7.71 | 1.25 | 0.61 |    |
|                 | 26.8                     | 0.179 | 7.61 | 1.35 | 0.57 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 27.0                     | 0.179 | 7.54 | 1.26 | 0.60 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 27                       | 0.18  | 7.6  | 1.24 | 0.62 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.21                     | 0.00  | 0.14 | 0.09 | 0.02 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 0.79                     | 1.92  | 1.88 | 7.15 | 4.06 |    |

表 1-3-9 标准物质测试数据表 (实验室 2)

| 序号              | 标准物质 (GBW07563 (GSS-72)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 88.4                     | 0.377 | 20.8 | 2.27 | 0.45 |    |
|                 | 88.6                     | 0.365 | 21.6 | 2.20 | 0.38 |    |
|                 | 87.6                     | 0.356 | 21.4 | 2.11 | 0.42 |    |
|                 | 87.8                     | 0.364 | 22.1 | 2.18 | 0.40 |    |
|                 | 88.4                     | 0.357 | 21.5 | 2.16 | 0.44 |    |

|                |      |       |      |      |      |  |
|----------------|------|-------|------|------|------|--|
|                | 87.9 | 0.361 | 23.0 | 2.23 | 0.47 |  |
| 平均值 (mg/kg)    | 88.1 | 0.363 | 21.7 | 2.19 | 0.43 |  |
| 标准物质值 (mg/kg)  | 88   | 0.36  | 21.9 | 2.22 | 0.43 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.40 | 0.01  | 0.75 | 0.06 | 0.03 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%) | 0.46 | 2.09  | 3.44 | 2.54 | 7.80 |  |

表 1-3-10 标准物质测试数据表 (实验室 2)

| 序号              | 标准物质 (GBW07564 (GSS-73)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 123                      | 0.675 | 30.8 | 1.75 | 2.74 |    |
|                 | 126                      | 0.684 | 30.7 | 1.83 | 2.68 |    |
|                 | 121                      | 0.692 | 29.8 | 1.85 | 2.66 |    |
|                 | 118                      | 0.695 | 30.5 | 1.76 | 2.74 |    |
|                 | 120                      | 0.683 | 31.1 | 1.81 | 2.75 |    |
|                 | 127                      | 0.692 | 29.8 | 1.77 | 2.80 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 123                      | 0.687 | 30.5 | 1.80 | 2.73 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 125                      | 0.69  | 30.3 | 1.78 | 2.7  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 3.51                     | 0.01  | 0.54 | 0.04 | 0.05 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 2.86                     | 1.10  | 1.77 | 2.28 | 1.86 |    |

表 1-3-11 标准物质测试数据表 (实验室 2)

| 序号              | 标准物质 (GBW07311 (GSD-11)) |      |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 67.5                     | 2.35 | 8.57 | 1.82 | 5.96 |    |
|                 | 68.6                     | 2.19 | 8.62 | 1.90 | 5.79 |    |
|                 | 68.7                     | 2.25 | 8.46 | 1.74 | 5.84 |    |
|                 | 67.8                     | 2.29 | 8.51 | 1.84 | 5.86 |    |
|                 | 67.9                     | 2.31 | 8.44 | 1.82 | 5.93 |    |
|                 | 68.5                     | 2.26 | 8.38 | 1.78 | 5.84 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 68.2                     | 2.28 | 8.50 | 1.82 | 5.87 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 68                       | 2.3  | 8.5  | 1.81 | 5.9  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.50                     | 0.06 | 0.09 | 0.05 | 0.06 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 0.73                     | 2.42 | 1.04 | 2.99 | 1.08 |    |

表 1-3-12 标准物质测试数据表 (实验室 2)

| 序号              | 标准物质 (GBW07309 (GSD-9)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                       | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 55.4                    | 0.273 | 14.6 | 1.25 | 0.68 |    |
|                 | 54.7                    | 0.265 | 14.2 | 1.36 | 0.71 |    |
|                 | 54.8                    | 0.266 | 13.8 | 1.34 | 0.58 |    |
|                 | 53.7                    | 0.257 | 14.7 | 1.41 | 0.66 |    |

|                |      |       |      |      |      |  |
|----------------|------|-------|------|------|------|--|
|                | 54.4 | 0.262 | 13.9 | 1.26 | 0.63 |  |
|                | 55.2 | 0.263 | 13.6 | 1.34 | 0.67 |  |
| 平均值 (mg/kg)    | 54.7 | 0.264 | 14.1 | 1.33 | 0.66 |  |
| 标准物质值 (mg/kg)  | 54   | 0.26  | 14.4 | 1.3  | 0.64 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.61 | 0.01  | 0.45 | 0.06 | 0.05 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%) | 1.11 | 2.00  | 3.15 | 4.61 | 6.88 |  |

表 1-3-13 标准物质测试数据表 (实验室 3)

| 序号              | 标准物质 (GBW07544 (GSS-53)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 56.3                     | 0.162 | 11.3 | 1.27 | 0.92 |    |
|                 | 49.7                     | 0.161 | 11.7 | 1.08 | 0.84 |    |
|                 | 52.3                     | 0.161 | 10.5 | 1.27 | 0.79 |    |
|                 | 52.3                     | 0.173 | 10.0 | 1.16 | 0.72 |    |
|                 | 57.3                     | 0.164 | 11.1 | 1.11 | 0.76 |    |
|                 | 56.7                     | 0.183 | 11.7 | 1.24 | 0.85 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 54.1                     | 0.167 | 11.1 | 1.19 | 0.81 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54                       | 0.160 | 11.0 | 1.15 | 0.86 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 3.09                     | 0.01  | 0.68 | 0.08 | 0.07 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 5.71                     | 5.33  | 6.16 | 7.01 | 8.79 |    |

表 1-3-14 标准物质测试数据表 (实验室 3)

| 序号              | 标准物质 (GBW07549 (GSS-58)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 27.6                     | 0.177 | 7.66 | 1.18 | 0.64 |    |
|                 | 26.6                     | 0.170 | 7.61 | 1.25 | 0.59 |    |
|                 | 29.7                     | 0.198 | 7.78 | 1.19 | 0.56 |    |
|                 | 28.6                     | 0.182 | 7.91 | 1.25 | 0.65 |    |
|                 | 28.4                     | 0.176 | 7.38 | 1.24 | 0.72 |    |
|                 | 27.2                     | 0.201 | 7.66 | 1.31 | 0.61 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 28.0                     | 0.184 | 7.67 | 1.24 | 0.63 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 27                       | 0.18  | 7.6  | 1.24 | 0.62 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 1.11                     | 0.01  | 0.18 | 0.05 | 0.06 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 3.96                     | 6.87  | 2.32 | 3.82 | 8.86 |    |

表 1-3-15 标准物质测试数据表 (实验室 3)

| 序号              | 标准物质 (GBW07563 (GSS-72)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 85.1                     | 0.378 | 23.8 | 2.15 | 0.43 |    |
|                 | 84.8                     | 0.353 | 23.7 | 2.03 | 0.40 |    |
|                 | 85.7                     | 0.371 | 21.1 | 2.11 | 0.41 |    |

|                |      |       |      |      |      |  |
|----------------|------|-------|------|------|------|--|
|                | 88.1 | 0.353 | 20.9 | 2.20 | 0.45 |  |
|                | 88.6 | 0.391 | 19.9 | 2.02 | 0.45 |  |
|                | 89.3 | 0.387 | 21.0 | 1.98 | 0.41 |  |
| 平均值 (mg/kg)    | 86.9 | 0.372 | 21.7 | 2.08 | 0.43 |  |
| 标准物质值 (mg/kg)  | 88   | 0.36  | 21.9 | 2.22 | 0.43 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 1.96 | 0.02  | 1.62 | 0.09 | 0.02 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%) | 2.25 | 4.41  | 7.46 | 4.09 | 5.10 |  |

表 1-3-16 标准物质测试数据表 (实验室 3)

| 序号              | 标准物质 (GBW07564 (GSS-73)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 128                      | 0.735 | 30.7 | 1.71 | 2.44 |    |
|                 | 129                      | 0.676 | 32.6 | 1.83 | 2.81 |    |
|                 | 131                      | 0.616 | 30.5 | 1.87 | 2.66 |    |
|                 | 125                      | 0.747 | 31.3 | 1.83 | 2.67 |    |
|                 | 121                      | 0.700 | 30.7 | 1.78 | 2.83 |    |
|                 | 125                      | 0.757 | 29.1 | 1.80 | 2.71 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 127                      | 0.705 | 30.8 | 1.80 | 2.69 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 125                      | 0.69  | 30.3 | 1.78 | 2.7  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 3.56                     | 0.05  | 1.14 | 0.06 | 0.14 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 2.82                     | 7.55  | 3.70 | 3.05 | 5.21 |    |

表 1-3-17 标准物质测试数据表 (实验室 3)

| 序号              | 标准物质 (GBW07311 (GSD-11)) |      |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 66.4                     | 2.26 | 8.17 | 1.91 | 6.03 |    |
|                 | 67.3                     | 2.33 | 8.11 | 1.80 | 6.10 |    |
|                 | 68.0                     | 2.25 | 8.05 | 1.77 | 5.83 |    |
|                 | 69.2                     | 2.58 | 8.13 | 1.91 | 5.87 |    |
|                 | 71.1                     | 2.41 | 8.55 | 1.83 | 5.46 |    |
|                 | 67.5                     | 2.22 | 8.80 | 1.82 | 6.02 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 68.3                     | 2.34 | 8.30 | 1.84 | 5.89 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 68                       | 2.3  | 8.5  | 1.81 | 5.9  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 1.67                     | 0.14 | 0.30 | 0.06 | 0.23 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 2.45                     | 5.78 | 3.64 | 3.15 | 3.94 |    |

表 1-3-18 标准物质测试数据表 (实验室 3)

| 序号 | 标准物质 (GBW07309 (GSD-9)) |       |      |      |      | 备注 |
|----|-------------------------|-------|------|------|------|----|
|    | B                       | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
|    | 46.2                    | 0.243 | 13.3 | 1.20 | 0.67 |    |

|                 |      |       |      |      |      |  |
|-----------------|------|-------|------|------|------|--|
| 测定结果<br>(mg/kg) | 58.2 | 0.272 | 15.1 | 1.30 | 0.58 |  |
|                 | 54.1 | 0.299 | 14.5 | 1.36 | 0.61 |  |
|                 | 55.0 | 0.267 | 14.0 | 1.40 | 0.66 |  |
|                 | 56.3 | 0.244 | 13.8 | 1.40 | 0.67 |  |
|                 | 51.1 | 0.258 | 14.2 | 1.34 | 0.66 |  |
| 平均值 (mg/kg)     | 53.5 | 0.264 | 14.2 | 1.33 | 0.64 |  |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54   | 0.26  | 14.4 | 1.3  | 0.64 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 4.28 | 0.02  | 0.62 | 0.08 | 0.04 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 8.00 | 7.90  | 4.35 | 5.67 | 5.87 |  |

表 1-3-19 标准物质测试数据表 (实验室 4)

| 序号              | 标准物质 (GBW07544 (GSS-53)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 55.1                     | 0.160 | 11.2 | 1.17 | 0.90 |    |
|                 | 53.3                     | 0.165 | 10.7 | 1.09 | 0.87 |    |
|                 | 54.1                     | 0.162 | 9.5  | 1.21 | 0.82 |    |
|                 | 54.3                     | 0.166 | 10.7 | 1.23 | 0.82 |    |
|                 | 55.1                     | 0.162 | 12.0 | 1.18 | 0.80 |    |
|                 | 56.2                     | 0.170 | 11.7 | 1.26 | 0.90 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 54.7                     | 0.164 | 11.0 | 1.19 | 0.85 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54                       | 0.160 | 11.0 | 1.15 | 0.86 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 1.00                     | 0.00  | 0.89 | 0.06 | 0.04 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 1.84                     | 2.19  | 8.11 | 4.96 | 5.17 |    |

表 1-3-20 标准物质测试数据表 (实验室 4)

| 序号              | 标准物质 (GBW07549 (GSS-58)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 27.2                     | 0.177 | 7.66 | 1.25 | 0.69 |    |
|                 | 27.2                     | 0.180 | 7.54 | 1.18 | 0.60 |    |
|                 | 26.9                     | 0.178 | 7.82 | 1.26 | 0.61 |    |
|                 | 27.3                     | 0.188 | 7.46 | 1.32 | 0.66 |    |
|                 | 27.0                     | 0.179 | 7.89 | 1.15 | 0.68 |    |
|                 | 27.1                     | 0.182 | 7.53 | 1.26 | 0.64 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 27.1                     | 0.181 | 7.65 | 1.24 | 0.65 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 27                       | 0.18  | 7.6  | 1.24 | 0.62 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.15                     | 0.00  | 0.17 | 0.06 | 0.04 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 0.54                     | 2.20  | 2.26 | 4.98 | 5.67 |    |

表 1-3-21 标准物质测试数据表 (实验室 4)

| 序号 | 标准物质 (GBW07563 (GSS-72)) |    |    |    |    | 备注 |
|----|--------------------------|----|----|----|----|----|
|    | B                        | Cd | Co | Ge | Mo |    |

|                 |      |       |      |      |      |  |
|-----------------|------|-------|------|------|------|--|
| 测定结果<br>(mg/kg) | 88.6 | 0.347 | 20.9 | 2.31 | 0.44 |  |
|                 | 85.5 | 0.361 | 21.6 | 2.15 | 0.43 |  |
|                 | 87.7 | 0.384 | 21.5 | 2.13 | 0.40 |  |
|                 | 86.9 | 0.320 | 20.9 | 2.21 | 0.46 |  |
|                 | 91.2 | 0.388 | 20.4 | 2.21 | 0.41 |  |
|                 | 85.9 | 0.365 | 22.4 | 2.08 | 0.41 |  |
| 平均值 (mg/kg)     | 87.6 | 0.361 | 21.3 | 2.18 | 0.43 |  |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 88   | 0.36  | 21.9 | 2.22 | 0.43 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 2.09 | 0.03  | 0.70 | 0.08 | 0.02 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 2.38 | 6.96  | 3.30 | 3.67 | 5.31 |  |

表 1-3-22 标准物质测试数据表 (实验室 4)

| 序号              | 标准物质 (GBW07564 (GSS-73)) |       |      |      |       | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|-------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo    |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 120                      | 0.689 | 31.8 | 1.61 | 2.57  |    |
|                 | 121                      | 0.651 | 32.5 | 1.94 | 3.29  |    |
|                 | 119                      | 0.690 | 28.8 | 1.89 | 2.58  |    |
|                 | 125                      | 0.711 | 37.2 | 1.70 | 2.76  |    |
|                 | 131                      | 0.649 | 31.5 | 1.74 | 3.03  |    |
|                 | 141                      | 0.691 | 30.6 | 2.02 | 2.58  |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 126                      | 0.680 | 32.1 | 1.82 | 2.80  |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 125                      | 0.69  | 30.3 | 1.78 | 2.7   |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 8.50                     | 0.02  | 2.82 | 0.16 | 0.30  |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 6.73                     | 3.64  | 8.79 | 8.67 | 10.64 |    |

表 1-3-23 标准物质测试数据表 (实验室 4)

| 序号              | 标准物质 (GBW07311 (GSD-11)) |      |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 65.4                     | 2.19 | 8.44 | 1.77 | 6.52 |    |
|                 | 69.3                     | 2.47 | 8.35 | 1.78 | 5.56 |    |
|                 | 64.0                     | 2.11 | 8.66 | 1.88 | 5.94 |    |
|                 | 68.8                     | 2.67 | 8.71 | 1.97 | 6.35 |    |
|                 | 70.1                     | 2.42 | 8.54 | 1.80 | 5.31 |    |
|                 | 71.5                     | 2.21 | 8.60 | 1.88 | 6.60 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 68.2                     | 2.35 | 8.55 | 1.85 | 6.05 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 68                       | 2.3  | 8.5  | 1.81 | 5.9  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 2.88                     | 0.21 | 0.14 | 0.08 | 0.53 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 4.23                     | 9.03 | 1.59 | 4.19 | 8.79 |    |

表 1-3-24 标准物质测试数据表 (实验室 4)

| 序号 | 标准物质 (GBW07309 (GSD-9)) | 备注 |
|----|-------------------------|----|
|----|-------------------------|----|

|                 | B    | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |  |
|-----------------|------|-------|------|------|------|--|
| 测定结果<br>(mg/kg) | 46.3 | 0.253 | 14.4 | 1.23 | 0.69 |  |
|                 | 59.9 | 0.266 | 14.1 | 1.35 | 0.60 |  |
|                 | 55.4 | 0.267 | 13.4 | 1.25 | 0.65 |  |
|                 | 57.3 | 0.245 | 15.2 | 1.44 | 0.67 |  |
|                 | 61.4 | 0.267 | 14.3 | 1.36 | 0.68 |  |
|                 | 59.3 | 0.283 | 14.9 | 1.32 | 0.66 |  |
| 平均值 (mg/kg)     | 56.6 | 0.264 | 14.4 | 1.33 | 0.66 |  |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54   | 0.26  | 14.4 | 1.3  | 0.64 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 5.46 | 0.01  | 0.63 | 0.08 | 0.03 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 9.65 | 4.99  | 4.38 | 5.82 | 4.84 |  |

表 1-3-25 标准物质测试数据表 (实验室 5)

| 序号              | 标准物质 (GBW07544 (GSS-53)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 53.5                     | 0.162 | 12.1 | 1.14 | 0.96 |    |
|                 | 54.2                     | 0.150 | 11.0 | 1.13 | 0.82 |    |
|                 | 59.9                     | 0.180 | 10.2 | 1.15 | 0.81 |    |
|                 | 53.1                     | 0.173 | 10.4 | 1.11 | 0.88 |    |
|                 | 55.9                     | 0.149 | 11.7 | 1.25 | 0.83 |    |
|                 | 55.2                     | 0.172 | 12.0 | 1.10 | 0.93 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 55.3                     | 0.164 | 11.2 | 1.15 | 0.87 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54                       | 0.160 | 11.0 | 1.15 | 0.86 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 2.48                     | 0.01  | 0.82 | 0.05 | 0.06 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 4.49                     | 7.82  | 7.31 | 4.70 | 7.16 |    |

表 1-3-26 标准物质测试数据表 (实验室 5)

| 序号              | 标准物质 (GBW07549 (GSS-58)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 26.5                     | 0.188 | 7.44 | 1.08 | 0.66 |    |
|                 | 23.7                     | 0.180 | 7.65 | 1.22 | 0.65 |    |
|                 | 27.1                     | 0.186 | 7.89 | 1.34 | 0.60 |    |
|                 | 26.3                     | 0.191 | 7.61 | 1.26 | 0.68 |    |
|                 | 27.2                     | 0.175 | 7.58 | 1.19 | 0.58 |    |
|                 | 28.1                     | 0.198 | 7.36 | 1.23 | 0.61 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 26.5                     | 0.186 | 7.59 | 1.22 | 0.63 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 27                       | 0.18  | 7.6  | 1.24 | 0.62 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 1.50                     | 0.01  | 0.18 | 0.09 | 0.04 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 5.67                     | 4.36  | 2.43 | 7.01 | 6.19 |    |

表 1-3-27 标准物质测试数据表 (实验室 5)

| 序号              | 标准物质 (GBW07563 (GSS-72)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 93.2                     | 0.344 | 21.1 | 2.52 | 0.41 |    |
|                 | 87.7                     | 0.317 | 22.5 | 2.02 | 0.46 |    |
|                 | 88.9                     | 0.379 | 21.9 | 2.18 | 0.39 |    |
|                 | 83.0                     | 0.307 | 22.3 | 2.29 | 0.44 |    |
|                 | 91.8                     | 0.366 | 23.5 | 2.13 | 0.49 |    |
|                 | 81.4                     | 0.401 | 21.8 | 2.35 | 0.41 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 87.7                     | 0.352 | 22.2 | 2.25 | 0.43 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 88                       | 0.36  | 21.9 | 2.22 | 0.43 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 4.70                     | 0.04  | 0.81 | 0.18 | 0.04 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 5.36                     | 10.34 | 3.63 | 7.87 | 8.59 |    |

表 1-3-28 标准物质测试数据表 (实验室 5)

| 序号              | 标准物质 (GBW07564 (GSS-73)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 128                      | 0.690 | 31.5 | 1.73 | 2.37 |    |
|                 | 121                      | 0.604 | 30.5 | 1.80 | 2.90 |    |
|                 | 118                      | 0.682 | 29.8 | 1.81 | 2.69 |    |
|                 | 123                      | 0.711 | 34.4 | 1.80 | 2.83 |    |
|                 | 135                      | 0.674 | 31.8 | 1.57 | 2.88 |    |
|                 | 119                      | 0.722 | 26.2 | 1.86 | 2.80 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 124                      | 0.681 | 30.7 | 1.76 | 2.75 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 125                      | 0.69  | 30.3 | 1.78 | 2.7  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 6.45                     | 0.04  | 2.71 | 0.10 | 0.20 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 5.20                     | 6.11  | 8.82 | 5.83 | 7.22 |    |

表 1-3-29 标准物质测试数据表 (实验室 5)

| 序号              | 标准物质 (GBW07311 (GSD-11)) |      |      |      |       | 备注 |
|-----------------|--------------------------|------|------|------|-------|----|
|                 | B                        | Cd   | Co   | Ge   | Mo    |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 69.1                     | 2.22 | 8.54 | 1.77 | 6.48  |    |
|                 | 77.2                     | 2.44 | 8.61 | 1.68 | 5.50  |    |
|                 | 65.8                     | 2.08 | 8.44 | 1.80 | 5.44  |    |
|                 | 70.6                     | 2.41 | 8.17 | 1.79 | 5.76  |    |
|                 | 65.5                     | 2.47 | 7.71 | 1.82 | 5.59  |    |
|                 | 68.1                     | 2.35 | 8.77 | 1.89 | 6.94  |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 69.4                     | 2.33 | 8.37 | 1.79 | 5.95  |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 68                       | 2.3  | 8.5  | 1.81 | 5.9   |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 4.29                     | 0.15 | 0.38 | 0.07 | 0.61  |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 6.19                     | 6.46 | 4.55 | 3.83 | 10.33 |    |

表 1-3-30 标准物质测试数据表 (实验室 5)

| 序号              | 标准物质 (GBW07309 (GSD-9)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                       | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 53.6                    | 0.245 | 13.7 | 1.24 | 0.66 |    |
|                 | 58.6                    | 0.272 | 13.3 | 1.38 | 0.60 |    |
|                 | 50.0                    | 0.266 | 13.9 | 1.36 | 0.62 |    |
|                 | 53.2                    | 0.257 | 13.8 | 1.47 | 0.73 |    |
|                 | 56.9                    | 0.252 | 15.4 | 1.25 | 0.66 |    |
|                 | 55.1                    | 0.276 | 14.9 | 1.38 | 0.63 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 54.6                    | 0.261 | 14.2 | 1.35 | 0.65 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54                      | 0.26  | 14.4 | 1.3  | 0.64 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 3.02                    | 0.01  | 0.80 | 0.09 | 0.05 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 5.54                    | 4.60  | 5.68 | 6.50 | 7.02 |    |

表 1-3-31 标准物质测试数据表 (实验室 6)

| 序号              | 标准物质 (GBW07544 (GSS-53)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 54.1                     | 0.165 | 11.9 | 1.11 | 0.82 |    |
|                 | 55.3                     | 0.161 | 9.9  | 1.10 | 0.79 |    |
|                 | 53.8                     | 0.170 | 11.0 | 1.20 | 0.88 |    |
|                 | 56.9                     | 0.164 | 10.3 | 1.27 | 0.81 |    |
|                 | 59.3                     | 0.159 | 12.7 | 1.27 | 0.81 |    |
|                 | 51.5                     | 0.169 | 11.5 | 1.08 | 0.91 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 55.2                     | 0.165 | 11.2 | 1.17 | 0.84 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54                       | 0.160 | 11.0 | 1.15 | 0.86 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 2.70                     | 0.00  | 1.04 | 0.09 | 0.05 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 4.90                     | 2.62  | 9.24 | 7.39 | 5.64 |    |

表 1-3-32 标准物质测试数据表 (实验室 6)

| 序号              | 标准物质 (GBW07549 (GSS-58)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 28.1                     | 0.177 | 7.77 | 1.22 | 0.65 |    |
|                 | 27.3                     | 0.185 | 7.32 | 1.23 | 0.62 |    |
|                 | 26.6                     | 0.203 | 7.59 | 1.28 | 0.63 |    |
|                 | 29.7                     | 0.171 | 7.81 | 1.31 | 0.69 |    |
|                 | 25.0                     | 0.183 | 7.35 | 1.18 | 0.70 |    |
|                 | 27.9                     | 0.182 | 7.67 | 1.22 | 0.57 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 27.4                     | 0.184 | 7.59 | 1.24 | 0.64 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 27                       | 0.18  | 7.6  | 1.24 | 0.62 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 1.58                     | 0.01  | 0.21 | 0.05 | 0.05 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 5.75                     | 5.89  | 2.75 | 3.78 | 7.47 |    |

表 1-3-33 标准物质测试数据表 (实验室 6)

| 序号              | 标准物质 (GBW07563 (GSS-72)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 86.6                     | 0.337 | 22.3 | 2.67 | 0.45 |    |
|                 | 90.3                     | 0.371 | 19.9 | 2.05 | 0.42 |    |
|                 | 88.3                     | 0.366 | 20.0 | 2.26 | 0.41 |    |
|                 | 87.9                     | 0.354 | 22.1 | 2.18 | 0.42 |    |
|                 | 91.5                     | 0.381 | 23.0 | 2.31 | 0.40 |    |
|                 | 81.8                     | 0.391 | 22.7 | 2.42 | 0.39 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 87.7                     | 0.367 | 21.7 | 2.32 | 0.42 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 88                       | 0.36  | 21.9 | 2.22 | 0.43 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 3.39                     | 0.02  | 1.37 | 0.21 | 0.02 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 3.87                     | 5.26  | 6.31 | 9.24 | 5.00 |    |

表 1-3-34 标准物质测试数据表 (实验室 6)

| 序号              | 标准物质 (GBW07564 (GSS-73)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 125                      | 0.705 | 33.1 | 1.81 | 2.66 |    |
|                 | 122                      | 0.688 | 31.7 | 1.82 | 2.87 |    |
|                 | 128                      | 0.676 | 29.9 | 1.88 | 2.60 |    |
|                 | 113                      | 0.715 | 34.5 | 1.92 | 2.87 |    |
|                 | 135                      | 0.617 | 31.1 | 1.66 | 2.67 |    |
|                 | 131                      | 0.683 | 30.1 | 1.68 | 2.72 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 126                      | 0.681 | 31.7 | 1.80 | 2.73 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 125                      | 0.69  | 30.3 | 1.78 | 2.7  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 7.69                     | 0.03  | 1.79 | 0.11 | 0.11 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 6.12                     | 5.05  | 5.63 | 5.85 | 4.16 |    |

表 1-3-35 标准物质测试数据表 (实验室 6)

| 序号              | 标准物质 (GBW07311 (GSD-11)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                        | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 68.7                     | 2.22  | 8.53 | 1.85 | 6.12 |    |
|                 | 69.2                     | 2.35  | 8.84 | 1.82 | 5.93 |    |
|                 | 71.1                     | 2.04  | 8.33 | 1.88 | 5.64 |    |
|                 | 67.5                     | 2.41  | 8.75 | 2.05 | 5.86 |    |
|                 | 68.1                     | 2.56  | 8.41 | 1.73 | 5.54 |    |
|                 | 65.5                     | 1.95  | 8.09 | 1.84 | 6.02 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 68.4                     | 2.26  | 8.49 | 1.86 | 5.85 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 68                       | 2.3   | 8.5  | 1.81 | 5.9  |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 1.86                     | 0.23  | 0.28 | 0.11 | 0.22 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 2.72                     | 10.24 | 3.26 | 5.66 | 3.81 |    |

表 1-3-36 标准物质测试数据表 (实验室 6)

| 序号              | 标准物质 (GBW07309 (GSD-9)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-------------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                       | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 54.3                    | 0.264 | 14.3 | 1.26 | 0.61 |    |
|                 | 57.8                    | 0.273 | 14.9 | 1.40 | 0.64 |    |
|                 | 53.1                    | 0.255 | 14.0 | 1.39 | 0.59 |    |
|                 | 52.8                    | 0.243 | 14.5 | 1.34 | 0.66 |    |
|                 | 55.3                    | 0.259 | 15.0 | 1.33 | 0.68 |    |
|                 | 52.4                    | 0.261 | 13.3 | 1.47 | 0.69 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 54.3                    | 0.259 | 14.3 | 1.37 | 0.65 |    |
| 标准物质值 (mg/kg)   | 54                      | 0.26  | 14.4 | 1.3  | 0.64 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 2.03                    | 0.01  | 0.63 | 0.07 | 0.04 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 3.73                    | 3.85  | 4.38 | 5.26 | 6.10 |    |

### 1.3.2 实际样品测试数据汇总

表 1-3-37 实际样品测试数据表 (实验室 1)

| 序号              | 样品 (2023YP1 (土壤)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                 | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 44.1              | 0.102 | 7.35 | 1.33 | 0.89 |    |
|                 | 43.8              | 0.100 | 7.12 | 1.35 | 0.95 |    |
|                 | 45.2              | 0.095 | 7.33 | 1.41 | 0.95 |    |
|                 | 44.1              | 0.096 | 7.02 | 1.42 | 0.93 |    |
|                 | 43.5              | 0.101 | 6.89 | 1.44 | 0.91 |    |
|                 | 43.2              | 0.098 | 7.03 | 1.35 | 0.90 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 44.0              | 0.099 | 7.12 | 1.38 | 0.92 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.69              | 0.00  | 0.18 | 0.05 | 0.03 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 1.57              | 2.84  | 2.57 | 3.29 | 2.78 |    |

表 1-3-38 实际样品测试数据表 (实验室 1)

| 序号              | 样品 (2023YP2 (沉积物)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|--------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                  | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 12.9               | 0.115 | 18.9 | 1.44 | 0.91 |    |
|                 | 13.8               | 0.113 | 18.9 | 1.46 | 0.82 |    |
|                 | 13.9               | 0.121 | 19.3 | 1.49 | 0.83 |    |
|                 | 14.6               | 0.125 | 19.5 | 1.39 | 0.85 |    |
|                 | 14.1               | 0.126 | 19.8 | 1.41 | 0.85 |    |
|                 | 12.9               | 0.119 | 19.6 | 1.40 | 0.79 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 13.7               | 0.120 | 19.3 | 1.43 | 0.84 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.68               | 0.01  | 0.37 | 0.04 | 0.04 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 4.95               | 4.37  | 1.93 | 2.70 | 4.78 |    |

表 1-3-39 实际样品测试数据表（实验室 2）

| 序号              | 样品（2023YP1（土壤）） |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-----------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B               | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 44.3            | 0.103 | 7.19 | 1.37 | 0.87 |    |
|                 | 44.2            | 0.102 | 7.15 | 1.42 | 0.91 |    |
|                 | 43.6            | 0.103 | 6.93 | 1.27 | 0.93 |    |
|                 | 45.0            | 0.099 | 7.14 | 1.36 | 0.89 |    |
|                 | 43.8            | 0.096 | 7.06 | 1.43 | 0.82 |    |
|                 | 44.2            | 0.101 | 7.02 | 1.32 | 0.95 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 44.2            | 0.101 | 7.08 | 1.36 | 0.90 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.48            | 0.00  | 0.10 | 0.06 | 0.05 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 1.09            | 2.75  | 1.37 | 4.44 | 5.18 |    |

表 1-3-40 实际样品测试数据表（实验室 2）

| 序号              | 样品（2023YP2（沉积物）） |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 13.2             | 0.116 | 19.2 | 1.46 | 0.87 |    |
|                 | 12.7             | 0.118 | 18.6 | 1.41 | 0.79 |    |
|                 | 13.9             | 0.123 | 19.1 | 1.38 | 0.86 |    |
|                 | 12.9             | 0.126 | 18.8 | 1.37 | 0.88 |    |
|                 | 13.6             | 0.117 | 18.6 | 1.45 | 0.92 |    |
|                 | 14.2             | 0.115 | 19.4 | 1.38 | 0.81 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 13.4             | 0.119 | 19.0 | 1.41 | 0.86 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.58             | 0.00  | 0.33 | 0.04 | 0.05 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 4.36             | 3.65  | 1.76 | 2.75 | 5.57 |    |

表 1-3-41 实际样品测试数据表（实验室 3）

| 序号              | 样品（2023YP1（土壤）） |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-----------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B               | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 42.5            | 0.107 | 7.50 | 1.31 | 0.84 |    |
|                 | 42.9            | 0.100 | 7.32 | 1.49 | 0.94 |    |
|                 | 42.7            | 0.103 | 6.72 | 1.24 | 0.93 |    |
|                 | 45.9            | 0.102 | 6.86 | 1.40 | 0.89 |    |
|                 | 44.5            | 0.094 | 6.96 | 1.45 | 0.79 |    |
|                 | 42.0            | 0.102 | 7.24 | 1.28 | 0.99 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 43.4            | 0.101 | 7.10 | 1.36 | 0.90 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 1.48            | 0.00  | 0.30 | 0.10 | 0.07 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 3.41            | 4.22  | 4.22 | 7.34 | 8.09 |    |

表 1-3-42 实际样品测试数据表（实验室 3）

| 序号 | 样品（2023YP2（沉积物）） | 备注 |
|----|------------------|----|
|----|------------------|----|

|                 | B    | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |  |
|-----------------|------|-------|------|------|------|--|
| 测定结果<br>(mg/kg) | 13.8 | 0.112 | 19.0 | 1.51 | 0.88 |  |
|                 | 12.9 | 0.115 | 18.8 | 1.36 | 0.80 |  |
|                 | 13.6 | 0.117 | 18.4 | 1.32 | 0.86 |  |
|                 | 12.7 | 0.125 | 19.4 | 1.38 | 0.88 |  |
|                 | 14.0 | 0.111 | 19.0 | 1.40 | 0.94 |  |
|                 | 13.7 | 0.113 | 20.3 | 1.36 | 0.84 |  |
| 平均值 (mg/kg)     | 13.5 | 0.116 | 19.2 | 1.39 | 0.87 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.52 | 0.01  | 0.65 | 0.07 | 0.05 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 3.90 | 4.44  | 3.40 | 4.70 | 5.40 |  |

表 1-3-43 实际样品测试数据表 (实验室 4)

| 序号              | 样品 (2023YP1(土壤)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 44.2             | 0.109 | 7.36 | 1.28 | 0.81 |    |
|                 | 43.1             | 0.100 | 7.56 | 1.42 | 0.92 |    |
|                 | 43.4             | 0.101 | 6.46 | 1.27 | 0.94 |    |
|                 | 48.1             | 0.100 | 6.66 | 1.41 | 0.85 |    |
|                 | 45.9             | 0.097 | 6.84 | 1.47 | 0.76 |    |
|                 | 42.6             | 0.098 | 7.12 | 1.26 | 0.95 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 44.6             | 0.101 | 7.00 | 1.35 | 0.87 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 2.09             | 0.00  | 0.42 | 0.09 | 0.08 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 4.68             | 4.23  | 6.03 | 6.80 | 8.87 |    |

表 1-3-44 实际样品测试数据表 (实验室 4)

| 序号              | 样品 (2023YP2(沉积物)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                 | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 13.5              | 0.109 | 18.1 | 1.57 | 0.89 |    |
|                 | 12.9              | 0.115 | 19.0 | 1.40 | 0.83 |    |
|                 | 14.0              | 0.121 | 18.0 | 1.27 | 0.89 |    |
|                 | 12.7              | 0.129 | 19.3 | 1.39 | 0.88 |    |
|                 | 13.9              | 0.106 | 19.9 | 1.41 | 0.93 |    |
|                 | 13.1              | 0.117 | 21.0 | 1.33 | 0.85 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 13.4              | 0.116 | 19.2 | 1.40 | 0.88 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.54              | 0.01  | 1.13 | 0.10 | 0.03 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 4.01              | 7.15  | 5.90 | 7.22 | 3.97 |    |

表 1-3-45 实际样品测试数据表 (实验室 5)

| 序号 | 样品 (2023YP1(土壤)) |    |    |    |    | 备注 |
|----|------------------|----|----|----|----|----|
|    | B                | Cd | Co | Ge | Mo |    |

|                 |      |       |      |      |      |  |
|-----------------|------|-------|------|------|------|--|
| 测定结果<br>(mg/kg) | 42.5 | 0.113 | 7.20 | 1.24 | 0.82 |  |
|                 | 43.2 | 0.103 | 7.83 | 1.47 | 0.92 |  |
|                 | 44.4 | 0.096 | 6.40 | 1.32 | 0.95 |  |
|                 | 49.9 | 0.103 | 6.74 | 1.43 | 0.86 |  |
|                 | 45.2 | 0.101 | 7.16 | 1.41 | 0.76 |  |
|                 | 40.8 | 0.096 | 7.00 | 1.29 | 0.93 |  |
| 平均值 (mg/kg)     | 44.3 | 0.102 | 7.06 | 1.36 | 0.87 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 3.13 | 0.01  | 0.48 | 0.09 | 0.07 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 7.05 | 6.14  | 6.84 | 6.61 | 8.44 |  |

表 1-3-46 实际样品测试数据表 (实验室 5)

| 序号              | 样品 (2023YP2(沉积物)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                 | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 13.0              | 0.110 | 17.2 | 1.58 | 0.85 |    |
|                 | 13.5              | 0.112 | 19.4 | 1.35 | 0.82 |    |
|                 | 14.2              | 0.121 | 17.6 | 1.24 | 0.87 |    |
|                 | 12.3              | 0.125 | 20.2 | 1.42 | 0.86 |    |
|                 | 14.5              | 0.103 | 19.7 | 1.44 | 0.89 |    |
|                 | 13.3              | 0.111 | 20.4 | 1.34 | 0.83 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 13.5              | 0.114 | 19.1 | 1.40 | 0.85 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.80              | 0.01  | 1.36 | 0.11 | 0.03 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 5.95              | 7.03  | 7.11 | 8.23 | 3.03 |    |

表 1-3-47 实际样品测试数据表 (实验室 6)

| 序号              | 样品号 (2023YP1(土壤)) |       |      |      |      | 备注 |
|-----------------|-------------------|-------|------|------|------|----|
|                 | B                 | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
| 测定结果<br>(mg/kg) | 42.8              | 0.117 | 7.38 | 1.27 | 0.86 |    |
|                 | 44.7              | 0.103 | 7.75 | 1.54 | 0.95 |    |
|                 | 45.7              | 0.099 | 6.10 | 1.35 | 0.96 |    |
|                 | 50.5              | 0.105 | 7.06 | 1.37 | 0.90 |    |
|                 | 47.1              | 0.100 | 6.85 | 1.44 | 0.78 |    |
|                 | 42.3              | 0.096 | 7.19 | 1.27 | 0.93 |    |
| 平均值 (mg/kg)     | 45.5              | 0.103 | 7.06 | 1.37 | 0.90 |    |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 3.03              | 0.01  | 0.56 | 0.10 | 0.07 |    |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 6.65              | 7.16  | 7.92 | 7.58 | 7.55 |    |

表 1-3-48 实际样品测试数据表 (实验室 6)

| 序号 | 样品号 (2023YP2(沉积物)) |       |      |      |      | 备注 |
|----|--------------------|-------|------|------|------|----|
|    | B                  | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |    |
|    | 12.9               | 0.109 | 17.8 | 1.59 | 0.89 |    |

|                 |      |       |      |      |      |  |
|-----------------|------|-------|------|------|------|--|
| 测定结果<br>(mg/kg) | 13.1 | 0.117 | 19.1 | 1.35 | 0.85 |  |
|                 | 14.8 | 0.123 | 16.8 | 1.29 | 0.91 |  |
|                 | 12.7 | 0.123 | 20.0 | 1.48 | 0.85 |  |
|                 | 14.2 | 0.100 | 19.5 | 1.37 | 0.89 |  |
|                 | 12.9 | 0.114 | 21.0 | 1.36 | 0.83 |  |
| 平均值 (mg/kg)     | 13.4 | 0.114 | 19.0 | 1.41 | 0.87 |  |
| 标准偏差 S (mg/kg)  | 0.86 | 0.01  | 1.52 | 0.11 | 0.03 |  |
| 相对标准偏差 RSD (%)  | 6.38 | 7.74  | 7.98 | 7.74 | 3.56 |  |

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1-1 方法检出限 (MDL)、测定下限 (LOQ) 结果汇总表

单位: mg/kg

| 元素    |   | B   | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |      |
|-------|---|-----|------|------|------|------|------|
| 实验室编号 | 1 | MDL | 0.85 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
|       |   | LOQ | 3.40 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.07 |
|       | 2 | MDL | 0.82 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
|       |   | LOQ | 3.27 | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.07 |
|       | 3 | MDL | 0.76 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
|       |   | LOQ | 3.04 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.08 |
|       | 4 | MDL | 0.75 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
|       |   | LOQ | 3.01 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.10 |
|       | 5 | MDL | 0.89 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
|       |   | LOQ | 3.58 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
|       | 6 | MDL | 0.86 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
|       |   | LOQ | 3.45 | 0.06 | 0.08 | 0.07 | 0.09 |

### 2.2 精密度数据汇总

#### 2.2.1 标准物质精密度数据汇总

标准物质测定的精密度结果见表 2-2-1。

#### 2.2.1 实际样品精密度数据汇总

实际样品测定的精密度结果见表 2-2-2。

### 2.3 正确度数据汇总

标准物质测定的正确度结果见表 2-3-1~2-3-6。

表 2-3-1 正确度结果汇总表

| 序号                            | 标准物质 (GBW07544 (GSS-53)) |      |       |      |      |      |
|-------------------------------|--------------------------|------|-------|------|------|------|
|                               | 元素                       | B    | Cd    | Co   | Ge   | Mo   |
|                               | 标准物质值 (mg/kg)            | 54   | 0.160 | 11   | 1.15 | 0.86 |
| 1                             | 平均值 (mg/kg)              | 54.3 | 0.160 | 11.1 | 1.15 | 0.85 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.59 | 0.00  | 1.21 | 0.14 | 1.16 |
| 2                             | 平均值 (mg/kg)              | 54.2 | 0.159 | 11.0 | 1.15 | 0.86 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.4  | 0.52  | 0.15 | 0.00 | 0.19 |
| 3                             | 平均值 (mg/kg)              | 54.1 | 0.167 | 11.1 | 1.19 | 0.81 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.19 | 4.58  | 0.45 | 3.33 | 5.43 |
| 4                             | 平均值 (mg/kg)              | 54.7 | 0.164 | 11.0 | 1.19 | 0.85 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 1.27 | 2.60  | 0.30 | 3.48 | 0.97 |
| 5                             | 平均值 (mg/kg)              | 55.3 | 0.164 | 11.2 | 1.15 | 0.87 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 2.41 | 2.71  | 2.12 | 0.29 | 1.36 |
| 6                             | 平均值 (mg/kg)              | 55.2 | 0.165 | 11.2 | 1.17 | 0.84 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 2.13 | 2.92  | 1.97 | 1.88 | 2.71 |
| 相对误差均值 $\overline{RE}$        |                          | 1.16 | 2.22  | 1.04 | 1.52 | 1.97 |
| 相对误差的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ |                          | 0.93 | 1.69  | 0.86 | 1.61 | 1.88 |

表 2-3-2 正确度结果汇总表

| 序号                            | 标准物质 (GBW07549 (GSS-58)) |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|
|                               | 元素                       | B    | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |
|                               | 标准物质值 (mg/kg)            | 27   | 0.18 | 7.6  | 1.24 | 0.62 |
| 1                             | 平均值 (mg/kg)              | 26.8 | 0.18 | 7.6  | 1.25 | 0.61 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.86 | 0.74 | 0.61 | 0.67 | 1.08 |
| 2                             | 平均值 (mg/kg)              | 27.0 | 0.18 | 7.5  | 1.26 | 0.60 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.1  | 0.65 | 0.86 | 1.48 | 3.76 |
| 3                             | 平均值 (mg/kg)              | 28.0 | 0.18 | 7.7  | 1.24 | 0.63 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 3.77 | 2.22 | 0.88 | 0.27 | 1.34 |
| 4                             | 平均值 (mg/kg)              | 27.1 | 0.18 | 7.7  | 1.24 | 0.65 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.43 | 0.37 | 0.66 | 0.27 | 4.30 |
| 5                             | 平均值 (mg/kg)              | 26.5 | 0.19 | 7.6  | 1.22 | 0.63 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 1.91 | 3.52 | 0.15 | 1.61 | 1.61 |
| 6                             | 平均值 (mg/kg)              | 27.4 | 0.18 | 7.6  | 1.24 | 0.64 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 1.60 | 1.94 | 0.20 | 0.00 | 3.76 |
| 相对误差均值 $\overline{RE}$        |                          | 1.44 | 1.57 | 0.56 | 0.72 | 2.64 |
| 相对误差的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ |                          | 1.33 | 1.21 | 0.32 | 0.68 | 1.45 |

表 2-3-3 正确度结果汇总表

| 序号 | 标准物质 (GBW07563 (GSS-72)) |   |    |    |    |    |
|----|--------------------------|---|----|----|----|----|
|    | 元素                       | B | Cd | Co | Ge | Mo |

|                               |               |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|---------------|------|------|------|------|------|
|                               | 标准物质值 (mg/kg) | 88   | 0.36 | 21.9 | 2.22 | 0.43 |
| 1                             | 平均值 (mg/kg)   | 87.7 | 0.36 | 21.2 | 2.19 | 0.42 |
|                               | 相对误差 RE (%)   | 0.30 | 0.74 | 3.04 | 1.28 | 3.10 |
| 2                             | 平均值 (mg/kg)   | 88.1 | 0.36 | 21.7 | 2.19 | 0.43 |
|                               | 相对误差 RE (%)   | 0.1  | 0.93 | 0.76 | 1.28 | 0.78 |
| 3                             | 平均值 (mg/kg)   | 86.9 | 0.37 | 21.7 | 2.08 | 0.43 |
|                               | 相对误差 RE (%)   | 1.21 | 3.38 | 0.76 | 6.23 | 1.16 |
| 4                             | 平均值 (mg/kg)   | 87.6 | 0.36 | 21.3 | 2.18 | 0.43 |
|                               | 相对误差 RE (%)   | 0.42 | 0.23 | 2.82 | 1.73 | 1.16 |
| 5                             | 平均值 (mg/kg)   | 87.7 | 0.35 | 22.2 | 2.25 | 0.43 |
|                               | 相对误差 RE (%)   | 0.38 | 2.13 | 1.29 | 1.28 | 0.78 |
| 6                             | 平均值 (mg/kg)   | 87.7 | 0.37 | 21.7 | 2.32 | 0.42 |
|                               | 相对误差 RE (%)   | 0.30 | 1.85 | 1.07 | 4.28 | 3.49 |
| 相对误差均值 $\overline{RE}$        |               | 0.46 | 1.54 | 1.62 | 2.68 | 1.74 |
| 相对误差的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ |               | 0.38 | 1.15 | 1.03 | 2.10 | 1.22 |

表 2-3-4 正确度结果汇总表

| 序号                            | 标准物质 (GBW07564 (GSS-73)) |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|
|                               | 元素                       | B    | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |
|                               | 标准物质值 (mg/kg)            | 125  | 0.69 | 30.3 | 1.78 | 2.7  |
| 1                             | 平均值 (mg/kg)              | 120  | 0.69 | 30.1 | 1.81 | 2.69 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 3.73 | 0.17 | 0.66 | 1.69 | 0.31 |
| 2                             | 平均值 (mg/kg)              | 123  | 0.69 | 30.5 | 1.80 | 2.73 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 2.0  | 0.46 | 0.50 | 0.84 | 1.05 |
| 3                             | 平均值 (mg/kg)              | 127  | 0.71 | 30.8 | 1.80 | 2.69 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 1.20 | 2.20 | 1.71 | 1.31 | 0.49 |
| 4                             | 平均值 (mg/kg)              | 126  | 0.68 | 32.1 | 1.82 | 2.80 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.93 | 1.43 | 5.83 | 2.06 | 3.77 |
| 5                             | 平均值 (mg/kg)              | 124  | 0.68 | 30.7 | 1.76 | 2.75 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.80 | 1.38 | 1.32 | 1.03 | 1.67 |
| 6                             | 平均值 (mg/kg)              | 126  | 0.68 | 31.7 | 1.80 | 2.73 |
|                               | 相对误差 RE (%)              | 0.53 | 1.35 | 4.73 | 0.84 | 1.17 |
| 相对误差均值 $\overline{RE}$        |                          | 1.53 | 1.16 | 2.46 | 1.30 | 1.41 |
| 相对误差的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ |                          | 1.19 | 0.74 | 2.26 | 0.49 | 1.25 |

表 2-3-5 正确度结果汇总表

| 序号 | 标准物质 (GBW07311 (GSD-11)) |      |      |      |      |      |
|----|--------------------------|------|------|------|------|------|
|    | 元素                       | B    | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |
|    | 标准物质值 (mg/kg)            | 68   | 2.3  | 8.5  | 1.81 | 5.9  |
| 1  | 平均值 (mg/kg)              | 68.3 | 2.28 | 8.50 | 1.82 | 5.87 |
|    | 相对误差 RE (%)              | 0.42 | 0.72 | 0.06 | 0.28 | 0.54 |
| 2  | 平均值 (mg/kg)              | 68.2 | 2.28 | 8.50 | 1.82 | 5.87 |

|                               |             |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|-------------|------|------|------|------|------|
|                               | 相对误差 RE (%) | 0.25 | 1.09 | 0.04 | 0.37 | 0.51 |
| 3                             | 平均值 (mg/kg) | 68.3 | 2.34 | 8.30 | 1.84 | 5.89 |
|                               | 相对误差 RE (%) | 0.37 | 1.81 | 2.33 | 1.66 | 0.25 |
| 4                             | 平均值 (mg/kg) | 68.2 | 2.35 | 8.55 | 1.85 | 6.05 |
|                               | 相对误差 RE (%) | 0.27 | 1.96 | 0.59 | 2.03 | 2.49 |
| 5                             | 平均值 (mg/kg) | 69.4 | 2.33 | 8.37 | 1.79 | 5.95 |
|                               | 相对误差 RE (%) | 2.03 | 1.23 | 1.49 | 1.01 | 0.88 |
| 6                             | 平均值 (mg/kg) | 68.4 | 2.26 | 8.49 | 1.86 | 5.85 |
|                               | 相对误差 RE (%) | 0.51 | 1.96 | 0.10 | 2.85 | 0.82 |
| 相对误差均值 $\overline{RE}$        |             | 0.64 | 1.46 | 0.77 | 1.37 | 0.91 |
| 相对误差的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ |             | 0.69 | 0.52 | 0.95 | 1.00 | 0.80 |

表 2-3-6 正确度结果汇总表

| 序号                            | 标准物质 (GBW07309 (GSD-9)) |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|
|                               | 元素                      | B    | Cd   | Co   | Ge   | Mo   |
|                               | 标准物质值 (mg/kg)           | 54   | 0.26 | 14.4 | 1.3  | 0.64 |
| 1                             | 平均值 (mg/kg)             | 55.5 | 0.27 | 14.1 | 1.34 | 0.66 |
|                               | 相对误差 RE (%)             | 2.77 | 3.21 | 2.31 | 3.21 | 3.13 |
| 2                             | 平均值 (mg/kg)             | 54.7 | 0.26 | 14.1 | 1.33 | 0.66 |
|                               | 相对误差 RE (%)             | 1.3  | 1.67 | 1.85 | 2.05 | 2.34 |
| 3                             | 平均值 (mg/kg)             | 53.5 | 0.26 | 14.2 | 1.33 | 0.64 |
|                               | 相对误差 RE (%)             | 0.96 | 1.47 | 1.74 | 2.56 | 0.26 |
| 4                             | 平均值 (mg/kg)             | 56.6 | 0.26 | 14.4 | 1.33 | 0.66 |
|                               | 相对误差 RE (%)             | 4.81 | 1.35 | 0.12 | 1.92 | 2.86 |
| 5                             | 平均值 (mg/kg)             | 54.6 | 0.26 | 14.2 | 1.35 | 0.65 |
|                               | 相对误差 RE (%)             | 1.05 | 0.51 | 1.62 | 3.59 | 1.56 |
| 6                             | 平均值 (mg/kg)             | 54.3 | 0.26 | 14.3 | 1.37 | 0.65 |
|                               | 相对误差 RE (%)             | 0.52 | 0.32 | 0.46 | 5.00 | 0.78 |
| 相对误差均值 $\overline{RE}$        |                         | 1.90 | 1.42 | 1.35 | 3.06 | 1.82 |
| 相对误差的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ |                         | 1.62 | 1.03 | 0.86 | 1.15 | 1.15 |

### 3 方法验证结论

#### 3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T6379.6-2009 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

#### 3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

##### (1) 方法检出限和测定下限

6家实验室按照“土壤和沉积物 硼、镉、钴、锗、钼的测定 密闭消解-电感耦合等离子体质谱法”中样品分析的全部步骤进行分析,按 HJ168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限 (MDL) 及测定下限 (LOQ)。统计结果显示: 取样量为 0.1000g, 定容体积 50ml 时, B 方法检出限为 0.75 mg/kg ~ 0.89 mg/kg, 测定下限为 3.01 mg/kg ~ 3.58 mg/kg; Cd 方法检出限为 0.02 mg/kg, 测定下限为 0.06 mg/kg ~ 0.09 mg/kg; Co 方法检出限为 0.02 mg/kg, 测定下限为 0.06 mg/kg ~ 0.09 mg/kg; Ge 方法检出限为 0.02 mg/kg, 测定下限为 0.07 mg/kg ~ 0.09 mg/kg; Mo 方法检出限为 0.02 mg/kg, 测定下限为 0.07 mg/kg ~ 0.10 mg/kg。

## (2) 重复性限和再现性限

6家实验室标准物质测定的精密度结果均具有较好的重复性和再现性。B 的实验室间重复性限为 2.86mg/kg ~ 16.6mg/kg, 再现性限为 3.01mg/kg ~ 16.6mg/kg; Cd 的实验室间重复性限为 0.02mg/kg ~ 0.44mg/kg, 再现性限为 0.02mg/kg ~ 0.44mg/kg; Co 的实验室间重复性限为 0.51mg/kg ~ 5.21mg/kg, 再现性限为 0.51mg/kg ~ 5.21mg/kg; Ge 的实验室间重复性限为 0.17mg/kg ~ 0.36mg/kg, 再现性限为 0.17mg/kg ~ 0.39mg/kg; Mo 的实验室间重复性限为 0.08mg/kg ~ 1.01mg/kg, 再现性限为 0.08mg/kg ~ 1.01mg/kg。

6家实验室实际样品测定的精密度结果均具有较好的重复性和再现性。B 的实验室间重复性限为 0.01mg/kg ~ 5.85mg/kg, 再现性限为 0.01mg/kg ~ 5.85mg/kg; Cd 的实验室间重复性限为 0.24mg/kg ~

1.26mg/kg, 再现性限为 0.24mg/kg ~ 1.26mg/kg; Co 的实验室间重复性限为 0.18mg/kg ~ 1.89mg/kg, 再现性限为 0.18mg/kg ~ 1.89mg/kg; Ge 的实验室间重复性限为 0.02mg/kg ~ 2.82mg/kg, 再现性限为 0.02mg/kg ~ 2.82mg/kg; Mo 的实验室间重复性限为 0.11mg/kg ~ 0.24mg/kg, 再现性限为 0.11mg/kg ~ 0.24mg/kg。

### (3) 相对误差

6 家实验室标准物质测定的正确度结果相对误差较小。B 的实验室间相对误差为 0.46% ~ 1.90%, 相对误差的标准偏差为 0.38 ~ 1.62; Cd 的实验室间相对误差为 1.16% ~ 2.22%, 相对误差的标准偏差为 0.52 ~ 1.69; Co 的实验室间相对误差为 0.56% ~ 2.46%, 相对误差的标准偏差为 0.32 ~ 2.26; Ge 的实验室间相对误差为 0.72% ~ 3.06%, 相对误差的标准偏差为 0.49 ~ 2.10; Mo 的实验室间相对误差为 0.91% ~ 2.64%, 相对误差的标准偏差为 0.80 ~ 1.88。

### 3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法验证结果显示, 本方法具有较好的重复性和再现性。方法各项特性指标均能达到预期要求。

### 3.4 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见, 考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作, 未提出改进建议。

表 2-2-1 标准物质测定的精密度结果汇总表

| 序号 | 元素 | 标准物质              | 标准物质值<br>(mg/kg) | 平均值<br>(mg/kg) | 实验室内相对<br>标准偏差<br>(%) | 实验室间相对<br>标准偏差<br>(%) | 重复性限<br>(mg/kg) | 再现性限<br>(mg/kg) |
|----|----|-------------------|------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| 1  | B  | GBW07544 (GSS-53) | 54               | 54.3           | 1.08~5.71             | 0.92                  | 5.70            | 5.70            |
|    |    | GBW07549 (GSS-58) | 27               | 27.1           | 0.54~5.75             | 1.98                  | 2.86            | 3.01            |
|    |    | GBW07563 (GSS-72) | 88               | 87.6           | 0.46~5.36             | 0.44                  | 7.45            | 7.45            |
|    |    | GBW07564 (GSS-73) | 125              | 124            | 2.82~6.73             | 1.95                  | 16.6            | 16.6            |
|    |    | GBW07311 (GSD-11) | 68               | 68.4           | 0.73~6.19             | 0.69                  | 6.67            | 6.67            |
|    |    | GBW07309 (GSD-9)  | 54               | 54.9           | 1.11~9.65             | 1.96                  | 9.56            | 9.56            |
| 2  | Cd | GBW07544 (GSS-53) | 0.160            | 0.163          | 0.92~7.82             | 1.90                  | 0.02            | 0.02            |
|    |    | GBW07549 (GSS-58) | 0.18             | 0.18           | 1.92~6.87             | 1.70                  | 0.02            | 0.02            |
|    |    | GBW07563 (GSS-72) | 0.36             | 0.36           | 2.09~10.34            | 1.81                  | 0.06            | 0.06            |
|    |    | GBW07564 (GSS-73) | 0.69             | 0.69           | 1.10~7.55             | 1.40                  | 0.09            | 0.09            |
|    |    | GBW07311 (GSD-11) | 2.3              | 2.30           | 2.42~10.24            | 1.66                  | 0.44            | 0.44            |
|    |    | GBW07309 (GSD-9)  | 0.26             | 0.26           | 2.00~7.90             | 1.17                  | 0.03            | 0.03            |
| 3  | Co | GBW07544 (GSS-53) | 11.0             | 11.1           | 1.94~9.24             | 0.98                  | 2.03            | 2.03            |
|    |    | GBW07549 (GSS-58) | 7.6              | 7.6            | 1.88~2.75             | 0.69                  | 0.51            | 0.51            |
|    |    | GBW07563 (GSS-72) | 21.9             | 21.6           | 3.30~7.46             | 1.61                  | 2.98            | 2.98            |
|    |    | GBW07564 (GSS-73) | 30.3             | 31.0           | 1.77~8.82             | 2.46                  | 5.21            | 5.21            |
|    |    | GBW07311 (GSD-11) | 8.5              | 8.5            | 0.94~4.55             | 1.11                  | 0.67            | 0.67            |
|    |    | GBW07309 (GSD-9)  | 14.4             | 14.2           | 3.15~5.68             | 0.87                  | 1.76            | 1.76            |
| 4  | Ge | GBW07544 (GSS-53) | 1.15             | 1.17           | 1.91~7.39             | 1.74                  | 0.17            | 0.17            |
|    |    | GBW07549 (GSS-58) | 1.24             | 1.24           | 2.55~7.15             | 1.04                  | 0.18            | 0.18            |

|   |    |                   |      |      |            |      |      |      |
|---|----|-------------------|------|------|------------|------|------|------|
|   |    | GBW07563 (GSS-72) | 2.22 | 2.20 | 2.54~9.24  | 3.52 | 0.36 | 0.39 |
|   |    | GBW07564 (GSS-73) | 1.78 | 1.80 | 2.28~8.67  | 1.07 | 0.26 | 0.26 |
|   |    | GBW07311 (GSD-11) | 1.81 | 1.83 | 2.99~5.66  | 1.39 | 0.21 | 0.21 |
|   |    | GBW07309 (GSD-9)  | 1.3  | 1.34 | 4.61~6.50  | 1.12 | 0.21 | 0.21 |
| 5 | Mo | GBW07544 (GSS-53) | 0.86 | 0.85 | 2.60~8.79  | 2.37 | 0.14 | 0.14 |
|   |    | GBW07549 (GSS-58) | 0.62 | 0.63 | 4.06~8.86  | 3.00 | 0.12 | 0.12 |
|   |    | GBW07563 (GSS-72) | 0.43 | 0.42 | 5.00~8.59  | 1.60 | 0.08 | 0.08 |
|   |    | GBW07564 (GSS-73) | 2.7  | 2.73 | 1.86~10.64 | 1.53 | 0.47 | 0.47 |
|   |    | GBW07311 (GSD-11) | 5.9  | 5.91 | 1.08~10.33 | 1.26 | 1.01 | 1.01 |
|   |    | GBW07309 (GSD-9)  | 0.64 | 0.65 | 4.84~7.11  | 1.13 | 0.12 | 0.12 |

表 2-2-2 实际样品测定的精密度结果汇总表

| 序号 | 元素 | 样品号     | 平均值<br>(mg/kg) | 实验室内相对标准<br>偏差 (%) | 实验室间相对标准<br>偏差 (%) | 重复性限<br>(mg/kg) | 再现性限<br>(mg/kg) |
|----|----|---------|----------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 1  | B  | 2023YP1 | 44.3           | 1.09~7.05          | 1.57               | 5.85            | 5.85            |
|    |    | 2023YP2 | 13.5           | 3.90~6.38          | 0.89               | 0.01            | 0.01            |
| 2  | Cd | 2023YP1 | 0.10           | 2.71~7.16          | 1.53               | 1.06            | 1.06            |
|    |    | 2023YP2 | 0.12           | 3.65~7.74          | 2.17               | 0.24            | 0.24            |
| 3  | Co | 2023YP1 | 7.1            | 1.37~7.92          | 0.61               | 0.18            | 0.18            |
|    |    | 2023YP2 | 19.1           | 1.76~7.98          | 0.71               | 1.89            | 1.89            |
| 4  | Ge | 2023YP1 | 1.37           | 3.29~7.58          | 0.82               | 0.02            | 0.02            |
|    |    | 2023YP2 | 1.40           | 2.70~8.23          | 1.10               | 2.82            | 2.82            |
| 5  | Mo | 2023YP1 | 0.89           | 2.78~8.87          | 2.06               | 0.24            | 0.24            |
|    |    | 2023YP2 | 0.86           | 3.03~5.57          | 1.54               | 0.11            | 0.11            |