



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

---

## 土壤和沉积物 金属元素的测定 王水提取/电感耦合等离子体质谱法

Soil and sediment — Determination of metal elements in aqua regia  
digestion — Inductively coupled plasma mass spectrometry

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发 布

## 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	6
12 注意事项.....	7
附录 A (资料性附录) 方法的精密度和准确度汇总数据.....	8

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中金属元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了用王水提取测定土壤和沉积物中镉、钴、铜、铬、锰、镍、铅、锌、钒、砷、钼、锑十二种金属元素的电感耦合等离子体质谱法。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：云南省环境监测中心站。

本标准方法验证单位：四川省环境监测中心、江苏省环境监测中心、云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所、重庆市环境监测中心、曲靖市环境监测站和泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日发布。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 土壤和沉积物 金属元素的测定

## 王水提取/电感耦合等离子体质谱法

警告：硝酸和盐酸具有强腐蚀性和强氧化性，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。所有样品的预处理过程应在通风橱中操作。

### 1 适用范围

本标准规定了用王水提取测定土壤和沉积物中镉、钴、铜、铬、锰、镍、铅、锌、钒、砷、钼、锑十二种金属元素的电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于土壤、沉积物以及类似基体中镉、钴、铜、铬、锰、镍、铅、锌、钒、砷、钼、锑元素十二种金属元素的测定。

当称样量为 0.10g，消解后定容体积为 50ml 时，本标准的方法检出限和测定下限见表 1。

表 1 方法检出限和测定下限 (mg/kg)

元素		镉	钴	铜	铬	锰	镍	铅	锌	钒	砷	钼	锑
电热板 消解	方法 检出限	0.06	0.03	0.8	2.0	0.7	1.6	2.1	7.0	0.62	0.6	0.11	0.25
	测定下限	0.24	0.12	3.2	8.0	2.8	6.4	8.4	28.0	2.48	2.4	0.44	1.0
微波 消解	方法 检出限	0.1	0.04	0.56	1.0	0.7	1.0	4.3	8.2	0.26	0.24	0.05	0.1
	测定下限	0.4	0.16	2.24	4.0	2.8	4.0	17.2	32.8	1.04	0.96	0.2	0.4

### 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

### 3 方法原理

土壤和沉积物样品在室温下用盐酸/硝酸（王水）混合溶液经电热板或微波消解仪消解后，提取液静置冷却澄清后，经过滤、定容，用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测定提取液中各金属元素的含量。

### 4 干扰和消除

#### 4.1 质谱干扰

质谱干扰主要包括同量异位素干扰、多原子离子干扰、氧化物和双电荷离子干扰等。

通常为达到最大灵敏度会选择待测元素天然丰度较大的同位素进行分析，这时可能产生一种或多种同量异位素干扰（如  $^{40}\text{Ca}$  和  $^{40}\text{Ar}$ ， $^{204}\text{Pb}$  和  $^{204}\text{Hg}$ ）。消除此类干扰可以选择合适的同位素，同时使用干扰校正方程进行校正。

多原子离子是由两个或多个原子结合而成的复合离子，如  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  对  $^{75}\text{As}$  及  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  对  $^{51}\text{V}$  的测定会产生干扰。消除此类干扰可利用干扰校正方程进行校正，调节仪器参数以及碰撞反应池技术加以解决。

氧化物是由于样品基体不完全解离或由于在等离子尾焰中解离元素再结合而产生的。双电荷离子的产生是由某些二次电离能低于 Ar 的一次电离能（16eV）的元素所产生的。通常通过调节仪器参数可以降低氧化物和双电荷离子的干扰。

## 4.2 非质谱干扰

非质谱干扰主要包括基体效应、空间电荷效应和物理干扰等。其干扰程度与样品基体性质有关，通常采用稀释样品、内标法、优化仪器条件等措施来消除和降低干扰。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准优级纯化学试剂，并进行空白试验。

5.1 去离子水：实验用水需达到或优于 GB/T 6682 中一级水标准。

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

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

5.4 盐酸-硝酸溶液（王水）：3+1。

5.5 硝酸： $c(\text{HNO}_3)=0.5\text{mol/L}$ （用 5.3 配制）

取 32ml 硝酸(5.3)，用去离子水(5.1)定容至 1L。

### 5.6 标准溶液

5.6.1 单元素标准储备液：可用高纯度的金属（纯度大于 99.99%）或金属盐类（基准或高纯试剂）配制成 100 mg/L~1000 mg/L 的标准储备溶液，溶液酸度保持在 1.0%（v/v）以上。也可直接购买有证标准溶液。

5.6.2 多元素标准储备液： $\rho=10\text{mg/L}$ ，可通过单元素标准储备溶液配制，也可购买有证标准溶液。

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

5.7 内标储备液： $\rho=10\text{mg/L}$ ，建议使用内标元素有锆、钆、铋、锂、铈、铀、铯等。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。也可购买有证标准溶液。

5.8 调谐液： $\rho=10\mu\text{g/L}$ ，该溶液需含有足以覆盖全质谱范围的元素离子，包括Li、Be、Mg、Co、In、Tl 及Pb 等。可购买有证标准溶液，也可用高纯度的金属（纯度大于99.99%）或相应的金属盐类（基准或高纯试剂）进行配制。锂、钴、铍、铈、铊多元素混合标准溶液。

5.9 载气：高纯氩(99.999%)。

## 6 仪器和设备

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

6.1 电感耦合等离子体质谱仪。

6.2 电热板。

6.3 微波消解仪。

6.4 分析天平：精度为 0.0001g。

6.5 聚四氟乙烯密闭消解罐：可抗压、耐酸、耐腐蚀，具有泄压功能。

6.6 锥形瓶：100ml。

6.7 表面皿。

6.8 容量瓶：50ml。

6.9 一般实验室通常使用的仪器设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集、制备与保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行样品的采集与保存。

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

样品经风干研压后，过 0.15mm 筛且充分混匀后装入玻璃广口瓶或塑料瓶中，避光保存。

### 7.2 实验室样品的制备

#### 7.2.1 电热板加热消解

向 100ml 锥形瓶中加入 15ml 王水(5.4)，加入 3、4 粒小玻璃珠，盖上干净表面皿，在电热板上加热至微沸，让王水蒸气浸润整个锥形瓶内壁，约 30 分钟，冷却，用去离子水(5.1)洗净锥形瓶内壁待用。

准确称取待测样品 0.1g, 精确到 0.0002g, 置于 100ml 锥形瓶中, 加入 6ml 王水(5.4), 盖上表面皿, 于电热板上加热, 保持王水处于微沸状态 2h。消解结束后静置冷却至室温, 提取液经过滤后收集于 50ml 容量瓶。待提取液滤尽后, 再用少量硝酸溶液(5.5)清洗表面皿、锥形瓶和滤渣至少 3 次, 洗液一并收集于 50ml 容量瓶(6.8)中, 去离子水定容至刻度。

### 7.2.2 微波消解

准确称取待测样品 0.1g, 精确到 0.0002g, 置于聚四氟乙烯密闭消解罐(6.5)中, 加入 6ml 王水(5.4)。将消解罐安置于消解罐支架上, 放入微波消解仪中, 参照仪器说明书, 设置合适的功率、升温时间、温度、保持时间等参数。按表 2 推荐的消解程序进行微波消解, 结束后冷却至室温。打开密闭消解罐, 将样品消解液过滤收集于 50ml 容量瓶中。用少量的硝酸溶液(5.5)清洗聚四氟乙烯消解罐的盖子内壁、罐体和滤渣至少 3 次, 洗液一并收集于 50ml 容量瓶(6.8)中, 去离子水定容至刻度。

表 2 推荐微波消解程序

步骤	升温时间 (°C)	目标温度 (min)	保持时间(min)
1	5	120	2
2	4	150	5
3	5	185	40

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器调试

开机后需预热 20min 以上, 不同型号的电感耦合等离子体质谱仪的最佳工作条件不同, 在分析前须进行调谐, 使质量轴、分辨率、灵敏度、氧化物干扰和双电荷干扰等参数满足仪器说明书要求, 并根据待测元素性质, 选择合适的分析条件。本方法推荐部分测定参考条件见表 3。

表 3 电感耦合等离子体质谱仪参考条件

元素	选择同位素	选择内标	功率	雾化器	采样锥和截取锥	载气流速	采样深度	内标加入方式	检测方式
镉	114	In	1240W	高盐雾化器	镍	1.10L/min	6.9mm	在线加入内标: 锆、铟、铋等多元素混合标准溶液	自动 3
钴	59	Ge							
铜	63	Ge							
铬	52	Ge							
锰	55	Ge							
镍	60	Ge							
铅	208	Bi							
锌	66	Ge							
钒	51	Ge							
砷	75	Ge							
铋	95	In							
铈	121	In							

## 8.2 校准曲线的绘制

分别移取一定体积的各元素标准使用液置于同一组 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.5）稀释至刻度，混匀。以硝酸溶液（5.5）为校准曲线系列的最低校准点，制备至少 5 个浓度点的标准系列。校准曲线溶液浓度见表 4。

表 4 标准曲线溶液浓度

元素	C1 (μg/ml)	C2 (μg/ml)	C3 (μg/ml)	C4 (μg/ml)	C5 (μg/ml)	C6 (μg/ml)
镉	0.00	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010
钴	0.00	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08
铜	0.00	0.025	0.050	0.075	0.10	0.125
铬	0.00	0.025	0.050	0.10	0.15	0.20
锰	0.00	0.40	0.60	0.80	1.0	1.20
镍	0.00	0.01	0.02	0.05	0.08	0.10
铅	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
锌	0.00	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
钒	0.00	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
砷	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
钼	0.00	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
锑	0.00	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005

## 8.3 测定

将前处理好的样品倒入进样管中，按 8.2 相同测定条件进行测定，并记录测定值。

## 8.4 空白试验

将去离子水（5.1）代替样品，按照与样品前处理和测定方法相同的条件进行空白样品测定。

# 9 结果计算与表示

## 9.1 结果计算

土壤、沉积物样品中各金属元素的含量  $W$  (mg/kg)，按下式计算：

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

式中： $\rho$ — 样品溶液中某金属元素的浓度值， $\mu\text{g/ml}$ ；

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

$V$ — 定容体积，ml；



$D$  — 试样溶液的稀释倍数;

$m$  — 称取样品的质量, g。

## 9.2 结果表示

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

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

六家实验室分别用电热板消解法和微波消解法对 5 个不同含量水平的统一标准土壤样品和沉积物样品进行测定, 电热板消解法的精密度汇总数据见附录 A.1; 微波消解法的精密度汇总数据见附录 A.2。

### 10.2 准确度

六家实验室分别用电热板消解法和微波消解法对 2 个不同含量水平的统一标准土壤样品和沉积物样品进行测定, 电热板消解法的准确度汇总数据见附录 A.3; 微波消解法的准确度汇总数据见附录 A.4。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 校准曲线

每批样品在测定前应绘制校准曲线, 其相关系数应 $\geq 0.999$ 。每分析 20 个样品后需分析一个校准浓度点以检查校准曲线, 测定的标准浓度值与校准曲线浓度值的偏差应控制在 10% 以内。如超出, 需查找原因, 并重新绘制校准曲线。

### 11.2 空白检查

每批样品应至少制备 2 个以上空白样品, 要求空白值不应超过方法检出限, 且空白平行双样测定的相对偏差不应大于 50%。

### 11.3 精密度控制

每批样品应分析 10%~20% 的平行样, 当样品量小于 10 个时, 每批样品至少做一份平行双样。平行双样相对偏差应小于 20%。

### 11.4 准确度控制

每批样品或每隔 40 个样品应分析至少一次标准物质, 待测元素测定值应在标准物质标准值允许误差范围内。

每批样品应分析 5%~10%的加标回收样，当样品量小于 10 个时，每批样品至少做一份加标回收样。加标量控制在被测组分含量的 0.5~1.0 倍。加标后的样品与待测样品同步处理。加标回收率应控制在 50~160%之间。

#### 11.5 试剂、去离子水要求

ICP-MS 对试剂纯度要求较高，应尽可能使用纯度高的试剂，且试剂纯度需通过空白实验检验。试验用去离子水应达到或优于 GB/T 6682 中一级水标准，同一批样品使用同一批水，并进行空白实验。

### 12 注意事项

12.1 为保证仪器的稳定性和实验的准确性，应定期或测定一定数量样品后对仪器的雾化器、炬管、采样锥和截取锥进行清洗。清洗方法为：雾化器和炬管用硝酸溶液（1+1）浸泡过夜后，用去离子水（5.1）冲洗干净，吹干；采样锥和截取锥用棉签沾硝酸（5.5）擦洗，然后用去离子水（5.1）冲洗干净，吹干。

12.2 为降低干扰，应选用纯度较高的高纯氩气(99.999%)作为载气。

12.3 某些微波消解仪对加入的酸溶液体积有要求，可根据仪器说明书做出适当调整。

12.4 样品中有机碳含量必须低于 20%(m/m)。如样品中有机碳含量高于 20%(m/m)，则需加入更多硝酸进行处理。

附录 A  
(资料性附录)

方法的精密度和准确度汇总数据

表 A.1 和 A.2 给出了本标准测定 12 种金属元素的方法精密度，表 A.3 和 A.4 给出了本标准测定 12 种金属元素的方法准确度。

表 A.1 方法的精密度汇总表（电热板消解）

名 称	样品编号	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
镉	土壤标样 1	0.126	3.35~28.2	18.9	0.044	0.078
	土壤标样 2	0.139	2.84~18.0	29.3	0.041	0.120
	土壤标样 3	0.216	1.64~9.74	25.6	0.036	0.158
	土壤标样 4	0.153	1.51~14.1	31.1	0.035	0.137
	土壤标样 5	0.107	5.08~18.8	30.9	0.037	0.099
	沉积物标样 1	0.153	2.39~44.7	28.4	0.162	0.191
	沉积物标样 2	0.103	3.31~33.5	11.8	0.048	0.056
	沉积物标样 3	0.138	1.45~15.5	11.5	0.034	0.054
	沉积物标样 4	0.156	1.78~25.8	19.6	0.052	0.098
	沉积物标样 5	0.165	2.00~23.9	18.3	0.064	0.103
钴	土壤标样 1	9.47	0.91~11.2	16.8	1.64	4.69
	土壤标样 2	9.50	0.66~6.11	20.0	1.10	5.43
	土壤标样 3	12.6	0.49~9.36	17.6	2.08	6.48
	土壤标样 4	8.97	0.48~6.13	25.2	0.830	6.37
	土壤标样 5	8.46	0.51~3.66	18.4	0.637	4.39
	沉积物标样 1	12.4	0.77~10.1	21.0	2.13	7.54
	沉积物标样 2	11.1	0.70~5.13	18.0	1.18	5.70
	沉积物标样 3	10.1	0.60~5.49	19.8	1.16	5.68
	沉积物标样 4	5.99	0.60~7.89	14.3	0.683	2.47
	沉积物标样 5	8.49	0.69~6.37	17.3	0.850	4.18
铜	土壤标样 1	18.6	2.29~6.71	17.1	2.24	9.15
	土壤标样 2	19.6	1.70~4.10	32.1	1.59	17.7
	土壤标样 3	21.1	1.28~21.0	23.7	5.44	14.8
	土壤标样 4	18.7	1.41~8.18	39.8	3.17	21.1
	土壤标样 5	15.4	0.52~8.16	26.0	2.35	11.4
	沉积物标样 1	26.3	1.96~11.6	23.5	4.22	17.7
	沉积物标样 2	24.3	1.59~4.90	16.1	2.08	11.1
	沉积物标样 3	17.4	0.503~6.38	21.2	2.01	10.5
	沉积物标样 4	4.44	1.95~16.3	29.9	1.13	3.86
	沉积物标样 5	18.9	0.54~6.74	27.5	2.49	14.8
铬	土壤标样 1	35.1	1.23~8.91	16.5	5.28	16.9
	土壤标样 2	32.2	1.27~10.5	32.9	3.98	29.9
	土壤标样 3	38.8	2.24~9.42	30.4	5.76	33.5
	土壤标样 4	29.2	1.85~6.22	38.3	3.42	31.4
	土壤标样 5	26.5	2.11~12.8	27.8	5.94	21.3
	沉积物标样 1	37.4	2.29~9.70	26.9	7.10	28.9
	沉积物标样 2	35.1	1.83~10.6	21.0	5.49	21.2

铬	沉积物标样 3	31.4	1.57~21.0	22.0	10.2	21.4
	沉积物标样 4	8.80	0.841~18.8	32.4	2.87	8.40
	沉积物标样 5	30.9	1.75~13.2	25.7	5.59	22.8
锰	土壤标样 1	420	0.57~10.9	17.5	73.5	217
	土壤标样 2	414	0.956~8.27	15.3	49.1	183
	土壤标样 3	502	1.06~8.25	11.9	71.7	179
	土壤标样 4	397	0.63~6.64	12.9	43.4	149
	土壤标样 5	383	0.46~5.62	15.2	38.4	167
	沉积物标样 1	659	0.82~6.11	14.5	63.3	273
	沉积物标样 2	586	0.61~3.60	11.1	33.6	185
	沉积物标样 3	420	0.56~28.5	10.0	160	188
	沉积物标样 4	516	0.49~4.50	12.1	43.0	179
镍	沉积物标样 5	533	0.70~4.64	9.48	45.7	148
	土壤标样 1	20.8	1.71~14.9	16.5	4.21	10.3
	土壤标样 2	26.2	0.879~7.18	22.2	2.80	16.4
	土壤标样 3	29.5	1.40~12.0	19.4	4.82	16.6
	土壤标样 4	24.0	2.44~10.0	32.4	5.07	22.2
	土壤标样 5	19.7	2.47~8.09	24.2	2.64	13.6
	沉积物标样 1	29.6	2.37~11.5	17.7	5.06	15.4
	沉积物标样 2	18.9	1.58~7.57	20.7	2.14	11.4
	沉积物标样 3	23.0	1.48~4.60	16.7	1.94	10.9
铅	沉积物标样 4	2.53	2.61~35.9	30.6	1.90	2.78
	沉积物标样 5	23.8	2.22~6.65	16.9	2.69	11.5
	土壤标样 1	21.3	1.73~17.4	23.3	4.77	14.6
	土壤标样 2	20.2	1.60~10.7	26.9	3.55	15.6
	土壤标样 3	29.4	1.63~14.6	26.7	5.48	22.5
	土壤标样 4	18.7	3.06~9.46	46.8	4.23	24.8
	土壤标样 5	15.1	0.42~6.36	40.5	1.72	17.2
	沉积物标样 1	27.7	2.77~11.4	19.0	5.04	15.5
	沉积物标样 2	35.6	1.05~5.37	20.3	4.19	12.4
锌	沉积物标样 3	20.3	1.04~5.22	25.0	1.62	14.3
	沉积物标样 4	37.6	1.16~6.26	23.2	5.34	24.9
	沉积物标样 5	15.7	0.47~6.67	31.3	2.08	13.9
	土壤标样 1	59.3	0.98~19.2	7.75	16.6	19.9
	土壤标样 2	54.9	0.88~13.3	14.9	12.1	25.4
	土壤标样 3	78.9	0.72~14.6	14.7	16.1	35.6
	土壤标样 4	49.0	1.24~17.5	13.7	7.91	20.2
	土壤标样 5	47.4	1.28~7.35	13.6	7.20	19.3
	沉积物标样 1	77.2	1.24~8.59	15.9	12.0	36.1
钒	沉积物标样 2	67.6	1.09~14.7	15.2	14.4	31.7
	沉积物标样 3	53.7	0.53~9.12	10.1	7.67	16.8
	沉积物标样 4	60.0	1.28~11.6	19.0	9.12	33.0
	沉积物标样 5	47.0	1.68~5.70	25.4	5.88	33.8
	土壤标样 1	36.6	1.87~6.11	20.7	4.51	21.6
	土壤标样 2	30.3	1.96~12.9	19.3	6.53	17.4
钒	土壤标样 3	41.6	1.34~7.78	20.5	6.02	24.5
	土壤标样 4	27.1	1.34~4.99	19.7	3.10	15.2
	土壤标样 5	27.6	1.66~13.4	18.3	6.37	15.3
	沉积物标样 1	40.2	2.83~7.54	19.5	6.46	22.8

钒	沉积物标样 2	42.8	1.49~8.72	14.9	6.49	18.8
	沉积物标样 3	38.9	1.62~27.6	24.2	13.6	29.1
	沉积物标样 4	12.2	0.35~11.9	25.2	2.01	8.81
	沉积物标样 5	42.9	1.43~3.39	28.4	6.59	34.7
砷	土壤标样 1	6.48	1.29~12.1	15.4	1.24	3.01
	土壤标样 2	9.79	0.51~5.95	27.0	1.05	7.46
	土壤标样 3	4.98	0.90~24.3	24.8	1.41	3.68
	土壤标样 4	10.1	0.44~10.7	30.0	2.07	8.67
	土壤标样 5	6.80	0.63~6.32	15.4	0.969	3.06
	沉积物标样 1	9.75	0.84~7.81	27.0	1.07	7.44
	沉积物标样 2	13.9	2.42~17.8	9.89	3.75	5.15
	沉积物标样 3	6.45	0.38~14.2	23.3	1.23	4.36
	沉积物标样 4	6.76	0.55~9.30	21.9	1.04	4.25
	沉积物标样 5	9.61	0.55~7.77	18.2	1.23	5.02
钼	土壤标样 1	0.439	2.88~34.8	18.7	0.239	0.317
	土壤标样 2	0.383	1.21~16.2	15.3	0.084	0.181
	土壤标样 3	0.405	0.78~14.1	20.8	0.078	0.246
	土壤标样 4	0.489	1.15~18.0	16.3	0.124	0.250
	土壤标样 5	0.534	0.66~17.6	9.79	0.150	0.200
	沉积物标样 1	0.478	1.03~21.5	17.3	0.121	0.257
	沉积物标样 2	0.743	0.72~25.0	18.0	0.265	0.445
	沉积物标样 3	0.310	2.83~19.1	39.0	0.107	0.352
	沉积物标样 4	1.09	1.34~11.9	17.1	0.215	0.560
	沉积物标样 5	0.871	0.96~22.7	28.1	0.229	0.717
锑	土壤标样 1	0.513	1.71~30.5	19.6	0.257	0.367
	土壤标样 2	0.824	0.83~30.4	21.3	0.365	0.593
	土壤标样 3	0.537	1.20~19.9	44.1	0.150	0.677
	土壤标样 4	0.555	1.04~22.3	26.5	0.183	0.445
	土壤标样 5	0.427	1.93~5.53	36.8	0.061	0.443
	沉积物标样 1	0.711	0.65~63.1	21.3	0.510	0.630
	沉积物标样 2	0.833	0.98~35.6	31.4	0.594	0.911
	沉积物标样 3	0.615	0.99~33.0	20.2	0.336	0.463
	沉积物标样 4	0.306	2.44~34.5	55.6	0.173	0.502
	沉积物标样 5	0.809	0.79~47.7	34.2	0.469	0.885

表 A.2 方法的精密度汇总表（微波消解）

名称	样品编号	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
镉	土壤标样 1	0.129	1.94~13.9	6.65	0.025	0.033
	土壤标样 2	0.128	1.81~31.6	14.5	0.061	0.076
	土壤标样 3	0.196	2.30~13.9	11.4	0.046	0.075
	土壤标样 4	0.133	2.30~6.32	24.5	0.017	0.173
	土壤标样 5	0.105	1.39~21.6	12.1	0.033	0.046
	沉积物标样 1	0.151	1.07~20.6	27.0	0.057	0.125
	沉积物标样 2	0.087	2.96~19.3	29.3	0.019	0.073
	沉积物标样 3	0.114	2.52~11.6	15.6	0.024	0.054
	沉积物标样 4	0.148	1.47~17.2	11.2	0.040	0.059
	沉积物标样 5	0.168	2.46~13.5	30.8	0.046	0.151

钴	土壤标样 1	9.46	0.456~6.26	22.1	1.16	5.95
	土壤标样 2	9.28	0.556~5.61	20.5	0.838	5.38
	土壤标样 3	11.4	1.05~16.8	9.78	2.73	4.00
	土壤标样 4	8.24	0.64~9.56	19.5	1.36	4.66
	土壤标样 5	8.54	1.20~14.6	14.3	1.71	3.76
	沉积物标样 1	12.6	2.05~8.43	23.0	1.91	8.30
	沉积物标样 2	10.5	1.50~10.9	13.3	1.64	4.19
	沉积物标样 3	10.3	1.21~8.37	20.8	1.19	6.07
	沉积物标样 4	5.92	0.743~6.75	16.3	0.676	2.77
	沉积物标样 5	8.70	1.10~9.54	19.4	1.36	4.88
铜	土壤标样 1	18.8	1.32~5.10	13.5	1.86	7.29
	土壤标样 2	19.1	0.626~7.27	16.8	2.48	9.27
	土壤标样 3	21.1	1.82~16.1	22.7	4.28	14.0
	土壤标样 4	18.2	3.55~19.5	20.7	5.41	11.7
	土壤标样 5	14.3	1.54~11.9	14.5	2.40	6.18
	沉积物标样 1	28.5	1.00~5.34	16.3	3.08	13.4
	沉积物标样 2	25.1	1.38~8.04	13.2	3.10	9.72
	沉积物标样 3	16.4	1.01~6.86	18.9	2.31	8.94
	沉积物标样 4	4.13	2.54~22.4	22.3	1.40	2.88
	沉积物标样 5	19.7	2.55~5.79	19.9	2.33	11.2
铬	土壤标样 1	41.6	1.25~17.1	15.2	9.75	19.8
	土壤标样 2	41.0	1.39~9.16	8.11	6.44	11.0
	土壤标样 3	46.9	1.58~7.69	8.50	6.05	12.4
	土壤标样 4	41.1	0.516~35.9	20.4	21.1	30.4
	土壤标样 5	33.0	2.28~8.00	9.63	5.10	10.0
	沉积物标样 1	52.8	2.51~11.3	15.4	10.9	24.9
	沉积物标样 2	43.5	1.68~7.17	8.93	5.41	11.9
	沉积物标样 3	42.7	2.24~10.4	17.2	6.69	21.4
	沉积物标样 4	10.3	2.73~14.0	18.6	2.60	5.88
	沉积物标样 5	41.1	2.02~15.9	19.7	9.43	24.3
锰	土壤标样 1	508	1.10~9.23	4.03	71.0	86.5
	土壤标样 2	486	0.78~10.2	10.7	68.1	158
	土壤标样 3	587	0.52~13.8	9.49	103	182
	土壤标样 4	496	0.604~19.7	6.99	136	157
	土壤标样 5	456	0.79~10.6	7.79	62.8	115
	沉积物标样 1	747	0.87~8.95	17.6	106	381
	沉积物标样 2	655	0.730~6.41	5.14	76.2	117
	沉积物标样 3	512	1.18~4.59	6.44	42.3	100
	沉积物标样 4	567	0.979~4.14	8.44	45.1	140
	沉积物标样 5	655	0.55~16.4	16.2	175	337
镍	土壤标样 1	22.6	0.892~9.30	13.8	3.38	9.28
	土壤标样 2	24.9	0.982~8.48	13.6	3.91	10.1
	土壤标样 3	28.6	1.42~6.72	9.71	3.38	8.37
	土壤标样 4	23.8	1.88~45.9	18.8	16.8	19.8
	土壤标样 5	19.3	1.88~5.89	13.0	2.37	7.32
	沉积物标样 1	32.3	1.70~10.7	15.9	5.83	15.3
	沉积物标样 2	20.3	1.04~6.83	9.33	2.48	5.77
	沉积物标样 3	22.5	2.03~12.3	10.2	4.45	7.60
	沉积物标样 4	2.09	1.83~14.2	35.8	0.491	2.15

镍	沉积物标样 5	25.2	3.16~25.2	19.1	9.98	16.3
铅	土壤标样 1	21.9	1.12~7.70	6.62	2.71	4.75
	土壤标样 2	20.3	2.17~17.1	9.92	4.89	7.18
	土壤标样 3	28.8	1.38~9.07	8.79	3.84	7.90
	土壤标样 4	17.1	2.75~9.09	19.3	3.17	9.66
	土壤标样 5	16.6	2.43~17.3	21.1	4.49	10.7
	沉积物标样 1	27.4	1.57~7.04	6.99	3.06	6.05
	沉积物标样 2	34.5	1.11~23.4	10.4	9.71	13.4
	沉积物标样 3	21.6	2.20~7.72	17.8	2.99	11.1
	沉积物标样 4	36.5	1.32~5.74	5.94	4.16	7.15
	沉积物标样 5	16.3	2.05~12.8	15.9	3.24	7.85
锌	土壤标样 1	63.9	3.11~7.42	8.34	7.28	16.3
	土壤标样 2	64.6	2.57~6.20	9.64	8.74	19.2
	土壤标样 3	94.7	1.01~10.5	17.6	11.4	47.9
	土壤标样 4	60.5	1.52~10.4	26.2	10.4	45.4
	土壤标样 5	52.5	1.99~8.45	10.0	5.91	15.6
	沉积物标样 1	93.9	1.12~7.30	16.2	9.65	43.6
	沉积物标样 2	81.6	0.885~11.6	17.9	15.4	43.2
	沉积物标样 3	54.8	2.68~6.34	12.2	7.31	19.8
	沉积物标样 4	72.3	1.37~10.5	32.0	14.4	66.1
	沉积物标样 5	65.9	1.31~16.5	14.3	16.1	30.2
钒	土壤标样 1	49.8	0.846~7.21	17.8	5.99	25.4
	土壤标样 2	54.4	1.75~5.27	8.77	4.72	14.0
	土壤标样 3	65.3	2.56~10.1	4.87	10.8	13.3
	土壤标样 4	55.0	2.23~3.96	15.2	5.28	24.0
	土壤标样 5	48.6	2.50~5.56	10.2	5.89	14.9
	沉积物标样 1	64.0	1.50~9.70	12.4	9.96	24.1
	沉积物标样 2	63.8	1.62~9.70	7.69	10.4	16.7
	沉积物标样 3	57.6	2.47~3.90	12.7	5.19	21.0
	沉积物标样 4	28.1	1.59~6.81	14.1	3.75	11.6
	沉积物标样 5	58.5	2.67~4.17	12.1	5.58	20.5
砷	土壤标样 1	6.85	1.75~15.7	17.1	1.64	3.60
	土壤标样 2	9.13	3.21~16.6	11.3	1.95	3.38
	土壤标样 3	5.83	1.21~9.72	22.8	1.12	3.87
	土壤标样 4	9.28	3.15~9.36	10.7	1.62	3.15
	土壤标样 5	6.89	3.07~16.2	8.31	1.79	2.29
	沉积物标样 1	10.1	2.11~12.2	16.5	2.01	5.03
	沉积物标样 2	14.4	3.24~10.3	20.7	2.48	8.68
	沉积物标样 3	7.44	2.93~13.2	12.5	1.58	2.97
	沉积物标样 4	6.79	0.71~15.5	9.65	1.43	2.25
	沉积物标样 5	9.54	1.45~11.2	4.26	1.62	1.87
钼	土壤标样 1	0.363	2.56~27.1	20.0	0.085	0.218
	土壤标样 2	0.322	3.99~7.23	18.0	0.051	0.169
	土壤标样 3	0.368	2.18~42.6	8.21	0.188	0.191
	土壤标样 4	0.453	2.91~28.9	22.1	0.126	0.303
	土壤标样 5	0.385	2.64~34.5	20.2	0.129	0.247
	沉积物标样 1	0.432	2.88~13.2	13.8	0.077	0.181
	沉积物标样 2	0.712	0.884~8.01	31.6	0.101	0.636
	沉积物标样 3	0.350	1.15~30.1	16.6	0.071	0.175

钼	沉积物标样 4	1.00	1.31~9.76	28.4	0.170	0.811
	沉积物标样 5	0.705	2.20~10.9	17.2	0.114	0.355
锑	土壤标样 1	0.442	1.93~42.5	15.3	0.209	0.269
	土壤标样 2	0.814	1.12~9.15	11.6	0.149	0.297
	土壤标样 3	0.542	1.99~41.2	19.6	0.241	0.371
	土壤标样 4	0.747	2.81~21.8	28.3	0.340	0.668
	土壤标样 5	0.527	1.02~15.8	48.3	0.199	0.736
	沉积物标样 1	0.648	1.78~27.8	15.2	0.274	0.372
	沉积物标样 2	0.805	1.39~13.7	19.4	0.166	0.462
	沉积物标样 3	0.664	1.35~8.85	21.9	0.109	0.419
	沉积物标样 4	0.240	3.32~40.7	27.1	0.105	0.205
	沉积物标样 5	0.726	1.21~69.4	14.7	0.707	0.712

表 A.3 方法的准确度汇总表（电热板消解）

名称	样品编号	平均值 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
镉	土壤标样 1	0.126	91.6~105	97.4
	土壤标样 4	0.153	91.6~104	96.7
	沉积物标样 1	0.153	92.3~106	98.2
	沉积物标样 5	0.166	93.3~106	99.0
钴	土壤标样 1	9.47	83.3~109	91.9
	土壤标样 4	8.97	88.3~110	95.4
	沉积物标样 1	12.4	84.3~116	99.3
	沉积物标样 5	8.49	87.2~104	94.7
铜	土壤标样 1	18.6	75.8~105	92.0
	土壤标样 4	18.7	88.0~110	98.5
	沉积物标样 1	26.3	80.3~107	96.3
	沉积物标样 5	18.9	77.3~104	93.4
铬	土壤标样 1	35.1	71.5~110	91.8
	土壤标样 4	29.2	81.0~104	95.9
	沉积物标样 1	37.4	79.5~111	99.2
	沉积物标样 5	30.9	71.2~114	98.4
锰	土壤标样 1	420	88.2~109	96.9
	土壤标样 4	397	92.5~110	104
	沉积物标样 1	659	89.4~119	103
	沉积物标样 5	533	91.0~106	96.7
镍	土壤标样 1	20.8	76.2~114	94.2
	土壤标样 4	24.0	92.3~120	98.4
	沉积物标样 1	29.6	82.3~108	96.6
	沉积物标样 5	23.8	72.5~106	94.5
铅	土壤标样 1	21.3	74.7~99.5	91.5
	土壤标样 4	18.7	89.8~107	99.8
	沉积物标样 1	27.7	84.7~109	96.8
	沉积物标样 5	15.7	85.2~108	97.2
锌	土壤标样 1	59.3	81.5~117	95.7
	土壤标样 4	49.0	91.8~120	101
	沉积物标样 1	77.2	84.2~104	94.5
	沉积物标样 5	47.0	70.5~116	98.4



钒	土壤标样 1	36.6	85.2~111	97.4
	土壤标样 4	27.1	95.8~109	100
	沉积物标样 1	40.2	87.6~119	97.9
	沉积物标样 5	42.9	95.9~142	110
砷	土壤标样 1	6.48	85.1~95.5	92.7
	土壤标样 4	10.1	92.4~106	97.6
	沉积物标样 1	9.75	86.9~116	97.8
	沉积物标样 5	9.61	86.1~104	95.4
钼	土壤标样 1	0.439	76.2~112	93.3
	土壤标样 4	0.489	87.7~102	95.1
	沉积物标样 1	0.478	60.8~109	88.8
	沉积物标样 5	0.871	80.2~109	97.1
铈	土壤标样 1	0.513	54.9~106	86.2
	土壤标样 4	0.555	60.8~113	90.1
	沉积物标样 1	0.711	58.7~116	92.4
	沉积物标样 5	0.809	56.4~106	88.0

表 A.4 方法的准确度汇总表（微波消解）

名称	样品编号	平均值 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
镉	土壤标样 1	0.129	86.0~107	98.8
	土壤标样 4	0.133	94.2~119	101
	沉积物标样 1	0.151	84.5~107	101
	沉积物标样 5	0.168	64.0~107	98.0
钴	土壤标样 1	9.46	80.7~107	95.2
	土壤标样 4	8.24	85.2~105	94.6
	沉积物标样 1	12.6	95.7~100	96.3
	沉积物标样 5	8.70	64.0~107	89.9
铜	土壤标样 1	18.8	86.0~107	94.7
	土壤标样 4	18.2	78.2~106	94.6
	沉积物标样 1	28.5	75.7~104	94.0
	沉积物标样 5	19.7	90.1~106	95.4
铬	土壤标样 1	41.6	74.3~100	91.6
	土壤标样 4	41.1	67.2~115	96.4
	沉积物标样 1	52.8	76.5~111	93.1
	沉积物标样 5	41.1	95.8~130	103
锰	土壤标样 1	508	88.4~110	95.5
	土壤标样 4	496	67.2~102	89.6
	沉积物标样 1	747	77.7~105	95.0
	沉积物标样 5	655	87.8~128	103
镍	土壤标样 1	22.6	76.2~117	94.5
	土壤标样 4	23.8	70.8~102	90.6
	沉积物标样 1	32.3	88.0~110	96.7
	沉积物标样 5	25.2	75.2~113	91.3
铅	土壤标样 1	21.9	75.2~106	94.5
	土壤标样 4	17.1	90.3~104	96.2
	沉积物标样 1	27.4	89.3~109	98.4
	沉积物标样 5	16.3	87.8~111	101

锌	土壤标样 1	63.9	89.3~114	99.9
	土壤标样 4	60.5	104~109	106
	沉积物标样 1	93.9	87.3~113	98.7
	沉积物标样 5	65.9	79.5~110	98.1
钒	土壤标样 1	49.8	85.6~103	98.2
	土壤标样 4	55.0	90.4~159	107
	沉积物标样 1	64.0	88.4~112	96.6
	沉积物标样 5	58.5	97.2~158	113
砷	土壤标样 1	6.85	73.2~107	92.0
	土壤标样 4	9.28	79.4~98.7	90.6
	沉积物标样 1	10.1	72.7~113	89.5
	沉积物标样 5	9.54	81.3~111	93.4
钼	土壤标样 1	0.363	85.6~115	94.8
	土壤标样 4	0.453	88.6~105	96.9
	沉积物标样 1	0.432	78.5~103	92.6
	沉积物标样 5	0.705	77.3~104	94.2
铈	土壤标样 1	0.442	72.1~110	97.5
	土壤标样 4	0.747	70.3~109	90.3
	沉积物标样 1	0.648	63.4~105	88.9
	沉积物标样 5	0.726	71.0~109	90.1