

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0253.5—202X

生态地球化学评价动植物样品分析方法
第5部分：钡、钙、铜、铁、钾、镁、锰、
钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的测定 微波
消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法

Analytic methods for biologic samples in eco-geochemistry assessment—Part 5:
Determination of barium, calcium, copper, iron, potassium, magnesium, manganese,
sodium, nickel, phosphorus, sulfur, strontium and zinc contents—Microwave
digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(报批稿)

(本稿完成日期：2022年8月)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 原理	2
5 试剂或材料	2
6 仪器设备	3
7 样品	3
8 试验步骤	3
8.1 空白试验	3
8.2 验证试验	3
8.3 平行试验	3
8.4 样品分解	4
8.5 测定	4
9 试验数据处理	4
10 精密度	4
11 正确度	5
12 质量保证与控制	5
附录 A （资料性） 元素标准储备溶液的配制	7
附录 B （资料性） 微波消解程序	9
附录 C （资料性） 仪器参考工作条件	10
附录 D （资料性） 实验室间准确度协作试验数据统计结果	11

前 言

本文件按照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》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。

本文件为DZ/T 0253《生态地球化学评价动植物样品分析方法》的第5部分，DZ/T 0253已经发布了以下部分：

- 第1部分：锂、硼、钒等19个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法；
- 第2部分：硒量的测定 原子荧光光谱法；
- 第3部分：总汞的测定 冷原子荧光光谱法；
- 第4部分：氟量的测定 扩散-分光光度法；
- 第5部分：钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第6部分：磷含量的测定 干法灰化-分光光度法；
- 第7部分：无机砷含量的测定 超声波提取-原子荧光光谱法。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：孙德忠、许春雪、安子怡、陈宗定、王苏明、王亚平。

引 言

生态地球化学调查评价样品的分析,是随着多目标地球化学调查工作逐步开展和深化而进行的一项分析工作,其目的是依据多目标地球化学调查结果或其它区域地球化学调查结果,对各个生态系统,包括江河生态系统、农田生态系统、城市生态系统、浅海生态系统、草原生态系统进行评价。

在生态地球化学调查的评价阶段,依据土壤圈的调查结果,进一步追索元素在岩石圈、土壤圈、水圈与生物圈中的迁移转化及其产生的生态效应,选择典型和代表性地区,进行多介质采样和选择性指标的分量分析和活动态分析,生物(包括动、植物)样品是该阶段分析测试主要工作对象之一。

组成生物的元素均来自地质环境,生物通过不断与环境交换物质,这种交换涉及固相(岩石圈)、液相(水圈)和气相(大气圈),最终趋于一种动态平衡。来自地壳表层的地球化学元素,由母岩通过风化作用释放出来进入土壤,然后活化成有效态被植物吸收。进入植物体的元素必然会对其生长发育产生影响,从而影响植物的产量、品质,再通过食物链进入动物和人体,并同样会对动物和人体的生长、健康产生重要影响。因此生态地球化学评价最终需要用动植物样品的分析结果来说明问题。

DZ/T 0253 由七个部分构成。

——第 1 部分: 锂、硼、钒等 19 个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法。目的在于确立微波消解,电感耦合等离子体质谱法测定生态地球化学评价动植物样品中锂、硼、钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷、铷、锶、钼、镉、铍、钇、铈、铅和钍含量的分析方法;

——第 2 部分: 硒量的测定 原子荧光光谱法。目的在于确立微波消解,原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中硒含量的分析方法。

——第 3 部分: 总汞的测定 冷原子荧光光谱法。目的在于确立微波消解,冷原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中总汞含量的分析方法。

——第 4 部分: 氟量的测定 扩散-分光光度法。目的在于确立扩散,分光光度法测定生态地球化学评价动植物样品中氟含量的分析方法。

——第 5 部分: 钡、钙、铜、铁、钾、镁, 锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立微波消解,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁, 锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的分析方法。

——第 6 部分: 磷含量的测定 干法灰化-分光光度法。目的在于确立干法灰化,分光光度法测定生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁, 锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的分析方法。

——第 7 部分: 无机砷含量的测定 超声波提取-原子荧光光谱法。目的在于确立超声波提取,原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中无机砷含量的分析方法。

DZ/T 0253.1~DZ/T 0253.4已于2014年发布实施,本次发布的DZ/T 0253.5~DZ/T 0253.7确定了包括方法检出限、测定范围、精密度、正确度等技术指标和检验参数,旨在进一步完善《生态地球化学评价动植物样品分析方法》体系,为生态地球化学调查评价动植物样品分析提供技术依据。

生态地球化学评价动植物样品分析方法

第5部分：钡、钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关规定的条件。

1 范围

本文件规定了微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的方法。

本文件适用于生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

方法检出限和测定范围见表1。

表1 方法检出限和测定范围

单位为 $\mu\text{g/g}$					
元素	方法检出限	测定范围	元素	方法检出限	测定范围
钡	0.05	0.2~200	钙	2	6~30000
铜	0.05	0.2~100	铁	0.3	1~2000
钾	5	15~30000	镁	1	3~5000
锰	0.05	0.2~1000	钠	2	8~20000
镍	0.1	0.3~100	磷	2	5~15000
硫	2	6~30000	锶	0.1	0.3~500
锌	0.1	0.4~500	—	—	—

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。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

DZ/T 0253.1—2014 生态地球化学评价动植物样品分析方法 第1部分：锂、硼、钒等19元素量的测定 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经硝酸、过氧化氢和氢氟酸在微波消解仪中高温高压密闭消解，在电热板上蒸发赶尽氢氟酸后，再用酸溶解后制备成样品溶液。样品溶液经雾化后由载气引入氩等离子体炬焰中，待测元素的原子被激发发出特征光谱，在一定浓度范围内，样品溶液中待测元素的质量浓度与其特征谱线的强度成正比，通过测量特征谱线的信号强度来计算样品中待测元素的含量。

5 试剂或材料

警示——氢氟酸有毒并有腐蚀性，操作时应戴防腐手套，防止与皮肤接触。

本文件除非另有说明，在分析中均使用确认为优级纯的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，一级。

5.2 硝酸 ($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

5.3 氢氟酸 ($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。

5.4 过氧化氢 [$w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$]。

5.5 硝酸溶液 (1+1)。

5.6 硝酸溶液 (1+9)。

5.7 硝酸溶液 (2+98)。

5.8 单元素标准储备溶液：具体配制过程参见附录 A；可使用有证溶液标准物质。

5.9 多元素混合校准溶液和硫校准溶液：直接用单元素标准储备溶液（见 5.8）配制多元素混合校准溶液，可使用多元素有证溶液标准物质进行稀释。配制的多元素混合校准溶液的元素组合 A、B 和硫的系列质量浓度见表 2、表 3 和表 4，校准溶液的介质为硝酸溶液 (1+9)（见 5.6）。

表2 校准溶液的元素组合 A 的系列质量浓度

单位为 $\mu\text{g/mL}$

序号	元素	校准溶液 A 系列的质量浓度				
		A 系列 1	A 系列 2	A 系列 3	A 系列 4	A 系列 5
5.9.1	钡	0.100	0.500	1.00	1.60	2.00
5.9.2	铜	0.050	0.200	0.500	0.800	1.00
5.9.3	锰	0.500	2.00	5.00	8.00	10.0
5.9.4	镍	0.050	0.200	0.500	0.800	1.00
5.9.5	磷	5.00	20.0	50.0	80.0	100
5.9.6	锶	0.500	1.00	2.50	4.00	5.00
5.9.7	锌	0.500	1.00	2.50	4.00	5.00

注1：配制浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 及以上的校准溶液，建议0 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存，有效期6个月；稀释至1 $\mu\text{g/mL}$ ~10 $\mu\text{g/mL}$ 或其他适当浓度时，建议0 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存，有效期1个月。下同。

注2：校准溶液元素浓度可以根据测定溶液的元素含量进行调整。下同

表3 校准溶液的元素组合 B 的系列质量浓度

单位为 $\mu\text{g/mL}$

序号	元素	校准标准溶液 B 系列的质量浓度				
		B 系列 1	B 系列 2	B 系列 3	B 系列 4	B 系列 5
5.9.8	钙	10.0	50.0	100	160	200
5.9.9	铁	1.00	5.00	10.0	16.0	20.0
5.9.10	钾	10.0	50.0	100	160	200
5.9.11	镁	5.00	20.0	50.0	80.0	100
5.9.12	钠	10.0	50.0	100	160	200

表4 硫校准溶液的系列质量浓度

单位为 $\mu\text{g/mL}$

序号	元素	硫校准溶液系列的质量浓度				
		硫系列 1	硫系列 2	硫系列 3	硫系列 4	硫系列 5
5.9.13	硫	10.0	50.0	100	160	200

5.10 氩气 [$\rho(\text{Ar}) \geq 99.995\%$]。

6 仪器设备

- 6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。
- 6.2 微波消解仪：配备聚四氟乙烯专用消解罐，具备程序升温功能。。
- 6.3 分析天平：感量 0.1 mg。
- 6.4 微波消解罐专用多孔电热板：最高温度为不低于 210℃，控温精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

7 样品

- 7.1 样品的采集和制备参见 DZ/T 0253.1—2014 附录 B。
- 7.2 根据样品中待测元素含量高低，称取固体、半固体均匀样品 0.2 g~0.5 g，精确至 0.1 mg；此为试验用样品。

注：称样量以干基质量预估，参见 DZ/T 0253.1—2014 附录 B。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应取自同一瓶试剂，加入同等的量。

8.2 验证试验

随同样品分析同类型，含量相近的标准物质。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验，平行试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 样品分解

8.4.1 将试验用样品（见 7.2）置于专用微波消解罐（见 6.2）中，加 4 mL~8 mL 硝酸（见 5.2）和 0.5 mL 氢氟酸（见 5.3），加盖放置 2 h 以上或过夜，加 2 mL 过氧化氢（见 5.4），安装好消解装置，根据不同种类试样设置微波消解仪（见 6.2）消解条件，最佳消解条件参见附录 B 表 B.1，反应结束后，取出消解罐。

8.4.2 将消解罐置于专用多孔电热板（见 6.4）上加热蒸干赶尽氢氟酸，加入适量硝酸溶液（1+1）（见 5.5），使最终样品溶液中硝酸的体积分数为 10%。在电热板上低温加热溶解残渣，冷却至室温，溶液转移至 10 mL 或 25 mL 清洁干燥的塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀备测，此为样品溶液。

8.5 测定

8.5.1 启动仪器并调节至最佳工作状态（参见附录 C 表 C.1），至少稳定 30 min。

8.5.2 建立分析方法，选择元素和波长（参见附录 C 表 C.2），编制样品分析表。分别测定硝酸溶液（1+9）（见 5.6）、校准溶液系列（见 5.9）、空白试验溶液（见 8.1）、验证试验溶液（见 8.2）、样品溶液（见 8.4.2）中待测元素的谱线强度。

8.5.3 校准曲线绘制：以硝酸溶液（1+9）（见 5.6）为校准空白零点，校准溶液系列（见 5.9）待测元素的质量浓度值为横坐标，待测元素谱线强度值为纵坐标，建立校准曲线。

8.5.4 从校准曲线上查得样品溶液（见 8.4.2）中待测元素的浓度值。

8.5.5 两次测定间隔用硝酸溶液（2+98）（见 5.7）清洗系统。

9 试验数据处理

样品中各待测元素的含量以质量分数 $w(B)$ 计，数值以微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）表示时，按式（1）计算：

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0)V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

以“%”表示时，按式（2）计算：

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0)V}{m \times 10000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ —— 样品溶液（见 8.4.2）中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_0 —— 空白试验溶液（见 8.1）中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V —— 样品溶液（见 8.4.2）的体积，单位为毫升（mL）；

m —— 试验用样品（见 7.2）的质量，单位为克（g）。

所得结果表示为：0.XXX $\mu\text{g/g}$ 、X.XX $\mu\text{g/g}$ 、XX.X $\mu\text{g/g}$ 、XXX $\mu\text{g/g}$ 、0.XXX %、X.XX %。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，确定微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的重复性和再现性（即方法精密度）统计结果见表 5 和参见附录 D 相关部分。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果，在表 5 给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限 (r) 的情况不超过 5%，重复性限 (r) 按表 5 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果，在表 5 给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限 (R) 的情况不超过 5%，再现性限 (R) 按表 5 所列方程式计算。

表5 生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的方法精密度

单位为 $\mu\text{g/g}$

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
钡	0.22~20.6	$r=0.0297+0.104m$	$R=0.482m$
钙 ^a	0.011~1.66	$r=0.086m$	$R=0.00113+0.133m$
铜	1.47~52.8	$r=0.126+0.0486m$	$R=0.228+0.115m$
铁	7.35~1115	$r=0.594m^{0.6262}$	$R=0.221m$
钾 ^a	0.14~2.72	$r=0.06m$	$R=0.154m$
镁 ^a	0.0385~0.525	$r=0.00198+0.0325m$	$R=0.0566m$
锰	1.60~45.2	$r=0.0993+0.0484m$	$R=0.126m$
钠 ^a	0.0025~2.21	$r=0.000566+0.0461m$	$R=0.233m$
镍	0.101~2.31	$r=0.145m^{0.6237}$	$R=0.0769+0.371m$
磷 ^a	0.138~1.14	$r=0.0546m^{0.9465}$	$R=0.161m^{0.9888}$
硫 ^a	0.132~1.04	$r=0.056m^{0.9962}$	$R=0.137m$
锶	0.276~213	$r=0.0359+0.0452m$	$R=0.296m$
锌	23.1~218	$r=0.139m^{0.8206}$	$R=0.158m$
注：精密度数据是依据GB/T 6379.2，由10家实验室对6个含量水平样品，分别在重复性条件下测定4次，对数据统计剔除离群值后计算得到。			
^a 该元素的含量范围单位为%。			

11 正确度

按GB/T 6379.2和GB/T 6379.4规定的方法，确定微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚，统计结果参见附录D相关部分。

12 质量保证与控制

12.1 每批样品分析，应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的平行试验（当样品数量不超过 5 个时，应进行 100%的平行试验）和 1 个或 2 个同类型标准物质验证试验。

12.2 制备多元素混合校准溶液时，注意元素间的相容性和稳定性，并对单元素标准储备溶液进行检查，以避免杂质影响标准的准确度。新配制的校准溶液应转移至经过酸洗、干净的聚丙烯瓶中保存，并定期检查其稳定性。

12.3 样品溶液最小定容体积为 10 mL，在样品溶液被测元素含量满足方法检出限要求的情况下，可以适当增加定容体积以减小样品溶液的基体效应。

12.4 分析者应熟练操作电感耦合等离子体原子发射光谱仪,具备判断仪器是否处在正常工作状态的能力。了解基体和背景干扰,并能进行正确校正。

12.5 测量 190 nm 以下的谱线,例如 S 181.975 nm, S 180.669 nm, S 182.037 nm 等谱线。应等到吹扫气完全替换了光室中的空气后才可以进行分析,而且在分析过程中也应继续吹扫。

12.6 校准曲线一次拟合的相关系数大于或等于 0.999。

12.7 样品分解时应加入少量氢氟酸,否则会造成钡的分析结果偏低。

附 录 A
(资料性)
单元素标准储备溶液的配制

A.1 钡标准储备溶液 [$\rho(\text{Ba})=1.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取1.437 g (按碳酸钡纯度99.99%计)经105 °C干燥2 h后的高纯级碳酸钡(BaCO_3),置于烧杯中,少量水润湿,加入100 mL盐酸溶液(1+1),盖上表面皿加热至溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.2 钙标准储备溶液 [$\rho(\text{Ca})=10.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取 24.987 g 经 200 °C ± 10 °C 干燥 4 h 的的碳酸钙纯度标准物质GBW(E)060080 (CaCO_3 , 纯度 99.97%),置于烧杯中,加入 100 mL 水,再加入 20 mL 硝酸溶液(1+1)至溶解。将溶液移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.3 铜标准储备溶液 [$\rho(\text{Cu})=1.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取1.000 g电解铜(Cu , 纯度99.999%),置于烧杯中,加入100 mL硝酸(1+1),低温加热使铜完全溶解后,加入适量水及100 mL硝酸溶液(1+1)。冷却后移入1000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

注:电解铜处理:浸泡在盐酸溶液(5+95)中,煮沸5min,取出用蒸馏水冲洗干净,干燥后称样。

A.4 铁标准储备溶液 [$\rho(\text{Fe})=10.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取10.001 g 高纯金属铁标准物质GBW01402f (Fe , 纯度99.986%),置于烧杯中,加入100 mL 盐酸溶液(1+1),加热至溶解。冷却后将溶液移入1000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.5 钾标准储备溶液 [$\rho(\text{K})=2.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取3.814 g 氯化钾基准试剂 (KCl , 纯度99.98%~100.02%, 预先在400 °C~500 °C灼烧至恒量,无爆裂声,冷却至室温后使用),溶于少量水后,加入100 mL盐酸溶液(1+1),移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.6 镁标准储备溶液 [$\rho(\text{Mg})=10.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取16.591 g 经750 °C灼烧2 h的氧化镁纯度标准物质GBW(E)060317 (MgO , 纯度99.95%),于烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入100 mL盐酸溶液(1+1)低温加热溶解。将溶液移入1000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.7 锰标准储备溶液 [$\rho(\text{Mn})=1.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取1.388 g 高纯四氧化三锰(Mn_3O_4 , 纯度99.99%), 置于烧杯中, 加入100 mL浓盐酸, 加热至溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A. 8 钠标准储备溶液 [$\rho(\text{Na})=2.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取4.611 g 经 $270 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥4 h的碳酸钠纯度标准物质GBW06101c (Na_2CO_3 , 纯度99.982%), 溶于少量水后, 加入100 mL盐酸溶液(1+1), 移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A. 9 镍标准储备溶液 [$\rho(\text{Ni})=1.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取1.409 g 高纯三氧化二镍(Ni_2O_3 , 纯度99.99%), 置于烧杯中, 加入100 mL盐酸溶液(1+1), 加热至溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A. 10 磷标准储备溶液 [$\rho(\text{P})=1.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取4.394 g经 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的高纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 纯度99.99%), 加水溶解后, 加入100 mL盐酸溶液(1+1), 移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A. 11 硫标准储备溶液 [$\rho(\text{S})=1.00 \text{ mg/mL}$]

准确称取4.452 g优级纯(GR)无水硫酸钠(Na_2SO_4 , 纯度以99.5%计)置于烧杯中, 加入200 mL水溶解, 移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A. 12 锶标准储备溶液 [$\rho(\text{Sr})=1.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取1.183 g(按氧化锶纯度99.99%计)经 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥2 h的高纯氧化锶(SrO), 置于烧杯中, 少量水润湿, 加入100mL盐酸溶液(1+1), 盖上表面皿加热至溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A. 13 锌标准储备溶液 [$\rho(\text{Zn})=1.000 \text{ mg/mL}$]

准确称取1.245 g 经 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧1 h的氧化锌纯度标准物质GBW(E)060310 (ZnO , 纯度99.96%), 置于烧杯中, 用水润湿。加入100 mL硝酸溶液(1+1), 低温加热至溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

附 录 B
(资料性)
微波消解程序

以某微波消解仪为例，微波消解程序见表B.1。

表B.1 动植物类样品推荐微波消解程序

仪器参数	1	2	3
功率范围/W (100%)	300~1200	300~1200	300~1200
温度/°C	120	150	170~190
升温时间/min	5	3	3
保温时间/min	0	5~8	5~15
<p>注：易消解的试样如粮食、蔬菜等可使用较低的温度和较少的反应时间。而油脂、糖类和肉类试样则需用较高的温度和较长的反应时间。实验人员可根据不同厂家的消解仪操作手册、试样的种类和消解试样的量来设置微波消解程序。</p>			

附 录 C
(资料性)
仪器参考工作条件

以某电感耦合等离子体原子发射光谱仪为例，仪器参考工作条件见表C.1；各元素测定选用波长见表C.2。

表C.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件

仪器参数	设定值
ICP 功率/W	1400
冷却气流量/(L/min)	10.0
辅助气流量/(L/min)	0.2
雾化气流量/(L/min)	0.55
泵流量/(mL/min)	1.50
雾化器类型	玻璃同心雾化器

表C.2 分析谱线波长

元素	波长/nm	元素	波长/nm
钡	249.677	锰	257.610
钙	317.933	钠	589.592
铜	327.393	磷	214.914
铁	234.349	硫	181.975
	259.939	镍	231.604
钾	766.490	锶	460.733
镁	279.077	锌	206.200

附 录 D

(资料性)

实验室间准确度协作试验数据统计结果

根据GB/T 6379.2和GB/T 6379.4，确定了测量方法的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚，统计结果见D.1~表D.13。

表D.1 动植物样品中钡含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	0.400	1.30	20.6	18.1	0.220	2.40
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.40	1.5	20.5	17.3	0.24	2.3
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.018	0.07	0.5	0.5	0.018	0.17
重复性变异系数/%	5.0	5.3	2.5	2.5	8.5	7.2
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.049	0.19	1.4	1.3	0.049	0.49
再现性标准差 (S_R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.078	0.22	2.2	1.5	0.089	0.18
再现性变异系数/%	19	17	11	8.4	40	7.6
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.210	0.63	6.3	4.3	0.251	0.51
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	0	-0.20	0.1	0.8	-0.021	0.10
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	-0.039	-0.34	-1.3	-0.1	-0.069	-0.02
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.049	-0.06	1.5	1.8	0.031	0.23
相对误差 (RE) /%	0	-13	0.33	4.8	-8.3	4.5

^a $A \cdot S_R$ 为分析方法偏倚的 95% 置信区间，A 为计算估计值的不确定度系数。下同

表D.2 动植物样品中钙含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	9	10	10	9	10	10
总平均值 (\bar{y}) / %	0.011	0.022	0.474	1.66	0.022	0.299
认定值 (μ) / %	0.011	0.022	0.456	1.66	0.023	0.30
重复性标准差 (S_r) / %	0.000	0.001	0.008	0.03	0.001	0.005
重复性变异系数/%	3.6	4.0	1.7	1.9	5.4	1.6
重复性限 (r) / %	0.001	0.002	0.022	0.09	0.003	0.013
再现性标准差 (S_R) / %	0.001	0.001	0.025	0.08	0.002	0.012
再现性变异系数/%	7.4	6.5	5.3	4.7	8.0	4.0
再现性限 (R) / %	0.002	0.004	0.071	0.22	0.005	0.034
测量方法偏倚 (δ) / %	0	0	0.018	0.001	-0.001	-0.001
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / %	0.000	-0.001	0.002	-0.048	-0.002	-0.009
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / %	0.001	0.001	0.033	0.050	0.000	0.006
相对误差 (RE) / %	0	0	3.9	0.060	-4.3	-0.33

表D.3 动植物样品中铜含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	9	10	10	8	9
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	5.17	1.47	8.62	8.09	52.8	10.4
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	4.9	1.46	8.5	8.2	52	10.3
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.12	0.07	0.17	0.23	0.9	0.2
重复性变异系数/%	2.3	4.7	2.0	2.9	1.7	2.2
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.34	0.20	0.48	0.66	2.5	0.6
再现性标准差 (S_R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.20	0.14	0.47	0.74	1.9	0.3
再现性变异系数/%	3.8	9.3	5.4	9.2	3.6	2.9
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.55	0.38	1.33	2.11	5.3	0.9
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.27	0.01	0.12	-0.11	0.8	0.1
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.14	-0.08	-0.18	-0.57	-0.4	-0.1
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.39	0.09	0.42	0.36	2.0	0.3
相对误差 (RE) / %	5.4	0.41	1.4	-1.3	1.5	0.57

表D.4 动植物样品中铁含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	10	10	10	9	10
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	7.35	29.2	1 115	610	525	111
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	7.6	31	1 130	597	519	112
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.73	1.4	19	10	8	7
重复性变异系数/%	10	4.7	1.7	1.7	1.5	6.0
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	2.06	3.9	54	29	23	19
再现性标准差 (S_R) / ($\mu\text{g/g}$)	1.07	3.5	57	22	16	9
再现性变异系数/%	15	12	5.1	3.7	3.1	8.5
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	3.03	9.9	160	63	46	27
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.27	0	0	0	1	0
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.14	-0.1	0	-1	0	0
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.39	0.1	0	0	2	0
相对误差 (RE) /%	3.5	0.019	0.011	-0.018	0.15	0.053

表D.5 动植物样品中钾含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	10	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) /%	0.140	1.46	0.720	2.72	0.651	0.496
认定值 (μ) /%	0.138	1.46	0.70	2.7	0.66	0.49
重复性标准差 (S_r) /%	0.004	0.03	0.012	0.06	0.013	0.010
重复性变异系数/%	2.6	2.3	1.7	2.1	2.1	2.1
重复性限 (r) /%	0.010	0.09	0.034	0.16	0.038	0.029
再现性标准差 (S_R) /%	0.009	0.07	0.029	0.25	0.024	0.022
再现性变异系数/%	6.3	4.9	4.1	9.3	3.7	4.5
再现性限 (R) /%	0.025	0.20	0.083	0.72	0.067	0.063
测量方法偏倚 (δ) /%	0.002	0	0.020	0.02	-0.009	0.006
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ /%	-0.004	-0.04	0.001	-0.14	-0.024	-0.008
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ /%	0.007	0.05	0.038	0.18	0.007	0.020
相对误差 (RE) /%	1.4	0.21	2.9	0.67	-1.4	1.2

表D.6 动植物样品中镁含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	10	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) / %	0.038 5	0.132	0.233	0.525	0.063 5	0.168
认定值 (μ) / %	0.041	0.128	0.228	0.53	0.063	0.169
重复性标准差 (S_r) / %	0.001 2	0.003	0.004	0.006	0.001 1	0.002
重复性变异系数/%	3.2	2.3	1.5	1.2	1.8	1.3
重复性限 (r) / %	0.003 5	0.008	0.010	0.018	0.003 2	0.006
再现性标准差 (S_R) / %	0.002 4	0.007	0.012	0.035	0.0041	0.007
再现性变异系数/%	6.1	5.4	5.0	6.7	6.5	4.3
再现性限 (R) / %	0.006 7	0.020	0.033	0.100	0.011 6	0.020
测量方法偏倚 (δ) / %	-0.003 0	0.004	0.005	-0.005	0	-0.001
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / %	-0.004 0	0	-0.003	-0.027	-0.002 0	-0.006
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / %	-0.001 0	0.008	0.012	0.017	0.003 0	0.003
相对误差 (RE) / %	-7.3	3.1	2.2	-0.94	0	-0.59

表D.7 动植物样品中锰含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	10	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	17.2	1.60	33.3	45.2	9.69	8.60
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	17	1.65	33	45	10.1	8.9
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.3	0.06	0.6	0.9	0.20	0.16
重复性变异系数/%	2.0	4.0	1.8	1.9	2.0	1.9
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	1.0	0.2	1.7	2.4	0.56	0.47
再现性标准差 (S_R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.5	0.13	1.2	1.9	0.33	0.43
再现性变异系数/%	2.9	7.8	3.5	4.2	3.4	5.0
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	1.4	0.38	3.3	5.4	0.93	1.21
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.2	-0.05	0.3	0.2	-0.41	-0.30
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	-0.2	-0.13	-0.4	-1.0	-0.62	-0.57
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.5	0.03	1.0	1.4	-0.20	-0.03
相对误差 (RE) / %	0.91	-3.0	0.92	0.40	-4.0	-3.3

表D.8 动植物样品中钠含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	9	9	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) /%	0.002 5	0.145	0.146	2.21	0.159	0.301
认定值 (μ) /%	0.002 5	0.144	0.145	2.17	0.163	0.31
重复性标准差 (S_r) /%	0.000 2	0.003	0.002	0.03	0.004	0.007
重复性变异系数/%	8.0	1.8	1.6	1.3	2.3	2.2
重复性限 (r) /%	0.000 6	0.007	0.006	0.08	0.011	0.019
再现性标准差 (S_R) /%	0.000 4	0.011	0.020	0.20	0.014	0.023
再现性变异系数/%	15	1.9	12	8.9	5.2	6.1
再现性限 (R) /%	0.001 1	0.008	0.050	0.56	0.024	0.052
测量方法偏倚 (δ) /%	0	0.001	0.001	0.04	-0.004	-0.009
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ /%	0	-0.001	-0.010	-0.08	-0.009	-0.020
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ /%	0	0.003	0.011	0.17	0.002	0.003
相对误差 (RE) /%	0	0.69	0.69	2.0	-2.5	-2.9

表D.9 动植物样品中镍含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	9	10	10	10	8	9
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	0.306	0.183	2.31	1.71	0.101	0.199
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.27	0.15	2.26	1.8	0.1	0.23
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.014	0.026	0.07	0.10	0.012	0.021
重复性变异系数/%	4.6	14	3.1	5.7	11	11
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.039	0.073	0.21	0.27	0.033	0.059
再现性标准差 (S_R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.041	0.070	0.30	0.29	0.036	0.056
再现性变异系数/%	13	38	13	17	36	28
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.115	0.198	0.86	0.83	0.103	0.157
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.036	0.033	0.05	-0.09	0.001	-0.031
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.010	-0.011	-0.14	-0.27	-0.022	-0.066
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.061	0.077	0.24	0.10	0.024	0.004
相对误差 (RE) /%	13	22	2.3	-4.8	1.0	-14

表D.10 动植物样品中磷含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	10	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) /%	0.138	0.979	0.228	0.358	1.14	0.779
认定值 (μ) /%	0.136	0.96	0.225	0.35	1.14	0.77
重复性标准差 (S_r) /%	0.003	0.026	0.005	0.007	0.02	0.010
重复性变异系数/%	2.0	2.6	2.4	2.1	2.0	1.3
重复性限 (r) /%	0.008	0.072	0.015	0.021	0.06	0.028
再现性标准差 (S_R) /%	0.010	0.065	0.011	0.022	0.08	0.030
再现性变异系数/%	7.0	6.6	4.8	6.1	7.0	3.8
再现性限 (R) /%	0.027	0.184	0.031	0.061	0.23	0.084
测量方法偏倚 (δ) /%	0.002	0.019	0.003	0.008	0.00	0.009
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ /%	-0.004	-0.022	-0.004	-0.005	-0.05	-0.009
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ /%	0.008	0.060	0.010	0.022	0.05	0.028
相对误差 (RE) /%	1.5	2.0	1.3	2.3	0.35	1.2

表D.11 动植物样品中硫含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	10	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) /%	0.132	0.855	0.199	1.04	0.788	1.02
认定值 (μ) /%	0.147	0.86	0.193	1	0.80	1
重复性标准差 (S_r) /%	0.003	0.015	0.004	0.02	0.019	0.02
重复性变异系数/%	1.9	1.7	2.1	2.1	2.4	1.8
重复性限 (r) /%	0.007	0.042	0.012	0.06	0.053	0.05
再现性标准差 (S_R) /%	0.006	0.030	0.009	0.05	0.049	0.05
再现性变异系数/%	4.8	3.5	4.6	4.7	6.2	5.3
再现性限 (R) /%	0.018	0.085	0.026	0.14	0.138	0.15
测量方法偏倚 (δ) /%	-0.015	-0.005	0.005	0.04	-0.012	0.02
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ /%	-0.019	-0.024	0	0.01	-0.043	-0.02
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ /%	-0.011	0.014	0.011	0.07	0.019	0.05
相对误差 (RE) /%	-10	-0.60	2.6	4.3	-1.5	1.7

表D.12 动植物样品中锑含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	8	9	10	9	8	10
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	0.276	0.590	52.9	213	0.513	20.7
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.30	0.64	51	213	0.51	20
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.015	0.023	0.9	4	0.023	0.3
重复性变异系数/%	5.5	4.0	1.7	1.6	4.4	1.5
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.043	0.066	2.5	10	0.064	0.9
再现性标准差 (S_R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.043	0.089	2.7	21	0.054	1.4
再现性变异系数/%	16	15	5.1	9.6	11	6.8
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.121	0.251	7.6	58	0.154	4.0
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	-0.024	-0.048	1.9	0	0.003	0.7
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	-0.051	-0.105	0.2	-12	-0.031	-0.2
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.003	0.006	3.6	13	0.038	1.6
相对误差 (RE) /%	-8.0	-7.8	3.8	0.21	0.59	3.6

表D.13 动植物样品中锌含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米 GBW10010	鸡肉 GBW10018	黄芪 GBW10028	芹菜 GBW10048	猪肝 GBW10051	大虾 GBW10050
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 (p)	10	10	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	23.8	25.8	23.1	26.8	218	78.8
认定值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	23	26	22.3	26	211	76
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.6	0.7	0.7	0.8	4	1.9
重复性变异系数/%	2.6	2.5	2.9	2.9	1.8	2.4
重复性限 (r) / ($\mu\text{g/g}$)	1.8	1.8	1.9	2.2	11	5.3
再现性标准差 (S_R) / ($\mu\text{g/g}$)	1.4	0.9	1.3	2.0	13	3.5
再现性变异系数/%	5.9	3.6	5.7	7.6	6.1	4.4
再现性限 (R) / ($\mu\text{g/g}$)	3.9	2.7	3.7	5.8	38	9.8
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.8	-0.2	0.8	0.8	7	2.8
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	-0.1	-0.8	0	-0.5	-1	0.6
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ / ($\mu\text{g/g}$)	1.7	0.4	1.7	2.1	15	5.1
相对误差 (RE) /%	3.5	-0.86	3.8	3.1	3.3	3.7