

《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》
(报批稿)

编 制 说 明

国家地质实验测试中心

二〇二二年八月

目 次

第一章 工作简况.....	1
第一节 任务来源.....	1
第二节 编制过程.....	1
第三节 主要编制人员.....	5
第四节 参加方法精密度协作试验的单位.....	6
第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据.....	7
第一节 标准编制的主要原则.....	7
第二节 确定标准主要内容依据.....	7
第三章 主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果.....	10
第一节 样品前处理方法.....	10
第二节 不同前处理方法的比较.....	12
第三节 样品测定方法的确定.....	14
第四节 样品微波消解体系.....	15
第五节 仪器工作参数的选择.....	18
第六节 样品测定参数.....	18
第七节 标准方法的溯源及其适用范围.....	32
第八节 分析方法质量参数的确定(方法室内精密度确定和准确度协作试验).....	49
第九节 技术经济论证及预期的经济效果.....	80
第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况.....	83
第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系.....	88
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	89
第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议.....	90
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	91
第九章 废止现行有关标准的建议.....	92
第十章 其他应予说明的事项.....	93

《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》（报批稿）编制说明

第一章 工作简况

第一节 任务来源

“生态地球化学中动植物样品中无机砷、磷及钡钙铜等标准分析方法研究”是中国地质调查局 2015 年子项目《铝土矿、典型轻稀土等 17 种标准物质和铈钽铍稀土等 8 项标准分析方法研制》（子项目编号：12120115054901）中的课题之一，2016 年该课题升级为子项目（子项目编号 DD20160095-3）（任务书编号：[2015]05-03-02-081），所属项目名称《地质调查标准制修订与升级推广项目》，所属工程名称《地质矿产调查战略与规划支撑工程》，工作起止年限 2015-2016。子项目的承担单位：国家地质实验测试中心。

2019 年 11 月，经自然资源部批准，本标准正式列入 2019 年自然资源行业标准制修订工作计划（见自然资办发〔2019〕49 号文《自然资源部办公厅关于印发 2019 年度自然资源标准制修订工作计划的通知》），计划号为 201913028。

第二节 编制过程

本项工作由 2015 年 5 月开始启动，根据任务书的要求，首先编制了子项目总体设计书，设计书于 2015 年 6 月 11 日-12 日通过了地调局总工室委托中国地质调查局发展研究中心组织有关专家的审查，

根据专家审查意见于 6 月 19 日完成了对设计书的修改，同时向项目实施单位中国地质调查局发展研究中心提交了修改后的子项目设计书和设计书修改说明。确定了子项目的目标任务为制定生态地球化学评价动植物样品标准分析方法 3 项，分别为：

1、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、锌量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》；

2、DZ/T 0253.6-202X 《生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 6 部分：磷量的测定 干法灰化-分光光度法》；

3、DZ/T 0253.7-202X 《生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 7 部分：无机砷量的测定 超声波提取-原子荧光光谱法》。

一、起草阶段（形成征求意见稿）

2015 年 7 月至 2016 年 3 月，按照工作部署，完成了方法优化试验研究工作，包括：资料调研、基本确定方法流程，开展样品前处理条件、电感耦合等离子体原子发射光谱仪测量条件、校准工作曲线、检出限、用不同原理测试方法结果进行比对试验验证等试验研究工作，在此基础上，编制了标准分析方法草案和编制说明初稿。

2016 年 4 月至 7 月，选择了地质行业 10 家有相关测试经验的并且有资质的实验室，发放了标准分析方法草案和协作试验样品，2016 年 8 月至 2017 年 2 月对 10 家实验室提交的实验数据进行统计分析，2017 年 3 月至 6 月对部分离群数据进行复检和统计，确定分析方法重复性限与再现性限，于 2017 年 7 月完成了《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、锌量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法（征求意见稿）》及编制说明（以下简称“《征求意见稿》”）。

二、征求意见阶段（形成送审稿）

2017年8月至2017年10月，采取发放征求意见函的方式将《征求意见稿》发送给30家单位广泛征求意见，其中包括了原国土资源部直属的科研院所和各省局实验室，还有中国地质大学、国家有色金属及电子材料分析测试中心、中国冶金地质总局正元地质勘查院、北京矿冶研究总院和核工业北京地质研究院等原国土资源部系统外的单位。征求意见结束后，收到回函并有意见的单位有25家。

2017年11月至2019年9月，根据收集的各单位意见，对《征求意见稿》进行了修改完善，在征求意见过程中总共收集意见153条，采纳118条，部分采纳12条，未采纳23条，未采纳和部分采纳的均给出了未采纳原因的具体说明，详细情况见《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、锌量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见汇总处理表。

2019年10月9日为了推进地质调查项目《地质调查标准制修订与升级推广》（项目编号：DD20160095）标目成果升级，由项目负责牵头单位国家地质实验测试中心组织专家组在北京市铁道大厦召开了一次行业标准方法征求意见技术研讨会，聘请国内相关领域的10位专家对有关生态地球化学评价动植物样品分析方法第5部分、第6部分、第7部分等在内的15个行业标准的征求意见稿开展研讨，对《征求意见稿》提出了修改意见。2019年11月至2020年9月，根据专家意见对《征求意见稿》再次进行了修改完善。

2020年3月，随着《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则（GB/T 1.1—2020）》的发布和实施，标准主要起草人于2020年10月参加了中国自然资源经济研究院组织的“自然资源

标准化能力建设及标准质量提升培训班”网络培训，学习了新版《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则（GB/T 1.1—2020）》和标准编写模板的使用。2020年10月至2021年10月，按照GB/T 1.1—2020的要求对标准的文本格式进行了修改，增加了“3 术语和定义”部分，对标准方法的前言、引言和其他章条文字细节也按新的规则进行了修改。最终形成了《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、锌量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法（送审稿）》、编制说明及征求意见汇总处理表。

三、审查阶段（形成报批稿）

2022年4月27日，全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC3）组织实验测试技术专家组在北京召开标准审查会（视频），对国家地质实验测试中心提交的《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、锌量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》送审稿、编制说明及征求意见汇总处理表进行审查。与会专家一致同意按专家提出的修改意见修改完善后，作为行业标准上报。

会后，标准起草人逐条梳理专家提出的意见，对标准文本进行了修改完善，2022年7月提请全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会全体委员函审。

2022年8月1日-8月15日，全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC3）组织全体委员对该标准进行函审。勘查技术与实验测试分技术委员会有33名委员，其中2名委员做为该标准方法的起草人应回避。最后

共发出 31 份函审单，收到回函 31 份，其中：赞成人数 28 人，赞成有建议或意见人数 3 人，回函人数及赞成人数均符合审查要求。勘查技术与实验测试分技术委员会同意通过审查。本次函审共收到专家意见 10 条，采纳 10 条，未采纳 2 条。经查询资料及编制组讨论后，针对处理意见与专家进行了详细沟通和确认，并取得了相应审查专家的同意，同时在审查意见汇总表中补充了相关意见处理理由。

2022 年 8 月 31 日修改完成《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》报批材料。

第三节 主要编制人员

主要编制人员情况，见表 1。

表 1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	孙德忠	本科	分析化学	教授级高工	30	制定项目设计书,指导方法试验、组织方法精密度协作试验与数据统计分析,标准文本及编制说明编写和修改
2	许春雪	博士	分析化学	研究员	18	参与方法试验和方法验证工作
3	安子怡	硕士	分析化学	高工	14	参与方法试验和方法验证工作
4	陈宗定	硕士	化学工艺	助研	5	参与方法试验和方法验证工作
5	王亚平	博士	地球化学	研究员	38	参与方法试验和方法验证工作
6	王苏明	本科	分析化学	教授级高工	38	标准文本及编制说明编写和修改

第四节 参加方法精密度协作试验的单位

参加方法精密度协作试验的有如下 10 家单位，均为地质行业实验室，代表着地质行业的实验室的平均测试水平

(1) 福建省地质测试研究中心（国土资源部福州矿产资源监督检测中心）

(2) 湖北省地质实验研究所（国土资源部武汉矿产资源监督检测中心）

(3) 山东省地质科学实验研究院（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）

(4) 吉林省地质科学研究所（国土资源部长春矿产资源监督检测中心）

(5) 辽宁省地质矿产研究院（国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心）

(6) 安徽省地质实验研究所（国土资源部合肥矿产资源监督检测中心）

(7) 浙江省地质矿产研究所（国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）

(8) 江苏省地质调查研究院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）

(9) 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所

(10) 国家地质实验测试中心

第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

第一节 标准编制的主要原则

分析方法技术成熟可靠,有广泛的应用基础;分析技术比较先进,有助于先进技术方法的推广应用;考虑多元素同时测定,提高工作效率并尽量降低使用成本。标准方法应同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。

第二节 确定标准主要内容依据

标准方法的整体结构和内容编写方法国家标准有统一要求和规定,我国各级标准应按照我国最新发布的国家标准:标准化工作导则、指南和编写规则的规定进行编写。尤其应遵循《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则(GB/T 1.1—2020)》的规定编写。试验方法标准还要参照《标准编写规则 第4部分:试验方法标准(GB/T 20001.4-2015)》等国家标准进行编写,尽量做到编写的标准合乎规范。

本方法的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。

本标准的主要技术指标包括方法检出限、测定范围(方法定量限~方法测定上限)、精密度、正确度等。

一、方法检出限(MDL)

方法检出限(MDL)是指特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检测出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出,即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。

目前方法检出限一般是采用 10 个样品空白，按照方法附录中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，连续测定值的 3 倍标准偏差所相当的分析物浓度。

二、方法定量限（测定范围下限）是指特定分析方法中，分析物能够被识别、检测并报出数据的最低浓度，也就是说其置信度要比方法检出限更高，就是测定范围的下限。目前采用 10 个样品空白连续测定值的 10 倍标准偏差所相当的分析物浓度，作为定量分析下限的估计值。固体样品以 1g 定容体积至 50mL，液体样品以 1mL 定容体积至 50mL 计算，方法检出限和定量限见表 2。

表 2 方法检出限

元素	样品空白测定值/ (μg/g)	标准偏差 (s) / (μg/g)	检出限 / (μg/g)	定量限/ (μg/g)
Ba	0.04, 0.08, 0.023, 0.02, 0.043, 0.005, 0.018, 0.018, 0.023, 0.023	0.021	0.063	0.21
Ca	-0.48, -0.35, 0.30, -0.088, -0.045, -0.91, 0.57, -0.39, -0.96, -0.74	0.5	1.5	5.0
Cu	0.005, 0.022, -0.022, -0.028, 0.028, -0.03, 0.038, 0.005, -0.022, 0.001	0.024	0.073	0.24
Fe	0.34, 0.20, 0.36, 0.46, 0.50, 0.36, 0.51, 0.26, 0.22, 0.44	0.11	0.34	1.1
K	0.13, 0.16, 0.33, 0.36, 0.092, 0.24, 0.032, 0.22, 0.088, 0.35	0.12	0.35	1.2
Mg	0.78, 0.4, 0.45, 0.12, 0.28, 0.4, -0.15, -0.15, 0.42, 0.3	0.28	0.85	2.8
Mn	0.142, 0.112, 0.19, 0.218, 0.18, 0.29, 0.235, 0.182, 0.2, 0.168	0.049	0.15	0.49
Na	1.08, -0.88, 0.055, 0.68, 0.53, -0.73, -0.94, 0.018, 0.64, 0.34	0.71	2.1	7.1
Ni	0.1, 0.088, 0.088, 0.038, 0.042, 0.05, 0.14, 0.05, 0.062, 0.12	0.035	0.10	0.35
P	0.51, 0.61, 0.76, -0.61, -0.56, 0.25, 0.05, 0.20, 0.20, -0.15	0.46	1.4	4.6
S	0.87, 0.52, 1.1, 1.2, 0.93, 0.32, 0.70, 0.29, 0.46, 1.28	0.36	1.1	3.6
Sr	0.17, 0.28, 0.14, 0.22, 0.14, 0.15,	0.053	0.16	0.53

元素	样品空白测定值/ ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 (s) / ($\mu\text{g/g}$)	检出限 / ($\mu\text{g/g}$)	定量限/ ($\mu\text{g/g}$)
	0.17, 0.19, 0.24, 0.27			
Zn	0.07, 0.042, 0.082, -0.012, 0.008, 0.10, 0.028, -0.015, 0.045, 0.04	0.039	0.12	0.39

三、方法测定范围上限一般是通过用相当于样品溶液中分析物浓度范围的标准溶液，按照方法中规定的试验条件，绘制待测物质的浓度与光谱强度之间的定量关系的校准曲线，确定该实验条件下被测物质符合 Beer 定律的浓度范围，通过线性回归方程一次拟合度检验，本方法线性范围的评价参数为曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。测定上限的浓度是一般根据校准曲线线性范围上限乘以稀释倍数并参照常规生物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶、锌成分的常规含量确定的。由于生物样品主成分为有机物，无机物的含量均不高，所以一般由生物样品中被测元素的常规含量确定测定上限。

四、精密度和正确度是通过按照《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 1 部分：总则与定义（GB/T 6379.1—2004）》的要求，邀请了 10 个实验室参加方法准确度协作试验，将 6 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室，要求对所接受的精密度试验样品所测试的元素提供 4 个独立分析数据，然后根据《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 6379.2—2004）》来对数据统计，计算出各元素重复性标准差 S_r 和重复性限 r 、再现性标准差 S_R 和再现性限 R 、以及它们和含量水平 m 之间的函数关系式。正确度是依据《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 6379.4—2006）》计算出测量方法的偏倚 δ 。

第三章 主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果

第一节 样品前处理方法

生物样品的前处理方法一般包括干法灰化、湿法消解（常压和增压）和微波消解等。

一、干法灰化

干法灰化是利用高温下空气中的氧作氧化剂，样品经干燥—碳化—氧化过程后，有机物分解挥发，剩余灰分主要为金属氧化物或耐高温盐类，多数易溶于硝酸。干法灰化一般不需加其他试剂，样品受污染的可能性小，空白值低，已在农作物、药用植物、植物性、动物性食品等多种类型的生物样品前处理中应用。

二、湿法消解（常压）

湿法消解是加热条件下用氧化性酸破坏样品中的有机物或还原性物质的方法，消解过程温度一般较低，待测元素不容易逸失，适用范围较广。其缺点是消解液可能会与个别元素形成沉淀，同时酸用量较大，导致空白值增加，样品受试剂污染的可能性比干法灰化大；但由于所用设备简单、消解完全、适用性强等优点，在生物样品的前处理中使用非常广泛。

湿法消解主要是利用硝酸、高氯酸、硫酸、过氧化氢等氧化性试剂作氧化剂，样品经连续的氧化—水解过程后，有机物降解逃逸，溶液成分主要为水溶性金属盐类。湿法消解的研究主要集中于所用强酸的种类及混合酸的配比。硝酸—高氯酸由于其突出的优点已作为经典的混合酸消解方法而被广泛运用。对于花粉等易消解样品，高氯酸所

加比例较低，选择硝酸—高氯酸的体积比可为 20：1。而对于厚朴植物叶、药用植物花和野生枸杞、高脂肪动物样品的消解，高氯酸所占比例逐渐增加，硝酸—高氯酸的体积比分别为 5：1、4：1 和 5：4。

湿法消解所用酸的种类及配比主要由样品性质决定。对于易消解样品可用硝酸所占比例较大的混合酸进行消解。而对于含木质部分较高的植物根、茎等较难消解样品，可提高高氯酸、过氧化氢等强酸性、强氧化性试剂的用量，以提高分解温度、增强氧化能力，使样品消解更加完全。

三、湿法消解（增压）

增压消解是在湿法消解的基础上改进而来的。将样品置于耐压密闭的容器中进行高温消解，在高温条件下，所加酸试剂挥发产生高压环境，样品比在常压环境下湿法消解更加完全，但增压消解有被微波消解所取代的趋势。

四、微波消解

微波消解溶样技术是一种新型的样品前处理技术，是目前世界上样品前处理最先进和最理想的方法之一，它具有常规方法无可比拟的优越性，已逐渐被分析化学界人士认可和广泛的应用。微波加热是直接通过物质吸收微波能量来达到快速加热的目的，用密闭容器又能同时获得高温、高压，这样不仅能提高反应的速率，而且还可以提高试样的分解能力，而达到理想的消解效果。它结合增压消解和微波快速加热两方面的性能，与传统的溶样方法相比，具有样品消解快、试剂耗用量少、空白值低、避免挥发损失和回收完全等突出优点，还能消解许多常法难以消解的样品，适合各类分析试样的前处理，尤其适合生物样品中痕量元素的分析。

微波消解样品的效果主要从三个方面考虑：样品称样量、分解试

样所用酸的种类及用量、微波加热的功率与时间(压力与温度的设置)。在微波消解植物样品主要所用的试剂中,多种酸及其配比组合都有应用。

第二节 不同前处理方法的比较

通过对不同前处理方法的对比,可以明确各种方法的优缺点,使测定结果更加准确。

一、干法灰化与湿法消解的对比

一般认为硝酸—高氯酸体系消解样品的精密度在整体上优于干法灰化,但硝酸—高氯酸混合酸不能完全溶出易被 Si 吸附的元素,如 Ba、V 和 Ti 等,使这些元素测定值的偏低;对不被含硅物质所吸附的元素如 Ca、Mg、Mn、P、Sr、Zn 等能准确测定,酸溶体系加入氢氟酸后,易被 Si 吸附元素的测定结果得以改善,但 B 能以 BF_3 的形式挥发,测定结果大为偏低。对于含木质部分较高的植物根、茎等样品,干法灰化则可以通过适当延长灰化时间,由于试剂空白小,检出限低,Zn、Ni、Cu 等易污染元素的测定结果明显优于湿法消解。

二、微波消解与干法灰化和湿法消解的对比

研究显示微波消解具有较高的技术优势。对枝叶类样品中主次量元素测定时,干法灰化处理试样时 B、S 的分析结果较标准值明显偏低,而采用微波消解(不加 HF)这些元素测定结果准确。对于生物样品中 Cu、Zn、Fe、Mn 的测定,微波消解的测定值优于湿法消解和干法灰化。

各类前处理方法针对不同样品,效果各异。常用的干法灰化所用试剂量少,空白值低,但一些组织致密的植物样品,不易灰化完全,或由于高温造成元素挥发损失,或形成硅酸盐难以再溶解而使结果偏

低。湿法消解的优点是样品消解较为完全，但要消耗大量的试剂，致使空白值较高，操作过程较为繁琐。

微波消解被广泛应用于各种样品分析中，对于生物样品，使用微波消解可以防止部分易挥发元素损失，用酸量少，消解速度快，但称样量相对较小（一般不超过 0.5 克），不适于需要大称样量的样品分析。但是电感耦合等离子体光谱仪灵敏较高，检出限低。在微波消解仪前处理称样量少的情况下，最终样品测定溶液被测元素的浓度能满足其定量限的要求。

不同前处理方法对于标准物质（GBW07603 灌木枝叶）的光谱分析结果评价见表 3。

表 3 标准物质分析结果评价

方法分类	湿法			干法	
方法名称	封闭消解	常压消解	微波消解	灰化后酸溶	灰化后碱熔
溶剂	硝酸+双氧水	硝酸+高氯酸+氢氟酸	硝酸+双氧水+氢氟酸	550℃灰化后+氢氟酸+硝酸	650℃灰化后+偏硼酸锂熔融
光谱测量元素	结果评价				
Si	×	×	×	×	√
Al	×	×	×	×	√
Ca	√	√	√	√	√
Fe	√	√	√	√	√
K	√	√	√	√	×
Mg	√	√	√	√	√
Mn	√	√	√	√	√
Na	√	√	√	√	√
P	√	√	√	√	√
S	√	√	√	×	×
B	√	×	×	×	×
Mn	√	√	√	√	×
Ni	√	√	√	√	×
Cu	√	√	√	√	×
Zn	√	√	√	√	×

方法分类	湿法			干法	
方法名称	封闭消解	常压消解	微波消解	灰化后酸溶	灰化后碱熔
溶剂	硝酸+双氧水	硝酸+高氯酸+氢氟酸	硝酸+双氧水+氢氟酸	550℃灰化后+氢氟酸+硝酸	650℃灰化后+偏硼酸锂熔融
Sr	√	√	√	√	×
Ba	×	√	√	√	×

注：“√”表示测定的平均值与标准值的绝对误差 $|RE| \leq 15\%$ ，
“×”表示测定的平均值与标准值的相对误差 $|RE| > 15\%$ 。

第三节 样品测定方法的确定

目前常用于生物样品元素含量测定的方法主要有：原子吸收光谱法 (FAAS)，电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)、电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS)、原子吸收分光光度法 (AAS)、电化学分析法、原子荧光光谱法 (AFS)、X 荧光光谱法 (XRF) 等。但原子荧光、分光光度法和电化学法仅能同时测定少数几种元素，线性范围窄，原子吸收也只能进行单个元素的测定，分析时间长；电感耦合等离子质谱法虽灵敏度高，能同时测定多种元素，但仪器昂贵难以推广；X 荧光光谱法尽管也是多元素仪器分析法，但是生物样品只能采取粉末压片法制样，基体效应的影响较大，用同类型标准样品做校准曲线而由此带来的方法不确定度比标准溶液大，有些痕量超痕量元素的检出限也达不到要求。而电感耦合等离子体原子发射光谱法用于生物样品元素含量测定时具有分析灵敏度高，速度快，线性范围宽，基体干扰少，又可同时测定多种元素而具有明显的优势。和微波消解前处理相结合，可同时测定生物样品中的钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶、锌的含量。

第四节 样品微波消解体系

一、消解用溶剂的选择：

微波消解生物样品，样品的种类不同，所采用的消解条件也不相同。考虑到氧化性高的高氯酸、硫酸在密闭体系中消解高油高脂生物样品的危险性，消解后生成盐的溶解性，高沸点、比重大的酸残留上机测定时对溶液的提升量和测定的干扰，所选用酸的空白值等因素，选择硝酸和双氧水作为生态地球化学评价动植物样品的最佳消解酸体系。该体系中浓硝酸是 ICP-AES 和 ICP-MS 的理想酸介质，黏度小，在进样系统中流速比较稳定；双氧水是一种弱酸性氧化剂，在较低温度下即可分解成高能态活性氧，与浓硝酸共用，可以大大提高混合液的氧化能力，从而可以完全破坏有机物。

实验设计了 2 种消解体系： a)HNO₃-H₂O₂(代号 DA)； b)HNO₃+H₂O₂ +HF（代号 DF）。DA 体系对于致密的难消解的动植物样品（如黄芪等）明显消解不完全，溶液中有沉淀物，采用 DF 体系，即在消解体系中加入少量 HF，沉淀明显变少，消解剂用量实验表明，称取 0.2 g~0.5 g 样品加 4 mL~8 mL HNO₃ 和 0.5 mL HF，加盖放置 2 h 或过夜，加 2 mL H₂O₂ 后微波消解能达到良好的消解结果。

加氢氟酸和不加氢氟酸对所测元素的结果影响见表 4。

表 4 DA 和 DF 两种消解体系测定结果

标准号 (样品名)	元素	单位	标准值	DA 体系 测定均值*	DF 体系 测定均值*	DA 体系 相对误差 (RE)	DF 体系 相对误差 (RE)
GBW10028 (黄芪)	Ba	10 ⁻⁶	20.5±2.5	15.75	22.15	-23.2	8.0
	Ca	10 ⁻²	0.456±0.018	0.467	0.478	2.4	4.8
	Cu	10 ⁻⁶	8.5±0.7	8.55	8.18	0.6	-3.8
	Fe	10 ⁻²	0.113±0.007	0.104	0.108	-8.0	-4.4

标准号 (样品名)	元素	单位	标准值	DA 体系 测定均值*	DF 体系 测定均值*	DA 体系 相对误差 (RE)	DF 体系 相对误差 (RE)
	K	10 ⁻²	0.70±0.04	0.708	0.735	1.1	5.0
	Mg	10 ⁻²	0.228±0.010	0.227	0.225	-0.4	-1.3
	Mn	10 ⁻⁶	33±1	31.88	31.60	-3.4	-4.2
	Na	10 ⁻²	0.145±0.019	0.127	0.160	-12.4	10.3
	Ni	10 ⁻⁶	2.26±0.15	2.14	2.15	-5.3	-4.9
	P	10 ⁻²	0.225±0.012	0.220	0.211	-2.2	-6.2
	S	10 ⁻²	0.193±0.012	0.190	0.181	-1.7	-6.3
	Sr	10 ⁻⁶	51±3	46.7	52.2	-8.4	2.4
GBW10024 (扇贝)	Ba	10 ⁻⁶	0.62±0.06	0.50	0.66	-19.4	6.5
	Ca	10 ⁻²	0.075±0.009	0.0733	0.0726	-2.3	-3.2
	Cu	10 ⁻⁶	1.34±0.18	1.18	1.26	-11.9	-6.0
	Fe	10 ⁻⁶	41±5	45.3	43.7	10.5	6.6
	K	10 ⁻²	1.15±0.06	1.18	1.23	2.6	7.0
	Mg	10 ⁻²	0.174±0.006	0.170	0.176	-2.3	1.1
	Mn	10 ⁻⁶	19.2±1.2	19.3	20.0	0.5	4.2
	Na	10 ⁻²	0.46±0.04	0.478	0.483	3.9	5.0
	Ni	10 ⁻⁶	0.29±0.08	—	—	—	—
	P	10 ⁻²	0.88±0.07	0.908	0.916	3.2	4.1
	S	10 ⁻²	1.5±0.1	1.65	1.55	10.0	3.3
	Sr	10 ⁻⁶	6.5±0.4	5.99	6.78	-7.8	4.3

注*: 4 次样品测定结果均值

从上表可以看出，DF 消解体系 (HNO₃+H₂O₂+HF) 比 DA 消解体系 (HNO₃+H₂O₂) 结果的准确度要高，验证了加入氢氟酸后，对于易被 Si 吸附元素 (如 Ba) 的测定结果能得以改善。

二、微波溶样条件的确定：

调研了美国 CEM 公司 MARS 微波消解仪、Milestone 公司的

ETHOS 微波消解仪、Anton Paar 公司的 Multiwave 3000 微波消解仪、上海新仪微波化学科技有限公司 MDS-2002A 微波消解仪、北京吉天仪器有限公司 Q2000 密闭微波消解仪等各种类型生物样品微波酸溶制样条件，确定本方法升温程序，见表 5。

表 5 动植物类试样推荐微波消解程序

步骤	1	2	3
最大功率/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
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。			

第五节 仪器工作参数的选择

本方法的测量条件实验是在 PE 公司的光谱仪 PerkinElmer Optima 8000 上进行的，由于为多元素分析，要兼顾各元素的结果，经过仪器测量条件实验优化得到仪器的参考工作参数见表 6，不同的厂家的仪器，工作参数各不相同，需要根据所测样品做仪器测量条件实验来确定。

表 6 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作参考条件

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
泵速 (L/min)	1.5
雾化器类型	玻璃同心雾化器

第六节 样品测定参数

本部分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、锌量的测定

一、测定元素及波长。

电感耦合等离子体原子发射光谱分析法的线性范围一般可达 5 个数量级，不同种类的生物样品，所测元素可能存在含量差别较大的情况，但是总的来说，生物样品的主要成份为有机物。无机成份的含量一般只占总成份的 1~15%

各类生物样品的大致灰分（无机成份）含量见表 7。

表 7 各类生物样品的大致灰分（以干样计）

类别	灰分 (%)
精粮（大米，小麦，玉米）	~1
豆类	~5
植物（根茎叶）	~10-15
乳制品（奶粉）	~5
肉类	~5
水果	~5
毛发类	~5

按照通常光谱测量的含盐量为 $\leq 1\%$ 计算，生物样品通常的稀释倍数比土壤岩石低，一般为 20~50 倍，即称 0.5 克干样，消解后定容至 10 至 25 毫升，以保证其检出限能达到要求。

按高含量的元素选择次灵敏线，低含量的元素选择被干扰少的灵敏线，使被测溶液待测元素的含量在测定曲线线性范围内。

使用 PerkinElmer Optima 8000 测定动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶、锌含量，根据动植物样品中各元素的含量范围并且尽量避免谱线间的干扰，初步确定电感耦合等离子体原子发射光谱可分析元素，选择元素分析用谱线，各元素的分析谱线推荐波长见表 8。

表 8 分析谱线波长

元素	谱线 (nm)	元素	谱线 (nm)
Ba	249.677	Mn	257.610
Ca	317.933	Na	589.592
Cu	327.393	P	214.914
Fe	234.349	S	181.975

元素	谱线 (nm)	元素	谱线 (nm)
	259.939	Ni	231.604
K	766.490	Sr	460.733
Mg	279.077	Zn	206.200

二、测量元素的标准溶液的配制

根据动植物样品的中各元素含量，初步确定电感耦合等离子体原子发射光谱可分析元素，选择元素分析用谱线。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 9、表 10 和表 11，校准溶液的介质为硝酸溶液（1+9）。

表 9 校准溶液的元素组合 A 的系列质量浓度

单位为 $\mu\text{g/mL}$

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
钡	0.100	0.500	1.00	1.60	2.00
铜	0.050	0.200	0.500	0.800	1.00
锰	0.500	2.00	5.00	8.00	10.0
镍	0.050	0.200	0.500	0.800	1.00
磷	5.00	20.0	50.0	80.0	100
锶	0.500	1.00	2.50	4.00	5.00
锌	0.500	1.00	2.50	4.00	5.00

注1：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。

注2：配制浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 及以上的校准溶液，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，0 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存，有效期1个月。

表 10 校准溶液的元素组合 B 的系列质量浓度

单位为 $\mu\text{g/mL}$

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
钙	10.0	50.0	100	160	200
铁	1.00	5.00	10.0	16.0	20.0
钾	10.0	50.0	100	160	200
镁	5.00	20.0	50.0	80.0	100
钠	10.0	50.0	100	160	200

注1：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。
 注2：配制浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 及以上的校准溶液，0℃~5℃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，0℃~5℃下避光密闭保存，有效期1个月。

表 11 硫校准溶液的系列质量浓度

单位为 $\mu\text{g/mL}$

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
硫	10.0	50.0	100	160	200

用上述标准溶液做标曲线如下，可以看出在测量范围内，选定的元素测量线的标准溶液的线性相关系数都达到 $\gamma \geq 0.999$ 。

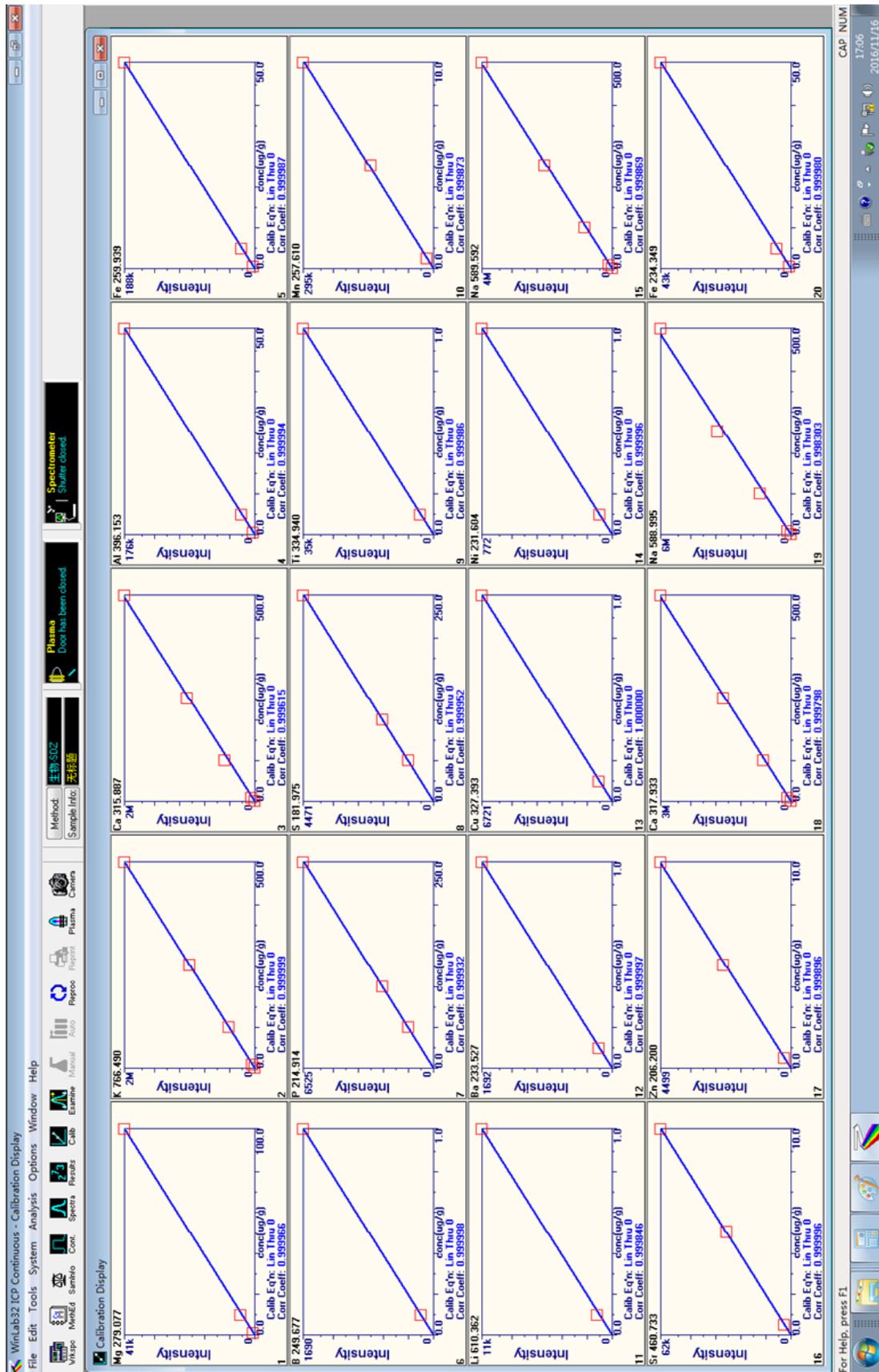


图 1 标准曲线图

三、方法检出限和测定范围

方法检出限及测定范围见表 12。表 12 列出元素测定上限的浓度是根据现有动植物样品的标准物质的最高含量确定的，因为电感耦合等离子体原子发射光谱仪的线性范围为一般可达 5 个数量级，通过减少称样量，增加稀释体积，本标准方法所测的元素理论上可以测定至百分含量。

表 12 方法检出限和测定范围

单位为 $\mu\text{g/g}$

元素	方法检出限 ^a	测定范围 ^b	元素	方法检出限 ^a	测定范围 ^b
Ba	0.05	0.2~200	Ca	2	6~30000
Cu	0.05	0.2~100	Fe	0.3	1~2000
K	5	15~30000	Mg	1	3~5000
Mn	0.05	0.2~1000	Na	2	8~20000
Ni	0.1	0.1~100	P	2	5~15000
S	2	6~30000	Sr	0.1	0.3~500
Zn	0.1	0.4~500	—	—	—

^a 方法检出限是用方法流程空白 10 次测定结果的 3 倍标准偏差在 50 倍稀释倍数条件下计算求得

^b 测定范围下限用方法流程空白 10 次测定结果的 10 倍标准偏差，在 50 稀释倍数条件下的计算求得，是用表 5 所列仪器条件测定

四、光谱干扰、背景影响及扣除

ICP-AES 光谱分析中存在的主要干扰为光谱干扰和基体效应。本方法条件实验发现动植物样品测试中，盐效应干扰及化学干扰等基体干扰轻微；这是因为大多数动植物样品干物质中 C、H、O、N、P 含量占 85%~99%，其他矿物质含量较低（见表 7）。其中痕量超痕量元素的测定已经制定了相关的质谱检测分析方法标准（见《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) (DZ 0253.1-2014)》, 本标准方法测定的为常量和部分痕量无机元素, 它们的背景和干扰不是很严重, 测量时均用计算机系统软件自动扣除背景, 为了补偿背景干涉, 分别对样品空白、试样溶液、标准溶液作扫描分析。从所得的扫描图分析背景和元素间干扰情况。背景扣除位置见图 2 至图 15。

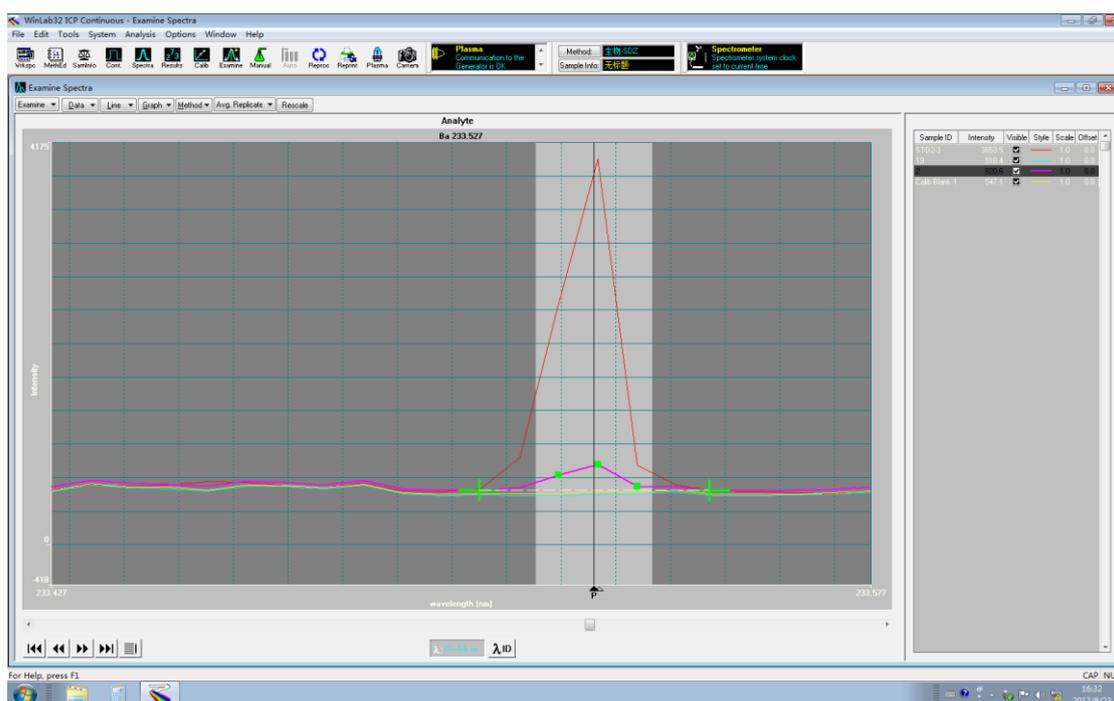


图 2 Ba 233.527nm 测量谱图

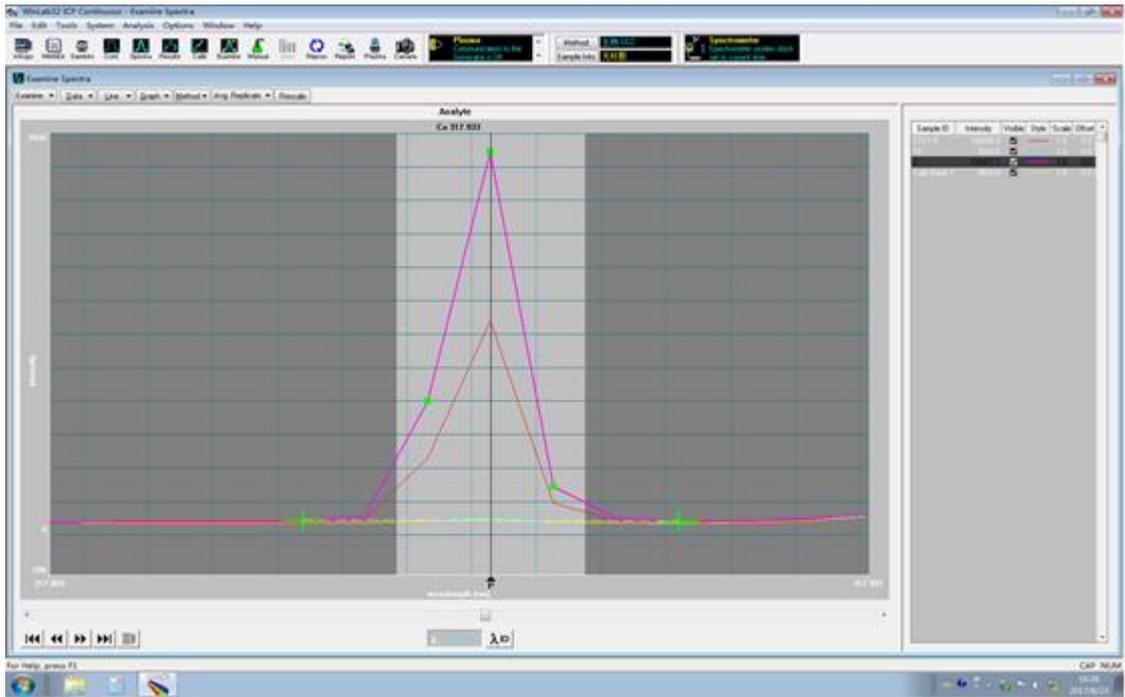


图 3 Ca 317.933nm 测量谱图

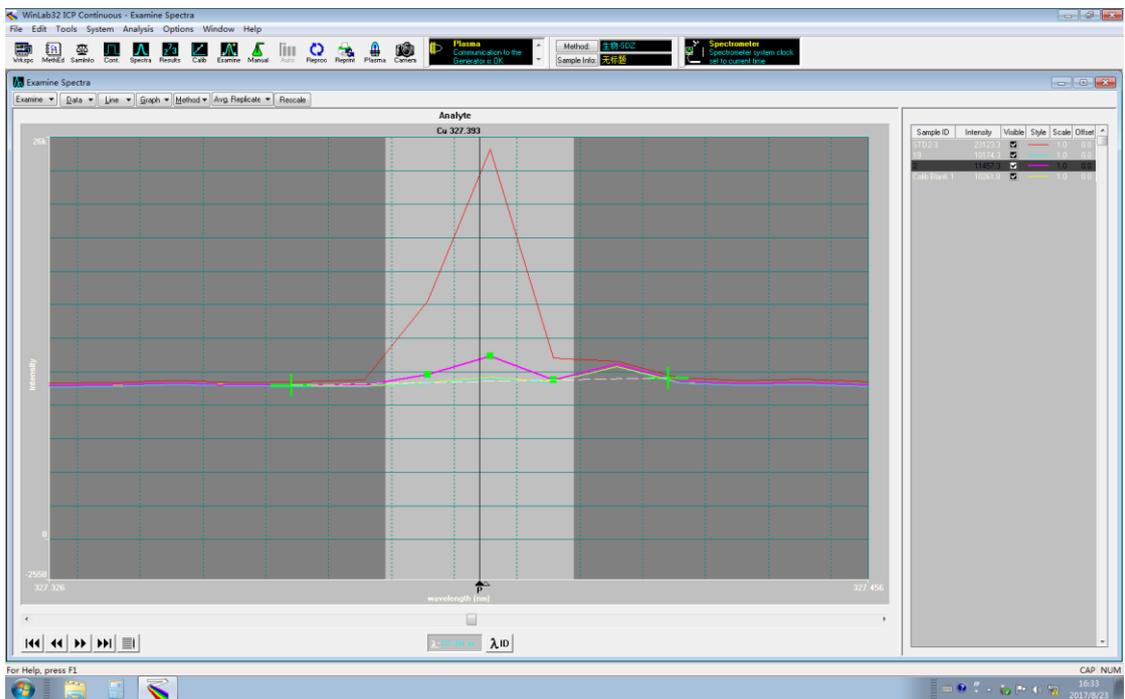


图 4 Cu 327.393nm 测量谱图

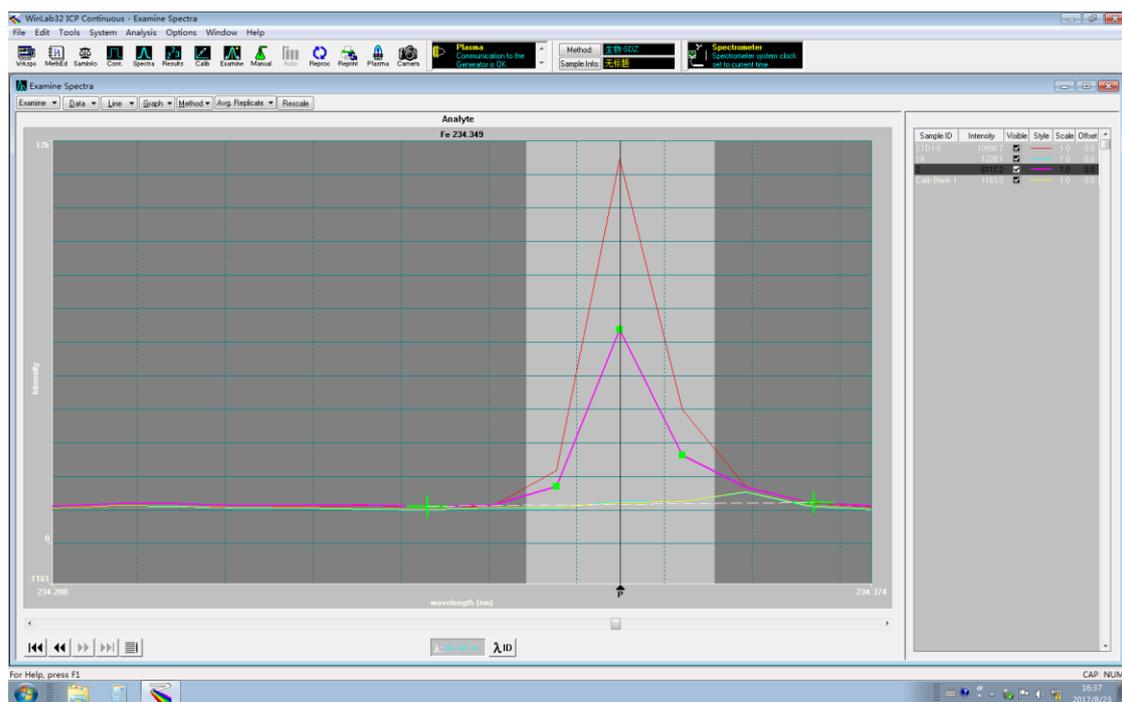


图 5 Fe 234.349nm 测量谱图

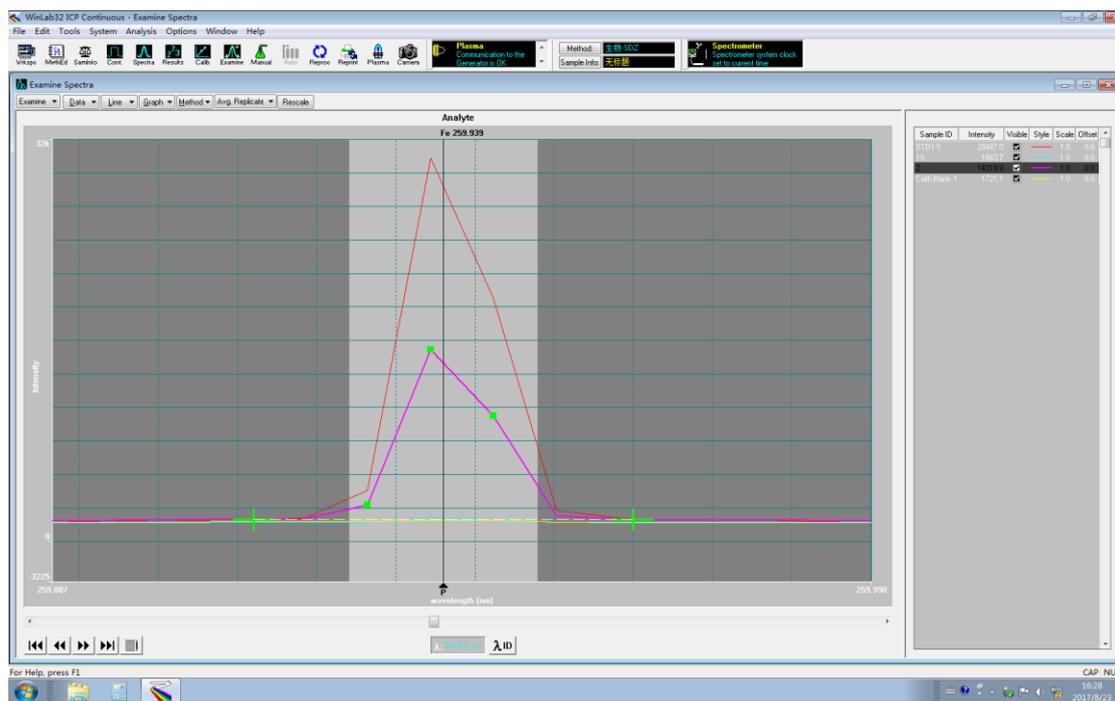


图 6 Fe 259.939nm 测量谱图

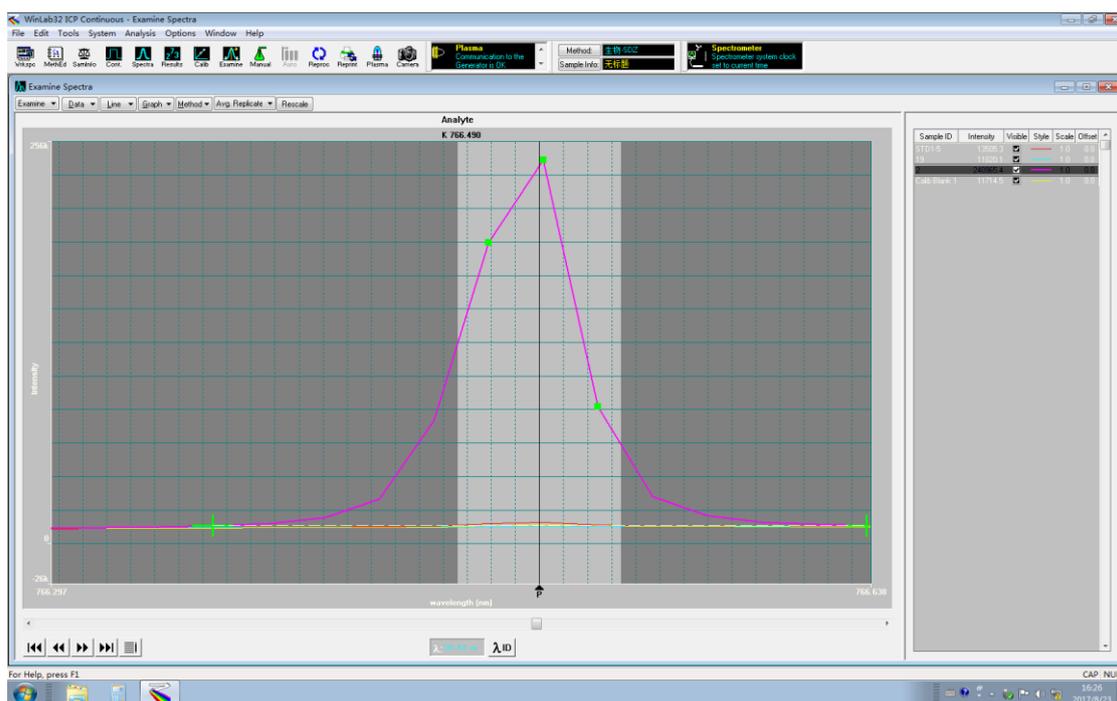


图 7 K 766.490 nm 测量谱图

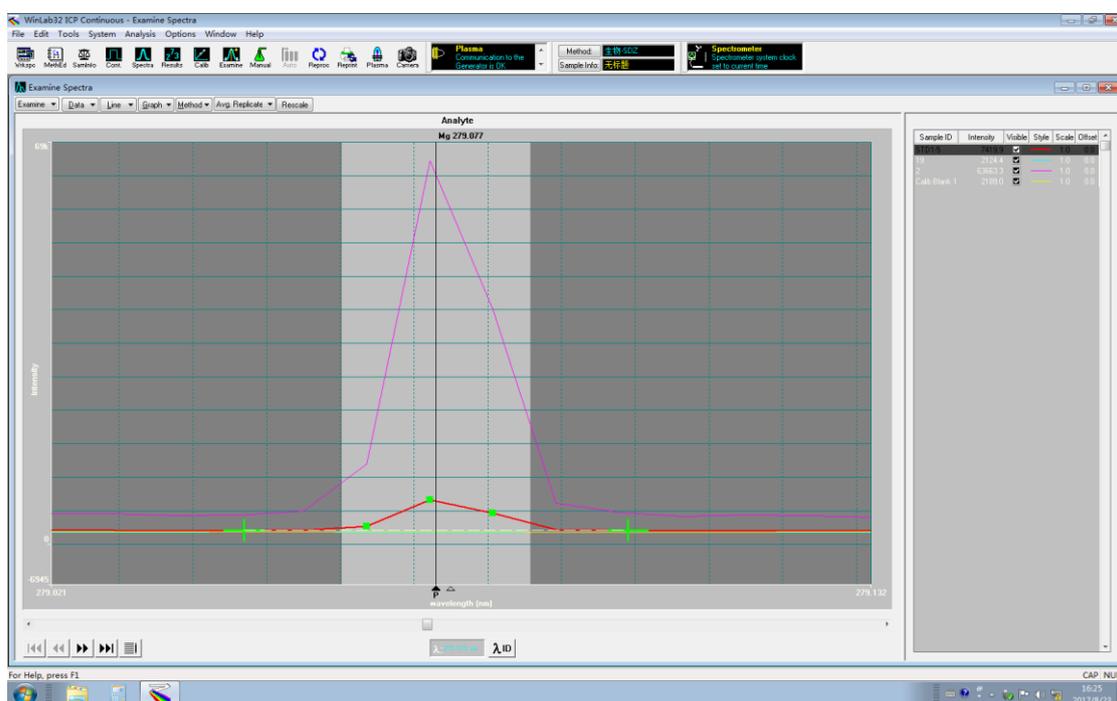


图 8 Mg 279.077nm 测量谱图

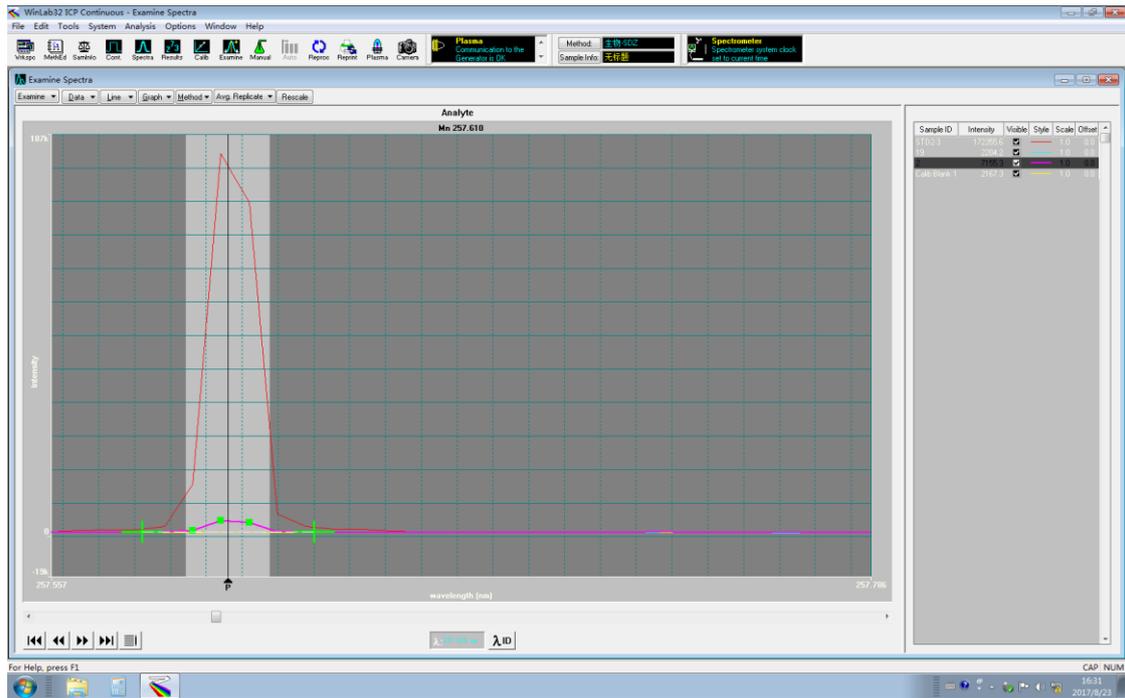


图 9 Mn 257.610nm 测量谱图

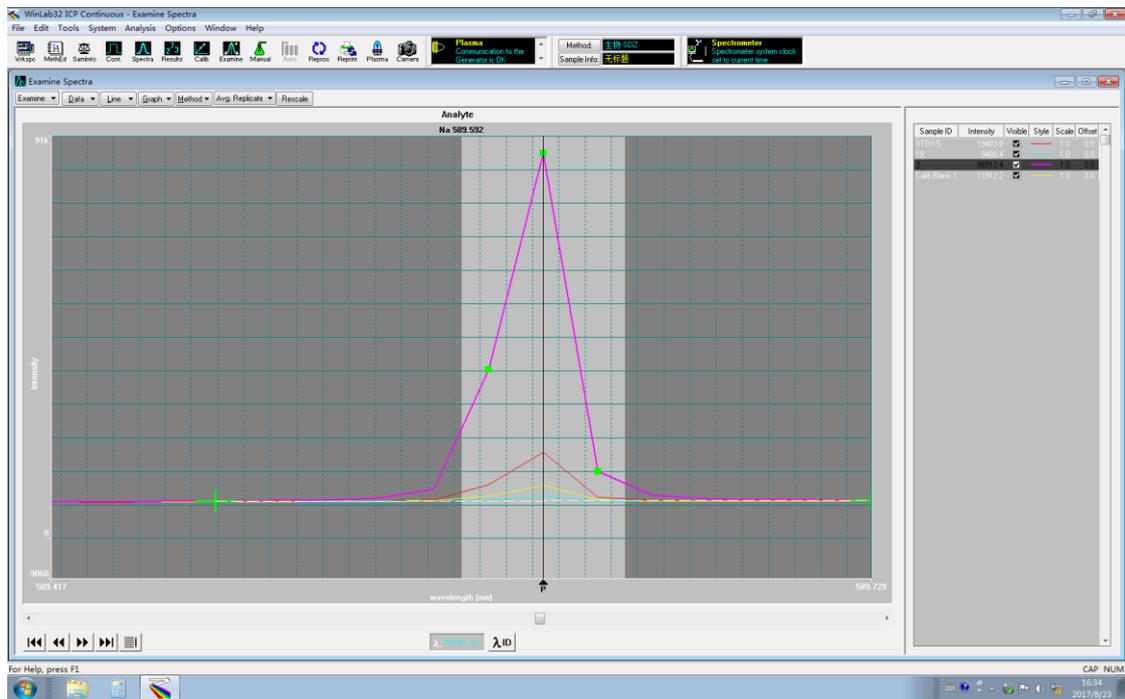


图 10 Na 589.592nm 测量谱图

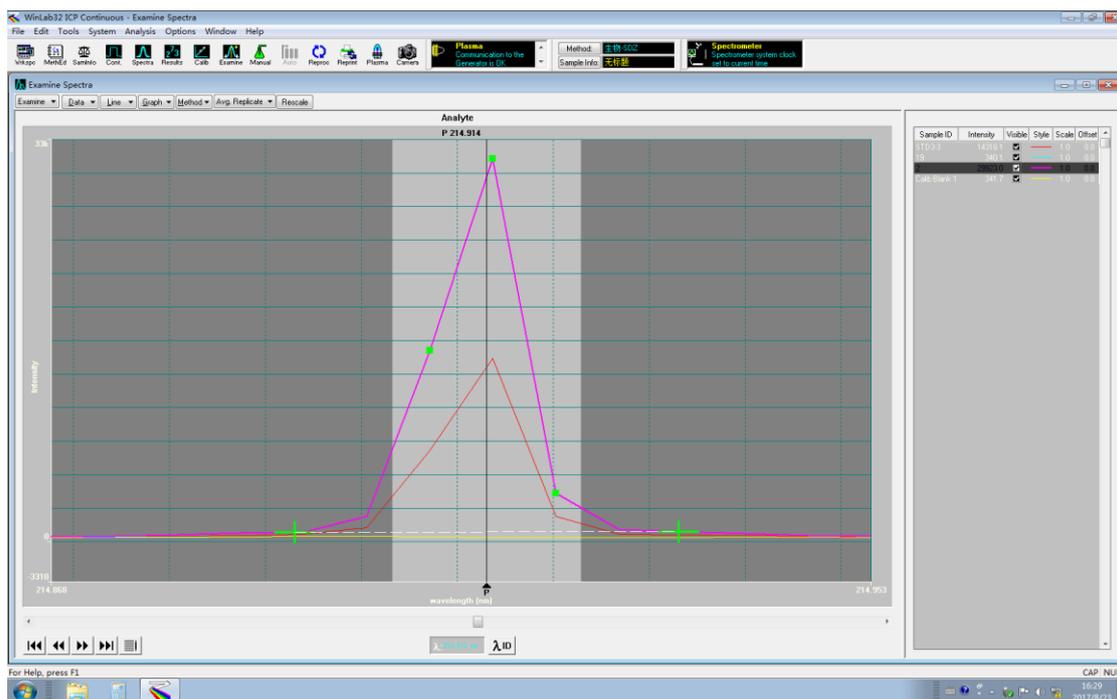


图 11 P 214.914nm 测量谱图

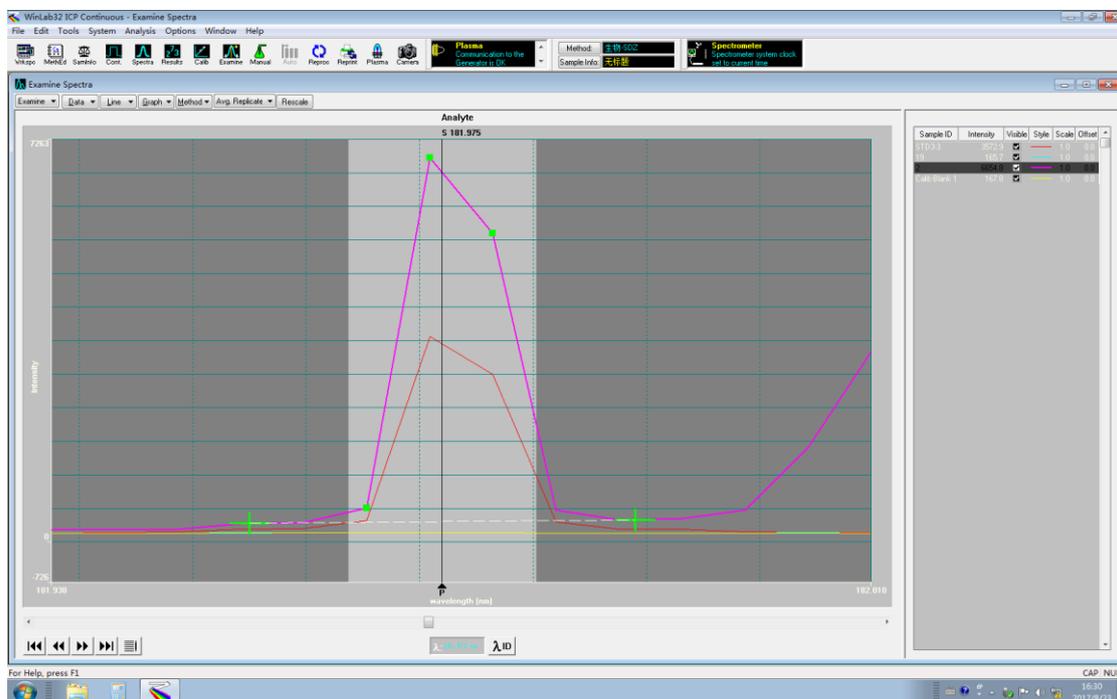


图 12 S 2181.975nm 测量谱图

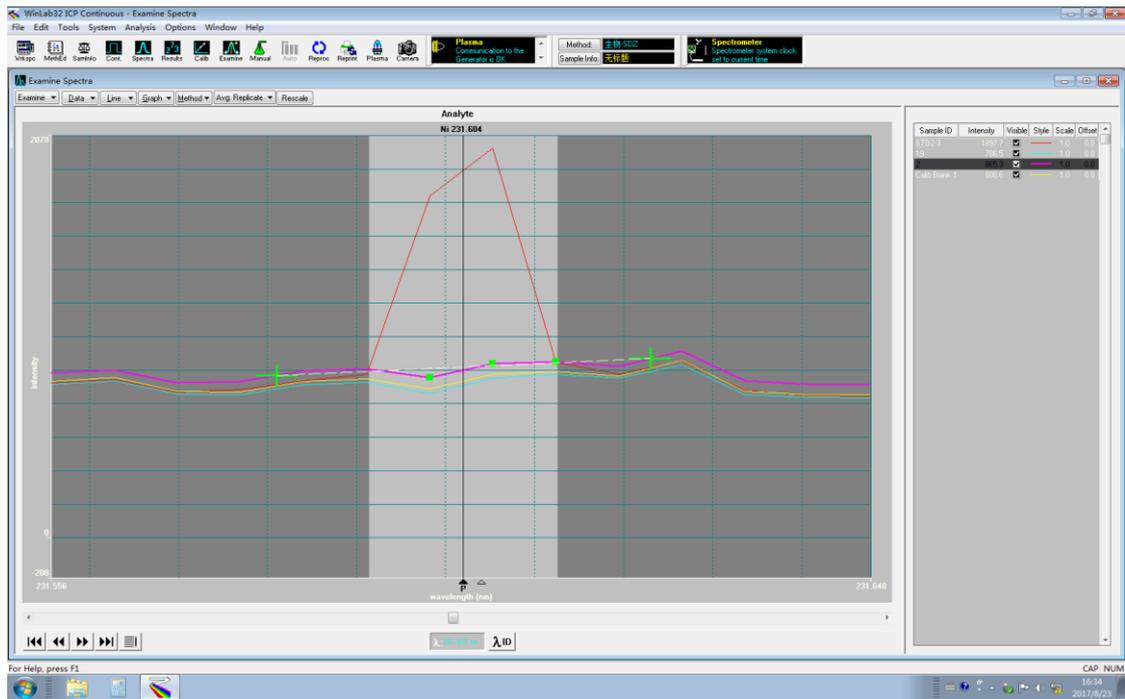


图 13 Ni 231.604nm 测量谱图

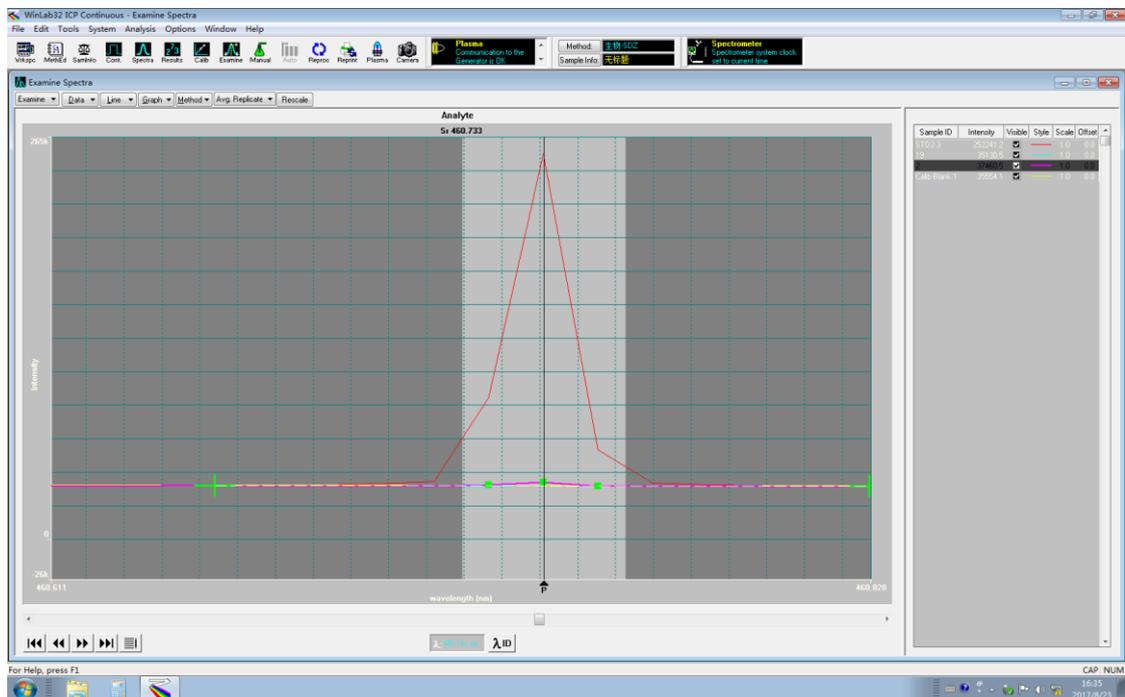


图 14 Sr 460.733 nm 测量谱图

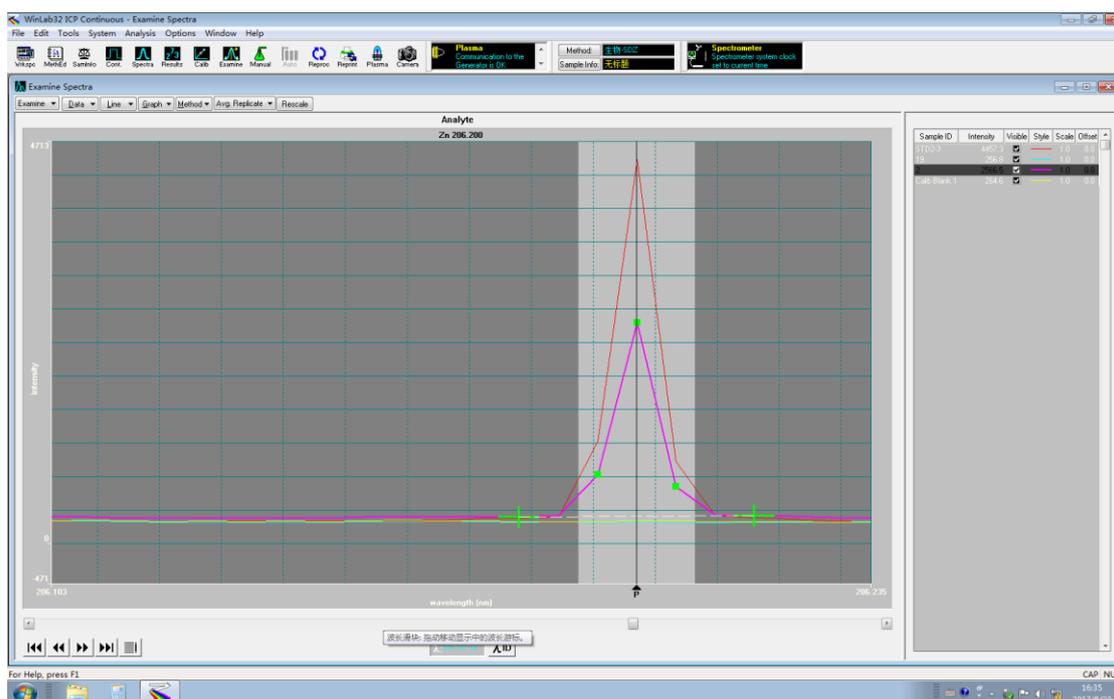


图 15 Zn 206.200 nm 测量谱图

从图 2 至图 15 可以看出，所选择的测量谱线之间不存在明显干扰。由于光谱的每个被测元素均有多条谱线，尽量选择被测元素被主元素干扰小的线。如果实在避开不了的干扰，对于 PE 公司的光谱仪 PerkinElmer Optima 8000 可采用多谱拟合(MSF)和元素间校正(IEC)的方式建立校正数学模型扣除干扰。其他公司的光谱仪也有其各自的干扰校正方式。

五、介质酸度的选择

用硝酸-双氧水-氢氟酸消解体系微波消解动植物，使动植物样品中的 C、N、O 等有机成分变成 CO_2 和氮氧化物挥发，Si 生成 SiF_4 挥发，剩下的无机成份用硝酸溶液溶解，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶、锌。在浓度(质量分数)5%~20%的硝酸介质范围测量，对被测元素的发射强度及信背比影响并不明显，但考虑到酸度过小不利于试样的

提取和保存，酸度过大会造成试剂浪费并对仪器有腐蚀作用，我们选用 10%硝酸溶液做为样品的测定介质。

第七节 标准方法的溯源及其适用范围

地质矿产实验测试主要以标准方法作为日常测试工作的技术依据，以标准物质作为实物标准用于质量监控和方法确认、仪器校准、量值溯源及结果验证。动植物样品现有各类国家一级标准物质达几百种，由此可以用不同种类动植物样品的国家一级标准物质对所研制标准方法的准确度可以进行量值溯源，来计算标准方法测定不同种类动植物样品的相对误差（RE），从而评估标准方法的正确度参数。表 13 至表 25 为用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品标准物质的结果和及相对误差（RE）

表 13 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品标准物质中钼的结果和及相对误差（RE）

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE)%
10020	柑橘叶	96.0	96.0	95.8	95.3	95.8	98 \pm 6	-2.2
10021	豆角	11.1	12.0	12.7	11.8	11.9	11.4 \pm 0.7	4.4
10022	蒜粉	4.69	4.05	4.14	4.44	4.33	4.1 \pm 0.3	5.6
10023	紫菜	11.7	11.6	11.7	12.1	11.8	10.4 \pm 1.5	13
10024	扇贝	0.54	0.74	0.55	0.81	0.66	0.62 \pm 0.06	6.5
10025	螺旋藻	10.2	10.2	10.2	11.8	10.6	11.0 \pm 0.8	-3.6
10026	花粉	2.62	2.28	2.87	2.78	2.64	2.9 \pm 0.5	-9.0
10027	人参	34.2	34.1	34.9	34.1	34.3	35 \pm 2	-2.0
10028	黄芪	22.6	23.0	20.9	22.8	22.3	20.5 \pm 2.5	8.8
07601a	人发	11.8	11.9	11.8	11.7	11.8	11.4 \pm 0.6	3.5
10043	辽宁米	0.25	0.37	0.36	0.31	0.32	0.33 \pm 0.04	-3.0

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE)%
10044	四川米	0.77	0.75	0.76	0.77	0.76	0.75 \pm 0.09	1.3
10045	湖南米	0.50	0.54	0.60	0.45	0.52	0.50 \pm 0.08	4.0
10046	小麦	1.55	1.63	1.64	1.52	1.59	1.4 \pm 0.2	13
10047	胡萝卜	26.3	26.4	25.7	25.0	25.9	24 \pm 3	7.9
10048	芹菜	17.8	17.6	17.9	18.2	17.9	17.3 \pm 2.3	3.5
10049	大葱	36.0	35.9	35.4	38.5	36.5	36 \pm 5	1.4
10050	大虾	2.29	2.21	2.55	2.26	2.33	2.3 \pm 0.3	1.3
10051	猪肝	0.18	0.16	0.15	0.15	0.18	(0.24)	-25
10052	绿茶	40.2	40.4	40.8	43.7	41.3	41 \pm 4	0.7

注：“ \pm ”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 14 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中钙的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10010	大米*	105	109	106	107	106	110 \pm 10	-3.6
10011	小麦*	343	347	345	350	346	340 \pm 20	1.8
10012	玉米*	50.1	51.5	51.5	51.2	51.1	55 \pm 8	-7.1
10013	黄豆	0.150	0.151	0.154	0.153	0.152	0.153 \pm 0.008	-0.7
10014	圆白菜	0.708	0.692	0.750	0.749	0.725	0.70 \pm 0.02	3.6
10015	菠菜	0.637	0.652	0.679	0.634	0.651	0.66 \pm 0.03	-1.4
10016	茶叶	0.331	0.340	0.330	0.330	0.333	0.326 \pm 0.008	2.1
10017	奶粉	0.934	0.958	0.953	0.980	0.956	0.94 \pm 0.03	1.7
10018	鸡肉*	235	225	240	249	237	220 \pm 20	7.7
10019	苹果*	513	500	509	515	509	490 \pm 10	3.9
10020	柑橘叶	4.32	4.48	4.41	4.32	4.38	4.2 \pm 0.4	4.3
10021	豆角	0.691	0.685	0.685	0.687	0.687	0.67 \pm 0.04	2.5
10022	蒜粉*	787	789	788	798	791	810 \pm 80	-2.3

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10023	紫菜	0.156	0.154	0.153	0.153	0.154	0.153±0.018	0.7
10024	扇贝*	762	736	724	711	733	750±90	-2.3
10025	螺旋藻	0.161	0.155	0.158	0.155	0.157	0.158±0.015	-0.6
10026	花粉	0.313	0.308	0.309	0.309	0.310	0.308±0.013	0.6
10027	人参	0.415	0.414	0.412	0.415	0.414	0.406±0.033	2.0
10028	黄芪	0.465	0.466	0.469	0.470	0.467	0.456±0.018	2.4
07601a	人发	0.146	0.146	0.146	0.146	0.146	0.145±0.020	0.7
10043	辽宁米*	109	107	110	106	108	110±10	-1.8
10044	四川米*	132	133	134	128	132	130±20	1.5
10045	湖南米*	90.6	87.7	92.6	86.1	89.3	100±10	-11
10046	小麦*	340	339	345	337	340	330±20	3.0
10047	胡萝卜	0.253	0.250	0.251	0.253	0.252	0.255±0.010	-1.2
10048	芹菜	1.51	1.60	1.68	1.62	1.60	1.66±0.06	-3.6
10049	大葱	2.34	2.33	2.34	2.30	2.33	2.28±0.09	2.2
10050	大虾	0.300	0.305	0.304	0.303	0.303	0.30±0.01	1.0
10051	猪肝*	220	220	215	213	217	(230)	-5.7
10052	绿茶	1.15	1.15	1.16	1.15	1.15	1.21±0.03	-5.0

注：带*标样的数据单位为 $\mu\text{g/g}$ ，“±”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 15 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中铜的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE)%
10010	大米	5.17	5.26	5.16	5.53	5.28	4.9±0.3	7.8
10011	小麦	2.68	2.71	2.91	2.92	2.80	2.7±0.2	3.7
10012	玉米	0.580	0.649	0.566	0.704	0.625	0.66±0.08	-5.3
10013	黄豆	10.2	9.9	11.0	10.7	10.4	10.2±0.5	2.0
10014	圆白菜	2.50	2.59	2.69	2.69	2.62	2.7±0.2	-3.0

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE)%
10015	菠菜	8.48	8.44	9.66	9.86	9.11	8.9 \pm 0.4	2.4
10016	茶叶	19.1	17.9	18.0	18.4	18.4	18.6 \pm 0.7	-1.1
10017	奶粉	0.420	0.470	0.560	0.510	0.490	0.51 \pm 0.13	-3.9
10018	鸡肉	1.61	1.45	1.54	1.46	1.51	1.46 \pm 0.12	3.4
10019	苹果	2.80	2.43	2.81	2.82	2.71	2.5 \pm 0.2	8.4
10020	柑橘叶	6.84	7.03	6.84	6.87	6.90	6.6 \pm 0.5	4.5
10021	豆角	8.92	8.87	8.86	9.24	8.97	8.7 \pm 0.5	3.1
10022	蒜粉	4.82	4.55	4.63	4.60	4.65	4.6 \pm 0.4	1.1
10023	紫菜	11.9	11.9	11.6	11.9	11.8	12.2 \pm 1.1	-3.3
10024	扇贝	1.27	1.12	1.23	1.22	1.21	1.34 \pm 0.18	-9.7
10025	螺旋藻	8.14	7.29	7.43	7.67	7.63	7.7 \pm 0.6	-0.9
10026	花粉	8.27	8.78	8.19	8.46	8.43	8.2 \pm 0.8	2.8
10027	人参	5.48	5.65	5.63	5.54	5.58	5.9 \pm 0.4	-5.4
10028	黄芪	8.15	8.12	8.06	8.39	8.18	8.5 \pm 0.7	-3.8
07601a	人发	16.7	15.8	13.5	14.8	15.2	14.3 \pm 1.6	6.3
10043	辽宁米	1.81	1.81	1.74	1.77	1.78	1.7 \pm 0.1	4.7
10044	四川米	2.69	2.81	2.70	2.68	2.72	2.6 \pm 0.1	4.6
10045	湖南米	2.58	2.49	2.53	2.50	2.53	2.4 \pm 0.2	5.4
10046	小麦	2.47	2.89	2.57	2.55	2.62	2.4 \pm 0.1	9.2
10047	胡萝卜	3.96	3.96	3.74	3.95	3.90	4.1 \pm 0.3	-4.9
10048	芹菜	8.45	8.65	8.83	8.74	8.67	8.2 \pm 0.4	5.7
10049	大葱	5.78	5.62	5.64	5.60	5.66	5.5 \pm 0.3	2.9
10050	大虾	10.6	10.4	10.4	10.5	10.5	10.3 \pm 0.7	1.9
10051	猪肝	55.5	55.8	55.3	54.9	55.4	52 \pm 3	6.5
10052	绿茶	24.0	24.0	24.5	24.3	24.2	24 \pm 1	0.8

注：“ \pm ”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 16 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品标准物质中铁的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10010	大米	7.83	7.79	7.25	6.82	7.42	7.6 \pm 1.9	-2.4
10011	小麦	17.6	17.7	19.0	19.2	18.4	18.5 \pm 3.1	-0.5
10012	玉米	12.4	13.0	13.8	13.4	13.2	13.3 \pm 1.5	-0.8
10013	黄豆	144	140	137	137	140	139 \pm 4	0.7
10014	圆白菜	100	95	112	107	104	98 \pm 10	6.1
10015	菠菜	534	555	535	526	538	540 \pm 20	-0.4
10016	茶叶	230	286	235	252	251	242 \pm 18	3.7
10017	奶粉	6.07	6.27	6.84	6.33	6.38	7.8 \pm 1.3	-18
10018	鸡肉	30.6	32.3	36.5	30.6	32.5	31 \pm 3	4.8
10019	苹果	17.9	15.6	11.6	14.2	14.8	16 \pm 2	-7.5
10020	柑橘叶	457	488	470	471	472	480 \pm 30	-1.7
10021	豆角	325	345	343	332	336	330 \pm 20	1.8
10022	蒜粉	199	194	200	209	201	205 \pm 18	-2.0
10023	紫菜*	0.151	0.147	0.150	0.155	0.151	0.145 \pm 0.010	4.1
10024	扇贝	33.0	35.0	35.0	33.1	34.0	41 \pm 5	-17
10025	螺旋藻*	0.109	0.110	0.106	0.111	0.109	0.110 \pm 0.007	-0.9
10026	花粉	204	205	209	208	207	212 \pm 10	-2.4
10027	人参	51.6	49.7	51.2	51.4	51.0	55 \pm 4	-7.3
10028	黄芪*	0.109	0.110	0.101	0.111	0.108	0.113 \pm 0.007	-4.4
07601a	人发	32.7	30.6	29.9	31.5	31.2	36 \pm 5	-13
10043	辽宁米	6.50	6.01	6.81	8.20	6.88	7.5 \pm 2.0	-8.3
10044	四川米	15.0	15.0	16.3	14.5	15.2	14.4 \pm 2.0	5.6
10045	湖南米	6.84	6.45	5.76	5.98	6.26	6.3 \pm 0.8	-0.6
10046	小麦	20.1	19.9	20.5	19.3	20.0	20 \pm 3	0

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10047	胡萝卜	156	160	156	152	156	148 \pm 15	5.4
10048	芹菜	586	580	610	570	587	597 \pm 34	-1.7
10049	大葱*	0.103	0.102	0.100	0.100	0.101	0.101 \pm 0.006	0
10050	大虾	111	105	105	102	106	112 \pm 12	-5.4
10051	猪肝	517	526	518	530	523	519 \pm 34	0.8
10052	绿茶	321	327	326	322	324	322 \pm 23	0.6

注：带*标样的数据单位为%， “ \pm ”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 17 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中钾的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均 值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10010	大米	0.134	0.135	0.139	0.137	0.136	0.138 \pm 0.007	-1.4
10011	小麦	0.140	0.136	0.142	0.141	0.140	0.140 \pm 0.006	0.0
10012	玉米	0.127	0.134	0.133	0.131	0.131	0.129 \pm 0.007	1.6
10013	黄豆	1.96	1.98	1.87	1.88	1.92	1.86 \pm 0.09	3.2
10014	圆白菜	1.54	1.58	1.54	1.56	1.55	1.55 \pm 0.06	0.0
10015	菠菜	2.44	2.58	2.48	2.50	2.50	2.49 \pm 0.11	0.4
10016	茶叶	1.73	1.75	1.64	1.67	1.70	1.63 \pm 0.07	4.3
10017	奶粉	1.34	1.37	1.25	1.25	1.30	1.25 \pm 0.05	4.0
10018	鸡肉	1.57	1.53	1.47	1.40	1.49	1.46 \pm 0.07	2.1
10019	苹果	0.824	0.816	0.770	0.797	0.802	0.77 \pm 0.04	4.2
10020	柑橘叶	0.772	0.770	0.783	0.768	0.773	0.77 \pm 0.04	0.4
10021	豆角	2.37	2.40	2.35	2.40	2.38	2.26 \pm 0.06	5.3
10022	蒜粉	1.15	1.12	1.15	1.17	1.15	1.14 \pm 0.05	0.9
10023	紫菜	3.47	3.48	3.38	3.50	3.46	3.36 \pm 0.18	3.0
10024	扇贝	1.24	1.24	1.23	1.21	1.23	1.15 \pm 0.06	7.0

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均 值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10025	螺旋藻	1.47	1.46	1.44	1.47	1.46	1.41±0.05	3.5
10026	花粉	0.628	0.618	0.615	0.615	0.619	0.585±0.015	5.8
10027	人参	0.984	0.988	1.002	0.983	0.989	0.96±0.04	3.0
10028	黄芪	0.725	0.743	0.732	0.741	0.735	0.70±0.04	5.0
07601a	人发*	16.2	13.3	13.0	15.5	14.5	(20)	-27
10043	辽宁米	0.139	0.138	0.137	0.135	0.137	0.13±0.01	5.4
10044	四川米	0.146	0.144	0.143	0.142	0.144	0.14±0.01	2.9
10045	湖南米*	711	717	722	720	718	700±10	2.6
10046	小麦	0.209	0.215	0.217	0.215	0.214	0.21±0.01	1.9
10047	胡萝卜	1.02	0.99	1.04	1.02	1.02	1.08±0.04	-5.6
10048	芹菜	2.28	2.29	2.28	2.28	2.28	2.7±0.2	-15
10049	大葱	1.85	1.86	1.88	1.92	1.879	2.1±0.1	-10
10050	大虾	0.505	0.506	0.504	0.505	0.505	0.49±0.01	3.1
10051	猪肝	0.659	0.662	0.657	0.661	0.660	0.66±0.03	0
10052	绿茶	1.47	1.46	1.44	1.49	1.47	1.55±0.07	-5.2

注：带*标样的数据单位为 $\mu\text{g/g}$ ，“±”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

**表 18 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中镁的结果和及相对误差 (RE)**

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均 值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10010	大米*	376	381	380	392	382	410±60	-6.8
10011	小麦*	459	451	442	455	452	450±70	0.4
10012	玉米*	174	174	176	171	174	180±20	-3.3
10013	黄豆	0.237	0.226	0.237	0.238	0.235	0.230±0.014	2.2
10014	圆白菜	0.234	0.231	0.242	0.260	0.242	0.241±0.015	0.4
10015	菠菜	0.507	0.518	0.536	0.550	0.528	0.552±0.015	-4.3
10016	茶叶	0.183	0.189	0.194	0.196	0.191	0.186±0.011	2.7

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均 值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10017	奶粉*	914	915	987	978	948	960±70	-1.3
10018	鸡肉	0.127	0.129	0.133	0.136	0.132	0.128±0.010	3.1
10019	苹果*	396	370	397	389	388	390±60	-0.5
10020	柑橘叶	0.235	0.234	0.238	0.232	0.235	0.234±0.007	0.4
10021	豆角	0.341	0.347	0.338	0.345	0.343	0.336±0.009	2.1
10022	蒜粉	0.103	0.100	0.103	0.106	0.103	0.105±0.004	-1.9
10023	紫菜	0.401	0.401	0.389	0.402	0.398	0.40±0.01	-0.5
10024	扇贝	0.178	0.177	0.176	0.173	0.176	0.174±0.006	1.1
10025	螺旋藻	0.290	0.288	0.284	0.291	0.288	0.287±0.010	0.3
10026	花粉	0.168	0.166	0.165	0.164	0.166	0.163±0.008	1.8
10027	人参	0.134	0.135	0.139	0.135	0.136	0.137±0.006	-0.7
10028	黄芪	0.222	0.228	0.224	0.227	0.225	0.228±0.010	-1.3
07601a	人发*	221	208	178	225	208	(140)	48
10043	辽宁米*	435	432	432	427	432	420±20	2.9
10044	四川米*	559	551	549	530	547	530±20	3.2
10045	湖南米*	251	253	252	251	252	250±10	0.8
10046	小麦*	481	490	490	489	488	480±20	1.7
10047	胡萝卜*	903	908	915	903	907	910±30	-0.3
10048	芹菜	0.555	0.544	0.554	0.531	0.546	0.53±0.03	3.0
10049	大葱	0.284	0.284	0.288	0.265	0.280	0.27±0.01	3.7
10050	大虾	0.160	0.161	0.163	0.175	0.165	0.169±0.006	-2.4
10051	猪肝*	624	629	627	596	619	630±40	-1.7
10052	绿茶	0.220	0.218	0.218	0.206	0.216	0.220±0.008	-1.8

注：带*标样的数据单位为 $\mu\text{g/g}$ ，“±”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 19 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中锰的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10010	大米	17.1	17.4	16.9	17.6	17.2	17 \pm 1	1.2
10011	小麦	5.48	5.97	5.19	5.24	5.47	5.4 \pm 0.3	1.3
10012	玉米	1.45	1.46	1.51	1.46	1.47	1.55 \pm 0.08	-5.2
10013	黄豆	29.7	29.1	27.9	27.6	28.6	28 \pm 1	2.1
10014	圆白菜	18.1	18.6	18.0	17.9	18.2	18.7 \pm 0.8	-2.7
10015	菠菜	39.6	41.0	39.9	41.2	40.4	41 \pm 3	-1.5
10016	茶叶	522	526	499	502	512	500 \pm 20	2.4
10017	奶粉	0.39	0.39	0.40	0.36	0.38	0.51 \pm 0.17	-25
10018	鸡肉	1.62	1.76	1.60	1.59	1.64	1.65 \pm 0.07	-0.6
10019	苹果	2.69	2.50	2.53	2.51	2.56	2.7 \pm 0.2	-5.2
10020	柑橘叶	29.3	30.0	30.1	29.6	29.8	30.5 \pm 1.5	-2.3
10021	豆角	29.2	30.3	29.3	30.0	29.7	29.5 \pm 1.4	0.7
10022	蒜粉	13.6	13.3	13.5	14.2	13.7	13.4 \pm 0.8	2.2
10023	紫菜	68.0	66.5	67.2	69.8	67.9	68 \pm 3	-0.1
10024	扇贝	20.0	20.1	20.1	19.8	20.0	19.2 \pm 1.2	4.2
10025	螺旋藻	30.1	29.9	29.6	30.3	30.0	31.7 \pm 1.2	-5.4
10026	花粉	23.1	22.8	22.8	22.7	22.9	22.7 \pm 0.6	0.9
10027	人参	20.0	20.0	20.5	20.1	20.2	21 \pm 1	-3.8
10028	黄芪	31.9	31.7	30.9	31.9	31.6	33 \pm 1	-4.2
07601a	人发	2.00	1.85	1.94	2.05	1.96	2.0 \pm 0.3	-2.0
10043	辽宁米	10.9	10.8	10.9	10.6	10.8	10.6 \pm 0.6	1.9
10044	四川米	11.9	12.1	11.9	11.8	11.9	11.5 \pm 0.6	3.5
10045	湖南米	9.27	9.32	9.37	9.36	9.33	9.0 \pm 0.4	3.7
10046	小麦	11.2	11.2	11.5	11.3	11.3	10.8 \pm 0.4	4.6
10047	胡萝卜	12.6	12.1	12.3	12.0	12.3	12.1 \pm 0.5	1.7

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10048	芹菜	43.2	43.1	44.7	44.5	43.9	45 \pm 2	-2.4
10049	大葱	167	166	167	169	167	173 \pm 7	-3.5
10050	大虾	8.79	8.56	8.47	8.860	8.67	8.9 \pm 0.3	-2.6
10051	猪肝	9.77	9.63	9.46	9.82	9.67	10.1 \pm 0.4	-4.3
10052	绿茶*	0.103	0.103	0.103	0.101	0.102	0.117 \pm 0.006	-12

注：带*标样的数据单位为%， “ \pm ”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 20 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中钠的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10010	大米	21.7	25.3	26.1	26.1	24.8	25 \pm 8	-0.8
10011	小麦	17.6	17.0	20.1	19.0	18.4	17 \pm 5	8.2
10012	玉米	9.72	9.67	6.91	7.58	8.47	(10)	-15
10013	黄豆	19.7	24.4	19.7	19.9	20.9	(15)	39
10014	圆白菜*	1.09	1.07	1.09	1.19	1.11	1.09 \pm 0.06	1.8
10015	菠菜*	1.44	1.44	1.40	1.43	1.43	1.50 \pm 0.06	-4.7
10016	茶叶	102	103	105	101	103	91 \pm 10	13
10017	奶粉*	0.469	0.471	0.488	0.480	0.477	0.47 \pm 0.03	1.5
10018	鸡肉*	0.147	0.143	0.143	0.146	0.145	0.144 \pm 0.009	0.7
10019	苹果*	0.121	0.117	0.128	0.125	0.123	0.116 \pm 0.009	6.0
10020	柑橘叶	139	141	143	147	143	130 \pm 20	10
10021	豆角	808	816	813	815	813	810 \pm 90	0.4
10022	蒜粉	932	903	931	957	931	950 \pm 130	-2.0
10023	紫菜*	1.55	1.52	1.48	1.53	1.52	1.55 \pm 0.06	-1.9
10024	扇贝*	0.486	0.484	0.488	0.476	0.483	0.46 \pm 0.04	5.0
10025	螺旋藻*	1.82	1.84	1.80	1.85	1.83	1.90 \pm 0.09	-3.7
10026	花粉	128	113	131	138	128	(90)	42

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
		($\mu\text{g/g}$)						
10027	人参	68.7	68.6	66.9	66.2	67.6	77 \pm 10	-12
10028	黄芪*	0.159	0.162	0.163	0.160	0.161	0.145 \pm 0.019	11
07601a	人发	84.2	83.8	83.1	82.8	83.5	89 \pm 12	-6.2
10043	辽宁米	22.8	23.8	25.5	24.50	24.2	25 \pm 2	-3.2
10044	四川米	8.00	8.80	11.6	10.6	9.75	11.0 \pm 2.5	-11
10045	湖南米	7.70	6.80	7.80	7.30	7.40	(10)	-26
10046	小麦	12.5	13.1	12.6	13.8	13.0	14.2 \pm 3.4	-8.5
10047	胡萝卜*	0.610	0.616	0.622	0.635	0.621	0.65 \pm 0.03	-4.5
10048	芹菜*	1.82	1.85	1.81	1.88	1.84	2.17 \pm 0.23	-15
10049	大葱	186	181	182	190	185	(300)	-38
10050	大虾*	0.309	0.303	0.304	0.299	0.304	0.31 \pm 0.02	-1.9
10051	猪肝*	0.164	0.163	0.163	0.164	0.163	0.163 \pm 0.010	0
10052	绿茶	114	113	111	110	112	100 \pm 10	12

注：带*标样的数据单位为%， “ \pm ”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 21 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中镍的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
		($\mu\text{g/g}$)						
10010	大米	0.298	0.331	0.300	0.303	0.308	0.27 \pm 0.02	14
10011	小麦	-	-	-	-	-	0.06 \pm 0.02	-
10012	玉米	-	-	-	-	-	0.097 \pm 0.014	-
10013	黄豆	4.41	4.41	4.06	4.08	4.24	4.0 \pm 0.3	6.0
10014	圆白菜	1.03	0.982	0.810	0.803	0.905	0.93 \pm 0.10	-2.7
10015	菠菜	1.070	0.784	0.749	0.964	0.892	0.92 \pm 0.12	-3.0
10016	茶叶	3.54	3.55	3.44	3.73	3.57	3.4 \pm 0.3	5.0
10017	奶粉	-	-	-	-	-	(0.18)	-
10018	鸡肉	-	-	-	-	-	0.15 \pm 0.03	-

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
		($\mu\text{g/g}$)						
10019	苹果	-	-	-	-	-	0.14 \pm 0.05	-
10020	柑橘叶	0.670	0.660	0.740	0.710	0.695	(1.1)	-37
10021	豆角	4.32	4.49	4.34	4.44	4.40	4.4 \pm 0.3	0.0
10022	蒜粉	0.840	0.820	0.870	0.810	0.835	0.92 \pm 0.11	-9.2
10023	紫菜	1.97	2.04	2.10	1.99	2.03	2.25 \pm 0.18	-9.8
10024	扇贝	-	-	-	-	-	0.29 \pm 0.08	
10025	螺旋藻	1.05	1.07	1.01	1.11	1.06	1.44 \pm 0.17	-26
10026	花粉	0.390	0.382	0.367	0.374	0.378	0.50 \pm 0.10	-24
10027	人参	0.990	1.050	1.000	0.940	0.995	1.11 \pm 0.06	-10
10028	黄芪	2.07	2.42	2.01	2.05	2.14	2.26 \pm 0.15	-5.3
07601a	人发	0.500	0.460	0.490	0.530	0.495	0.43 \pm 0.12	15
10043	辽宁米	-	-	-	-	-	0.16 \pm 0.04	-
10044	四川米	0.300	0.260	0.240	0.240	0.260	0.21 \pm 0.06	24
10045	湖南米	0.330	0.330	0.360	0.300	0.330	0.31 \pm 0.04	6.5
10046	小麦	-	-	-	-	-	(0.11)	-
10047	胡萝卜	0.52	0.490	0.570	0.580	0.540	0.67 \pm 0.10	-19
10048	芹菜	1.10	1.15	1.09	1.10	1.11	1.8 \pm 0.4	-38
10049	大葱	1.10	1.09	1.12	1.10	1.10	(1.9)	-42
10050	大虾	-	-	-	-	-	(0.23)	-
10051	猪肝	-	-	-	-	-	(0.1)	-
10052	绿茶	5.11	5.30	5.19	5.24	5.21	5.4 \pm 0.4	-4

注：“-”为小于检出限，未检出。“ \pm ”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 22 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中磷的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10010	大米	0.142	0.144	0.133	0.144	0.141	0.136±0.006	3.7
10011	小麦	0.162	0.160	0.152	0.155	0.157	0.154±0.007	1.9
10012	玉米*	615	620	619	611	616	610±30	1.0
10013	黄豆	0.698	0.681	0.674	0.670	0.681	0.66±0.03	3.2
10014	圆白菜	0.477	0.480	0.505	0.504	0.492	0.46±0.03	7.0
10015	菠菜	0.368	0.379	0.346	0.369	0.366	0.36±0.02	1.7
10016	茶叶	0.436	0.459	0.455	0.456	0.451	0.45±0.03	0.2
10017	奶粉	0.814	0.765	0.752	0.811	0.785	0.76±0.03	3.3
10018	鸡肉	0.967	0.943	1.036	1.031	0.994	0.96±0.08	3.5
10019	苹果*	666	642	652	664	656	660±40	-0.6
10020	柑橘叶	0.120	0.122	0.122	0.120	0.121	0.125±0.009	-3.2
10021	豆角	0.380	0.388	0.379	0.386	0.383	0.38±0.03	0.8
10022	蒜粉	0.453	0.442	0.452	0.465	0.453	0.466±0.016	-2.8
10023	紫菜	0.598	0.592	0.599	0.631	0.605	0.585±0.040	3.4
10024	扇贝	0.919	0.922	0.919	0.905	0.916	0.88±0.07	4.1
10025	螺旋藻	1.10	1.09	1.08	1.11	1.09	1.17±0.09	-6.8
10026	花粉	0.625	0.623	0.627	0.623	0.625	0.65±0.04	-3.8
10027	人参	0.251	0.250	0.258	0.253	0.253	0.263±0.015	-3.8
10028	黄芪	0.209	0.214	0.209	0.215	0.211	0.225±0.012	-6.2
07601a	人发*	139	133	139	132	136	140±20	-2.9
10043	辽宁米	0.129	0.127	0.128	0.128	0.128	0.127±0.004	0.8
10044	四川米	0.156	0.159	0.155	0.158	0.157	0.16±0.01	-1.9
10045	湖南米	0.097	0.098	0.098	0.099	0.098	0.10±0.01	-2.0
10046	小麦	0.144	0.147	0.146	0.147	0.146	0.15±0.01	-2.7
10047	胡萝卜	0.220	0.221	0.221	0.225	0.222	0.23±0.02	-3.5

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10048	芹菜	0.332	0.331	0.328	0.339	0.333	0.35±0.01	-4.9
10049	大葱	0.354	0.352	0.353	0.356	0.354	0.36±0.02	-1.7
10050	大虾	0.775	0.775	0.770	0.771	0.773	0.77±0.03	0.4
10051	猪肝	1.14	1.16	1.14	1.13	1.14	1.14±0.06	0
10052	绿茶	0.269	0.271	0.270	0.275	0.271	0.28±0.01	-3.2

注：带*标样的数据单位为 $\mu\text{g/g}$ ，“±”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

**表 23 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中硫的结果和及相对误差 (RE)**

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10010	大米	0.132	0.130	0.147	0.147	0.139	0.147±0.024	-5.4
10011	小麦	0.171	0.167	0.195	0.193	0.181	0.178±0.017	1.7
10012	玉米	0.105	0.103	0.122	0.120	0.112	0.123±0.016	-8.9
10013	黄豆	0.338	0.342	0.400	0.405	0.371	0.364±0.027	1.9
10014	圆白菜	0.724	0.728	0.720	0.723	0.724	0.72±0.05	0.6
10015	菠菜	0.465	0.462	0.469	0.469	0.467	0.45±0.04	3.8
10016	茶叶	0.309	0.311	0.301	0.297	0.304	0.30±0.03	1.3
10017	奶粉	0.240	0.243	0.250	0.266	0.250	0.25±0.02	0
10018	鸡肉	0.827	0.833	0.826	0.860	0.836	0.86±0.05	-2.8
10019	苹果*	575	576	572	582	576	630±40	-8.6
10020	柑橘叶	0.404	0.402	0.405	0.404	0.404	0.41±0.03	-1.5
10021	豆角	0.198	0.197	0.197	0.196	0.197	0.195±0.010	1.0
10022	蒜粉	1.01	1.00	1.02	1.06	1.02	1.01±0.05	1.0
10023	紫菜	2.40	2.39	2.47	2.47	2.43	2.26±0.14	7.5
10024	扇贝	1.54	1.59	1.54	1.54	1.55	1.5±0.1	3.3
10025	螺旋藻	0.726	0.729	0.788	0.782	0.756	0.78±0.08	-3.1
10026	花粉	0.351	0.357	0.388	0.378	0.368	0.38±0.02	-3.2

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 (%)				平均值 (%)	标准值 (%)	相对 误差 (RE) %
10027	人参	0.111	0.111	0.114	0.112	0.112	0.110±0.007	1.8
10028	黄芪	0.183	0.184	0.196	0.196	0.190	0.193±0.012	-1.6
07601a	人发	4.23	4.26	4.24	4.19	4.23	4.19±0.11	1.0
10043	辽宁米	0.112	0.110	0.111	0.112	0.111	(0.11)	0.9
10044	四川米	0.137	0.135	0.135	0.136	0.136	(0.13)	4.6
10045	湖南米	0.119	0.122	0.121	0.122	0.121	(0.12)	0.8
10046	小麦	0.170	0.173	0.173	0.172	0.172	0.17±0.02	1.2
10047	胡萝卜	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	(0.10)	-3.0
10048	芹菜	0.954	1.06	1.05	1.01	1.02	(1.0)	2.0
10049	大葱	0.476	0.482	0.478	0.479	0.479	0.46±0.04	4.1
10050	大虾	1.08	1.07	1.08	1.07	1.07	(1.0)	7.0
10051	猪肝	0.806	0.799	0.815	0.804	0.806	0.80±0.12	0.8
10052	绿茶	0.436	0.435	0.435	0.431	0.434	(0.42)	3.3

注：带*标样的数据单位为 $\mu\text{g/g}$ ，“±”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 24 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中锶的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10010	大米	0.321	0.290	0.340	0.352	0.326	0.30±0.05	8.7
10011	小麦	2.53	2.50	2.59	2.55	2.54	2.5±0.3	1.6
10012	玉米	0.233	0.233	0.284	0.251	0.250	0.19±0.05	32
10013	黄豆	10.5	10.3	10.5	10.0	10.3	9.9±0.6	4.0
10014	圆白菜	50.2	51.5	46.5	47.9	49.0	48±3	2.1
10015	菠菜	91.3	90.5	84.3	87.6	88.4	87±5	1.6
10016	茶叶	9.47	9.53	9.66	9.82	9.62	9.1±1.2	5.7
10017	奶粉	5.28	5.48	5.46	5.28	5.37	5.3±0.6	1.3
10018	鸡肉	0.893	0.892	0.767	0.710	0.815	0.64±0.08	27

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10019	苹果	7.66	7.49	7.12	7.39	7.41	6.9±0.5	7.4
10020	柑橘叶	167	168	171	167	168	170±10	-1.2
10021	豆角	57.4	58.0	56.8	58.0	57.6	55±3	4.7
10022	蒜粉	13.1	12.6	13.1	13.4	13.1	12.3±1.1	6.5
10023	紫菜	25.1	25.0	24.1	24.9	24.8	24±2	3.3
10024	扇贝	6.89	6.83	6.76	6.63	6.78	6.5±0.4	4.3
10025	螺旋藻	36.7	36.6	35.9	36.9	36.5	36±2	1.4
10026	花粉	13.3	13.6	13.7	13.7	13.6	13.2±0.7	3.0
10027	人参	33.2	33.4	34.4	33.5	33.6	33±2	1.8
10028	黄芪	51.7	53.1	51.7	52.6	52.3	51±3	2.5
07601a	人发	7.91	7.88	7.82	7.74	7.84	7.7±0.4	1.8
10043	辽宁米	0.310	0.320	0.330	0.320	0.320	0.30±0.05	6.7
10044	四川米	0.330	0.330	0.330	0.320	0.328	0.29±0.05	13
0.0	湖南米	0.160	0.160	0.170	0.150	0.160	0.16±0.03	0
10046	小麦	1.60	1.59	1.60	1.58	1.59	1.4±0.1	14
10047	胡萝卜	24.72	24.92	23.60	23.70	24.24	22±2	10
10048	芹菜	198	201	215	211	206	213±19	-3.3
10049	大葱	79.7	79.5	78.4	78.9	79.1	74±5	6.9
10050	大虾	21.0	21.4	21.0	21.2	21.2	20±2	6.0
10051	猪肝	0.480	0.480	0.440	0.520	0.480	0.51±0.04	-5.9
10052	绿茶	34.4	34.7	35.0	35.3	34.9	36±2	-3.1

注：“±”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

表 25 用所研制的标准方法测定不同种类的动植物样品
标准物质中锌的结果和及相对误差 (RE)

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10010	大米	24.5	24.6	23.3	24.3	24.2	23 \pm 2	5.2
10011	小麦	11.8	11.7	11.2	11.3	11.5	11.6 \pm 0.7	-0.9
10012	玉米	3.01	3.15	3.08	2.90	3.03	2.9 \pm 0.3	4.5
10013	黄豆	38.9	38.6	38.3	39.1	38.7	38 \pm 2	1.8
10014	圆白菜	26.3	27.9	26.4	25.9	26.6	26 \pm 2	2.3
10015	菠菜	34.9	36.8	36.3	35.7	35.9	35.3 \pm 1.5	1.7
10016	茶叶	49.8	52.6	54.4	54.1	52.7	51 \pm 2	3.3
10017	奶粉	33.4	33.3	32.9	33.8	33.3	34 \pm 2	-2.1
10018	鸡肉	26.4	31.6	25.3	24.1	26.8	26 \pm 1	3.1
10019	苹果	2.28	2.26	2.28	2.26	2.27	2.1 \pm 0.4	8.1
10020	柑橘叶	17.4	17.2	17.3	17.3	17.3	18 \pm 2	-3.9
10021	豆角	33.2	30.9	30.4	30.7	31.3	32 \pm 2	-2.2
10022	蒜粉	23.1	20.8	21.2	21.9	21.8	21.7 \pm 1.4	0.5
10023	紫菜	30.3	27.2	27.0	28.5	28.2	28 \pm 2	0.7
10024	扇贝	77.2	77.4	76.6	76.6	77.0	75 \pm 3	2.7
10025	螺旋藻	44.0	41.0	40.8	41.3	41.8	42 \pm 2	-0.5
10026	花粉	32.5	34.1	32.1	32.2	32.7	32 \pm 1	2.2
10027	人参	10.8	10.9	11.0	10.7	10.8	11.1 \pm 0.9	-2.7
10028	黄芪	21.5	22.3	21.5	21.9	21.8	22.3 \pm 1.0	-2.2
07601a	人发	135	135	136	135	135	137 \pm 9	-1.5
10043	辽宁米	13.8	12.9	13.5	13.8	13.5	13.0 \pm 0.6	3.8
10044	四川米	15.6	15.4	15.3	15.5	15.4	14.6 \pm 0.6	5.5
10045	湖南米	15.6	14.9	15.1	14.8	15.1	14.4 \pm 0.8	4.9
10046	小麦	12.9	13.2	13.2	12.8	13.0	12.4 \pm 0.6	4.8
10047	胡萝卜	10.8	10.5	10.4	10.6	10.6	11.2 \pm 0.5	-5.4

标样号 GBW	标样 名称	四次测定结果 ($\mu\text{g/g}$)				平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对 误差 (RE) %
10048	芹菜	24.2	24.2	25.2	25.0	24.7	26 \pm 2	-5.0
10049	大葱	25.2	23.5	25.3	24.8	24.7	25 \pm 1	-1.2
10050	大虾	79.3	77.9	79.8	77.8	78.7	76 \pm 4	3.6
10051	猪肝	218	220	218	217	218	211 \pm 11	3.3
10052	绿茶	33.6	32.9	33.2	33.5	33.3	35 \pm 2	-4.9

注：“ \pm ”后数据为不确定度，带括号的数值为参考值。

从表 13 至表 25 可以看出，用所研制的标准方法对三十种不同种类的动植物标准物质进行测定，结果表明，方法的准确度满足《生态地球化学评价样品分析技术要求（试行）（DD 2005-03）》，检测平均值与标准物质推荐值的相对误差 $RE \leq 20\%$ ，或在标准物质推荐值的不确定度范围之内，只有少数含量低至定量限附近或者标准物质本身只有参考值的检测平均值与标准物质推荐值的相对误差 $RE > 20\%$ 。充分说明了微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定动植物样品中的钡、钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、镍、磷、硫、锶、锌量的结果准确度符合测定要求，标准方法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、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。

第八节 分析方法质量参数的确定（方法室内精密度确定和准确度协作试验）

一、方法精密度协作试验样品的选择和制备

根据《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 1 部分：总则与定义（GB/T 6379.1-2004）》，用于方法准确度试验的物料必须满足代表性、均匀性和较大的水平变化范围。确定了不同水平范围的

准确度实验样品六件（大米、鸡肉、黄芪、芹菜、猪肝、大虾）（见表 26），六个均为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的国家一级标准物质，样品全部以密码的形式下发到十家地质系统内实验室（见表 29），提出了准确度试验要求，要求每个样品每家实验室提供四个独立分析数据。协作试验的样品种类包括植物的根、茎、叶、籽实各个部分，样品的范围覆盖了陆地和水产生物，力争准确度试验样品尽可能全面地涵盖区域生态地球化学评价样品采集种类。按《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 6379.2-2004）》和《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 6379.4-2006）》的要求对实验数据进行统计。

表 26 准确度协作试验样品编号表

序号	外发编号	标物编号	样品名称
1	SWES-1	GBW10010	大米
2	SWES-2	GBW10018	鸡肉
3	SWES-3	GBW10028	黄芪
4	SWES-4	GBW10048	芹菜
5	SWES-5	GBW10051	猪肝
6	SWES-6	GBW10050	大虾

方法精密度试验样品编号见表 26，验证样品各元素的标准值见表 27，尽量选择协作试验样品所测元素的含量覆盖较大的水平范围，但由于该标准方法多元素分析方法，难免有顾此失彼的情况。

表 27 准确度协作试验样品各成分的标准值

元素	单位	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
Ba	10 ⁻⁶	0.40	1.5	20.5	17.3	<i>0.24</i>	2.3
Ca	10 ⁻²	0.011	0.022	0.456	1.66	<i>0.023</i>	0.30
Cu	10 ⁻⁶	4.9	1.46	8.5	8.2	52	10.3
Fe	10 ⁻⁶	7.6	31	0.113(%)	597	519	112
K	10 ⁻²	0.138	1.46	0.70	2.7	0.66	0.49
Mg	10 ⁻²	0.041	0.128	0.228	0.53	0.063	0.169
Mn	10 ⁻⁶	17	1.65	33	45	10.1	8.9
Na	10 ⁻²	0.0025	0.144	0.145	2.17	0.163	0.31
Ni	10 ⁻⁶	0.27	0.15	2.26	1.8	<i>0.1</i>	<i>0.23</i>
P	10 ⁻²	0.136	0.96	0.225	0.35	1.14	0.77
S	10 ⁻²	0.147	0.86	0.193	1	0.80	1
Sr	10 ⁻⁶	0.30	0.64	51	213	0.51	20
Zn	10 ⁻⁶	23	26	22.3	26	211	76
注：斜体数字为参考值							

二、实验室内分析方法精密度、准确度验证试验

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按本方法 10 次独立测定杨树叶标样 GBW07604 (GSV-3)，得到本方法精密度，见表 28。

表 28 方法的精密度和准确度

项目	分析线 (nm)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	精密度 RSD (%)	准确度 RE (%)
Ba	2335	26 \pm 4	26.09	0.36	1.4	0.35
Ba	4554	26 \pm 4	27.39	0.33	1.2	5.3
Ca*	1838	1.81 \pm 0.13	1.771	0.021	1.2	-2.1
Ca*	2103	1.81 \pm 0.13	1.758	0.028	1.6	-2.9
Ca*	3179	1.81 \pm 0.13	1.708	0.026	1.5	-5.6
Cu	2247	9.3 \pm 1.0	9.10	0.31	3.4	-2.1
Fe	2382	274 \pm 17	261.3	4.0	1.5	-4.6
Fe	2404	274 \pm 17	262.0	4.1	1.6	-4.4
Fe	2599	274 \pm 17	263.6	4.4	1.7	-3.8
K*	7664	1.38 \pm 0.07	1.389	0.012	0.86	0.62
Li	6707	0.84 \pm 0.15	0.898	0.023	2.6	6.9
Mg*	3838	0.65 \pm 0.05	0.648	0.005	0.84	-0.30
Mn	2576	45 \pm 4	44.41	0.50	1.1	-1.3
Na	5889	200 \pm 13	213.3	1.7	0.81	6.7
Na	5895	200 \pm 13	200.2	1.9	0.97	0.10
Ni	2316	1.9 \pm 0.3	1.83	0.25	14	-3.8
P	2136	1680 \pm 60	1653	16	0.99	-1.6
S*	1820	0.35 \pm 0.04	0.339	0.019	5.5	-3.2
S*	1826	0.35 \pm 0.04	0.351	0.018	5.2	0.15
Sr	4077	154 \pm 9	159.9	3.1	1.9	3.8
Zn	2138	37 \pm 3	36.03	0.39	1.1	-2.6

注：带*元素的含量单位为%

验证结果表明，在规定检测范围内，方法的精密度和准确度满足《生态地球化学评价样品分析技术要求（试行）（DD 2005-03）》。分析平均值与标准物质推荐值的相对误差 $RE \leq 20\%$ ，精密度 $RSD \leq 15\%$

三、方法准确度（精密度、正确度）试验的组织与实施

按照 GB/T 6379.1-2004 的要求，邀请了 10 实验室参加方法准确度协作试验，6 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室（实验室代码和名称见表 29），每个实验室的实验人员依据提供的分析方法（草案），按照 GB/T 6379.2-2004 的要求对所接受的精密试验样品要求测试的元素提供 4 个独立分析数据，给每个参加试验的实验室只提供所测定元素的含量范围。

表 29 方法精密度协作试验协作实验室

代码	单位名称
01	福建省地质测试研究中心（国土资源部福州矿产资源监督检测中心）
02	湖北省地质实验研究所（国土资源部武汉矿产资源监督检测中心）
03	山东省地质科学实验研究院（国土资源部济南矿产资源监督检测中心）
04	吉林省地质科学研究所（国土资源部长春矿产资源监督检测中心）
05	辽宁省地质矿产研究院（国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心）
06	安徽省地质实验研究所（国土资源部合肥矿产资源监督检测中心）
07	浙江省地质矿产研究所（国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）
08	江苏省地质调查研究院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）
09	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
10	国家地质实验测试中心

四、方法精密度协作试验数据统计分析

将检测数据汇总，按 GB/T 6379.2-2004 统计分析计算方法的重复性限与再现性限及偏倚，各元素分析准确度协作试验数据汇总统计分析见表 30~表 55。

表 30 Ba 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.40	1.5	20.5	17.3	0.24	2.30
代码						
01	0.430	1.46	20.1	17.5	0.236	2.59
	0.410	1.44	20.5	17.7	0.221	2.25
	0.390	1.54	21.4	17.1	0.227	2.37
	0.442	1.47	21.4	17.5	0.242	2.26
02	0.352	1.59	23.4	19.1	0.208	2.41
	0.352	1.46	23.9	18.6	0.196	2.69
	0.340	1.71	23.6	18.3	0.224	2.44
	0.344	1.52	24.0	18.8	0.208	2.60
03	0.439	1.30*	21.7	17.9	0.389	2.33
	0.563	1.29*	21.5	17.9	0.400	2.86
	0.345	2.05*	21.3	17.6	0.377	2.42
	0.365	1.78*	21.9	17.9	0.366	2.56
04	0.413	1.35	21.0	17.5	0.209	2.53
	0.402	1.26	20.3	17.3	0.240	2.07
	0.422	1.45	20.6	16.7	0.194	2.09
	0.389	1.34	20.6	16.8	0.195	2.25
05	0.410	1.15	18.7	18.9	0.250	2.35
	0.380	1.38	19.5	18.9	0.270	2.63
	0.390	1.32	18.1	18.2	0.260	2.22
	0.410	1.34	18.6	19.2	0.240	2.59
06	0.299	1.03	18.1	20.0	0.150	2.24
	0.312	1.04	18.8	21.7	0.160	2.33
	0.312	1.11	18.0	20.7	0.146	2.41
	0.322	1.03	18.5	21.1	0.155	2.21
07	0.320	1.28	23.7	19.1	0.180	2.57
	0.350	1.31	22.7	18.8	0.185	2.41
	0.360	1.24	23.4	18.3	0.169	2.40
	0.330	1.20	23.1	19.3	0.192	2.58
08	0.490	0.900	17.4	15.7	0.300	2.33
	0.520	1.02	17.0	15.2	0.370	2.17

单位为 $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.40	1.5	20.5	17.3	0.24	2.30
代码						
	0.500	0.900	17.6	16.4	0.330	2.52
	0.440	0.990	16.8	16.0	0.300	2.33
09	0.130	1.28*	19.0	15.7	0.131	2.73
	0.226	0.588*	19.7	17.0	0.062	2.12
	0.237	0.702*	18.5	16.9	0.098	2.40
	0.305	0.836*	19.0	16.9	0.066	2.47
10	0.507	1.45	22.6	19.8	0.154	2.29
	0.518	1.46	23.0	18.9	0.180	2.21
	0.536	1.51	20.9	19.0	0.160	2.55
	0.550	1.46	22.8	19.4	0.150	2.38

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 31 Ba 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	8	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) /($\mu\text{g/g}$)	0.39	1.30	20.6	18.1	0.22	2.40
重复性标准差 S_r /($\mu\text{g/g}$)	0.04	0.07	0.5	0.5	0.02	0.17
重复性变异系数/%	11	5.3	2.5	2.5	8.5	7.2
重复性限 (r) /($\mu\text{g/g}$)	0.12	0.19	1.4	1.3	0.05	0.49
再现性标准差 S_R /($\mu\text{g/g}$)	0.09	0.22	2.2	1.5	0.09	0.18
再现性变异系数/%	24	17	11	8.4	40	7.6
再现性限 (R) /($\mu\text{g/g}$)	0.27	0.63	6.3	4.3	0.25	0.51
$\gamma = S_R/S_r$	2.25	3.23	4.37	3.37	4.65	1.05
A	0.64	0.63	0.62	0.63	0.62	0.69
标准值 (μ) /($\mu\text{g/g}$)	0.40	1.5	20.5	17.3	0.24	2.3
测量方法偏倚(δ) /($\mu\text{g/g}$)	-0.01	-0.20	0.07	0.83	-0.02	0.10
置信区间 $\delta - AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	-0.07	-0.34	-1.33	-0.12	-0.07	-0.02
置信区间 $\delta + AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	0.05	-0.06	1.46	1.79	0.03	0.23
相对误差 RE/%	-2.8	-13	0.33	4.8	-8.3	4.5

表 32 Ca 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

标物 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.011	0.022	0.456	1.66	0.023	0.30
代码						
01	0.0115	0.0198	0.452	1.69	0.0212	0.296
	0.0112	0.0206	0.454	1.65	0.0214	0.288
	0.0110	0.0229	0.450	1.64	0.0240	0.296
	0.0115	0.0208	0.442	1.71	0.0208	0.284
02	0.0118	0.0230	0.443	1.61	0.0207	0.289
	0.0113	0.0217	0.464	1.61	0.0211	0.288
	0.0114	0.0203	0.459	1.61	0.0210	0.290
	0.0113	0.0201	0.456	1.61	0.0207	0.287
03	0.0120	0.0226	0.479	1.72	0.0219	0.289
	0.0121	0.0220	0.479	1.71	0.0218	0.295
	0.0119	0.0223	0.479	1.73	0.0228	0.303
	0.0119	0.0217	0.473	1.76	0.0218	0.297
04	0.0112	0.0215	0.474	1.49	0.0204	0.298
	0.0122	0.0209	0.494	1.63	0.0216	0.302
	0.0111	0.0227	0.495	1.57	0.0233	0.317
	0.0107	0.0230	0.506	1.63	0.0236	0.313
05	0.0105	0.0215	0.484	1.77	0.0255	0.312
	0.0104	0.0215	0.481	1.76	0.0217	0.304
	0.0108	0.0226	0.488	1.74	0.0215	0.307
	0.0106	0.0231	0.482	1.80	0.0222	0.302
06	0.0085*	0.0193	0.453	1.71	0.0232	0.290
	0.0086*	0.0201	0.467	1.79	0.0237	0.288
	0.0084*	0.0206	0.464	1.74	0.0220	0.292
	0.0087*	0.0199	0.471	1.75	0.0240	0.293
07	0.0100	0.0200	0.455	1.63	0.0190	0.285
	0.0100	0.0200	0.453	1.64	0.0180	0.284
	0.0100	0.0200	0.451	1.64	0.0190	0.283
	0.0100	0.0200	0.456	1.65	0.0200	0.290
08	0.0132	0.0223	0.451	1.60	0.0210	0.289
	0.0126	0.0222	0.459	1.56	0.0227	0.297
	0.0118	0.0219	0.455	1.56	0.0217	0.295

单位为 %

标物 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.011	0.022	0.456	1.66	0.023	0.30
代码						
	0.0124	0.0220	0.452	1.57	0.0220	0.302
09	0.0124	0.0221	0.549	2.02*	0.0271	0.319
	0.0123	0.0224	0.528	2.05*	0.0242	0.325
	0.0114	0.0235	0.518	2.04*	0.0236	0.321
	0.0108	0.0242	0.517	2.05*	0.0226	0.325
10	0.0105	0.0235	0.472	1.61	0.0220	0.300
	0.0109	0.0225	0.481	1.60	0.0220	0.305
	0.0106	0.0240	0.476	1.68	0.0215	0.304
	0.0107	0.0249	0.484	1.62	0.0215	0.303

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 33 Ca 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
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
$\gamma = S_R/S_r$	2.06	1.63	3.15	2.41	1.48	2.51
A	0.64	0.65	0.63	0.63	0.65	0.63
标准值 (μ) /%	0.011	0.022	0.456	1.66	0.023	0.30
测量方法偏倚 (δ) /%	0.000	0.000	0.018	0.001	-0.001	-0.001
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	0.000	-0.001	0.002	-0.048	-0.002	-0.009
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	0.001	0.001	0.033	0.050	0.000	0.006
相对误差 RE/%	0.0	0.0	3.9	0.060	-4.3	-0.33

表 34 Cu 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	4.9	1.46	8.5	8.2	52	10.3
代码						
01	5.05	1.48	8.43	8.33	52.1	10.5
	5.11	1.53	8.55	8.05	53.8	10.9
	4.89	1.41	8.54	8.13	52.5	10.4
	4.93	1.44	8.38	8.17	50.1	10.1
02	5.21	1.38	8.75	8.28	53.2	10.8
	5.33	1.37	8.84	8.17	53.7	10.6
	5.21	1.34	8.80	7.95	54.0	10.6
	5.30	1.30	8.85	8.06	53.8	10.7
03	5.40	1.64	8.83	8.20	53.0	10.4
	5.37	1.71	8.75	8.49	53.7	10.5
	5.43	1.72	8.97	8.26	53.8	10.7
	5.47	1.80	8.67	8.36	52.7	10.8
04	5.27	1.65	8.73	8.29	51.0	10.3
	4.99	1.49	8.75	8.32	51.8	9.8
	5.23	1.48	9.19	8.18	51.7	10.3
	5.14	1.56	8.72	8.17	53.3	10.4
05	5.06	2.21*	7.79	6.44	45.1*	8.60*
	5.05	2.16*	7.80	6.00	43.7*	8.48*
	5.01	2.11*	7.45	6.44	44.0*	8.61*
	5.12	2.19*	7.41	6.72	42.6*	8.67*
06	5.04	1.32	8.40	8.16	54.1	10.3
	5.28	1.60	8.66	8.60	55.6	10.0
	5.21	1.44	8.47	8.33	54.0	10.2
	5.32	1.52	8.53	8.41	54.5	10.2
07	4.86	1.34	9.11	8.58	49.7	10.4
	4.90	1.32	9.06	8.22	50.0	10.2
	4.88	1.37	8.95	8.42	50.6	10.1
	4.88	1.23	9.16	8.59	52.2	9.89
08	5.45	1.48	8.94	7.78	49.5	10.2
	5.38	1.49	8.79	7.91	50.9	9.94
	5.29	1.40	8.93	7.78	51.1	10.3

单位为 $\mu\text{g/g}$

标物 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	4.9	1.46	8.5	8.2	52	10.3
代码						
	5.17	1.47	8.79	8.04	51.6	10.6
09	5.11	1.35	8.57	9.56	49.2*	10.2
	5.27	1.42	9.08	9.00	53.1*	9.91
	5.16	1.29	9.05	9.42	55.7*	9.87
	4.74	1.39	9.39	8.94	52.7*	10.3
10	5.17	1.61	8.15	7.43	55.5	10.6
	5.26	1.45	8.12	7.44	55.8	10.4
	5.16	1.54	8.06	7.68	55.3	10.9
	5.53	1.46	8.39	8.45	54.9	10.6

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 35 Cu 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
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
$\gamma = S_R / S_r$	1.61	1.97	2.78	3.18	2.11	1.36
A	0.65	0.64	0.63	0.63	0.64	0.66
标准值 (μ) /($\mu\text{g/g}$)	4.9	1.46	8.5	8.2	52	10.3
测量方法偏倚(δ) /($\mu\text{g/g}$)	0.27	0.01	0.12	-0.11	0.80	0.06
置信区间 $\delta - AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	0.14	-0.08	-0.18	-0.57	-0.41	-0.14
置信区间 $\delta + AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	0.39	0.09	0.42	0.36	2.00	0.26
相对误差 RE/%	5.4	0.41	1.4	-1.3	1.5	0.57

表 36 Fe 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	7.6	31	1130	597	519	112
代码						
01	8.21	31.3	1102	586	514	115
	8.53	33.3	1088	578	501	105
	8.11	32.3	1074	596	506	113
	8.50	33.0	1065	583	516	117
02	7.52	37.0	1005	607	509	119
	7.43	33.6	1047	604	510	108
	7.60	37.6	1041	586	526	112
	7.52	35.8	1046	583	519	112
03	7.74	28.6	1216	627	522	116
	6.70	29.7	1222	626	528	114
	5.24	28.4	1203	641	525	112
	7.07	28.5	1203	640	526	133
04	7.78	27.7	1137	601	502	121
	8.02	38.4*	1099	601	506	106
	8.14	28.8	1147	598	522	106
	7.91	24.3	1123	593	521	127
05	7.34	26.3	1090	605	532	117
	6.21	25.4	1078	610	541	114
	8.77	25.6	1085	589	529	103
	6.94	26.0	1071	612	547	108
06	5.57	26.6	1069	627	561	123
	5.65	27.1	1164	663	541	127
	5.44	27.0	1098	645	550	125
	5.78	26.0	1123	640	550	124
07	6.54	27.6	1170	619	505	107
	6.77	27.7	1180	622	507	101
	6.59	26.9	1150	614	524	106
	6.86	28.9	1170	635	512	113
08	8.06	26.6	1158	636	531	112
	7.87	28.7	1171	623	543	100
	7.35	25.5	1168	625	538	109

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	7.6	31	1130	597	519	112
代码						
	7.56	29.3	1158	635	557	119
09	8.48	25.4	1087	612	633*	104
	10.0	27.8	1049	607	590*	88.2
	8.26	36.1*	1046	599	599*	95.9
	7.20	28.8	1081	600	609*	102
10	5.68	30.6	1090	586	517	111
	7.79	32.3	1098	580	526	105
	8.51	34.3	1009*	610	518	105
	6.82	30.6	1106	570	530	102

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 37 Fe 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	10	10	9	10
总平均值 (\bar{y}) /($\mu\text{g/g}$)	7.35	29.2	1115	610	525	111
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
$\gamma = S_R / S_r$	1.61	1.97	2.78	3.18	2.11	1.36
A	0.65	0.64	0.63	0.63	0.64	0.66
标准值 (μ) /($\mu\text{g/g}$)	7.6	31	1130	597	519	112
测量方法偏倚(δ) /($\mu\text{g/g}$)	0.27	0.01	0.12	-0.11	0.80	0.06
置信区间 $\delta - AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	0.14	-0.08	-0.18	-0.57	-0.41	-0.14
置信区间 $\delta + AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	0.39	0.09	0.42	0.36	2.00	0.26
相对误差 RE/%	3.5	0.019	0.011	-0.018	0.15	0.053

表 38 K 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.138	1.46	0.70	2.7	0.66	0.49
代码						
01	0.139	1.52	0.723	2.75	0.647	0.491
	0.139	1.44	0.705	2.79	0.645	0.499
	0.134	1.42	0.715	2.89	0.653	0.485
	0.132	1.49	0.718	2.81	0.642	0.467
02	0.140	1.38	0.713	2.72	0.661	0.508
	0.140	1.44	0.704	2.70	0.659	0.502
	0.138	1.45	0.713	2.72	0.677	0.515
	0.136	1.46	0.707	2.71	0.661	0.492
03	0.150	1.59	0.781	2.94	0.668	0.518
	0.149	1.58	0.779	2.99	0.679	0.519
	0.152	1.57	0.779	2.94	0.682	0.522
	0.150	1.58	0.769	2.97	0.675	0.520
04	0.149	1.37	0.714	2.52	0.612	0.491
	0.160	1.38	0.727	2.33	0.649	0.483
	0.157	1.35	0.730	2.62	0.635	0.488
	0.152	1.38	0.710	2.52	0.659	0.509
05	0.144	1.60	0.739	2.95	0.679	0.504
	0.140	1.59	0.742	2.99	0.662	0.485
	0.143	1.52	0.726	2.89	0.650	0.500
	0.137	1.52	0.717	2.86	0.670	0.489
06	0.123	1.34	0.643	2.77	0.643	0.460
	0.135	1.47	0.699	2.79	0.702	0.458
	0.126	1.44	0.660	2.81	0.660	0.465
	0.134	1.43	0.680	2.83	0.680	0.466
07	0.129	1.40	0.695	2.94	0.628	0.473
	0.127	1.42	0.698	2.91	0.605	0.465
	0.129	1.40	0.695	2.94	0.607	0.464
	0.126	1.41	0.702	2.96	0.613	0.477
08	0.145	1.50	0.716	2.40	0.599	0.495
	0.146	1.48	0.736	2.36	0.624	0.490
	0.142	1.48	0.726	2.34	0.630	0.500

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.138	1.46	0.70	2.7	0.66	0.49
代码						
	0.139	1.47	0.726	2.36	0.639	0.506
09	0.137	1.43	0.730	2.85	0.659	0.554
	0.133	1.46	0.728	2.85	0.647	0.503
	0.143	1.44	0.689	2.85	0.648	0.524
	0.135	1.44	0.715	3.02	0.661	0.533
10	0.145	1.47	0.725	2.28	0.659	0.505
	0.145	1.53	0.743	2.29	0.662	0.506
	0.137	1.45	0.732	2.28	0.657	0.504
	0.138	1.43	0.741	2.28	0.660	0.505

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 39 K 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
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
$\gamma = S_R / S_r$	2.39	2.15	2.45	4.53	1.77	2.17
A	0.63	0.64	0.63	0.62	0.64	0.64
标准值 (μ) /%	0.138	1.46	0.70	2.7	0.66	0.49
测量方法偏倚 (δ) /%	0.002	0.003	0.020	0.018	-0.009	0.006
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.004	-0.042	0.001	-0.140	-0.024	-0.008
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	0.007	0.048	0.038	0.176	0.007	0.020
相对误差 RE/%	1.4	0.21	2.9	0.67	-1.4	1.2

表 40 Mg 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.041	0.128	0.228	0.53	0.063	0.169
代码						
01	0.0430	0.131	0.219	0.524	0.0640	0.172
	0.0400	0.132	0.220	0.531	0.0636	0.172
	0.0420	0.131	0.218	0.528	0.0651	0.169
	0.0415	0.127	0.225	0.519	0.0654	0.170
02	0.0348	0.116	0.218	0.487	0.0549	0.152
	0.0348	0.116	0.226	0.481	0.0558	0.153
	0.0345	0.115	0.223	0.485	0.0558	0.153
	0.0347	0.116	0.220	0.486	0.0554	0.153
03	0.0363	0.131	0.233	0.510	0.0621	0.164
	0.0367	0.130	0.234	0.514	0.0604	0.165
	0.0373	0.129	0.240	0.508	0.0609	0.167
	0.0368	0.130	0.231	0.513	0.0599	0.167
04	0.0425	0.140	0.237	0.466	0.0653	0.177
	0.0430	0.138	0.236	0.464	0.0659	0.167
	0.0418	0.133	0.238	0.452	0.0648	0.171
	0.0376	0.134	0.234	0.448	0.0662	0.171
05	0.0398	0.141	0.254	0.562	0.0688	0.181
	0.0384	0.141	0.254	0.561	0.0664	0.176
	0.0394	0.135	0.249	0.556	0.0649	0.179
	0.0374	0.135	0.247	0.558	0.0669	0.176
06	0.0366	0.132	0.225	0.553	0.0679	0.174
	0.0398	0.136	0.235	0.573	0.0708	0.171
	0.0390	0.131	0.229	0.562	0.0690	0.172
	0.0410	0.135	0.231	0.549	0.0705	0.173
07	0.0373	0.132	0.215	0.528	0.0590	0.167
	0.0358	0.132	0.224	0.530	0.0600	0.167
	0.0361	0.131	0.221	0.527	0.0610	0.166
	0.0382	0.131	0.217	0.531	0.0620	0.164
08	0.0405	0.140	0.242	0.518	0.0632	0.171
	0.0403	0.141	0.246	0.510	0.0636	0.169
	0.0392	0.138	0.244	0.506	0.0633	0.172

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.041	0.128	0.228	0.53	0.063	0.169
代码						
	0.0390	0.140	0.243	0.507	0.0633	0.175
09	0.0377	0.126	0.252	0.564	0.0682	0.168
	0.0378	0.132	0.243	0.567	0.0647	0.167
	0.0380	0.139	0.240	0.561	0.0656	0.163
	0.0370	0.138	0.244	0.566	0.0660	0.166
10	0.0376	0.127	0.222	0.555	0.0624	0.160
	0.0381	0.129	0.228	0.544	0.0629	0.161
	0.0380	0.133	0.224	0.554	0.0627	0.163
	0.0392	0.136	0.227	0.531	0.0596	0.165

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 41 Mg 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	10	10	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) /%	0.0385	0.132	0.233	0.525	0.0635	0.168
重复性标准差 (S_r) /%	0.0012	0.003	0.004	0.006	0.0011	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) /%	0.0035	0.008	0.010	0.018	0.0032	0.006
再现性标准差 (S_R) /%	0.0024	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) /%	0.0067	0.020	0.033	0.100	0.0116	0.020
$\gamma = S_R/S_r$	1.93	2.38	3.31	5.54	3.61	3.30
A	0.64	0.63	0.63	0.62	0.63	0.63
标准值 (μ) /%	0.041	0.128	0.228	0.53	0.063	0.169
测量方法偏倚 (δ) /%	-0.0030	0.004	0.005	-0.005	0.0000	-0.001
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.0040	0.000	-0.003	-0.027	-0.0020	-0.006
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	-0.0010	0.008	0.012	0.017	0.0030	0.003
相对误差 RE/%	-7.3	3.1	2.2	-0.94	0.00	-0.59

表 42 Mn 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	17	1.65	33	45	10.1	8.9
代码						
01	16.9	1.63	33.7	44.8	9.56	8.71
	16.9	1.67	33.3	44.1	9.85	8.55
	16.6	1.62	33.7	44.0	9.49	8.92
	17.2	1.63	33.2	43.2	9.55	8.59
02	18.1	1.86	33.4	43.7	9.26	8.32
	17.7	1.78	34.5	43.2	9.37	8.31
	17.5	1.86	34.0	43.5	9.38	8.40
	17.6	1.84	34.1	43.6	9.40	8.36
03	16.9	1.47	33.8	45.7	9.64	8.39
	16.8	1.52	34.0	46.1	9.41	8.77
	17.0	1.52	35.4	45.0	9.38	8.72
	16.9	1.45	34.2	46.0	9.27	8.68
04	17.0	1.43	32.9	44.5	9.84	7.92
	18.2	1.53	32.7	44.0	9.72	8.00
	17.0	1.42	32.7	41.9	9.95	7.98
	16.9	1.44	33.0	43.8	9.43	8.20
05	17.3	1.51	32.4	44.8	9.99	8.58
	16.8	1.51	32.6	45.0	9.78	8.35
	17.2	1.69	32.3	44.3	9.50	8.38
	16.3	1.61	32.1	44.4	9.76	8.17
06	16.6	1.39	30.8	44.5	9.92	8.49
	17.2	1.56	33.3	48.6	10.7	8.60
	16.9	1.46	32.6	46.6	10.3	8.36
	17.3	1.49	32.0	46.0	10.3	8.47
07	16.5	1.72	34.9	45.1	9.42	8.43
	16.5	1.51	35.2	44.8	9.24	8.49
	16.8	1.53	34.6	44.9	9.34	8.42
	16.9	1.65	35.0	45.4	9.58	8.60
08	18.3	1.68	33.5	47.1	9.56	8.68
	18.1	1.76	33.8	45.9	10.0	8.45
	17.7	1.67	34.2	45.9	9.76	8.78

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	17	1.65	33	45	10.1	8.9
代码						
	17.7	1.59	34.1	46.0	9.94	9.10
09	17.0	1.62	32.1	48.3	10.1	9.84
	16.7	1.57	34.5	48.7	9.67	9.39
	17.4	1.66	32.9	48.6	9.61	9.41
	16.8	1.57	34.2	50.8	10.0	9.67
10	17.1	1.62	31.9	43.2	9.77	8.79
	17.4	1.76	31.7	43.1	9.63	8.56
	16.9	1.60	30.9	44.7	9.46	8.47
	17.6	1.59	31.9	43.3	9.82	8.85

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 43 Mn 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
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	0.4	3.3	5.4	0.93	1.21
$\gamma = S_R / S_r$	1.47	1.95	1.95	2.24	1.66	2.60
A	0.66	0.64	0.64	0.64	0.65	0.63
标准值 (μ) /($\mu\text{g/g}$)	17	1.65	33	45	10.1	8.9
测量方法偏倚(δ) /($\mu\text{g/g}$)	0.16	-0.05	0.30	0.18	-0.41	-0.30
置信区间 $\delta - AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	-0.17	-0.13	-0.45	-1.0	-0.62	-0.57
置信区间 $\delta + AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	0.48	0.03	1.05	1.4	-0.20	-0.03
相对误差 RE/%	0.91	-3.0	0.92	0.40	-4.0	-3.3

表 44 Na 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.0025	0.144	0.145	2.17	0.163	0.31
代码						
01	0.00262	0.132*	0.151	2.11	0.160	0.292
	0.00263	0.134*	0.150	2.19	0.160	0.299
	0.00254	0.134*	0.146	2.20	0.152	0.301
	0.00250	0.141*	0.151	2.12	0.152	0.299
02	0.00291	0.148	0.144	2.16	0.166	0.312
	0.00280	0.147	0.146	2.15	0.166	0.322
	0.00300	0.142	0.149	2.17	0.168	0.319
	0.00295	0.142	0.148	2.13	0.167	0.312
03	0.00179	0.147	0.162	2.45	0.163	0.305
	0.00241	0.145	0.161	2.48	0.157	0.305
	0.00210	0.144	0.168	2.45	0.157	0.308
	0.00212	0.144	0.160	2.47	0.155	0.319
04	0.00287	0.144	0.159	2.13	0.152	0.292
	0.00309	0.143	0.161	2.14	0.159	0.282
	0.00250	0.140	0.161	2.14	0.161	0.296
	0.00231	0.145	0.158	2.14	0.166	0.312
05	0.00204	0.151	0.137	2.22	0.175	0.327
	0.00209	0.151	0.137	2.24	0.168	0.317
	0.00201	0.145	0.137	2.19	0.165	0.323
	0.00204	0.147	0.136	2.25	0.170	0.317
06	0.00252	0.118	0.104*	2.04	0.144	0.261
	0.00306	0.124	0.112*	2.12	0.154	0.252
	0.00285	0.121	0.108*	2.11	0.146	0.255
	0.00291	0.117	0.111*	2.06	0.149	0.263
07	0.00204	0.145	0.162	2.28	0.151	0.308
	0.00194	0.145	0.162	2.27	0.154	0.307
	0.00207	0.144	0.161	2.26	0.155	0.301
	0.00211	0.144	0.163	2.28	0.157	0.306
08	0.00250	0.142	0.134	2.28	0.145	0.311
	0.00251	0.150	0.135	2.30	0.153	0.303
	0.00239	0.144	0.136	2.23	0.150	0.297

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.0025	0.144	0.145	2.17	0.163	0.31
代码						
	0.00239	0.149	0.133	2.30	0.151	0.321
09	0.00318	0.140	0.137	2.58	0.175	0.309
	0.00244	0.145	0.134	2.52	0.166	0.307
	0.00302	0.145	0.131	2.57	0.169	0.298
	0.00286	0.147	0.132	2.49	0.169	0.301
10	0.00217	0.147	0.159	1.82	0.161	0.298
	0.00253	0.143	0.162	1.85	0.164	0.299
	0.00261	0.143	0.163	1.81	0.160	0.295
	0.00261	0.146	0.160	1.88	0.163	0.303

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 45 Na 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	10	9	9	10	10	10
总平均值 (\bar{y}) /%	0.0025	0.145	0.146	2.21	0.159	0.301
重复性标准差 (S_r) /%	0.0002	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) /%	0.0006	0.007	0.006	0.08	0.011	0.019
再现性标准差 (S_R) /%	0.0004	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) /%	0.0011	0.008	0.050	0.56	0.024	0.052
$\gamma = S_R/S_r$	1.90	1.07	7.71	6.63	2.22	2.73
A	0.64	0.68	0.62	0.62	0.64	0.63
标准值 (μ) /%	0.0025	0.144	0.145	2.17	0.163	0.31
测量方法偏倚 (δ) /%	0.0000	0.0010	0.001	0.04	-0.004	-0.009
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	0.0000	-0.001	-0.010	-0.08	-0.009	-0.020
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	0.0000	0.003	0.011	0.17	0.002	0.003
相对误差 RE/%	0.00	0.69	0.69	2.0	-2.5	-2.9

表 46 Ni 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准 值	0.27	0.15	2.26	1.8	0.1	0.23
代码						
01	0.310	0.170	2.31	1.71	0.122	0.140
	0.259	0.202	2.23	1.61	0.090	0.099
	0.288	0.230	2.46	1.76	0.080	0.149
	0.296	0.219	2.14	1.74	0.070	0.169
02	0.266	0.153	2.34	1.82	0.082	0.138
	0.254	0.160	2.37	1.83	0.093	0.126
	0.254	0.145	2.30	1.70	0.075	0.170
	0.272	0.160	2.25	1.70	0.096	0.130
03	0.452*	0.352	2.59	1.68	0.090	0.272
	0.571*	0.335	2.56	1.74	0.209*	0.272
	0.534*	0.229	2.61	1.68	0.108	0.300
	0.536*	0.250	2.48	1.76	0.112	0.219
04	0.281	0.132	2.00	1.38	—	0.174
	0.301	0.176	2.23	1.73	—	0.205
	0.293	0.153	2.17	1.51	—	0.185
	0.283	0.166	2.13	1.39	—	0.209
05	0.272	0.260	1.75	1.34	0.160	0.256
	0.284	0.240	1.75	1.21	0.170	0.260
	0.300	0.270	1.85	1.31	0.170	0.288
	0.286	0.250	1.84	1.31	0.180	0.268
06	0.301	0.118	2.39	2.08	0.060	0.218
	0.300	0.136	2.59	2.41	0.063	0.211
	0.298	0.125	2.45	2.21	0.059	0.209
	0.299	0.132	2.55	2.09	0.061	0.222
07	0.310	0.260	2.29	1.51	0.130	0.260
	0.280	0.280	2.24	1.62	0.120	0.280
	0.260	0.250	2.25	1.57	0.120	0.240
	0.290	0.280	2.16	1.49	0.100	0.210
08	0.350	0.100	2.32	1.48	0.110	0.140
	0.350	0.120	2.29	1.45	0.110	0.140

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准 值	0.27	0.15	2.26	1.8	0.1	0.23
代码						
	0.350	0.120	2.32	1.50	0.120	0.160
	0.320	0.150	2.29	1.49	0.990*	0.150
09	0.391	0.101	2.84	2.17	0.079	0.170
	0.403	0.133	2.89	2.04	0.071	0.168
	0.388	0.121	2.93	2.32	0.069	0.183
	0.381	0.124	2.85	1.97	0.066	0.175
10	0.298	0.146	2.07	1.75	—	—
	0.331	0.160	2.42*	1.84	—	—
	0.300	0.110	2.01	1.84	—	—
	0.303	0.100	2.05	1.78	—	—

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 47 Ni 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
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
$\gamma = S_R/S_r$	2.91	2.71	4.18	3.03	3.15	2.65
A	0.63	0.63	0.62	0.63	0.63	0.63
标准值 (μ) /($\mu\text{g/g}$)	0.27	0.15	2.26	1.8	0.1	0.23
测量方法偏倚(δ) /($\mu\text{g/g}$)	0.036	0.033	0.05	-0.09	0.001	-0.031
置信区间 $\delta - AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	0.010	-0.011	-0.14	-0.27	-0.022	-0.066
置信区间 $\delta + AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	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 48 P 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.136	0.96	0.225	0.35	1.14	0.77
代码						
01	0.141	0.968	0.227	0.347	1.158	0.781
	0.141	1.001	0.227	0.367	1.155	0.763
	0.139	1.009	0.221	0.354	1.174	0.774
	0.136	0.957	0.218	0.357	1.088	0.772
02	0.141	0.953	0.220	0.356	1.143	0.784
	0.140	0.983	0.226	0.356	1.137	0.768
	0.133	0.954	0.216	0.340	1.163	0.785
	0.136	0.969	0.214	0.354	1.142	0.767
03	0.135	1.006	0.229	0.360	1.154	0.791
	0.138	0.999	0.228	0.362	1.130	0.792
	0.140	0.990	0.236	0.360	1.146	0.804
	0.138	1.003	0.228	0.359	1.129	0.818
04	0.137	1.016	0.224	0.340	1.143	0.798
	0.142	1.005	0.219	0.354	1.151	0.792
	0.137	0.980	0.218	0.330	1.154	0.796
	0.134	0.999	0.219	0.335	1.175	0.803
05	0.119	0.824	0.221	0.335	1.027	0.727
	0.119	0.826	0.226	0.365	1.020	0.734
	0.119	0.854	0.235	0.357	1.015	0.738
	0.119	0.889	0.234	0.359	1.053	0.743
06	0.143	0.981	0.226	0.376	1.260	0.829
	0.148	1.038	0.241	0.390	1.295	0.783
	0.144	1.010	0.233	0.387	1.280	0.815
	0.146	0.990	0.241	0.378	1.320	0.798
07	0.125	0.901	0.212	0.337	1.030	0.738
	0.129	0.897	0.219	0.335	1.030	0.722
	0.128	0.916	0.217	0.342	1.020	0.732
	0.129	0.918	0.216	0.349	1.060	0.729
08	0.151	1.074	0.238	0.370	1.111	0.793
	0.150	1.074	0.240	0.365	1.140	0.789
	0.147	1.058	0.237	0.364	1.116	0.790

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.136	0.96	0.225	0.35	1.14	0.77
代码						
	0.149	1.065	0.236	0.368	1.136	0.808
09	0.152	0.968	0.259	0.397	1.288	0.819
	0.150	1.009	0.245	0.402	1.221	0.813
	0.150	1.044	0.240	0.400	1.231	0.765*
	0.146	1.055	0.240	0.399	1.189	0.809
10	0.142	0.967	0.214	0.323	1.139	0.775
	0.144	0.943	0.216	0.329	1.161	0.775
	0.133	1.036	0.222	0.339	1.142	0.770
	0.144	1.031	0.226	0.331	1.130	0.771

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 49 P 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
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
$\gamma = S_R / S_r$	3.42	2.54	2.01	2.93	3.51	3.03
A	0.63	0.63	0.64	0.63	0.63	0.63
标准值 (μ) /%	0.136	0.96	0.225	0.35	1.14	0.77
测量方法偏倚 (δ) /%	0.002	0.019	0.003	0.008	0.00	0.009
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.004	-0.022	-0.004	-0.005	-0.05	-0.009
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	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 50 S 准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.147	0.86	0.193	1	0.80	1
代码						
01	0.138	0.847	0.196	1.02	0.801	1.02
	0.142	0.870	0.193	1.01	0.793	1.04
	0.142	0.881	0.205	1.01	0.785	1.03
	0.142	0.885	0.201	1.08	0.783	0.985
02	0.124	0.841	0.191	0.980	0.805	1.02
	0.125	0.852	0.196	0.966	0.803	1.04
	0.125	0.850	0.192	0.974	0.818	1.02
	0.125	0.841	0.196	0.969	0.804	1.01
03	0.129	0.862	0.205	1.07	0.772	1.01
	0.128	0.853	0.204	1.08	0.756	1.01
	0.127	0.845	0.210	1.08	0.782	1.02
	0.129	0.852	0.203	1.07	0.762	1.05
04	0.132	0.830	0.203	1.04	0.733	1.00
	0.141	0.848	0.205	1.07	0.764	0.998
	0.141	0.852	0.201	1.07	0.784	1.05
	0.141	0.888	0.202	1.12	0.823	1.07
05	0.138	0.889	0.207	1.08	0.868	1.10
	0.133	0.915	0.204	1.10	0.847	1.08
	0.138	0.869	0.214	1.08	0.830	1.08
	0.134	0.865	0.212	1.13	0.858	1.09
06	0.139	0.867	0.196	1.06	0.849	1.05
	0.142	0.880	0.199	1.08	0.860	1.03
	0.139	0.865	0.205	1.11	0.870	1.07
	0.138	0.890	0.211	1.03	0.840	1.06
07	0.132	0.843	0.211	1.04	0.742	0.959
	0.131	0.848	0.204	1.04	0.751	0.971
	0.128	0.855	0.204	1.05	0.737	0.968
	0.129	0.873	0.203	1.04	0.773	0.938
08	0.126	0.802	0.191	0.984	0.686	0.945
	0.128	0.809	0.194	0.959	0.707	0.922
	0.126	0.786	0.194	0.959	0.688	0.944

单位为 %

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.147	0.86	0.193	1	0.80	1
代码						
	0.120	0.811	0.193	0.947	0.714	0.946
09	0.133	0.813*	0.202	1.06	0.813	0.954
	0.130	0.872	0.191	1.07	0.768	0.947
	0.128	0.891	0.189	1.06	0.789	0.831*
	0.126	0.902	0.188	1.06	0.743	0.941
10	0.132	0.817	0.180	0.954*	0.806	1.08
	0.132	0.823	0.181	1.06	0.799	1.07
	0.128	0.816	0.182	1.05	0.815	1.08
	0.132	0.900*	0.182	1.02	0.807	1.07

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 51 S 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
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
$\gamma = S_R / S_r$	2.53	2.00	2.21	2.24	2.62	2.94
A	0.63	0.64	0.64	0.64	0.63	0.63
标准值 (μ) /%	0.147	0.86	0.193	1.0	0.80	1.0
测量方法偏倚 (δ) /%	-0.015	-0.005	0.005	0.04	-0.012	0.02
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.019	-0.024	0.000	0.01	-0.043	-0.02
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	-0.011	0.014	0.011	0.07	0.019	0.05
相对误差 RE/%	-10	-0.6	2.6	4.3	-1.5	1.7

表 52 Sr 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.30	0.64	51	213	0.51	20
代码						
01	0.330	0.665	52.6	211	0.517	19.4
	0.321	0.620	52.1	212	0.536	19.6
	0.301	0.712	52.0	215	0.523	19.1
	0.316	0.655	51.0	211	0.540	19.3
02	0.288	0.672	51.5	214	0.497	20.6
	0.264	0.644	52.8	211	0.512	21.2
	0.264	0.656	52.4	208	0.505	21.0
	0.272	0.652	52.1	213	0.510	20.2
03	0.330*	0.622	55.4	227	0.504	21.9
	0.273*	0.566	55.5	225	0.554	21.3
	0.230*	0.557	55.1	226	0.561	21.5
	0.224*	0.631	54.9	225	0.533	21.4
04	0.287	0.625	51.3	195	0.550	21.8
	0.307	0.594	53.6	197	0.512	21.0
	0.276	0.659	51.8	200	0.549	21.4
	0.285	0.579	54.6	197	0.518	21.3
05	0.255	0.607	56.8	251	0.508	22.5
	0.255	0.580	56.7	249	0.506	22.0
	0.269	0.595	56.8	247	0.506	22.1
	0.240	0.612	56.3	255	0.517	21.9
06	0.203	0.444	45.9	220*	0.852*	18.0
	0.211	0.465	49.5	248*	0.760*	18.8
	0.215	0.444	47.1	237*	0.802*	18.3
	0.209	0.456	47.0	241*	0.798*	18.1
07	0.270	0.580	53.5	184	0.595	19.3
	0.250	0.600	53.3	187	0.555	19.4
	0.260	0.610	53.0	185	0.615	19.5
	0.290	0.600	51.8	191	0.610	19.3
08	0.290	0.440	55.4	199	0.380	22.7
	0.250	0.460	56.2	194	0.460	22.3
	0.240	0.440	55.9	197	0.420	23.1

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	0.30	0.64	51	213	0.51	20
代码						
	0.240	0.450	55.4	195	0.410	23.3
09	0.364	0.702	53.7	237	0.785*	20.8
	0.344	0.680	52.2	234	0.713*	20.5
	0.346	0.692	51.6	235	0.629*	19.9
	0.316	0.683	51.8	232	0.610*	20.4
10	0.321*	0.893*	51.7	198	0.480	21.0
	0.371*	0.892*	53.1	201	0.480	21.4
	0.460*	0.767*	51.7	215	0.440	21.0
	0.452*	0.710*	52.6	211	0.520	21.2

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 53 Sr 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
重复性标准差 S_r /($\mu\text{g/g}$)	0.015	0.023	0.9	4	0.023	0.32
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	1.42
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
$\gamma = S_R / S_r$	2.81	3.79	3.07	5.84	2.39	4.49
A	0.63	0.63	0.63	0.62	0.63	0.62
标准值 (μ) /($\mu\text{g/g}$)	0.30	0.64	51	213	0.51	20
测量方法偏倚(δ) /($\mu\text{g/g}$)	-0.024	-0.05	1.94	0	0.003	0.72
置信区间 $\delta - AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	-0.051	-0.105	0.25	-12	-0.031	-0.16
置信区间 $\delta + AS_R$ /($\mu\text{g/g}$)	0.003	0.006	3.63	13	0.038	1.60
相对误差 RE/%	-8.0	-7.8	3.8	0.21	0.59	3.6

表 54 Zn 准确度协作试验数据汇总表

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	23	26	22.3	26	211	76
代码						
01	24.4	26.7	22.7	25.9	211	75.5
	23.3	26.0	22.9	26.5	209	78.0
	23.7	27.1	23.0	27.8	214	77.4
	23.2	26.0	23.8	26.9	206	76.3
02	23.8	25.3	23.6	26.9	220	78.0
	23.9	26.0	23.9	27.1	219	78.5
	24.1	25.3	22.9	26.5	223	76.6
	24.0	25.7	23.6	27.1	211	77.2
03	24.2	25.9	23.8	27.1	217	77.9
	24.2	25.4	23.9	27.0	216	78.0
	24.0	26.3	24.3	27.1	218	77.6
	24.2	26.2	23.3	26.8	216	78.8
04	24.4	27.0	23.2	23.3	213	76.0
	25.0	24.9	21.7	24.6	213	75.7
	23.8	27.3	22.4	25.4	215	75.7
	23.7	25.3	22.0	24.5	217	76.0
05	23.9	25.9	23.5	27.0	230	80.7
	23.2	26.3	23.1	27.0	226	79.3
	23.7	26.2	22.7	27.2	220	80.2
	23.4	26.7	22.8	27.2	226	79.1
06	24.7	26.4	24.2	29.0	243	85.3
	26.4	27.6	26.3	33.2	253	82.2
	25.9	26.3	24.7	32.3	249	83.3
	27.0	26.0	25.5	31.7	256	83.0
07	23.3	26.2	25.0	27.1	210	78.2
	23.5	26.3	25.2	26.1	211	77.9
	23.6	25.3	23.6	26.0	216	77.2
	23.5	26.3	24.0	26.5	209	72.7
08	24.5	25.9	23.1	26.5	192	75.8
	25.1	25.5	22.6	25.9	206	74.5
	23.1	24.8	22.8	25.7	202	77.8

单位为 $\mu\text{g/g}$

国标 编号	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
标准值	23	26	22.3	26	211	76
代码						
	23.5	25.2	23.4	26.6	205	79.7
09	21.5	23.6	19.3	26.8	216	90.5
	21.4	24.3	22.0	27.7	211	80.2
	20.8	23.9	22.1	26.4	210	83.9
	19.3	24.4	21.5	27.8	217	85.6
10	24.5	26.4	21.5	24.2	218	79.3
	24.6	31.6*	22.3	24.2	220	77.9
	23.3	25.3	21.5	25.2	218	77.8
	24.3	24.1	21.9	24.8	216	78.2

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 55 Zn 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 10010	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10048	GBW 10051	GBW 10050
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (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
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
$\gamma = S_R / S_r$	2.22	1.44	1.96	2.66	3.39	1.86
A	0.64	0.66	0.64	0.63	0.63	0.64
标准值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	23	26	22.3	26	211	76
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.8	-0.2	0.8	0.8	7	2.8
置信区间 $\delta - AS_R$ / ($\mu\text{g/g}$)	-0.1	-0.8	0.0	-0.5	-1	0.6
置信区间 $\delta + AS_R$ / ($\mu\text{g/g}$)	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

首先，对测试结果进行一致性和离群检验，一致性检验用曼德尔

h 和 k 统计量的度量方法剔除离群值。离群检验用柯克伦 (Cochran) 和格拉布斯 (Grubbs) 检验剔除离群值, 保留歧离值。再用检验合格的数据计算重复性方差 (S_r) 和再现性方差 (S_R), 建立精密度值 (重复性限 r 、重复性限 R 和平均水平 m 之间的函数关系式, 见表 56。

表 56 微波消解-等离子体光谱法测定 13 个元素含量的精密度

单位为 $\mu\text{g/g}$

成分	水平范围 m^a	重复性限 r	再现性限 R
Ba	0.22~20.6	$r=0.0297+0.104m$	$R=0.482m$
Ca ^b	0.011~1.66	$r=0.086m$	$R=0.00113+0.133m$
Cu	1.47~52.8	$r=0.126+0.0486m$	$R=0.228+0.115m$
Fe	7.35~1115	$r=0.594m^{0.6262}$	$R=0.221m$
K ^b	0.14~2.72	$r=0.06m$	$R=0.154m$
Mg ^b	0.0385~0.525	$r=0.00198+0.0325m$	$R=0.0566m$
Mn	1.60~45.2	$r=0.0993+0.0484m$	$R=0.126m$
Na ^b	0.0025~2.21	$r=0.000566+0.0461m$	$R=0.233m$
Ni	0.101~2.31	$r=0.145m^{0.6237}$	$R=0.0769+0.371m$
P ^b	0.138~1.14	$r=0.0546m^{0.9465}$	$R=0.161m^{0.9888}$
S ^b	0.132~1.04	$r=0.056m^{0.9962}$	$R=0.137m$
Sr	0.276~213	$r=0.0359+0.0452m$	$R=0.296m$
Zn	23.1~218	$r=0.139m^{0.8206}$	$R=0.158m$
<p>^a 表中 m 为测试结果的总平均值。 ^b 该元素的含量单位为 %。</p>			

第九节 技术经济论证及预期的经济效果

自二十世纪九十年代以来, 国际地学的研究领域和学科方向已发生重大变化, 地质勘查事业已进入重大的产业调整期, 地质科研从满足工业化对矿产资源的需求转为满足社会对地质环境和资源共同需求的新时期。地质工作的宗旨已定位为人类社会的可持续发展服务。

环境生态问题的重要性、紧迫性已经被人类越来越深刻地认识，一些发达国家的地质部门的工作重点已经从单一的资源型向资源环境并重转变。我国的情况也是如此，我国已开展的新一轮国土资源大调查的重要内容之一生态地球化学调查就是这种战略转变的体现。

生态地球化学调查是一项基础性、公益性地质调查工作。其目的是查清覆盖区土壤、水等介质中无机元素、有机污染物及相关地球化学指标及其含量和分布特征，为研究区内矿产资源潜力调查、环境质量评价、农业生态、疾病预防与监控、保障人口健康和区域经济可持续发展提供重要的基础地球化学依据和信息。

生态地球化学调查的技术路线是横向调查与纵向评价相结合。已从以土壤为单一介质的横向地球化学调查阶段转向纵向评价阶段，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）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、生理、生化产生影响，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用生物样品的元素分析来说明问题的，生物样品分析是原国土资源部全国生态地球化学评价的重要组成部分。

生物样品分析种类繁多（含动、植物，食品等），基体复杂多变，

多数微量元素的含量仅为 $\mu\text{g/g}$ 级，测试难度大。而且长期以来地质分析主要样品以岩石地质样为主，很少承担生物样品分析任务，在此方面经验不足，急需提高生物样品的测试方法技术水平，总结出一套行之有效的，适应现代分析技术要求的生物样品的分析方法作为地质行业标准，为高质量完成生态地球化学调查评价提供技术支撑。

第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况

一、国际标准方法查新

经过国标标准化组织 ISO、美国环境保护署 EPA 和美国材料与试验协会 ASTM 查新，查到下列有关动植物相关成分分析标准方法。

(一) 国标标准化组织 ISO 查新

ISO 2294:1974 Meat and meat products -- Determination of total phosphorus content -- Spectrometric method

ISO 6636-2:1981 Fruits, vegetables and derived products -- Determination of zinc content -- Part 2: Atomic absorption spectrometric method

ISO 6634:1982 Fruits, vegetables and derived products -- Determination of arsenic content -- Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method

ISO 6636-3:1983 Fruit and vegetable products -- Determination of zinc content -- Part 3: Dithizone spectrometric method

ISO 6636-1:1986 Fruits, vegetables and derived products -- Determination of zinc content -- Part 1: Polarographic method

ISO 9526:1990 Fruits, vegetables and derived products -- Determination of iron content by flame atomic absorption spectrometry

ISO 7952:1994 Fruits, vegetables and derived products -- Determination of copper content -- Method using flame atomic absorption spectrometry

ISO 8294-1994 - Animal and vegetable fats and oils-determination of copper, iron, and nickel-Graphite furnace atomic absorption method,

ISO 8689:2000 Animal feeding stuffs-determination of calcium,

copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc-Method using atomic absorption spectrometry

ISO 10540-3:2002 Animal and vegetable fats and oils -- Determination of phosphorus content -- Part 3: Method using inductively coupled plasma (ICP) optical emission spectroscopy

ISO 10540-1:2003 Animal and vegetable fats and oils -- Determination of phosphorus content -- Part 1: Colorimetric method

ISO 10540-2:2003 Animal and vegetable fats and oils -- Determination of phosphorus content -- Part 2: Method using graphite furnace atomic absorption spectrometry

ISO 17239:2004 Fruits, vegetables and derived products -- Determination of arsenic content -- Method using hydride generation atomic absorption spectrometry

ISO 6561-1:2005 Fruits, vegetables and derived products -- Determination of cadmium content -- Part 1: Method using graphite furnace atomic absorption spectrometry

ISO 8070:2007 Milk products-determination of calcium, sodium, potassium and magnesium -Atomic absorption spectrometry method

ISO/TS 21033:2011 Animal and vegetable fats and oils -- Determination of trace elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)

ISO 21033:2016 Animal and vegetable fats and oils -- Determination of trace elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)

(二) 美国环境保护署 EPA 查新

Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices

Method 6010C: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

（三）美国材料与试验协会 ASTM 查新

ASTM D7303-12: Standard Test Method for Determination of Metals in Lubricating Greases by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ASTM D5185 -13: Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

ASTM D7691 – 11: Standard Test Method for Multielement Analysis of Crude Oils Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

ASTM D7691-16: Standard Test Method for Multielement Analysis of Crude Oils Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

ASTM C1234-11(2016) : Standard Practice for Preparation of Oils and Oily Waste Samples by High-Pressure, High-Temperature Digestion for Trace Element Determinations

ASTM D7876-13 Standard Practice for Practice for Sample Decomposition Using Microwave Heating (With or Without Prior Ashing) for Atomic Spectroscopic Elemental Determination in Petroleum Products and Lubricants

从以上国际相关标准方法可以看出，国际上对于生物样品的某个元素的测试方法并不都是现代以现代仪器为主的测试方法，而是经典和现代并存，以满足不同硬件实验室不同测试需求。其中美国 EPA 标准方法把前处理和测试分开编写，由使用者根据情况自由组合，可避免由前处理和测试方法排列组合产生标准数量的虚高，也不失为一种好的标准制定体系模式。

二、国内标准方法查新

经过国家标准、行业和地方标准查新，查到下列有关动植物相关成分分析标准方法。

(一) 国家标准查新

GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量

GB/T 5009.13-2003 食品中铜的测定

GB/T 5009.90-2003 食品中铁、镁、锰的测定

GB 5413.22-2010 婴幼儿食品和乳品中磷的测定

GB/T 30376-2013 茶叶中铁、锰、铜、锌、钙、镁、钾、钠、磷、硫的测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法

GB 5009.87-2016 食品安全国家标准 食品中磷的测定

GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定

(二) 行业标准方法查新

NY/T 1653-2008 蔬菜、水果及制品中矿质元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

SB/T 10922-2012 肉与肉制品中铬、铜、总砷、镉、总汞、铅的测定 电感耦合等离子体质谱法(商业标准)

QB/T 4711-2014 黄酒中无机元素的测定方法 电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法（2014-11-1 实施）（轻工标准）

(三) 地方标准方法查新

DB33/T 647-2007 农产品中金属含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法

DB53/T 288-2009 食品中铅、砷、铁、钙、锌、铝、钠、镁、硼、锰、铜、钡、钛、锶、锡、镉、铬、钒含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法

从以上国内相关标准方法可以看出,有关生物样品的现代仪器相关分析方法有不少,但是分析对象均为食品类的生物样品,即动植物样品中的可食用部分。而生态地球化学评价的分析对象比较特殊,它所关注的是来自地壳表层的地球化学元素进入土壤,如何活化成有效态被植物吸收,对其生长、发育、生理、生化产生影响,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。所以一切生态地球化学相关的生物样品,无论是否可以食用都是其分析对象,比如植物的根茎部分,动物的骨骼甚至粪便、贝类的壳都属于生态地球化学生物样品的分析范畴,为了溶出这些生物样品中那些易被 Si 吸附的元素如 Ba、Ti 和 V 等物质,必须在消解体系加入少量的 HF。

本项目研制的生态地球化学动植物样品的分析标准方法了填补国内相关种类的标准方法空白,与国际、国内同类标准分析方法相比,技术水平相当。

第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系

本标准与有关的现行法律法规和强制性标准不矛盾，本标准与其他六部分标准方法相结合，七个标准方法形成一套完整的生态地球化学评价动植物样品系列标准方法，相互协调一致。

1、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 个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法(DZ/T 0253.1-2014)；

2、生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 2 部分：硒量的测定 原子荧光光谱法 (DZ/T 0253.2-2014)；

3、生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 3 部分：总汞的测定 冷原子荧光光谱法 (DZ/T 0253.3-2014)；

4、生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 4 部分：氟量的测定 扩散-分光光度法 (DZ/T 0253.4-2014)；

5、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 (DZ/T 0253.5-202X)；

6、生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 6 部分：磷含量的测定 干法灰化-分光光度法 (DZ/T 0253.6-202X)；

7、生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 7 部分：无机砷含量的测定 超声波提取-原子荧光光谱法 (DZ/T 0253.7-202X)。

第六章 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中无重大分歧意见。

第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议

我国标准化法规定：保障人体健康、人身财产安全的标准和法律，行政法规规定强制执行的标准属于强制性标准。

由于本标准不涉及以下几方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
- 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
- 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护按要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 5、污染物排放限值和环境质量要求；
- 6、保护动植物生命安全和健康要求；
- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家需要控制的重要产品的技术要求。

因此，建议本标准为推荐性标准。

第八章 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会制定标准贯彻实施计划。有条件的实验室，可根据需要选择在生态地球化学评价中采用本标准开展动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、镍、磷、硫、锶、锌含量的测定，以加强对本标准的推广应用。建议标准发布后，3个月内实施。

第九章 废止现行有关标准的建议

本标准为首次发布，无现行标准和本标准类同，不涉及废止现行标准问题。

第十章 其他应予说明的事项

（一）关于修改标准名称的说明

标准计划名称为：《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、锌量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》，标准报批名称为：《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》，更改的原因为进一步规范标准名称，并与相关标准相一致，此为编辑性修改，不涉及标准范围改动。

（二）关于专利情况的说明

标准编制过程中，未识别出专利。