

附件 2

农业行业标准《土壤全量元素硫、硅、铝、磷、钾、钙、铬、 钠、镁、铜、锌、锰、铁、钼、镉的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法》编制说明 (征求意见稿)

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、 标准主要起草人及其所做的工作等；

1、任务来源及协作单位

根据《关于下达 2024 年农业国家和行业标准制修订项目计划的通知》（农质标函〔2024〕71 号）第 183 号任务（NYB-24183），由农业农村部耕地质量监测保护中心主持“土壤矿物全量元素硅、铝、磷、钾、钙、钠、镁、铜、锌、锰、铁的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法”制定工作，考虑到实际工作需要和该方法适用性，标准内容拟调整为“土壤元素全量硫、硅、铝、磷、钾、钙、铬、钠、镁、铜、锌、锰、铁、钼、镉的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法”，增加硫、铬、钼、镉元素指标。

由中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、中国科学院南京土壤研究所、农业农村部肥料质量监督检验测试中心、农业农村部环境保护科研监测所、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、北京安科慧生科技有限公司等单位共同协作制定，计划于 2024 年完成。

2、主要工作过程

本标准根据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构与编写规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》的规定进行编制的。

本标准制定的技术路线如下：

前期首先进行文献调研：对国内外相关标准和文献资料进行调研，确定技术路线，并提出初步实验方案；

编写开题论证报告和标准草案，按照开题论证会会议纪要，完善试验方案，进行实验室内的试验研究工作，编写完整的试验验证方案，组织实验室间进行方法验证，提出了方法检出限、测定下限、精密度和正确度指标。

编制标准的征求意见稿和编制说明；

对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；

送审稿经审查合格后，提交标准报批稿及编制说明；

报批稿经审查合格后发布。

3、标准主要起草人及主要工作

项目主持单位农业农村部耕地质量监测保护中心，联合中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所等教学科研单位，开展广泛的意见征集和数据比对，并与仪器生产企业等多家单位合作，开展仪器设备工作条件优化研究。

本标准主要起草人为***、***等。

主要分工如下：

受农业农村部耕地质量监测保护中心委托，中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所作为任务组织单位，负责方法制定工作的组织、协调，相关资料的查阅、收集，方法文本及编制说明的起草、撰写，组织召开多次研讨会，通过电子邮件、传真等方式，征集、整理和归纳相关的意见和建议。本方法中采用的单波长激发高灵敏度 X 射线荧光光谱仪由北京安科慧生科技有限公司、深圳策谱科技公司等提供，并辅助完善测定方法，优化检测条件。其他单位主要负责考察仪器性能及方法是否完善，并提出建议与意见。

二、标准编制原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订标准时，应增列新旧标准水平的对比；

（一）编制原则

标准文件编制遵循“实用性、统一性、规范性”的原则，注重标准的通用性和适用性，反映科学技术的先进成果和先进经验的原则。标准的编写结构和内容编排等方面依据 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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。在确定本标准主要技术性能指标时，综合考虑行业生产企业的水平和用户的利益，注重标准可操作性，寻求最大的经济、社会效益，充分体现本标准在技术上的先进性和经济上的合理性。

(二) 主要技术内容

1. 范围

本文件规定了测定土壤元素全量的单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法。

本文件适用于土壤中全量硫 (S)、硅 (Si)、铝 (Al)、磷 (P)、钾 (K)、钙 (Ca)、铬 (Cr)、钠 (Na)、镁 (Mg)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钼 (Mo)、镉 (Cd) 含量的测定。

2. 规范性引用文件

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

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

NY/T 52 土壤水分测定法

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范

3. 方法原理

本标准方法为单波长激发-能量色散型 X 射线荧光光谱法。X 射线管产生的初级 X 射线经双曲面弯晶单色化聚焦照射土壤试样表面，被测元素外层电子被激发发生能级跃迁而释放出元素特征 X 射线荧光，能量色散探测器将不同元素的特征 X 射线荧光分辨并探测其强度，此强度经基本参数法或经验系数法校正后与试样中元素质量分数成正比，通过土壤标准物质建立校准曲线，得到试样中目标元素的质量分数。

4. 测定条件参数

单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪的主要设定参数有：元素分析范围、X 射线管高压、电流、光路介质、双曲面弯晶类型、探测器峰成型时间、测试时间等，各仪器厂家根据自身仪器性能进行匹配，需使得仪器满足本标准规定的检出限、准确度等性能要求。本方法中采用的单波长激发-能量色散 X 射线荧光光

谱仪参数示例如下表 1。

表 1 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪测定条件示例

元素	X 光管		双曲面 弯晶类 型	介质	探测器	测量时间 (s)
	电压 (kV)	电流 (μ A)				
Na、Mg、Si、Al、P、S	45	1000	Ge(111)	氢气、氦气或 真空	SDD	300
K、Ca、Cr、Mn、Fe	50	1000	LiF(200)	氢气、氦气或 真空	SDD	300
Cu、Zn、Mo、Cd	70	150	LiF(220)	空气	SDD	300

注：上述测定条件仅为本文件实验时所采用，实际测定时应根据各厂商仪器型号设置相应条件。

5. 干扰和消除

(1)、光谱干扰是由于探测器能量分辨有限导致的光谱重叠。例如，钙(Ca) $K\alpha$ 的逃逸峰与 P $K\alpha$ 峰重叠。元素含量较低且无干扰时，可选某区间特定谱峰净面积方式获取强度。存在干扰时，应采用全谱图拟合方法对重叠谱峰进行解析，扣除干扰峰的影响，得到目标元素特征谱峰强度。

(2)、基体效应——元素间吸收增强效应，是样品中原子吸收荧光 X 射线(二次 X 射线)的结果，存在于所有元素之间。被吸收原子荧光强度会降低，相反，吸收荧光的原子可继续发射出荧光 X 射线，增加其荧光强度。可通过基本参数法、影响系数法或两者相结合的方法(即经验系数法)进行准确的计算处理后消除基体效应。

(3)、物理干扰——样品的物理特性，如粒度和均匀性。在分析之前，可以通过混合样品、研磨和筛分使其达到合适且均匀的粒度，或者在测试过程中通过旋转样品来降低不均匀粒度造成的影响。

(4)、湿度效应——样品水分含量超过 20%会导致分析误差。含水量高的样品可风干或放在 105°C 以下的烘箱干燥处理，也可以使用自动水分校正，如利用基本参数法建立包含水分测定的应用方法。

6. 样品制备条件优化与确定

6.1 样品粒度影响

采用实际土壤，根据 HJ166-2004 土壤监测技术规范，自然风干土壤样品进行研磨、均匀化处理，均细磨通过 80 目筛，再均分成四份，一份为 80 目，其他三份分别进一步细磨全部通过 100 目、150 目、200 目筛。将不同目数样品分别称取 4.0 g(精确到 0.1 g)，采用压片方式，固定压力和保压时间，压力 20MPa，

保压时间 60 s。

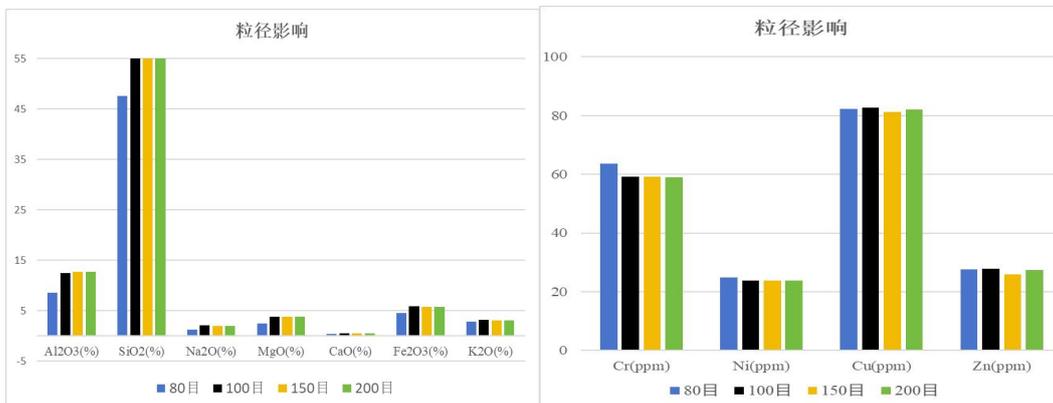
测试数据汇总如下：每个目数样品分别测试 3 次取平均值，数据汇总如下表 2。分析数据可知：当样品在 100 目以上，测定结果几乎不受粒径影响，趋于稳定，因此样品细度确定为 100 目以上，这也与 HJ166 土壤环境技术检测规范(8.3.3 样品细磨) 制样要求一致。

表 2 土壤不同目数各元素测定结果变化表

元素类型	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P(mg/kg)	S(mg/kg)
目数	测试值	测试值	测试值	测试值	测试值	测试值	测试值	测试值
80 目	8.58	47.6	1.25	2.45	0.36	4.52	689.65	187.25
100 目	12.49	55.82	2.11	3.86	0.58	5.88	796.1	249.21
150 目	12.71	55.73	1.98	3.86	0.52	5.78	798.8	253.65
200 目	12.66	55.52	2.01	3.75	0.57	5.8	797.2	254.6

续表 2 土壤不同目数各元素测定结果变化表

元素类型	Mn(mg/kg)	K ₂ O(%)	Cr(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Mo(mg/kg)
目数	测试值	测试值	测试值	测试值	测试值	测试值	测试值
80 目	400	2.87	63.6	82.2	27.6	0.22	0.76
100 目	516	3.15	59.2	82.7	27.8	0.25	0.85
150 目	509	3.07	59.2	81.3	26	0.21	0.83
200 目	511	3.13	59	82	27.4	0.23	0.87



6.2 取样量影响

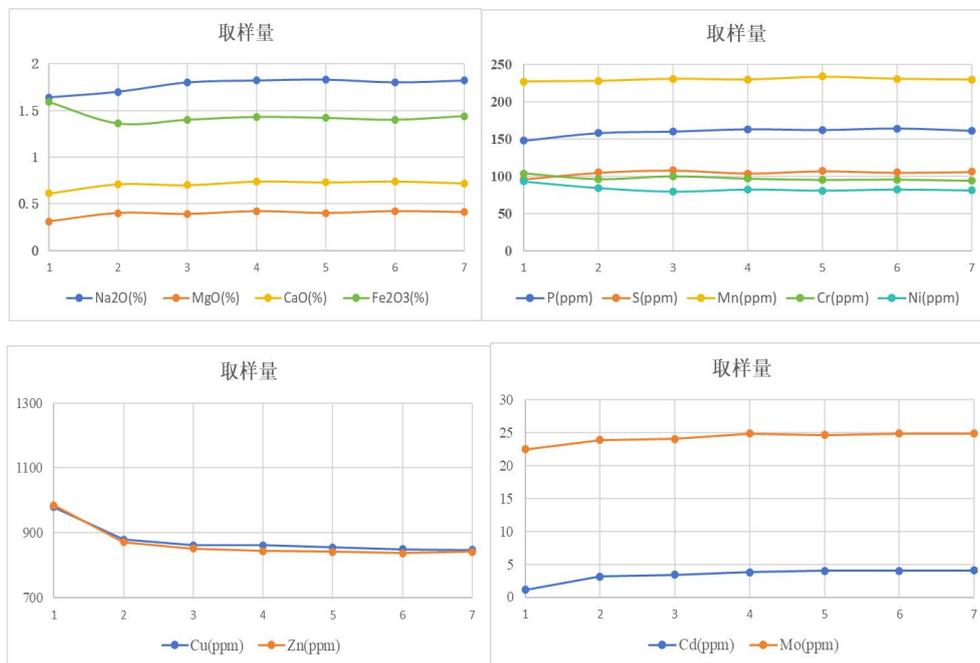
分别采用土壤标准样品 GBW07980(GSS48)和土壤标准样品 GBW(E)070009 称取不同取样量进行压片，测试 3 次取平均值，压力为 20MPa，保压时间为 60 秒。测试数据汇总如下。由测试数据分析可知：当样品量为 4.0 g 以上，各元素测定值趋于稳定。因此称样量确定为 4.0 g。

表 3 不同取样量各元素测定结果变化表

元素类型	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	P(mg/kg)	S(mg/kg)
1g	8.38	80.8	1.64	0.31	0.61	1.59	2.88	148	96
2g	8.49	81.32	1.78	0.4	0.71	1.36	2.92	158	105
3g	8.6	81.43	1.8	0.39	0.7	1.4	2.97	160	108
4g	8.66	81.72	1.82	0.42	0.74	1.43	3	163	104
5g	8.64	81.62	1.83	0.4	0.73	1.42	3.02	162	107
6g	8.65	81.58	1.8	0.42	0.74	1.4	2.98	164	105
7g	8.65	81.59	1.82	0.41	0.72	1.44	3	161	106

续表 3 不同称样量各元素测定结果变化表

元素类型	Mn(mg/kg)	Cr(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Mo(mg/kg)
1g	227	104	979	984	1.1	22.5
2g	228	96.3	878	871	3.15	23.9
3g	231	100	861	851	3.41	24.1
4g	230	96.8	861	843	3.78	24.9
5g	234	95.3	854	841	4.0	24.7
6g	231	95.6	849	837	4.0	24.9
7g	230	94	846	841	4.08	24.9



6.3 压力和保压时间

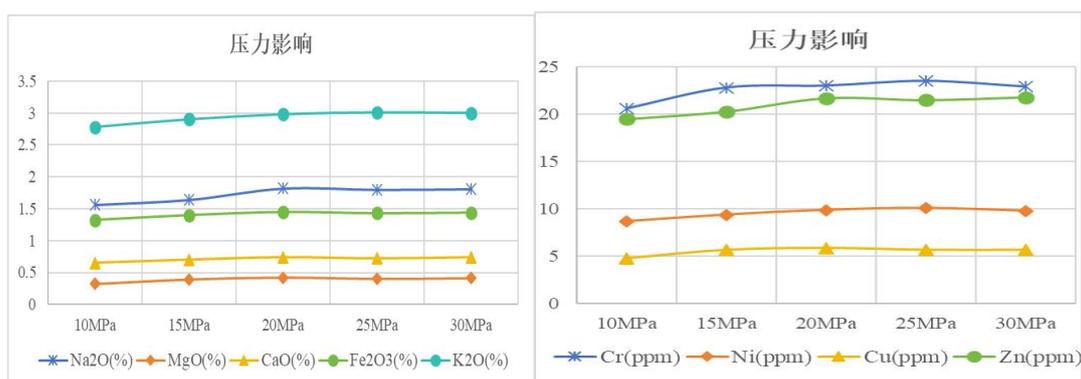
采用土壤标准样品 GBW07980(GSS48)称取 4.0g (±0.1g)，采用不同压力进行压片测试，每个压片测试 3 次取平均值，保压时间均为 60 秒，在不同压力制得的压片情况如表 4 所示，由表 4 测试数据分析可知：当压力在 20MPa 以上，压片测试结果更稳定，因此压片压力应达到 20 MPa 以上。

表 4 不同压力下各元素测定结果变化表

元素类型	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	P(mg/kg)	S(mg/kg)
10MPa	8.23	81.07	1.56	0.32	0.65	1.32	2.78	157	90
15MPa	8.73	81.58	1.64	0.39	0.7	1.4	2.9	160	98
20MPa	8.65	81.68	1.82	0.42	0.74	1.45	2.98	163	105
25MPa	8.63	81.67	1.8	0.4	0.72	1.43	3.01	161	103
30MPa	8.64	81.68	1.81	0.41	0.74	1.44	3	163	104

续表 4 不同压力下各元素测定结果变化表

元素类型	Mn(mg/kg)	Cr(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Mo(mg/kg)
10MPa	257	20.6	4.8	19.5	0.02	0.30
15MPa	243	22.8	5.7	20.3	0.05	0.35
20MPa	238	23	5.9	21.7	0.04	0.36
25MPa	236	23.5	5.7	21.5	0.04	0.33
30MPa	237	22.9	5.7	21.8	0.06	0.35



在压片过程中发现，压力不同，压出的片的形貌如下：

表 5 不同压力下压片情况

压力	保压时间	压片情况
<20MPa	1min	表面较平整，易开裂，边缘掉粉，不易保存。
20MPa	1min	表面平整，成形良好，边缘无掉粉。
25MPa	1min	表面平整，成形良好，边缘无掉粉。

采用土壤标准样品 GBW07980(GSS48)称取 4.0g (±0.1g)，采用不同保压时间进行压片测试，每个压片测试 3 次取平均值，压力均为 20MPa，在不同保压时间下制得的压片情况如表 6 所示，由测试数据分析可知：保压时间从 30 秒到 120 秒，各元素测试结果变化不太明显，综合分析：60 秒以上保压时间会更

稳定些，因此保压时间选定为 60 秒。

表 6 不同保压时间下各元素测定结果变化表

元素类型	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	P (mg/kg)	S (mg/kg)
30s	8.53	81.59	1.86	0.4	0.7	1.39	2.9	161	100
60s	8.65	81.61	1.84	0.39	0.73	1.41	3	160	101
90s	8.68	81.62	1.82	0.42	0.74	1.45	2.98	163	105
120s	8.64	81.64	1.83	0.4	0.72	1.43	3.01	161	103

续表 6 不同保压时间下各元素测定结果变化表

元素类型	Mn(mg/kg)	Cr(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Mo(mg/kg)
30s	250	22.6	4.9	20.5	0.02	0.33
60s	231	23.2	6	21.3	0.03	0.37
90s	234	23	5.9	21	0.02	0.36
120s	236	23.5	5.8	21.5	0.03	0.37

7. 方法检出限及定量限

在此标准制订过程中，检出限的计算方法采用重复测定法进行计算。重复法测定方法检出限计算公式如下：

$$MDL=t(n-1,0.99) \times S$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品平行测定次数；

t——自由度 n-1；置信度为 99%时的 t 分布（单侧）

S——n 次平行测定的标准偏差。

分别选择空白二氧化硅粉末和空白三氧化铝样品重复测定 11 次，取测试结果标准偏差的 3 倍作为方法检出限，标准偏差的 10 倍作为方法定量限，详细数据见下表 7。

表 7 各元素检出限及定量限汇总

元素 测定次数	Al (%)	Si (%)	Na (%)	Mg(%)	Ca(%)	Fe(%)	P(mg/kg)	S(mg/kg)	K(%)
1	0.0505	0.0531	0.0073	0.1044	0.0015	0.0011	14.81	10.61	0.0021
2	0.0762	0.1062	0.0108	0.1397	0.002	0.0012	11.26	12.15	0.0024
3	0.0521	0.1075	0.0365	0.1076	0.0009	0.0012	10.02	11.79	0.0022
4	0.077	0.077	0.0092	0.1339	0.0011	0.0013	11.51	9.34	0.0015
5	0.0901	0.0491	0.0098	0.1343	0.0001	0.0008	10.27	11.15	0.0021
6	0.0516	0.1222	0.028	0.1042	0.0011	0.0011	9.75	11.94	0.001

7	0.0911	0.043	0.0102	0.1211	0.0013	0.0011	9.44	10.86	0.0019
8	0.056	0.086	0.011	0.1212	0.0009	0.0011	10.16	12.38	0.0018
9	0.0498	0.1138	0.001	0.1098	0.0012	0.0014	10.34	12.68	0.0035
10	0.0508	0.0944	0.0003	0.1114	0.001	0.0011	12.28	11.65	0.002
11	0.099	0.049	0.0029	0.1342	0.0018	0.0011	9.11	12.3	0.0023
检出限 (LOD)	0.06	0.09	0.03	0.04	0.002	0.0005	4.9	2.93	0.002
定量限 (LOD)	0.19	0.29	0.11	0.13	0.01	0.002	16	9.75	0.01

续表 7 各元素检出限及定量限汇总

元素 测定次数	Mn(%)	Cr(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Mo(mg/kg)	Cd(mg/kg)
1	0.0002	4.91	3.1	0.85	0.08	0.02
2	0.0001	4.01	2.58	1.09	0.09	0.04
3	0.0004	4.39	1.67	1.23	0.03	0.05
4	0.0002	3.6	2.1	0.97	0.14	0.02
5	0.0003	5.14	2.89	3.05	0.01	0.01
6	0.0002	6.1	3.29	1.95	0.14	0.04
7	0.0002	4.22	4.62	3.46	0.15	0.01
8	0.0003	5.76	2.25	1.02	0.18	0.04
9	0.0003	4.43	2.28	2.76	0.13	0.03
10	0.0003	5.92	2.16	1.63	0.05	0.01
11	0.0002	5.74	1.86	1.78	0.06	0.03
检出限 (LOD)	0.0002	2.6	2.5	2.7	0.17	0.04
定量限 (LOD)	0.0008	8.6	8.3	9.1	0.55	0.14

8. 方法精密度

选取 8 个标准样品和 8 个实际土壤样品，分别采用 6 家实验室利用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法进行测定，每个样品采用上述制样方法，称取 4.0g，压力为 20 MPa，保压时间为 60 s，进行压片。汇总 6 家实验室测定数据进行精密度统计。

统计土壤元素 Al、Si、Mg、Ca、Fe、Mn、K、Zn 的实验室内相对偏差小于 5%；土壤元素 Na、S、P、Cr、Cu 实验室内相对偏差小于 10%；Cd 含量大于 0.15 mg/kg 和 Mo 含量大于 0.5 mg/kg 以上时，实验室内相对偏差小于 30%。

元素 Al、Si 测试结果的实验室间相对偏差小于 5%；元素 Ca、Fe、S、K、Cu、Zn 测试结果的实验室间相对偏差小于 10%；元素 Na、Mg、Cr 和 Mn 实验室间相对偏差 RSD 小于 15%；元素 P、Mo 实验室间相对偏差小于 25%；元素 Cd 实验室间相对偏差小于 30%。

表 8 标准样品各元素精密度汇总

样品名称	Al ₂ O ₃ (%)		SiO ₂ (%)		Na ₂ O(%)		MgO(%)		CaO(%)		Fe ₂ O ₃ (%)	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
1-GSS36	14.75	0.18%	60.06	0.15%	1.52	1.19%	1.26	0.97%	1.40	0.47%	5.00	0.20%
2-GSS36	15.50	0.06%	63.55	0.05%	1.59	0.42%	1.30	1.18%	1.38	0.46%	5.26	0.14%
3-GSS36	15.18	0.28%	62.68	0.25%	1.62	1.05%	1.30	0.52%	1.46	0.48%	5.15	0.24%
4-GSS36	15.29	0.31%	62.23	0.23%	1.58	1.09%	1.22	0.63%	1.37	0.62%	5.14	0.17%
5-GSS36	15.21	0.80%	62.05	0.62%	1.60	0.57%	1.22	1.31%	1.36	0.64%	5.12	0.35%
6-GSS36	14.83	0.30%	60.57	0.59%	1.54	1.25%	1.26	0.80%	1.41	0.42%	5.13	0.23%
平均值	15.13		61.86		1.58		1.26		1.40		5.13	
实验室间 RSD	2.47%		2.83%		3.01%		3.39%		3.41%		2.59%	
1-GSS39	11.22	0.20%	74.03	0.12%	0.31	2.51%	0.42	1.62%	0.32	1.32%	3.77	0.11%
2-GSS39	11.63	0.26%	75.71	0.05%	0.26	3.19%	0.43	1.15%	0.33	1.17%	3.74	0.07%
3-GSS39	11.49	0.21%	76.54	0.04%	0.29	11.60%	0.42	1.19%	0.32	0.43%	3.83	0.13%
4-GSS39	11.69	0.22%	76.13	0.20%	0.32	1.93%	0.38	1.04%	0.33	1.34%	3.80	0.22%
5-GSS39	11.62	0.31%	75.81	0.16%	0.28	6.32%	0.38	1.72%	0.33	0.44%	3.80	0.16%
6-GSS39	11.18	0.37%	74.05	0.21%	0.24	3.43%	0.42	2.14%	0.32	1.08%	3.73	0.17%
平均值	11.47		75.38		0.28		0.41		0.32		3.78	
实验室间 RSD	2.22%		1.67%		13.33%		6.06%		2.62%		1.41%	
1-GSS41	11.37	0.42%	51.14	0.17%	1.75	0.61%	2.93	1.21%	9.06	0.26%	4.29	0.25%
2-GSS41	11.59	0.16%	54.85	0.10%	1.77	1.46%	3.16	0.34%	9.43	0.11%	4.49	0.12%
3-GSS41	11.84	0.14%	53.36	0.10%	1.83	0.58%	3.13	0.56%	9.47	0.25%	4.41	0.14%
4-GSS41	11.68	0.75%	53.12	1.03%	1.83	1.24%	3.09	0.57%	9.40	0.63%	4.38	0.59%
5-GSS41	11.66	0.60%	53.18	0.93%	1.78	0.89%	3.09	0.92%	9.40	0.65%	4.38	0.51%
6-GSS41	11.41	0.41%	50.55	0.70%	1.78	0.81%	3.06	0.56%	9.25	0.25%	4.40	0.31%
平均值	11.59		52.70		1.79		3.08		9.34		4.39	
实验室间 RSD	2.03%		4.07%		2.07%		3.86%		2.19%		2.34%	
1-GSS48	8.64	0.15%	80.10	0.08%	1.90	1.32%	0.41	1.19%	0.78	0.34%	1.51	0.20%
2-GSS48	9.01	0.22%	81.52	0.11%	1.85	1.97%	0.44	2.13%	0.76	0.50%	1.36	0.21%
3-GSS48	8.48	0.15%	81.33	0.07%	1.50	0.76%	0.35	0.94%	0.69	0.33%	1.48	0.08%
4-GSS48	8.90	0.99%	82.03	1.00%	2.07	1.00%	0.39	2.60%	0.77	1.10%	1.45	0.63%
5-GSS48	8.91	0.63%	82.18	0.94%	1.97	0.98%	0.39	1.67%	0.76	0.98%	1.44	0.59%
6-GSS48	8.59	0.14%	80.16	0.12%	2.09	1.06%	0.42	1.43%	0.78	1.29%	1.38	0.19%
平均值	8.75		81.22		1.90		0.40		0.76		1.44	
实验室间 RSD	2.99%		1.29%		16.30%		10.85%		5.91%		5.36%	
1-GSS49	13.03	0.20%	51.12	0.15%	1.88	1.30%	4.00	0.46%	6.54	0.29%	5.64	0.17%

2-GSS49	13.41	0.20%	54.41	0.11%	2.03	0.52%	4.11	0.40%	6.76	0.15%	6.05	0.16%
3-GSS49	13.47	0.28%	52.55	0.11%	2.06	0.57%	4.25	0.29%	6.75	0.26%	5.76	0.20%
4-GSS49	13.38	0.26%	53.26	0.26%	2.00	1.67%	3.99	0.59%	6.80	0.38%	5.84	0.36%
5-GSS49	13.28	0.37%	52.85	0.20%	1.98	1.73%	3.92	0.54%	6.77	0.61%	5.83	0.54%
6-GSS49	13.05	0.40%	50.55	0.56%	2.06	4.02%	3.89	0.46%	6.66	0.57%	5.83	0.55%
平均值	13.27		52.46		2.00		4.03		6.71		5.82	
实验室间 RSD	1.68%		3.68%		4.55%		4.48%		1.96%		3.56%	
1-GSS56	14.01	0.27%	63.21	0.18%	0.59	1.39%	1.78	0.34%	3.48	0.32%	5.46	0.24%
2-GSS56	13.65	0.19%	65.60	0.11%	0.53	1.23%	1.86	0.35%	3.56	0.30%	5.78	0.13%
3-GSS56	14.24	0.05%	66.04	0.10%	0.56	1.92%	1.79	0.54%	3.48	0.63%	5.59	0.05%
4-GSS56	14.57	0.47%	65.10	0.40%	0.61	1.25%	1.75	1.01%	3.53	0.29%	5.61	0.17%
5-GSS56	14.47	0.50%	64.82	0.13%	0.50	1.99%	1.76	2.13%	3.52	0.29%	5.60	0.26%
6-GSS56	14.09	0.51%	63.32	0.66%	0.59	2.87%	1.78	0.79%	3.53	0.65%	5.59	0.20%
平均值	14.17		64.68		0.56		1.79		3.52		5.61	
实验室间 RSD	3.25%		2.19%		9.81%		2.85%		1.14%		2.88%	
1-GSS57	11.61	0.17%	65.46	0.15%	1.52	0.56%	1.52	0.69%	4.10	0.19%	4.39	0.13%
2-GSS57	11.95	0.25%	68.09	0.11%	1.57	0.64%	1.58	0.49%	4.17	0.32%	4.51	0.17%
3-GSS57	12.25	0.09%	67.91	0.09%	1.55	1.44%	1.63	0.87%	4.24	0.35%	4.49	0.10%
4-GSS57	11.85	0.31%	67.72	0.45%	1.59	0.88%	1.49	0.88%	4.17	0.49%	4.46	0.23%
5-GSS57	11.80	0.28%	67.66	0.29%	1.52	0.66%	1.47	1.13%	4.17	0.32%	4.47	0.36%
6-GSS57	11.47	0.65%	66.06	0.59%	1.54	0.92%	1.48	1.47%	4.11	0.59%	4.42	0.46%
平均值	11.82		67.15		1.55		1.53		4.16		4.46	
实验室间 RSD	3.28%		1.97%		2.26%		5.09%		1.60%		1.33%	
1-GSS76	16.13	0.09%	61.00	0.12%	0.48	2.44%	1.67	0.43%	0.77	0.27%	6.23	0.13%
2-GSS76	16.01	0.19%	63.46	0.14%	0.49	2.11%	1.71	0.72%	0.67	0.94%	6.62	0.27%
3-GSS76	16.68	0.14%	64.36	0.09%	0.48	2.85%	1.72	0.60%	0.78	0.55%	6.31	0.15%
4-GSS76	16.82	0.18%	62.69	0.21%	0.48	2.82%	1.61	0.43%	0.67	7.62%	6.44	0.16%
5-GSS76	16.79	0.29%	62.58	0.25%	0.48	7.57%	1.62	3.43%	0.67	7.71%	6.44	0.12%
6-GSS76	16.15	0.42%	60.62	0.53%	0.46	2.17%	1.63	0.67%	0.74	0.81%	6.37	0.18%
平均值	16.43		62.45		0.48		1.66		0.72		6.40	
实验室间 RSD	2.46%		2.99%		3.65%		3.48%		7.70%		3.07%	

续表 8 标准样品各元素精密度汇总

样品名称	P(mg/kg)		S(mg/kg)		Mn(mg/kg)		K ₂ O(%)		Cr(mg/kg)	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
1-GSS36	753	1.04%	271	0.88%	918	0.53%	2.62	0.52%	68	4.31%
2-GSS36	818	1.92%	230	0.83%	939	0.73%	2.85	0.53%	67	1.98%
3-GSS36	766	0.84%	252	1.20%	936	0.41%	2.60	0.26%	65	1.38%
4-GSS36	784	2.48%	229	2.10%	917	0.92%	2.76	0.49%	65	5.23%
5-GSS36	775	1.88%	225	2.41%	910	0.59%	2.74	0.79%	64	4.52%
6-GSS36	772	1.93%	231	1.27%	911	0.91%	2.74	0.32%	65	6.02%
平均值	777.91		239.35		921.95		2.72		65.76	

实验室间 RSD	4.14%		9.23%		1.59%		4.46%		2.71%	
1-GSS39	1161	0.80%	443	0.32%	109	1.70%	1.73	0.41%	57	4.03%
2-GSS39	1285	1.26%	484	0.80%	112	1.24%	1.87	0.72%	58	4.78%
3-GSS39	1201	0.70%	482	0.39%	126	1.37%	1.73	0.63%	57	3.30%
4-GSS39	1211	0.93%	424	2.27%	113	1.62%	1.82	0.98%	57	5.71%
5-GSS39	1206	0.72%	450	4.68%	131	2.92%	1.81	0.61%	58	6.52%
6-GSS39	1224	0.42%	481	2.45%	104	3.27%	1.78	0.68%	59	2.62%
平均值	1214.75		460.55		115.82		1.79		57.57	
实验室间 RSD	5.07%		6.68%		11.34%		4.13%		1.61%	
1-GSS41	854	1.72%	2543	0.56%	727	0.48%	2.91	0.27%	52	1.87%
2-GSS41	873	1.78%	2717	0.34%	745	0.52%	3.05	0.20%	49	3.93%
3-GSS41	918	0.70%	2659	0.24%	743	0.79%	2.90	0.44%	50	2.17%
4-GSS41	860	2.30%	2588	1.27%	724	0.40%	3.02	0.61%	46	3.20%
5-GSS41	862	1.34%	2601	1.12%	722	1.11%	3.01	0.51%	43	7.66%
6-GSS41	882	2.49%	2420	0.83%	736	0.76%	2.99	0.58%	52	6.78%
平均值	875.01		2588.15		732.80		2.98		48.63	
实验室间 RSD	3.60%		5.77%		1.56%		2.61%		8.80%	
1-GSS48	149	3.72%	114	6.02%	221	2.25%	2.76	1.44%	25	7.81%
2-GSS48	169	8.85%	101	4.63%	217	1.16%	3.26	0.42%	25	7.59%
3-GSS48	155	3.11%	111	2.55%	216	0.97%	3.04	0.66%	23	7.02%
4-GSS48	219	1.91%	98	5.08%	234	1.58%	3.21	0.91%	22	10.39%
5-GSS48	164	7.62%	97	5.25%	234	1.80%	3.20	0.42%	23	11.34%
6-GSS48	177	2.59%	106	0.71%	239	0.87%	3.10	0.60%	22	11.43%
平均值	172.15		104.42		226.74		3.10		23.18	
实验室间 RSD	18.92%		7.93%		5.06%		8.25%		7.29%	
1-GSS49	520	1.75%	3596	0.83%	885	0.45%	2.58	0.45%	117	2.76%
2-GSS49	566	3.05%	3819	0.23%	910	1.11%	2.72	0.30%	112	1.67%
3-GSS49	545	1.76%	3729	0.46%	895	0.64%	2.52	0.60%	107	2.59%
4-GSS49	529	3.22%	3577	0.75%	894	0.62%	2.67	0.73%	130	3.23%
5-GSS49	521	1.65%	3549	0.83%	891	1.12%	2.65	0.61%	128	3.02%
6-GSS49	503	2.59%	3529	0.70%	890	0.67%	2.66	0.57%	118	2.66%
平均值	530.66		3633.19		894.07		2.63		118.44	
实验室间 RSD	5.89%		3.94%		1.35%		3.70%		9.68%	
1-GSS56	372	3.49%	86	4.64%	661	0.99%	2.18	0.60%	101	11.69%
2-GSS56	392	2.69%	84	8.18%	671	0.95%	2.34	0.41%	82	5.01%
3-GSS56	391	1.01%	87	1.42%	671	0.71%	2.17	0.59%	83	3.04%
4-GSS56	365	3.04%	79	2.00%	666	0.84%	2.27	0.38%	100	8.22%
5-GSS56	362	2.38%	79	10.23%	665	0.51%	2.26	0.53%	90	8.74%
6-GSS56	315	1.35%	78	1.47%	660	0.42%	2.28	0.40%	85	6.63%
平均值	366.02		82.12		665.66		2.25		90.03	
实验室间 RSD	10.87%		5.04%		0.83%		3.87%		10.67%	
1-GSS57	508	2.94%	80	0.98%	483	0.67%	2.11	0.61%	78	4.00%
2-GSS57	457	2.16%	77	7.03%	486	0.95%	2.24	0.47%	78	3.58%
3-GSS57	552	1.00%	74	1.58%	492	0.63%	2.09	0.63%	71	1.75%

4-GSS57	509	2.21%	70	7.37%	490	1.24%	2.18	0.41%	92	7.64%
5-GSS57	503	2.74%	70	11.63%	493	0.66%	2.18	0.57%	78	4.37%
6-GSS57	476	1.20%	71	8.73%	492	0.83%	2.15	1.47%	77	3.67%
平均值	500.83		73.78		489.26		2.16		78.90	
实验室间 RSD	9.43%		6.60%		1.00%		3.46%		13.26%	
1-GSS76	917	0.73%	321	0.89%	629	0.26%	2.49	0.73%	117	1.80%
2-GSS76	1011	1.38%	292	1.10%	633	0.72%	2.68	0.67%	109	2.29%
3-GSS76	954	0.94%	314	0.87%	649	1.17%	2.48	0.73%	115	1.78%
4-GSS76	945	0.64%	297	1.86%	637	0.75%	2.62	0.29%	131	3.73%
5-GSS76	952	0.93%	289	2.89%	637	0.89%	2.62	0.59%	127	3.48%
6-GSS76	949	1.55%	291	1.56%	633	0.90%	2.61	0.28%	114	4.11%
平均值	954.54		300.67		636.46		2.58		118.91	
实验室间 RSD	4.86%		5.32%		1.55%		4.06%		8.93%	

续表 8 标准样品各元素精密度汇总

样品名称	Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)		Cd(mg/kg)		Mo(mg/kg)	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
1-GSS36	23	4.60%	76	2.01%	0.08	62.55%	0.42	63.72%
2-GSS36	24	1.56%	76	0.88%	0.08	76.19%	0.71	17.96%
3-GSS36	25	7.81%	74	1.95%	0.13	24.69%	0.69	14.11%
4-GSS36	24	2.48%	74	1.31%	0.08	32.93%	0.69	14.78%
5-GSS36	23	2.74%	74	1.61%	0.09	55.72%	0.84	12.78%
6-GSS36	23	10.79%	73	1.26%	0.09	40.60%	0.59	17.57%
平均值	23.64		74.48		0.09		0.66	
实验室间 RSD	4.18%		1.77%		26.90%		33.06%	
1-GSS39	25	2.13%	72	0.99%	0.23	18.12%	3.45	2.02%
2-GSS39	27	1.96%	71	0.85%	0.18	13.97%	3.20	2.85%
3-GSS39	27	4.52%	69	1.22%	0.22	19.23%	3.48	8.68%
4-GSS39	27	2.06%	71	1.31%	0.19	15.91%	3.14	5.18%
5-GSS39	26	1.93%	70	0.72%	0.18	16.07%	3.28	5.28%
6-GSS39	26	4.60%	70	1.54%	0.16	22.37%	3.21	4.33%
平均值	26.26		70.47		0.19		3.29	
实验室间 RSD	3.71%		1.84%		19.02%		5.12%	
1-GSS41	23	4.49%	84	0.76%	0.20	24.74%	1.34	11.73%
2-GSS41	25	2.72%	86	0.65%	0.16	20.47%	1.15	10.39%
3-GSS41	27	2.71%	83	2.06%	0.16	28.49%	1.50	14.59%
4-GSS41	24	5.28%	82	1.20%	0.19	18.45%	1.30	6.07%
5-GSS41	24	2.74%	81	0.89%	0.17	22.94%	1.16	12.54%
6-GSS41	25	2.84%	82	0.98%	0.20	20.96%	1.14	10.63%
平均值	24.68		82.94		0.18		1.27	
实验室间 RSD	6.53%		3.36%		11.54%		13.62%	
1-GSS48	6	12.01%	22	0.98%	0.08	42.85%	0.43	35.82%
2-GSS48	6	8.45%	21	1.22%	0.05	73.01%	0.44	14.00%

3-GSS48	7	12.36%	22	2.80%	0.09	49.64%	0.35	33.60%
4-GSS48	6	7.62%	20	0.74%	0.04	71.65%	0.36	11.06%
5-GSS48	7	4.47%	20	1.18%	0.06	30.56%	0.47	19.84%
6-GSS48	6	12.45%	20	3.02%	0.03	87.09%	0.33	17.04%
平均值	6.56		20.67		0.06		0.40	
实验室间 RSD	8.02%		3.60%		56.95%		17.20%	
1-GSS49	41	3.76%	82	0.69%	0.18	36.69%	1.94	7.47%
2-GSS49	42	2.52%	84	1.36%	0.20	21.16%	1.82	5.88%
3-GSS49	40	3.88%	78	1.40%	0.17	26.74%	1.78	8.01%
4-GSS49	41	2.16%	79	1.90%	0.20	9.17%	1.81	5.01%
5-GSS49	41	1.89%	80	0.87%	0.20	21.51%	1.84	3.10%
6-GSS49	41	2.80%	80	1.55%	0.20	14.92%	1.73	6.79%
平均值	40.88		80.40		0.19		1.82	
实验室间 RSD	1.74%		3.69%		10.07%		5.59%	
1-GSS56	15	5.20%	77	1.21%	0.05	70.93%	0.45	50.61%
2-GSS56	16	4.15%	77	0.71%	0.06	43.29%	0.45	19.63%
3-GSS56	17	10.80%	74	1.36%	0.10	42.90%	0.56	30.47%
4-GSS56	14	5.41%	76	1.09%	0.09	30.68%	0.36	12.13%
5-GSS56	14	2.00%	76	1.14%	0.10	22.09%	0.49	17.81%
6-GSS56	14	5.23%	76	0.99%	0.09	23.72%	0.43	14.00%
平均值	14.93		75.98		0.08		0.45	
实验室间 RSD	8.30%		1.77%		32.22%		21.51%	
1-GSS57	24	2.34%	67	1.99%	0.10	39.56%	0.43	52.96%
2-GSS57	24	2.14%	67	1.59%	0.09	50.45%	0.52	13.94%
3-GSS57	24	4.57%	62	2.56%	0.10	48.45%	0.53	16.07%
4-GSS57	25	3.76%	66	1.04%	0.10	31.36%	0.53	19.77%
5-GSS57	25	2.11%	66	0.66%	0.11	31.72%	0.51	21.52%
6-GSS57	25	3.40%	66	1.31%	0.07	29.87%	0.49	27.70%
平均值	24.43		65.79		0.10		0.50	
实验室间 RSD	2.00%		4.32%		21.08%		11.28%	
1-GSS76	42	2.14%	104	1.21%	0.31	9.87%	1.23	11.18%
2-GSS76	43	1.84%	103	0.67%	0.27	10.02%	0.88	5.88%
3-GSS76	43	4.55%	100	0.90%	0.26	16.28%	1.17	9.46%
4-GSS76	41	1.81%	101	1.11%	0.32	32.13%	0.91	19.74%
5-GSS76	42	2.13%	101	0.22%	0.31	9.84%	0.97	13.95%
6-GSS76	42	1.75%	101	1.44%	0.27	11.62%	0.91	12.66%
平均值	42.30		101.80		0.29		1.01	
实验室间 RSD	2.47%		2.17%		11.18%		16.61%	

表9 实际土壤样品各元素精密度汇总

样品名称	Al ₂ O ₃ (%)		SiO ₂ (%)		Na ₂ O(%)		MgO(%)		CaO(%)		Fe ₂ O ₃ (%)	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
1-1#	15.73	0.37%	58.05	0.45%	1.12	0.66%	1.68	0.93%	2.60	0.39%	5.85	0.39%
2-1#	14.80	0.58%	57.87	0.70%	1.10	2.04%	1.59	1.16%	2.50	1.47%	5.62	0.33%
3-1#	15.48	0.44%	58.80	0.45%	1.25	2.10%	1.62	0.69%	2.62	0.28%	5.88	0.37%
4-1#	15.41	0.33%	58.01	0.26%	1.20	1.53%	1.53	0.76%	2.59	0.48%	5.85	0.16%
5-1#	15.17	0.21%	57.24	0.26%	1.32	1.21%	1.52	1.26%	2.56	0.83%	5.79	0.19%
6-1#	15.09	0.49%	56.63	0.62%	1.19	1.44%	1.57	1.08%	2.63	0.47%	5.89	0.38%
实验室间 RSD	2.14%		1.29%		6.96%		3.68%		1.87%		1.73%	
1-2#	11.29	0.60%	66.52	0.46%	1.68	1.39%	2.35	1.09%	3.68	0.26%	3.17	0.24%
2-2#	11.38	1.59%	64.00	1.78%	1.74	5.58%	2.32	2.66%	3.38	2.18%	3.07	1.40%
3-2#	10.85	0.27%	64.90	0.13%	1.61	0.64%	2.26	0.23%	3.38	0.26%	2.98	0.17%
4-2#	11.13	1.58%	65.87	1.33%	1.78	5.30%	2.20	3.87%	3.31	2.05%	2.96	1.28%
5-2#	11.22	1.04%	66.32	2.25%	1.77	1.96%	2.21	3.69%	3.35	1.46%	2.96	1.58%
6-2#	10.78	2.25%	64.35	1.68%	1.74	3.65%	2.20	5.80%	3.27	2.01%	2.93	1.33%
实验室间 RSD	2.16%		1.62%		3.64%		2.85%		4.27%		3.04%	
1-3#	12.90	0.16%	60.38	0.30%	1.53	0.73%	2.42	0.40%	6.12	0.33%	4.42	0.25%
2-3#	12.38	1.17%	57.66	0.77%	1.42	2.27%	2.41	2.39%	5.95	0.52%	4.29	0.84%
3-3#	12.57	0.23%	59.85	0.15%	1.55	0.96%	2.29	0.44%	6.03	0.24%	4.35	0.10%
4-3#	12.66	0.38%	59.98	0.31%	1.58	1.18%	2.26	0.43%	6.00	0.27%	4.35	0.30%
5-3#	12.72	0.32%	60.28	0.42%	1.62	1.05%	2.32	1.77%	6.03	0.29%	4.36	0.16%
6-3#	12.27	0.24%	58.13	0.45%	1.53	1.26%	2.24	1.24%	5.91	0.31%	4.35	0.15%
实验室间 RSD	1.83%		1.98%		4.25%		3.29%		1.21%		0.94%	
1-4#	14.31	0.28%	58.51	0.28%	0.18	2.90%	0.91	1.41%	0.12	2.15%	6.46	0.24%
2-4#	14.32	3.54%	58.51	0.83%	0.19	6.31%	0.75	1.44%	0.11	2.47%	6.36	0.45%
3-4#	14.10	0.37%	58.46	0.27%	0.18	2.96%	0.88	1.08%	0.11	1.63%	6.36	0.36%
4-4#	13.72	0.77%	59.42	0.55%	0.17	7.96%	0.70	1.36%	0.10	1.45%	6.48	0.12%
5-4#	14.00	0.91%	59.25	0.83%	0.17	10.33%	0.71	1.59%	0.10	2.16%	6.50	0.35%
6-4#	13.02	1.15%	57.93	0.89%	0.15	4.26%	0.80	0.99%	0.12	1.57%	6.40	0.10%
实验室间 RSD	3.50%		0.94%		7.88%		10.75%		7.98%		0.96%	
1-5#	17.20	0.14%	63.95	0.02%	0.22	4.90%	1.59	0.59%	2.23	0.51%	6.08	0.11%
2-5#	17.15	0.42%	62.67	0.70%	0.22	6.93%	1.62	0.97%	2.17	0.38%	5.92	0.31%
3-5#	17.11	0.09%	63.69	0.11%	0.24	3.46%	1.59	0.67%	2.34	0.32%	6.12	0.18%
4-5#	17.30	0.13%	63.08	0.19%	0.23	3.31%	1.49	0.65%	2.25	1.12%	6.12	0.22%
5-5#	17.44	0.32%	63.54	0.32%	0.22	8.01%	1.50	0.78%	2.26	0.92%	6.14	0.36%
6-5#	16.75	0.29%	61.45	0.39%	0.20	3.35%	1.54	0.47%	2.27	0.67%	6.10	0.24%
实验室间 RSD	1.36%		1.45%		6.06%		3.37%		2.35%		1.36%	
1-6#	11.24	0.48%	78.17	0.12%	0.15	7.52%	0.78	1.51%	0.10	2.11%	2.96	0.16%
2-6#	11.92	2.05%	77.40	0.48%	0.17	6.59%	0.65	5.51%	0.10	2.61%	2.97	1.03%
3-6#	11.64	0.23%	77.66	0.03%	0.16	3.58%	0.79	0.70%	0.10	1.20%	2.99	0.10%
4-6#	11.20	0.92%	78.01	0.41%	0.17	7.04%	0.68	1.03%	0.10	2.01%	2.88	0.52%
5-6#	11.21	0.73%	77.97	0.25%	0.16	9.11%	0.67	1.57%	0.09	2.02%	2.88	0.40%

6-6#	10.61	1.22%	75.86	0.31%	0.15	4.13%	0.73	1.91%	0.11	4.38%	2.80	0.52%
实验室间 RSD	3.94%		1.11%		6.39%		8.18%		5.84%		2.42%	
1-7#	14.53	0.17%	61.74	0.21%	0.15	3.63%	0.76	1.46%	0.11	0.74%	5.22	0.09%
2-7#	14.63	1.82%	61.67	0.78%	0.15	3.67%	0.58	1.57%	0.11	1.44%	5.16	0.60%
3-7#	14.67	0.14%	61.96	0.14%	0.15	6.91%	0.75	0.98%	0.11	2.14%	5.23	0.20%
4-7#	14.07	0.34%	62.12	0.23%	0.15	5.70%	0.59	1.80%	0.11	6.81%	5.13	0.17%
5-7#	14.26	0.68%	62.11	0.46%	0.16	5.34%	0.59	1.11%	0.10	2.10%	5.14	0.52%
6-7#	13.22	0.44%	59.91	0.40%	0.13	6.17%	0.69	0.99%	0.11	5.70%	5.05	0.20%
实验室间 RSD	3.83%		1.37%		6.17%		12.29%		4.14%		1.24%	
1-8#	26.24	0.26%	52.71	0.20%	1.08	1.47%	0.70	0.87%	0.41	17.04%	9.00	0.21%
2-8#	25.53	0.79%	53.17	1.17%	1.09	1.77%	0.56	2.33%	0.40	3.13%	8.49	0.54%
3-8#	26.67	0.35%	52.46	0.26%	1.13	1.09%	0.71	1.02%	0.47	20.29%	9.00	0.31%
4-8#	25.97	0.27%	51.95	0.27%	1.10	1.32%	0.56	0.48%	0.40	0.64%	9.11	0.07%
5-8#	26.19	0.71%	52.40	0.77%	1.08	1.46%	0.56	1.89%	0.40	0.85%	9.13	0.42%
6-8#	23.99	0.25%	49.82	0.28%	1.11	1.20%	0.67	0.94%	0.43	0.62%	8.83	0.08%
实验室间 RSD	3.67%		2.27%		1.56%		11.81%		6.65%		2.69%	

续表 9 实际土壤样品各元素精密度汇总

样品名称	P(mg/kg)		S(mg/kg)		Mn(mg/kg)		K ₂ O(%)		Cr(mg/kg)	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
1-1#	730.22	1.74%	325.14	0.63%	683.87	0.88%	2.32	1.13%	74.11	2.85%
2-1#	691.44	4.00%	270.60	1.92%	659.21	1.03%	2.20	0.79%	76.06	6.85%
3-1#	739.17	1.58%	313.33	0.44%	660.33	0.80%	2.35	0.67%	73.53	4.40%
4-1#	708.95	2.17%	277.68	2.00%	682.79	1.07%	2.29	0.73%	70.17	4.02%
5-1#	715.00	2.34%	267.98	1.10%	670.00	2.09%	2.27	0.50%	72.68	4.18%
6-1#	702.82	3.92%	278.82	3.10%	685.76	1.09%	2.32	0.77%	76.51	2.37%
实验室间 RSD	2.47%		8.35%		1.80%		2.32%		3.15%	
1-2#	467.97	2.45%	220.42	2.31%	473.43	1.24%	2.36	0.40%	83.50	7.03%
2-2#	445.67	6.69%	178.89	6.32%	425.22	3.80%	2.22	1.73%	75.22	8.50%
3-2#	430.83	1.82%	190.67	1.23%	407.67	0.83%	2.31	0.41%	70.77	1.99%
4-2#	444.03	7.20%	178.78	4.42%	459.78	2.40%	2.29	0.79%	76.46	3.09%
5-2#	455.00	10.00%	164.53	5.25%	453.00	2.88%	2.29	1.26%	69.45	8.64%
6-2#	427.24	16.22%	181.19	3.62%	463.35	2.04%	2.27	1.05%	69.89	1.80%
实验室间 RSD	3.40%		10.20%		5.65%		2.05%		7.27%	
1-3#	820.18	0.84%	236.32	2.19%	601.75	1.14%	2.35	0.48%	66.84	8.13%
2-3#	831.02	4.90%	193.45	4.28%	571.41	1.45%	2.24	0.90%	68.52	4.45%
3-3#	849.83	1.00%	218.67	1.55%	585.00	1.45%	2.36	0.42%	70.25	1.81%
4-3#	818.69	5.14%	197.50	1.90%	590.71	0.77%	2.31	0.52%	76.20	12.82%
5-3#	837.00	3.31%	180.59	3.46%	595.00	1.08%	2.32	0.38%	68.59	8.14%
6-3#	803.11	6.16%	201.53	4.04%	594.43	1.21%	2.32	0.21%	62.92	1.69%
实验室间 RSD	1.97%		9.68%		1.78%		1.89%		6.34%	
1-4#	538.09	1.53%	269.17	1.13%	97.79	6.10%	2.88	0.54%	96.95	1.88%
2-4#	513.19	5.76%	211.26	5.84%	89.02	5.59%	2.84	3.04%	81.06	6.39%

3-4#	530.17	1.49%	241.67	0.85%	104.67	1.44%	2.88	0.62%	100.19	1.94%
4-4#	503.52	1.88%	218.31	2.62%	95.86	2.29%	2.78	0.43%	106.06	1.84%
5-4#	501.00	5.09%	206.70	1.97%	101.00	6.78%	2.80	0.80%	85.65	2.77%
6-4#	491.63	2.30%	219.23	2.28%	93.95	2.49%	2.74	0.64%	85.05	3.20%
实验室间 RSD	3.50%		10.36%		5.64%		1.91%		10.77%	
1-5#	707.19	0.78%	206.91	2.86%	522.79	0.44%	2.27	0.89%	85.42	2.24%
2-5#	662.32	5.42%	189.56	6.34%	509.22	2.26%	2.30	0.40%	85.18	3.72%
3-5#	706.83	0.81%	214.17	1.60%	502.17	1.84%	2.38	0.65%	84.59	2.23%
4-5#	710.84	2.27%	192.20	4.35%	527.09	2.02%	2.38	0.63%	101.88	4.56%
5-5#	710.00	2.81%	178.59	5.26%	526.00	0.69%	2.37	0.44%	90.91	7.44%
6-5#	688.42	4.21%	194.22	2.59%	524.81	1.03%	2.36	0.53%	86.57	3.37%
实验室间 RSD	2.75%		6.50%		2.01%		1.98%		7.48%	
1-6#	154.55	5.46%	139.75	1.67%	89.20	2.83%	1.44	1.56%	59.79	4.64%
2-6#	207.08	4.19%	120.80	3.55%	82.40	7.27%	1.54	1.67%	68.53	4.20%
3-6#	139.50	3.48%	151.17	1.14%	85.83	1.15%	1.45	0.90%	71.58	2.11%
4-6#	221.51	1.47%	124.73	1.95%	91.56	2.14%	1.52	0.76%	69.97	7.77%
5-6#	222.00	5.13%	121.94	4.56%	86.00	8.62%	1.53	0.81%	72.27	3.19%
6-6#	204.59	5.96%	140.77	3.33%	84.94	2.10%	1.46	0.61%	67.42	5.27%
实验室间 RSD	18.55%		9.35%		3.75%		2.89%		6.64%	
1-7#	253.90	2.76%	330.63	1.34%	49.37	12.72%	4.06	0.38%	109.95	3.56%
2-7#	228.22	4.04%	294.69	3.03%	51.77	13.66%	3.99	0.74%	99.01	1.79%
3-7#	260.50	2.13%	321.33	1.14%	42.33	8.92%	4.08	0.41%	109.02	2.56%
4-7#	213.33	3.33%	275.55	2.00%	50.15	6.38%	3.92	0.40%	122.10	2.53%
5-7#	214.00	6.04%	269.74	3.36%	52.00	12.58%	3.92	0.55%	101.07	5.15%
6-7#	195.72	2.59%	316.16	3.28%	45.54	6.32%	3.84	0.30%	104.46	3.15%
实验室间 RSD	11.08%		8.38%		7.88%		2.32%		7.71%	
1-8#	433.35	0.99%	145.28	1.00%	3416.18	0.43%	1.60	1.01%	95.46	1.84%
2-8#	444.09	3.86%	122.50	5.30%	3049.61	2.27%	1.58	0.62%	95.95	2.94%
3-8#	435.83	0.91%	135.17	1.82%	3155.67	1.12%	1.61	0.35%	93.15	3.21%
4-8#	414.03	1.63%	135.24	1.01%	3241.93	0.42%	1.61	0.56%	94.96	9.48%
5-8#	418.00	2.14%	123.29	1.60%	3246.00	0.19%	1.61	0.98%	93.65	9.99%
6-8#	414.64	2.71%	158.04	0.89%	3168.65	0.18%	1.60	0.61%	85.64	5.65%
实验室间 RSD	2.99%		9.90%		3.82%		0.70%		4.10%	

续表 9 实际土壤样品各元素精密度汇总

样品名称	Cu(mg/kg)		Zn(mg/kg)		Cd(mg/kg)		Mo(mg/kg)	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
1-1#	22.79	4.21%	81.82	0.67%	0.17	39.30%	0.66	10.72%
2-1#	21.99	5.56%	77.84	3.78%	0.07	25.07%	0.55	13.83%
3-1#	24.14	4.74%	78.00	1.49%	0.11	36.45%	0.65	13.82%
4-1#	24.63	3.01%	80.44	1.40%	0.14	16.05%	0.61	17.68%
5-1#	24.43	3.34%	79.66	0.79%	0.15	23.49%	0.78	9.16%
6-1#	25.16	3.63%	81.04	0.79%	0.13	23.36%	0.42	16.46%

实验室间 RSD	5.07%		2.03%		27.36%		19.47%	
1-2#	16.89	5.54%	43.16	1.53%	0.17	/	0.48	20.00%
2-2#	16.57	5.58%	43.06	6.16%	0.07	/	0.56	12.86%
3-2#	16.68	6.90%	40.16	1.38%	0.14	/	0.47	16.73%
4-2#	15.33	6.01%	39.97	2.43%	0.09	/	0.37	32.19%
5-2#	14.66	2.89%	39.42	2.04%	0.12	/	0.47	13.46%
6-2#	15.81	6.77%	40.39	3.15%	0.10	/	0.45	32.10%
实验室间 RSD	5.49%		4.01%		/		12.49%	
1-3#	21.80	4.83%	68.66	1.82%	0.16	18.72%	0.66	19.16%
2-3#	18.57	5.41%	66.33	1.98%	0.14	12.79%	0.59	20.68%
3-3#	22.81	3.92%	67.02	2.00%	0.16	19.72%	0.66	11.50%
4-3#	21.64	13.36%	66.66	1.61%	0.16	14.67%	0.59	16.98%
5-3#	23.27	1.44%	66.87	2.04%	0.14	29.57%	0.72	10.14%
6-3#	23.39	9.13%	66.87	2.10%	0.12	26.41%	0.49	12.81%
实验室间 RSD	8.18%		1.22%		11.30%		12.84%	
1-4#	19.05	5.26%	30.95	1.56%	0.19	/	1.76	9.68%
2-4#	14.64	10.37%	27.67	4.25%	0.06	/	1.44	7.18%
3-4#	17.67	6.76%	29.19	3.02%	0.08	/	1.67	8.39%
4-4#	16.05	2.24%	29.26	2.19%	0.05	/	1.33	5.80%
5-4#	16.34	2.73%	28.69	1.16%	0.05	/	1.46	9.81%
6-4#	16.08	4.14%	28.49	3.38%	0.05	/	1.02	6.18%
实验室间 RSD	9.16%		3.78%		/		18.15%	
1-5#	33.09	3.48%	93.18	0.81%	0.37	17.73%	0.45	16.95%
2-5#	30.27	2.94%	89.03	2.66%	0.28	7.45%	0.73	10.06%
3-5#	34.33	5.37%	89.70	2.00%	0.19	14.89%	0.56	18.45%
4-5#	33.89	4.34%	92.01	1.27%	0.28	14.12%	0.55	12.02%
5-5#	34.15	2.54%	92.07	0.77%	0.23	12.19%	0.52	12.87%
6-5#	34.23	2.77%	93.18	1.50%	0.25	21.04%	0.42	15.91%
实验室间 RSD	4.69%		1.93%		23.00%		20.39%	
1-6#	15.77	3.47%	43.35	2.06%	0.10	/	0.50	12.28%
2-6#	14.78	2.87%	44.39	3.16%	0.03	/	0.59	8.78%
3-6#	17.40	7.02%	42.93	1.40%	0.11	/	0.54	4.41%
4-6#	14.78	4.70%	42.46	1.77%	0.07	/	0.55	18.20%
5-6#	16.65	20.81%	43.04	1.48%	0.04	/	0.62	15.07%
6-6#	14.77	2.28%	42.69	1.54%	0.08	/	0.85	7.36%
实验室间 RSD	7.17%		1.58%		/		20.45%	
1-7#	9.50	16.51%	23.52	3.69%	0.14	/	1.01	6.85%
2-7#	9.04	2.08%	25.77	3.63%	0.06	/	1.31	13.19%
3-7#	9.75	11.54%	21.99	1.89%	0.06	/	1.37	11.32%
4-7#	8.75	6.01%	22.04	6.33%	0.05	/	1.75	9.60%
5-7#	9.25	2.43%	20.71	2.10%	0.08	/	0.96	15.39%
6-7#	8.85	7.19%	21.80	6.16%	0.10	/	1.34	5.59%
实验室间 RSD	4.20%		7.86%		/		22.02%	
1-8#	57.80	1.99%	524.16	0.66%	5.87	2.87%	2.06	6.96%

2-8#	56.46	2.20%	504.01	0.76%	4.64	2.67%	1.87	9.47%
3-8#	58.69	1.61%	514.42	0.89%	3.98	2.23%	2.13	10.33%
4-8#	58.98	1.45%	527.28	0.52%	4.64	1.91%	1.58	5.94%
5-8#	58.35	1.50%	525.88	0.86%	4.66	3.40%	1.73	5.66%
6-8#	57.87	2.09%	526.08	0.72%	4.59	2.99%	1.52	6.10%
实验室间 RSD	1.54%		1.78%		13.04%		13.66%	

9. 方法准确度

验证方法的准确性主要采用了 23 个标准土壤样品和 8 个实际土壤样品。

采用的 23 个标准样品分别采用 6 家实验室利用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法进行测定。统计测定平均值与标准值间的相对误差，数据如下表 11 所示，分析得知：

元素 Al、Si、Na、Mg、P、S、K、Ca、Fe、Mn，测定值与标准值间的相对误差范围绝对值为 1.8~12.5%。

对于元素 Cu、Cr、Zn、Mo 相对误差均低于 15%，元素 Cd 相对误差在 30% 以内。

采用的 8 个实际土壤样品，6 家实验室分别采用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法和经典方法进行测定。数据如表 11 所示，利用 t 检验计算 P 值进行双边检验，当 P 值 > 0.05，结果表明两种分析方法无显著性差异。

表 10 各元素准确度汇总

样品名称		Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P (mg/kg)	S (mg/kg)	Mn (mg/kg)	K ₂ O (%)
GSS-36	GSS-36 标准值	14.84	62.32	1.73	1.24	1.39	5.13	752	227	923	2.72
	不确定度	0.1	0.24	0.05	0.02	0.03	0.1	20	9	16	0.04
	测定平均值	15.13	61.86	1.58	1.26	1.40	5.13	778	239	922	2.72
	相对误差	1.9%	-0.7%	-8.9%	1.6%	0.4%	0.1%	3.4%	5.4%	-0.1%	0.0%
GSS-39	GSS-39 标准值	11.04	73.8	0.26	0.42	0.36	3.84	1249	494	119	1.76
	不确定度	0.12	0.28	0.02	0.01	0.01	0.07	35	23	3	0.03
	测定平均值	11.47	75.38	0.28	0.41	0.32	3.78	1215	461	116	1.79
	相对误差	3.9%	2.1%	9.2%	-2.7%	-9.7%	-1.6%	-2.7%	-6.8%	-2.7%	1.6%
GSS-41	GSS-41 标准值	11.92	53.97	1.83	3.2	9.33	4.4	924	2700	721	3.11
	不确定度	0.11	0.19	0.04	0.04	0.12	0.07	20	200	12	0.05
	测定平均值	11.59	52.70	1.79	3.08	9.34	4.39	875	2588	733	2.98
	相对误差	-2.7%	-2.4%	-2.2%	-3.9%	0.1%	-0.2%	-5.3%	-4.1%	1.6%	-4.2%
GSS-48	GSS-48	8.65	81.68	1.82	0.43	0.73	1.44	162	107	230	3.02

	不确定度	0.3	0.5	0.05	0.02	0.03	0.03	8	5	6	0.03
	测定平均值	8.75	81.22	1.90	0.40	0.76	1.44	172	104	227	3.10
	相对误差	1.2%	-0.6%	4.3%	-7.0%	3.4%	-0.1%	6.3%	-2.4%	-1.4%	2.5%
GSS-49	GSS-49	13.47	53	1.9	4.18	6.69	5.78	559	3690	879	2.7
	不确定度	0.5	0.2	0.05	0.12	0.14	0.07	9	150	20	0.07
	测定平均值	13.27	52.46	2.00	4.03	6.71	5.82	531	3633	894	2.63
GSS-56	相对误差	-1.5%	-1.0%	5.5%	-3.7%	0.4%	0.7%	-5.1%	-1.5%	1.7%	-2.5%
	GSS-56	13.5	64.37	0.54	1.82	3.46	5.7	372	87	669	2.24
	不确定度	0.2	0.26	0.03	0.03	0.08	0.09	12	87	14	0.05
GSS-57	测定平均值	14.17	64.68	0.56	1.79	3.52	5.61	366	82	666	2.25
	相对误差	5.0%	0.5%	4.6%	-1.9%	1.6%	-1.7%	-1.6%	-5.6%	-0.5%	0.5%
	GSS-57	11.48	68.11	1.44	1.5	4.22	4.46	491	73	496	2.16
GSS-76	不确定度	0.15	0.26	0.03	0.05	0.1	0.11	9	73	11	0.03
	测定平均值	11.82	67.15	1.55	1.53	4.16	4.46	501	74	489	2.16
	相对误差	3.0%	-1.4%	7.5%	1.8%	-1.4%	-0.1%	2.0%	1.1%	-1.4%	0.0%
GSS-76	GSS-76	15.79	62.6	0.46	1.75	0.69	6.44	938	284	648	2.48
	不确定度	0.24	0.2	0.01	0.05	0.03	0.09	13	11	11	0.03
	测定平均值	16.43	62.45	0.48	1.66	0.72	6.40	955	301	636	2.58
DSS-1	相对误差	4.0%	-0.2%	4.4%	-5.1%	3.8%	-0.6%	1.8%	5.9%	-1.8%	4.2%
	标准值	22.5	44.6		0.73	0.49	18.7	1000	151	772	0.74
	不确定度	0.5	0.6		0.06	0.04	1	100	20	50	0.04
DSS-3	测定平均值	21.65	46.30	0.08	0.69	0.46	17.66	976	135	743	0.70
	相对误差	-3.8%	3.8%		-5.6%	-7.1%	-5.6%	-2.4%	-10.8%	-3.8%	-5.7%
	标准值	13.9	59.4		2.25	3	5.6	770	445	817	2.7
DSS-5	不确定度	1	1.8		0.1	0.2	0.1	60	39	50	0.2
	测定平均值	13.22	58.91	1.58	2.10	3.00	5.58	760	457	838	2.59
	相对误差	-4.9%	-0.8%		-6.8%	0.2%	-0.3%	-1.3%	2.6%	2.6%	-4.2%
DSS-4	标准值	16.4	61.5		1.78	0.38	8	280	217	958	3.45
	不确定度	0.2	1		0.12	0.03	0.1	20	30	60	0.1
	测定平均值	16.11	62.32	0.12	1.68	0.39	8.04	251.72	190.43	980.80	3.35
DSS-7	相对误差	-1.7%	1.3%		-5.7%	3.7%	0.5%	-10.1%	-12.2%	2.4%	-3.0%
	标准值	10.6	63.6		1.76	6.6	4.1	510	284	572	2.6
	不确定度	0.4	1.1		0.06	0.2	0.05	40	34	30	0.1
GSS-37	测定平均值	10.27	60.82	1.56	1.64	6.54	3.86	519	303.48	552.06	2.49
	相对误差	-3.2%	-4.4%		-6.8%	-1.0%	-5.9%	1.8%	6.9%	-3.5%	-4.3%
	标准值	12.1	65		2.01	4.04	4.5	1300	267	560	2.2
GSS-37	不确定度	0.4	1		0.08	0.07	0.1	60	30	40	0.1
	测定平均值	11.47	64.96	1.90	1.91	3.96	4.37	1328	250	565	2.13
	相对误差	-5.2%	-0.1%		-4.8%	-2.0%	-2.9%	2.1%	-6.4%	0.9%	-3.0%
GSS-37	标准值	13.21	66.74	1.95	2.07	2.18	4.98	729	124	674	2.51
	不确定度	0.09	0.25	0.03	0.04	0.03	0.08	20	8	11	0.04
	测定平均值	12.66	65.39	1.99	1.97	2.19	4.97	723.37	126.04	681.15	2.51

	相对误差	-4.2%	-2.0%	2.0%	-4.8%	0.6%	-0.3%	-0.8%	1.6%	1.1%	-0.1%
GSS-50	标准值	12.54	68.33	3.21	1.63	2.59	3.36	862	2130	550	2.57
	不确定度	0.22	0.26	0.08	0.03	0.05	0.03	16	90	10	0.03
	测定平均值	11.96	66.96	3.01	1.48	2.55	3.30	806	2206.35	538.00	2.53
	相对误差	-4.6%	-2.0%	-6.1%	-9.4%	-1.4%	-1.7%	-6.5%	3.6%	-2.2%	-1.4%
GSS-4a	标准值	16.93	63.33	0.1	1.33	0.13	6.92	310	130	300	3
	不确定度	0.18	0.47		0.04		0.15	30	19	10	0.07
	测定平均值	16.93	63.92	0.10	1.33	0.15	6.96	308.14	132.52	312.04	3.03
	相对误差	0.0%	0.9%	-2.6%	-0.3%	11.8%	0.6%	-0.6%	1.9%	4.0%	0.9%
GSS-46	标准值	12.73	70.86	2.36	0.73	1.19	2.99	411	229	505	2.99
	不确定度	0.17	0.19	0.05	0.03	0.03	0.05	8	5	10	0.03
	测定平均值	12.34	69.66	2.25	0.72	1.21	3.02	423	237	512	3.05
	相对误差	-3.1%	-1.7%	-4.8%	-1.5%	1.4%	0.8%	2.9%	3.5%	1.5%	1.9%
GSS-55	标准值	9.54	49.83	1.01	1.98	15.26	3.49	432	324	532	2.09
	不确定度	0.13	0.44	0.03	0.05	0.32	0.09	12	17	16	0.05
	测定平均值	9.44	47.96	0.99	2.01	15.48	3.29	395	321	507	1.94
	相对误差	-1.1%	-3.8%	-1.5%	1.5%	1.4%	-5.7%	-8.6%	-0.9%	-4.7%	-7.3%
GSS-51	标准值	13.7	58.84	2.81	2.64	5.47	4.84	885	1230	800	2.69
	不确定度	0.24	0.24	0.07	0.07	0.05	0.07	13	50	10	0.05
	测定平均值	13.13	58.16	2.77	2.64	5.45	4.78	823	1281.33	802.57	2.54
	相对误差	-4.1%	-1.2%	-1.5%	-0.2%	-0.3%	-1.3%	-7.0%	4.2%	0.3%	-5.7%
GSS-8a	标准值	11.81	60.12	1.71	2	7.59	4.37	680	187	630	2.3
	不确定度	0.17	0.3	0.06	0.04	0.14	0.14	30	21	20	0.05
	测定平均值	11.30	58.43	1.64	1.91	7.55	4.23	663.84	184.21	611.88	2.12
	相对误差	-4.3%	-2.8%	-4.3%	-4.3%	-0.5%	-3.3%	-2.4%	-1.5%	-2.9%	-7.8%
GSS-45	标准值	16.12	60.21	2.42	1.16	1.23	4.27	990	351	1070	2.87
	不确定度	0.21	0.2	0.07	0.02	0.03	0.1	26	17	20	0.04
	测定平均值	15.52	62.63	2.24	1.11	1.22	4.29	1006.13	348.94	1105	2.82
	相对误差	-3.7%	4.0%	-7.4%	-4.1%	-0.9%	0.6%	1.6%	-0.6%	3.3%	-1.7%
GSS-71	标准值	24.45	48.8	0.13	1.19	0.18	10.94	578	184	318	1.65
	不确定度	0.32	0.24		0.03		0.22	10	11	8	0.03
	测定平均值	24.16	50.18	0.12	1.16	0.18	11.09	563	207	335	1.62
	相对误差	-1.2%	2.8%	-8.1%	-2.5%	-1.7%	1.4%	-2.7%	12.5%	5.2%	-1.6%
GSS-47	标准值	14.23	68.47	1.83	0.94	1.06	3.96	499	104	700	3.27
	不确定度	0.17	0.24	0.05	0.03	0.03	0.14	10	5	13	0.1
	测定平均值	14.18	68.31	1.91	1.00	1.07	4.03	513.97	106.37	710.94	3.28
	相对误差	-0.4%	-0.2%	4.4%	6.5%	0.7%	1.8%	3.0%	2.3%	1.6%	0.2%

续表 10 各元素准确度汇总

样品名称		Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Mo (mg/kg)
GSS-36	GSS-36 标准值	69	23	75	0.098	0.68
	不确定度	3	0.8	3	0.007	0.03
	测定平均值	65.76	23.64	74.48	0.09	0.66
	相对误差	-4.7%	2.8%	-0.7%	-7.1%	-3.4%
GSS-39	GSS-39 标准值	60	25.3	70	0.2	3.2
	不确定度	3	1	3	0.01	0.2
	测定平均值	57.57	26.26	70.47	0.19	3.29
	相对误差	-4.0%	3.8%	0.7%	-3.0%	2.9%
GSS-41	GSS-41 标准值	48	24	82	0.174	1.32
	不确定度	2	2	2	0.008	0.06
	测定平均值	48.63	24.68	82.94	0.18	1.27
	相对误差	1.3%	2.8%	1.1%	1.3%	-4.0%
GSS-48	GSS-48	23	6	21	0.042	0.38
	不确定度	23		3	0.005	0.03
	测定平均值	23.18	6.56	20.67	0.06	0.40
	相对误差	0.8%	9.3%	-1.6%	44.1%	4.5%
GSS-49	GSS-49	113	40.3	80	0.18	1.92
	不确定度	3	1.2	2	0.01	0.09
	测定平均值	118	40.88	80.40	0.19	1.82
	相对误差	4.4%	1.4%	0.5%	6.7%	-5.3%
GSS-56	GSS-56	82	16.2	76	0.066	0.43
	不确定度	6	0.9	33	0.009	0.03
	测定平均值	90	14.93	75.98	0.08	0.45
	相对误差	9.8%	-7.8%	0.0%	25.4%	5.3%
GSS-57	GSS-57	74	24	66	0.08	0.53
	不确定度	5	1	3	0.08	0.03
	测定平均值	78.90	24.43	65.79	0.10	0.50
	相对误差	6.6%	1.8%	-0.3%	20.6%	-5.1%
GSS-76	GSS-76	118	41	102	0.3	1.01
	不确定度	3	2	2	0.03	0.05
	测定平均值	118.91	42.30	101.80	0.29	1.01
	相对误差	0.8%	3.2%	-0.2%	-3.3%	0.2%
DSS-1	标准值	534	102	87	0.1	1
	不确定度	30	9	11	0.02	0.1
	测定平均值	585	95.93	76	0.13	0.95
	相对误差	9.6%	-5.9%	-12.6%		-4.6%
DSS-3	标准值	83	29	85	0.17	0.93
	不确定度	8	2	8	0.2	0.06
	测定平均值	87.41	29.42	86.44	0.19	0.84

	相对误差	5.3%	1.5%	1.7%	14.4%	-9.5%
DSS-5	标准值	117	38	88	0.14	2.2
	不确定度	11	4	9	0.02	0.2
	测定平均值	114.42	37.93	85.66	0.16	2.28
	相对误差	-2.2%	-0.2%	-2.7%	11.2%	3.6%
DSS-4	标准值	73	18	53	0.1	0.57
	不确定度	9	2	7	0.02	0.05
	测定平均值	76.27	18.89	54.21	0.13	0.54
	相对误差	4.5%	5.0%	2.3%	26.9%	-4.6%
DSS-7	标准值	66	28	89	0.18	0.49
	不确定度	6	2	8	0.03	0.05
	测定平均值	74.5	27.97	90.29	0.20	0.49
	相对误差	12.8%	-0.1%	1.5%	13.2%	0.8%
GSS-37	标准值	72	31	85	0.33	1.11
	不确定度	3	2	3	0.02	0.07
	测定平均值	73.76	29.70	83.55	0.30	1.00
	相对误差	2.4%	-4.2%	-1.7%	-8.8%	-9.6%
GSS-50	标准值	47	16.9	53	0.108	0.99
	不确定度	2	0.6	3	0.005	0.05
	测定平均值	48.75	16.67	55.55	0.14	1.01
	相对误差	3.7%	-1.4%	4.8%	32.7%	1.7%
GSS-4a	标准值	81	43	92	0.11	0.7
	不确定度	4	2	3	0.02	0.06
	测定平均值	85.53	44.81	90.04	0.14	0.64
	相对误差	5.6%	4.2%	-2.1%	23.7%	-8.4%
GSS-46	标准值	38	12.6	53	0.074	0.86
	不确定度	3	0.6	3	0.005	0.13
	测定平均值	38.55	13.03	52.83	0.09	0.80
	相对误差	1.4%	3.4%	-0.3%	25.5%	-6.9%
GSS-55	标准值	70	18.6	52	0.109	0.42
	不确定度	5	0.9	2	0.005	0.03
	测定平均值	76.98	19.18	54.53	0.14	0.41
	相对误差	10.0%	3.1%	4.9%	26.5%	-3.0%
GSS-51	标准值	55	28	81	0.19	1.1
	不确定度	3	1	2	0.01	
	测定平均值	55.40	28.04	81.81	0.19	0.96
	相对误差	0.7%	0.1%	1.0%	0.0%	-12.3%
GSS-8a	标准值	65	24	66	0.14	0.76
	不确定度	4	2	3	0.02	0.06
	测定平均值	66.47	23.04	66.08	0.15	0.73
	相对误差	2.3%	-4.0%	0.1%	9.1%	-4.1%
GSS-45	标准值	48	12.9	95	0.127	2.08
	不确定度	2	0.8	3	0.007	0.09
	测定平均值	46.64	12.65	95.50	0.13	2.24

	相对误差	-2.8%	-1.9%	0.5%	5.6%	7.5%
GSS-71	标准值	121	59	180	0.104	3.2
	不确定度	5	2	3	0.011	0.2
	测定平均值	129.95	61.86	182.53	0.12	3.08
	相对误差	7.4%	4.8%	1.4%	18.3%	-3.6%
GSS-47	标准值	50	17.2	63	0.078	0.5
	不确定度	3	0.8	3	0.009	0.05
	测定平均值	51.63	17.22	64.09	0.10	0.45
	相对误差	3.3%	0.1%	1.7%	23.8%	-9.1%

表 11 实际土壤样品两种分析方法数据对比汇总

编号	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P (mg/kg)	S (mg/kg)	K ₂ O (%)	Mn (mg/kg)
1#经典方法定值	14.53	58.15	1.27	1.69	2.54	5.98	709	283	2.40	674
1#六家实验室平均值	15.28	57.77	1.20	1.59	2.58	5.81	715	289	2.29	674
相对偏差	5.2%	-0.7%	-5.5%	-5.9%	1.6%	-2.8%	0.8%	2.1%	-4.6%	-0.1%
2#经典方法定值	10.19	69.37	1.89	2.08	3.87	3.17	446	153	2.28	475
2#六家实验室平均值	11.11	65.33	1.72	2.26	3.39	3.01	445	186	2.29	447
相对偏差	9.0%	-5.8%	-9.0%	8.7%	-12.4%	-5.0%	-0.2%	21.4%	0.4%	-5.9%
3#经典方法定值	12.52	61.78	1.68	2.34	5.92	4.43	791	190	2.38	618
3#六家实验室平均值	12.58	59.38	1.54	2.32	6.01	4.35	827	205	2.32	590
相对偏差	0.5%	-3.9%	-8.3%	-0.9%	1.5%	-1.8%	4.5%	7.7%	-2.5%	-4.6%
4#经典方法定值	15.30	59.66	0.18	0.68	0.10	6.46	468	218	2.31	98
4#六家实验室平均值	13.91	58.68	0.17	0.79	0.12	6.43	513	228	2.82	97
相对偏差	-9.1%	-1.6%	-5.6%	16.2%	20.0%	-0.5%	9.6%	4.5%	22.1%	-1.0%
5#经典方法定值	17.21	62.44	0.25	1.60	2.27	6.19	720	204	2.40	540
5#六家实验室平均值	17.16	63.06	0.22	1.56	2.25	6.08	698	196	2.34	519
相对偏差	-0.3%	1.0%	-12.0%	-2.5%	-0.9%	-1.8%	-3.1%	-4.0%	-2.5%	-3.9%
6#经典方法定值	12.29	78.68	0.17	0.59	0.08	2.91	207	147	1.30	84
6#六家实验室平均值	11.30	77.51	0.16	0.72	0.10	2.91	192	133	1.49	86.65
相对偏差	-8.0%	-1.5%	-5.8%	21.7%	26.5%	0.1%	-7.5%	-9.4%	14.8%	3.2%
7#经典方法定值	15.89	64.87	0.17	0.60	0.08	5.07	286	259	3.42	46
7#六家实验室平均值	14.23	61.58	0.15	0.66	0.11	5.15	228	301	3.97	49
相对偏差	-10.5%	-5.1%	-11.8%	10.0%	37.5%	1.6%	-20.4%	16.4%	16.1%	5.5%
8#经典方法定值	25.98	52.59	1.09	0.69	0.38	9.07	396	121	1.59	3167
8#六家实验室平均值	25.76	52.08	1.10	0.63	0.43	8.93	427	147	1.60	3213
相对偏差	-0.8%	-1.0%	0.9%	-8.7%	13.2%	-1.5%	7.7%	21.1%	0.6%	1.5%

续表 11 实际土壤样品两种分析方法数据对比汇总

编号	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Mo (mg/kg)
1#经典方法定值	73.13	23.56	79.36	0.08	0.56
1#六家实验室平均值	73.84	23.86	79.80	0.13	0.60
相对偏差	1.0%	1.3%	0.6%	62.5%	7.1%
2#经典方法定值	68.90	16.33	41.07	0.08	0.57
2#六家实验室平均值	74.21	15.99	41.02	0.12	0.53
相对偏差	7.7%	-2.1%	-0.1%	50.0%	-7.0%
3#经典方法定值	62.85	21.56	68.10	0.14	0.61
3#六家实验室平均值	68.89	21.91	67.07	0.16	0.61
相对偏差	9.6%	1.6%	-1.5%	14.3%	0.0%
4#经典方法定值	89.95	16.61	29.24	0.03	1.23
4#六家实验室平均值	92.49	16.64	29.04	0.06	1.39
相对偏差	2.8%	0.2%	-0.7%	100.0%	13.0%
5#经典方法定值	86.31	32.82	93.26	0.21	0.67
5#六家实验室平均值	89.09	33.33	91.53	0.25	0.56
相对偏差	3.2%	1.6%	-1.9%	19.0%	-16.4%
6#经典方法定值	69.25	15.79	45.05	0.08	0.80
6#六家实验室平均值	68.26	15.69	43.14	0.09	1.32
相对偏差	-1.4%	-0.6%	-4.2%	11.6%	65.4%
7#经典方法定值	103.89	8.28	21.23	0.06	1.23
7#六家实验室平均值	107.60	9.19	22.64	0.07	1.35
相对偏差	3.6%	11.0%	6.6%	16.7%	9.8%
8#经典方法定值	95.32	60.97	549.44	4.51	2.02
8#六家实验室平均值	93.14	58.03	520.30	4.50	1.77
相对偏差	-2.3%	-4.8%	-5.3%	-0.2%	-12.4%

表 12 实际土壤样品两种分析方法 P 值汇总表

实际样品编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	P	S	K ₂ O
1#	0.13	0.50	0.27	0.22	0.63	0.41	0.46	0.32	0.44
2#	0.08	0.28	0.42	0.17	0.17	0.20	0.99	0.13	0.98
3#	0.85	0.31	0.51	0.88	0.80	0.45	0.14	0.52	0.40
4#	0.30	0.73	0.83	0.05	0.30	0.68	0.10	0.63	0.26
5#	0.96	0.96	0.02	0.47	0.49	0.44	0.27	0.41	0.54
6#	0.48	0.69	0.81	0.89	0.13	0.97	0.66	0.66	0.75
7#	0.21	0.32	0.12	0.13	0.53	0.34	0.09	0.02	0.06
8#	0.76	0.36	0.92	0.86	0.20	0.41	0.15	0.10	0.78

续表 12 实际土壤样品两种分析方法 P 值汇总表

实际样品编号	Mn	Cr	Cu	Zn	Cd	Mo
1#-t 值	1.00	0.51	0.78	0.68	0.054	0.22

2#-t 值	0.12	0.10	0.15	0.59	0.09	0.67
3#-t 值	0.06	0.07	0.19	0.71	0.15	0.27
4#-t 值	0.84	0.68	0.82	0.97	0.07	0.18
5#-t 值	0.17	0.63	0.90	0.67	0.12	0.63
6#-t 值	0.26	0.70	0.14	0.85	0.72	0.14
7#-t 值	0.24	0.58	0.23	0.05	0.34	0.43
8#-t 值	0.59	0.64	0.23	0.10	0.47	0.88

三、主要试验（或验证）的分析、综合报告，技术经济论证，预期的经济效果；

单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪应用 XRF 多项核心技术，最主要的是双曲面弯晶的研制成功和使用，其原理是双曲面弯晶仅衍射 X 射线管靶材特征射线，消除或大幅减少了 X 射线管出射谱中韧致辐射所引起的散射线背景，从而大幅提升元素检测灵敏度和峰背比。其次，高分辨率和计数率的硅漂移探测器（SDD）技术的采用，新型 X 射线管在射线通量以及稳定性获得极大提升等。这些硬件核心技术的突破与发展，使得单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法分析元素能力从常量元素延伸至微量和痕量元素，扩大了其应用范围。双曲面弯晶技术已完全在我国研究成功并商品化，如钢研纳克、北京安科慧生、苏州佳谱、深圳策谱等多家单位。

元素含量分布是土壤质量、发生分类及环境状况影响的重要反映，是合理开发利用土壤资源的重要基础。目前土壤矿质全量分析方法先将矿物分解并制备成待测液，然后分别测定各元素含量。通常采用碱熔、酸溶法制备待测液，再进行元素测定。碳酸钠熔融法是经典方法，分解土壤矿物完全，但需要昂贵的铂金坩埚。偏硼酸锂熔融法熔样转移困难。硝酸-氢氟酸-高氯酸消解法常用于土壤样品消解，但由于消解温度低，部分难分解矿物会溶解不完全；因消解时形成氟化硅（有毒）挥发，此法无法测定土壤全硅。待测液中矿质元素定量分析方法有容量法、比色法、原子吸收光谱法、电感耦合发射光谱法等。常规方法分析样品处理过程复杂、分析周期长、成本高，同时产生有毒有害废物、废液等。单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪采用双曲面弯晶技术衍射 X 射线管靶材特征射线，减少了 X 射线管出射谱中的散射线背景，极大提升了元素检测灵敏度。土壤样品直接上机测定，无需碱熔、酸溶前处理，不产生废液等污染，对人体和环境健

康友好。并可同时获得土壤全量硫、硅、铝、钠、镁、磷、钾、钙、钛、铜、锌、锰、铁等多元素含量，方便快捷。

制定此标准将对第三次全国土壤普查大批量样品矿质元素分析、评价土壤质量与土壤分类等提供重要的技术支撑。标准制定也将积极推进具备核心技术的国产分析仪器相应方法的标准化，促进科技成果转化，提升我国土壤元素分析水平。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况；

目前单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪已在多个领域进行了广泛应用：石油化工领域已颁布 NB/SH/T0977-2019 《轻质油品中氯含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法》、NB/SH/T0842-2010 《汽油和柴油中硫含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法》、NB/SH/T 6043-2021 《汽油中铅、铁、锰含量的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》；生态环境部门制订了《HJ 829-2017 环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》；粮食部门制订了 LS/T 6115-2016 《粮油检验 稻谷中镉含量的快速测定 X 射线荧光光谱法》；另外正在制定的标准计划涉及领域包括食品、中药重金属的测定等标准方法。

HJ 780-2015 《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱仪》为波长色散型 X 射线荧光光谱仪，且该仪器的主要核心技术一直由国外掌控，且价格昂贵，维护成本较高，不利于企事业单位推广。本标准采用的单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪，与波长色散-X 射线荧光光谱仪、手持式能量色散--X 射线荧光光谱仪仪器类型不同，该项技术应用于土壤中无机元素的检测标准仍是空白。

五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系；

遵从有关的现行法律、法规，与强制性标准无冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据；

无。

七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议；

本标准 of 检测类标准，并不涉及有关国家安全、保护人体健康和人身财产安全、环境质量要求等有关强制性地方标准或强制性条文等的八项要求之一，因此建议作为推荐性农业行业标准发布实施。

八、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）；

无。

九、废止现行有关标准的建议；

无。

十、其他应予说明的事项。

无。