

《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》
(报批稿)

编 制 说 明

国家地质实验测试中心

二 0 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.....	5
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	11
第一节 样品前处理方法.....	11
第二节 不同前处理方法的比较.....	13
第三节 样品测定方法的确定.....	14
第四节 样品分光光度显色体系选择.....	15
第五节 样品前处理方法的选择.....	23
第六节 样品的灰化温度.....	23
第七节 标准方法的溯源.....	25
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）	26
第九节 技术经济论证及预期的经济效果.....	32
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	34
第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系.....	37
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	38
第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议.....	39
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	40
第九章 废止现行有关标准的建议.....	41
第十章 其他应予说明的事项.....	42

《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》(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 种标准物质和铌钽铍稀土等 8 项标准分析方法研制》(子项目编码: 12120115054901) 中的课题之一, 2016 年该课题升级为子项目(子项目编码 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 201913029。

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

组织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，开展样品前处理方法的选择、紫外-可见分光光度计测量参数、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 6 部分：磷量的测定 干法灰化-分光光度法（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

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 129 条，采纳 95 条，部分采纳 11 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 6 部分：磷量的测定 干法灰化-分光光度法》征求意见稿汇总处理表。

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 6 部分：磷量的测定 干法灰化-分光光度法（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 6 部分：磷量的测定 干法灰化-分光光度法》（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 4 条，采纳 4 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 6 部分：磷含量的测定 干法灰化-分光光度法》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，适于推广应用；分析技术经典可靠，正确度和精密度高；在提高工作效率的基础上尽量降低使用成本。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。

本标准中采用两种方法计算检出限：

方法一：在没有前处理过程中的分光光度法中，以扣除空白值后的吸光度为 0.01 相对应的分析物浓度值为检出限。

根据标准曲线浓度~吸光度相应的方程： $Y=0.0013X+0.0042$ ，吸光度为 0.01 时， $X=4.46\mu\text{g}/25\text{mL}$ ，按显色时 25 毫升比色管中样品溶液最多取 10 毫升计，如果取 1g 样定容至 50 毫升时，本标准方法的检出限是 $22\mu\text{g/g}$ ，定量限约为检出限的 3.3 倍即 $73\mu\text{g/g}$ 。

方法二：由于本方法有灰化和少量酸提取的前处理过程。方法检出限要是采用 10 个样品空白，连续测量值的 3 倍标准偏差所相当的分析物浓度来计算。按如果取 1g 样定容至 50 毫升时，取 10 毫升样品到 25 毫升比色管中显色计算，得到结果见表 2。

表 2 用样品空白计算方法检出限和定量限

序号	样号	空白测定液浓度 /($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	空白值/($\mu\text{g/g}$)
1	BK-1	0.61	3.1
2	BK-2	2.6	13
3	BK-3	0.39	1.9
4	BK-4	0.70	3.5
5	BK-5	-0.52	-2.6
6	BK-6	-0.13	-0.67
7	BK-7	0.96	4.8
8	BK-8	0.70	3.5
9	BK-9	0.87	4.3
10	BK-10	2.9	14
空白的标准偏差/($\mu\text{g/g}$)			5.4
方法检出限 (MDL) /($\mu\text{g/g}$)			16
方法定量限/($\mu\text{g/g}$)			54

上述两种方法计算出的方法检出限和定量限基本一致。为了保证

低含量结果的可靠性，采用稍高的结果，即方法一的结果做为方法的检出限和定量限。

二、方法定量限即测定范围下限（LOD）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。目前采用检出限的 3.3 倍或 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。

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，绘制磷的浓度与吸光度之间的定量关系的校准曲线，测定该实验条件下符合 Beer 定律的磷的浓度范围，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 $\gamma \geq 0.9995$ 。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磷的常规含量确定的。

测定上限为按线性范围上限 $500 \mu\text{g}/25\text{mL}$ （见图 5），显色时 25 毫升比色管样品溶液最少取 1 毫升计，如果取 1g 样定容至 50 毫升时，本方法的测量范围上限是 2.5%。

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—2004）》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

磷是构成生物样品的主要元素之一，是动物骨骼主要元素也是生物细胞膜和核酸的构成成分，磷还参与物质代谢和能量代谢，维持酸碱平衡。分析植物中磷的含量，对磷肥的施用和确保养分平衡有重要的参考作用，因此检测生物样品中磷的含量对于生态地球化学评价很有意义。

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，C、H、O、N等有机质转化为二氧化碳、水和氮氧化物挥发。而P则被氧化成氧化磷后用酸提取后检测。干法灰化除了提取用的酸而一般不需加其他试剂，样品受污染的可能性小，空白值低，相较湿法消解比较简单易操作，成本低。

二、湿法消解（常压）

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，有机磷转化为无机磷酸盐而加以检测。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。湿法消解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，在生物样品的磷的前处理中使用也非常广泛。

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，以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包括磷的分析。

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,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。但是对于磷的测定,两种前处理方法均可得到理想的结果。

二、微波消解与干法灰化和湿法消解的对比

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

表 3 标准物质磷的分析结果

单位为 $\mu\text{g/g}$

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+氢氟酸	硝酸+高氯酸+氢氟酸	硝酸+双氧水	550℃灰化后+盐酸	650℃灰化后+偏硼酸锂熔融
标准物质磷推荐值	1680 $\pm$ 60				
磷测定值 ^{1,2}	1653	1669	1708	1666	1734
精密度 RSD (%)	0.99	1.0	0.64	1.6	2.8
准确度 RE (%)	-1.6	-0.64	1.7	-0.83	3.2
注 1: 在进行前处理条件实验中为了使测定过程简单并具有可比性, 均使用电感耦合等离子体光谱法进行磷含量的测定。					
注 2: 在同一实验室, 由同一操作者使用相同设备, 按不同方法 10 次独立测定杨树叶标样 GBW07604 (GSV-3), 得到的平均值、精密度和准确度结果。					

从上表中可以看出, 无论湿法 (常压、增压、微波) 还是干法 (灰化、碱熔) 均适用于生物样品中磷的前处理。在湿法消解体系和干法灰化酸溶无论是否加氢氟酸对结果的影响并不大, 说明生物样品的磷大多存在于细胞构成的有机磷体系中, 极少被硅吸附。

第三节 样品测定方法的确定

目前常用于磷含量测定的方法主要有: 钼蓝 (黄) 分光光度法、离子色谱法、毛细管电泳法、电感耦合等离子体发射光谱法。其中用在生物样品磷检测中主要有分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法, 后者主要用于多元素分析, 如果单独测量生物样品中磷含量, 分光光度法是一个成本低, 准确度高检测方法。尽管分光光度检测需要加入显色步骤比较费时, 但做为磷测定的经典方法很适合做为生态地球化学评价磷的测定标准方法用于设备配备简陋的基层实验室。

第四节 样品分光光度显色体系选择

一、钼蓝分光光度法

原理：试样经消解，磷在酸性条件下与钼酸铵结合生成磷钼酸铵，此化合物被对苯二酚、亚硫酸钠或氯化亚锡、硫酸肼还原成蓝色化合物钼蓝。钼蓝在 660nm 处的吸光度值与磷的浓度成正比。以此来测定磷的含量。

（一）不同还原剂的选择

1、对苯二酚和亚硫酸钠还原体系

（1）标准曲线的线性范围：

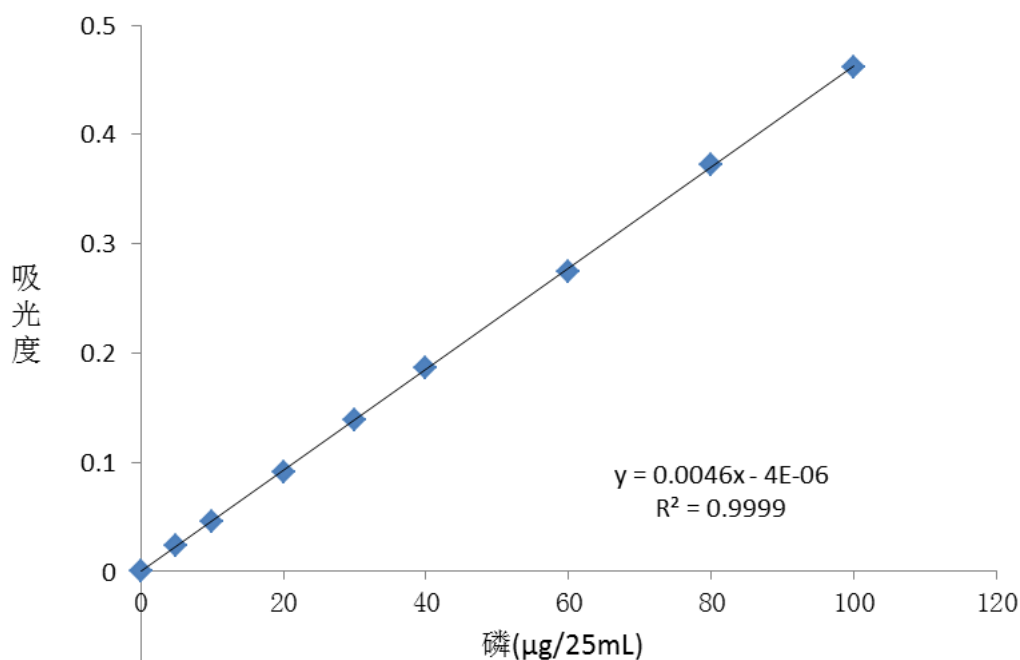


图1 标准曲线

图 1 得出标准曲线的线性范围为 0~100 μg/25mL, 相关系数为 $R^2 \geq 0.9995$

（2）显色体系的稳定性

加入显色剂放置 30 分钟之后，让标准系列间隔 30 分钟复测吸光度结果如表 4。

表 4 显色体系的稳定性

磷浓度 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	5	10	20	30	40	60	80	100
0min	0.024	0.046	0.091	0.139	0.187	0.274	0.372	0.462
30min	0.025	0.047	0.091	0.142	0.192	0.276	0.379	0.470

从上表可以看出 30 分钟之后，对苯二酚和亚硫酸钠还原剂显色体系的吸光度稳定性良好。

(3) 对样品的测定结果见表 5。

表 5 样品的磷测定结果

单位为%

标准物质 编号	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10045	GBW 10048	GBW 10050	GBW 10051
样品名	鸡肉	黄芪	大米	芹菜	对虾	猪肝
磷测定值*	0.972	0.212	0.091	0.359	0.772	1.12
磷推荐值 (不确定度)	0.96 (0.08)	0.225 (0.012)	0.10 (0.01)	0.35 (0.01)	0.77 (0.03)	1.14 (0.06)
RE(%)	1.2	-5.7	-9	2.6	0.26	-1.75

注：*为微波消解钼蓝分光光度法三次测量结果平均值

从表 5 的结果可以看出，该还原体系对动植物标准物质的测量结果准确度很好。

但是组合还原剂中的对苯二酚是剧毒化学试剂，资料查询显示它对皮肤、粘膜有强烈的腐蚀作用，可抑制中枢神经系统或损害肝、皮肤功能。

急性中毒：吸入高浓度蒸气，可致头痛、头昏、乏力、视物模糊、肺水肿等；误服可出现头痛、头晕、耳鸣、苍白、紫绀、恶心、呕吐、腹痛、呼吸困难、心动过速、谵妄和虚脱，严重者呕血、血尿、溶血性黄疸，甚至可致死。

慢性影响：长期低浓度吸入，可致头痛、头晕、咳嗽、食欲减退、

恶心、呕吐等。皮肤可引起皮炎。

本人亲身体会，在实验过程中尽管在 25 毫升比色管中只加入 1 毫升的对苯二酚溶液（5g/L）但是在上机检测时，仪器房的排风条件比较差，感觉味道刺鼻，结束实验后感觉头疼恶心，嗓子难受，数日后才逐渐恢复。基于对健康的保护，此方法不宜做为标准方法使用。

2、氯化亚锡和硫酸肼还原体系

(1) 标准曲线的线性范围：

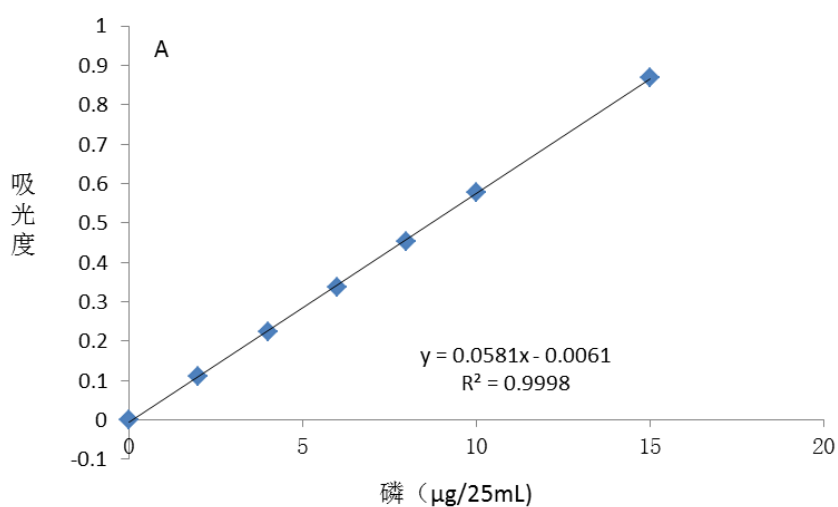


图2 标准曲线

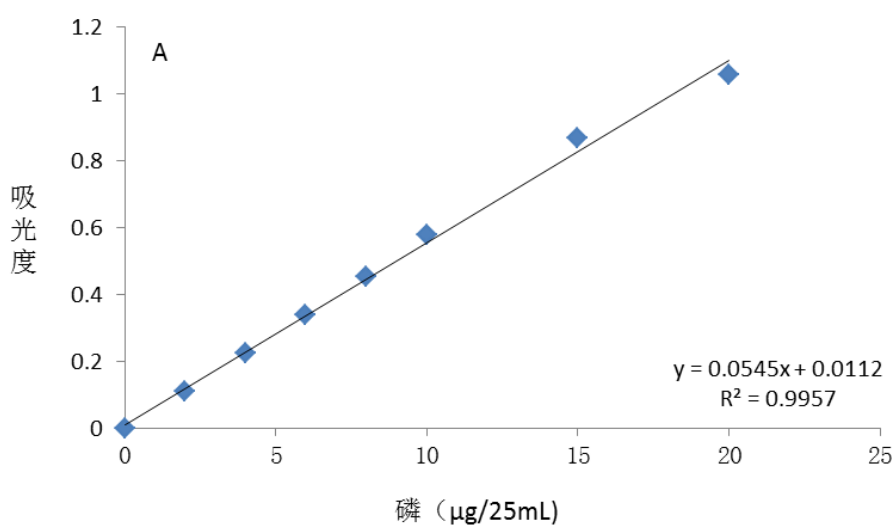


图3 标准曲线

从图 2、图 3 的对比可以看出，标准曲线的线性范围很窄，仅为 0~15 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ ，相关系数为 $R^2 \geq 0.9995$ ，超过 15 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ ，曲线的相关系数仅为 0.9957。

(2) 显色体系的稳定性

加入显色剂室温放置 20 分钟后，在 25 分钟内每隔 5 分钟对 30 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 的标准溶液显色体系测定一次吸光度，得到标准溶液显色体系的稳定性见表 6 和图 4。

表 6 显色体系的稳定性

时间/min	0	5	10	15	20	25
吸光度	0.301	0.3	0.299	0.299	0.298	0.298

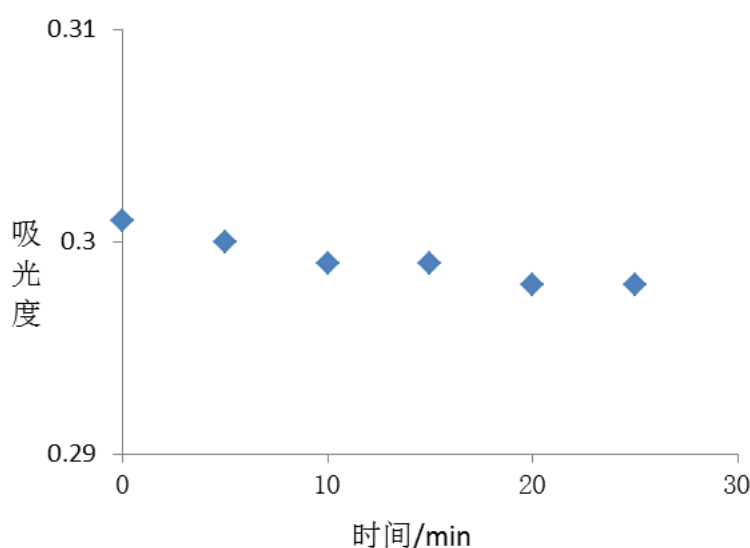


图4 显色体系的稳定性

从图 4 可以看出显色体系在 30 分钟内比较稳定。

但是该还原体系也存在很大的缺点，即线性范围很窄，而本标准的测定对象是动植物样品，磷的含量范围从 0.02%~2%之间（从现存生物标准物质推荐值得出），这样必须对磷含量高的样品稀释 1000 倍以上才能测定，这样会引入较大的误差。

二、钒钼黄分光光度法

原理：试样经消解，磷在酸性条件下与钒钼酸铵生成黄色络合物钒钼黄。钒钼黄的吸光度值与磷的浓度成正比。于 440nm 测定试样溶液中钒钼黄的吸光度值,与标准系列比较定量。

（一）标准曲线的线性范围（1cm 和 2cm 比色皿）

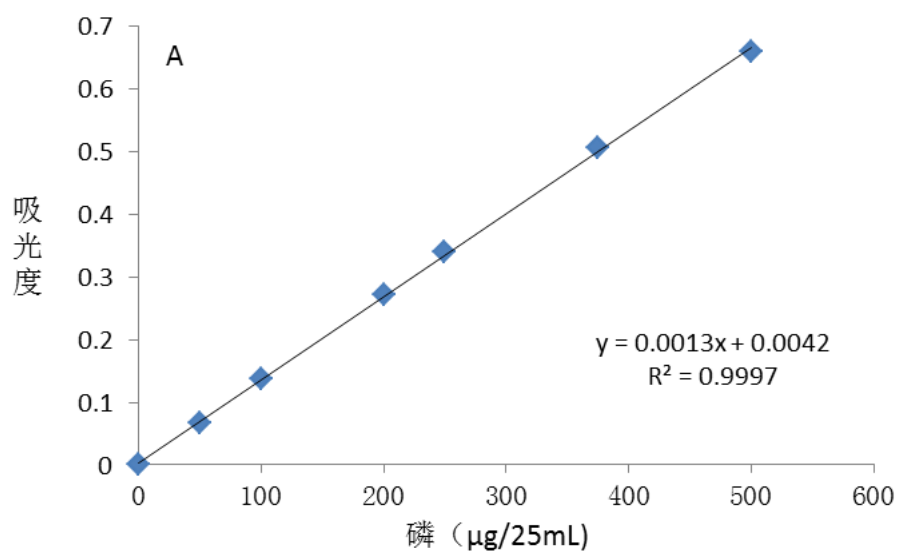


图5 1cm比色皿标准曲线

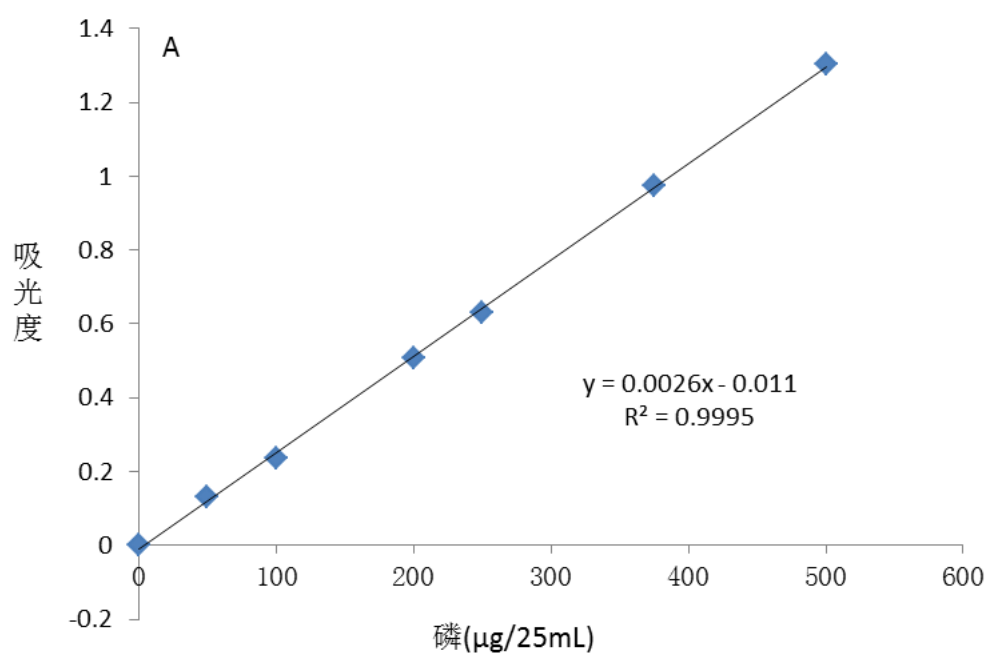


图6 2cm比色皿标准曲线

结论：从5和图6可以看出1cm和2cm比色皿的线性范围均为0～500μg/25mL。但由于分光光度法的依据是朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律： $A=Kbc$ 。（A为吸光度，K为摩尔吸收系数，b为吸收层厚度,c为吸光物质的浓度）为减少测量误差，要求所测吸光度A控制在0.2～0.8之间。所以选择1cm比色皿可以满足测量要求。

（二）测量波长的选择

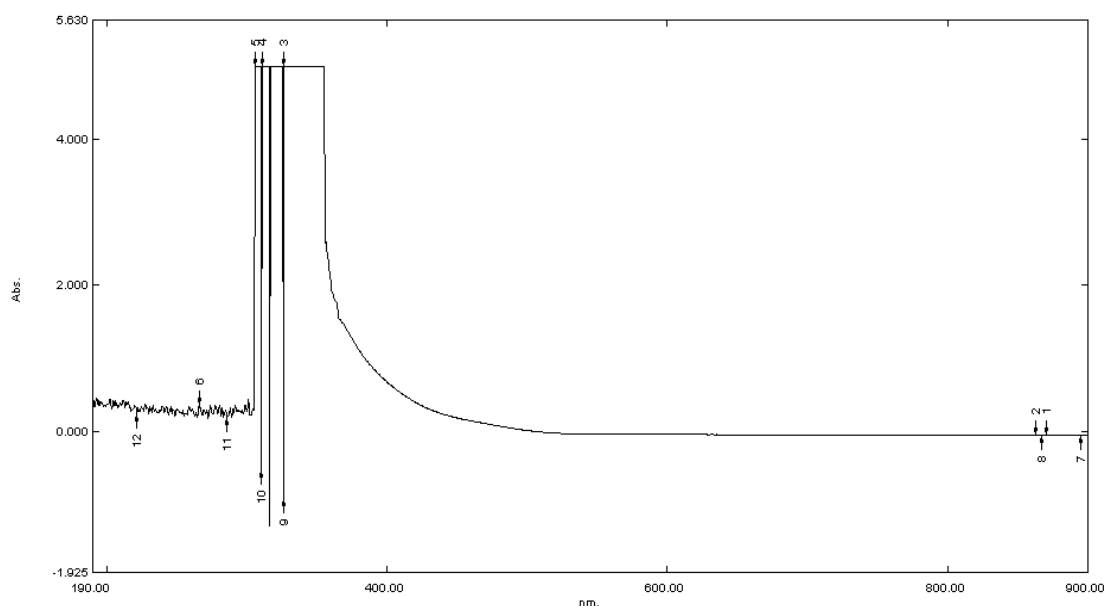


图7 磷标准溶液的吸光度扫描谱图

结论：按0～900nm波扫描测量磷标准显色溶液的吸光度，得到图7磷的吸光度扫描谱图，可以看出，可在400～490nm处用吸光度法测定磷。磷浓度较高时选用较长的波长，较低时选用较短的波长。本标准的测量波长确定为440 nm。

（三）检出限和测量范围：见第二章第二节。

（四）显色体系稳定性

在25℃加入显色剂放置15分钟后，在30分钟内每隔5分钟对250μg/25mL的标准溶液显色体系测定一次吸光度，60分钟后再测一次吸光值，得到标准溶液显色体系的稳定性见表7。

表 7 显色体系的稳定性

时间 /min	0	5	10	15	20	25	30	60
吸光度	0.356	0.357	0.357	0.357	0.358	0.358	0.358	0.359

结论：25℃加入显色剂放置 15 分钟后在 60 分钟内，从表 7 和图 8 中可以看出在加入显色剂 15 分钟后至 60 分钟之内显色体系非常稳定。

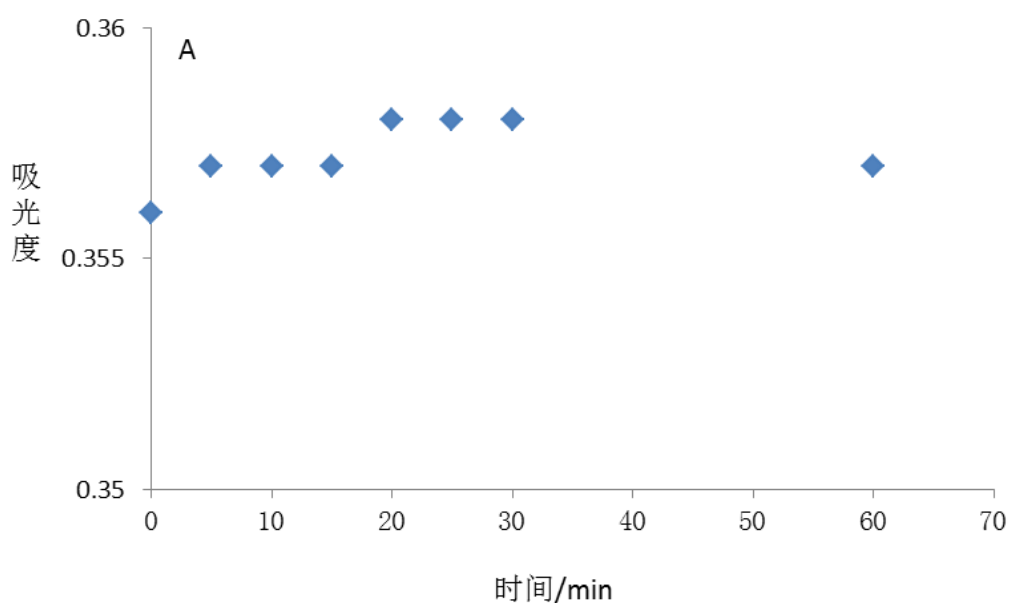


图8 显色体系的稳定性

(五) 最佳显色温度的选择

对 250μg/25mL 的标准溶液显色体系，在 10、15、20、25、30、40、50℃下放置 15 分钟后，440 nm 分别测定其吸光度。以显色温度作横坐标，以吸光度为纵坐标作图 9。

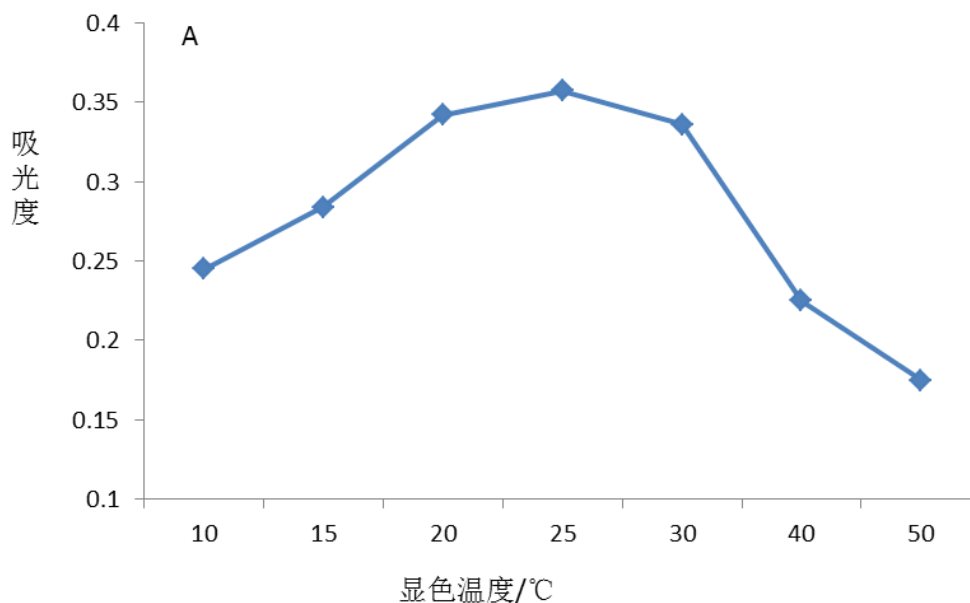


图9 吸光度随显色温度变化曲线

从图 9 可以看出，吸光度随温度的升高而增大，25℃时吸光度达到最大值，而后吸光度随温度升高而降低，可以确定最佳显色温度为 25℃，最佳温度范围为 20℃~30℃，常温显色即可。

（六）对样品的测定结果见表 8。

表 8 样品的测定结果

单位为%						
标准号	GBW 10018	GBW 10028	GBW 10045	GBW 10048	GBW 10050	GBW 10051
样名	鸡肉	黄芪	大米	芹菜	对虾	猪肝
测定值*	0.938	0.213	0.096	0.359	0.750	1.10
推荐值 (不确定度)	0.96 (0.08)	0.225 (0.012)	0.10 (0.01)	0.35 (0.01)	0.77 (0.03)	1.14 (0.06)
RE(%)	-2.3	-5.3	-4	2.6	-2.6	-3.5

注：*为灰化-钒钼黄分光光度法三次结果测定的平均值

钒钼黄分光光度法比色法测磷，灵敏度比钼蓝法较低，但测定范围广(约为 75 $\mu\text{g/g}$ ~2.5%) 较适用于含磷较高而且变化幅度较大的生态地球化学评价动植物样品中磷的测定。

第五节 样品前处理方法的选择

前处理如果为微波消解可能由于消解不完全而导致消解液为微黄或黄色，而用二硝基酚作为指示剂调解 PH 值时，要先用氢氧化钠溶液调至黄色，再用稀硝酸调至无色，最后用稀的氢氧化钠调至微黄色，而用硝酸-双氧水微波消解、硝酸-高氯酸等湿法消解由于对高糖高脂样品不能完全消解，导致样品消解后定容溶液的颜色会呈现微黄色，干扰 PH 值准确调节，从而也会引起分光光度法显色的误差。所以如用钒钼黄分光光度法测磷，应首选干灰化法进行动植物样品的前处理。

第六节 样品的灰化温度

采用两种不同的温度条件灰化样品进行灰化条件实验

条件 1:将试料置于瓷（石英）坩埚中在电热板上 120℃ 蒸干后，移至电热炉上灼烧成样品炭化，再于马弗炉中从低温至升至 550℃ 下灰化 2 小时（炉门微开进氧），拿出来加几滴浓硝酸溶液，再在电热板上低温蒸干，重新入马弗炉，在炉内 550℃ 下灰化 3 小时，取出后加 10mL 盐酸溶液，在电热板上 140℃ 蒸干。再加 2mL 盐酸溶液，用水分数次将残渣完全洗入 50mL 容量瓶中，并用水稀释至刻度，摇匀。

条件 2:除在炉内 550℃ 下灰化 3 小时改为 620℃ 下灰化 3 小时，其他步骤不变。

测得结果见表 9。

表 9 不同灰化温度的磷测定结果

%

标准物质 编号	条件	磷四次测定结果				磷平 均值	磷标准值 (不确定度)
GBW10018 鸡肉	条件 1	0.983	0.983	0.989	0.985	0.985	0.96 (0.08)
	条件 2	1.03	1.02	1.05	1.04	1.03	
GBW10028 黄芪	条件 1	0.228	0.233	0.229	0.233	0.231	0.225 (0.012)
	条件 2	0.244	0.245	0.246	0.245	0.245	
GBW10048 芹菜	条件 1	0.338	0.342	0.338	0.342	0.340	0.35 (0.01)
	条件 2	0.334	0.336	0.330	0.332	0.333	
GBW10050 对虾	条件 1	0.738	0.733	0.756	0.750	0.744	0.77 (0.03)
	条件 2	0.768	0.767	0.758	0.760	0.763	
GBW10051 猪肝	条件 1	1.18	1.19	1.20	1.22	1.20	1.14 (0.06)
	条件 2	1.06	1.07	1.02	1.04	1.05	

5 个不同种类动植物的样品两个灰化条件（条件 1 和条件 2）下进行测定。在条件 1 时，样品最高灰化温度 550℃，灰化时间总共为 5 小时，取出后发现对虾和猪肝等样品的残渣为黑色，其他样品为灰白（黄）色。为了让样品能完全灰化，条件 2 采用灰化温度 550℃（2 个小时）升高到 620℃（3 个小时），取出样品后发现，猪肝的残渣依然为黑色只是量比条件 1 少些。其他样品的残渣达到灰白（黄）色。每个样品在同一条件下重复测试 4 次。

我们用相对 t 检验来检验两个灰化条件下结果是否有差异，采用 t 检验时，数据首先得服从正态分布。用夏巴罗进行正态分布检验。两个条件下的两组数据的 p 值分别是 0.61 和 0.21。两个 p 值都大于显著性水平 0.05。这样两组数据均服从正态分布。随后，我们把 t 检验的显著性水平 α 值也设在 0.05。也就是说 t 检验的置信度为 95%。样本自由度是 4 ($v = n - 1 = 4$)。从 t 分布界值表中得到相对于 95% 置信度的 t 检验临界值是 2.78 ($t_{0.05}(4) = 2.78$)。经计算，平均值 t 检验

的统计量是 0.42 ($t=0.42$)。也就是说，检验的统计量 $|t|<t_{\alpha}$ 。

结论：根据 t 检验，条件 1 与条件 2 的测定结果无显著性差异。
图 10 显示了数据分布箱线图，进一步证明两组测定值无显著差异。

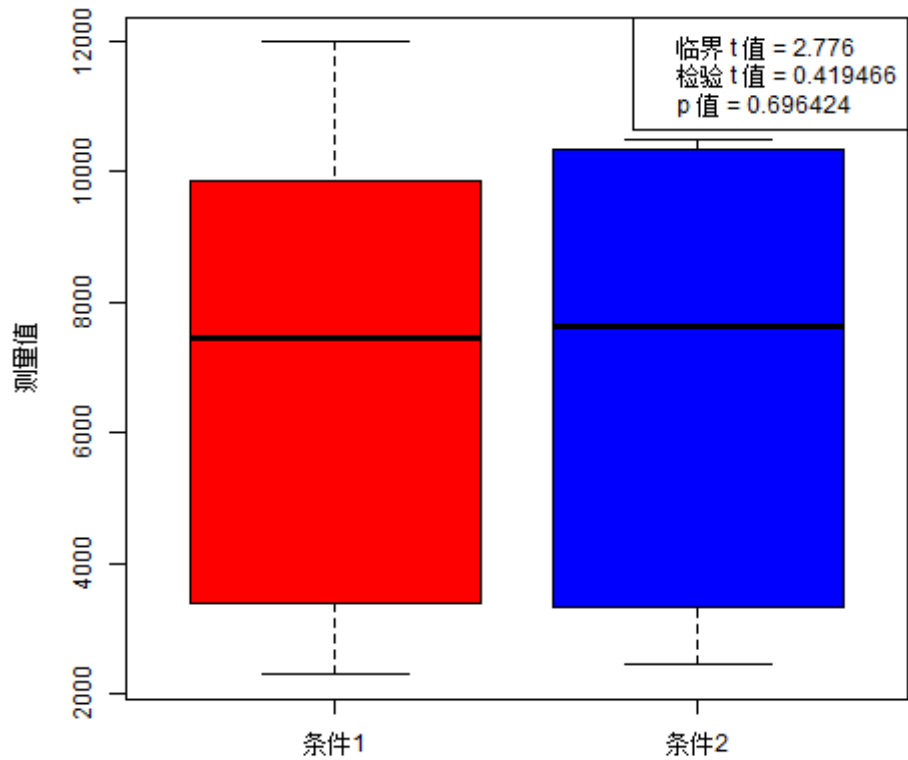


图 10 不同灰化条件测量值分布图-箱线图

所以尽管 550℃条件下有的生物样品没有完全灰化，残渣仍为灰黑色，但对结果没有显著影响。出于节能考虑，动植物样品灰化温度设为 550℃灰化 2+3 小时，测定结果准确度能达到要求。

第七节 标准方法的溯源

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进行量值溯源，来计算标准方法协作实验数据的正确度统计参数。

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10），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13），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 6379.2-2006）》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 10 准确度协作试验样品编号表

序号	外发编号	国标编号	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 10，验证样品各元素的标准值见表 11，尽量选择协作试验样品磷的含量覆盖较大的水平范围（0.136%~1.14%）。

表 11 准确度协作试验样品磷量的标准值

元素	单位	SWES-1	SWES-2	SWES-3	SWES-4	SWES-5	SWES-6
P	10 ⁻²	0.136	0.96	0.225	0.35	1.14	0.77

二、实验室内分析方法精密度、准确度验证试验

首先对上述 6 个精密度协作试验样品进行了实验室内精密度，即用本方法对 6 个精密度协作试样进行 12 次重复测定，检验方法的精密度与准确度，验证结果见表 12。

表 12 P 实验室内精密度准确度试验结果

标样号	推荐值	本法 12 次测定值 (%)	平均值	s	RE/%	RSD/%
GBW 10010	0.136	0.115, 0.132, 0.154, 0.137, 0.140, 0.138, 0.137, 0.146, 0.140, 0.155, 0.137, 0.129	0.138	0.103	1.5	7.4
GBW 10018	0.96	0.995, 0.983, 0.989, 0.985, 1.03, 1.02, 1.05, 1.04, 1.01, 1.01, 1.03, 1.03	1.01	0.02	5.2	2.1
GBW 10028	0.225	0.228, 0.233, 0.229, 0.233, 0.244, 0.245, 0.246, 0.245, 0.236, 0.237, 0.254, 0.240	0.239	0.008	6.2	3.1
GBW 10048	0.35	0.338, 0.342, 0.338, 0.342, 0.334, 0.336, 0.330, 0.332, 0.358, 0.367, 0.382, 0.388	0.349	0.019	-0.3	5.5
GBW 10051	1.14	1.18, 1.19, 1.20, 1.22, 1.06, 1.07, 1.02, 1.04, 1.14, 1.09, 1.16, 1.14	1.12	0.06	-1.8	5.7
GBW 10050	0.77	0.738, 0.733, 0.756, 0.750, 0.768, 0.767, 0.758, 0.760, 0.809, 0.801, 0.773, 0.785	0.763	0.024	-0.1	3.1

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) (DD2005-03)》。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 13), 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磷的含量范围。

表 13 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 14～表 16。

表 14 P 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	0.136	0.96	0.225	0.35	1.14	0.77
代码						
01	0.140	0.912	0.225	0.350	1.01	0.719*
	0.138	0.905	0.240	0.374	1.03	0.742*
	0.141	0.973	0.242	0.353	0.973	0.789*
	0.142	0.921	0.244	0.372	1.00	0.752*
02	0.140	0.880	0.230	0.370	0.940	0.760
	0.130	0.910	0.220	0.370	0.930	0.760
	0.130	0.940	0.220	0.370	0.920	0.760
	0.130	0.920	0.210	0.370	0.930	0.760
03	0.120	0.970	0.230	0.360	1.08	0.740
	0.120	0.980	0.220	0.330	1.07	0.740
	0.120	0.960	0.230	0.350	1.05	0.740
	0.110	0.990	0.230	0.340	1.07	0.741
04	0.139	0.911	0.233	0.371	1.11	0.794
	0.137	0.896	0.233	0.365	1.11	0.802
	0.142	0.940	0.230	0.368	1.10	0.779
	0.142	0.946	0.222	0.371	1.10	0.776
05	0.133	0.812	0.227	0.352	1.05	0.743
	0.131	0.856	0.226	0.344	0.997	0.730
	0.123	0.850	0.230	0.360	1.02	0.754
	0.134	0.832	0.234	0.365	1.01	0.743
06	0.149	1.04	0.242	0.389	1.28	0.823
	0.148	1.04	0.235	0.385	1.27	0.818
	0.149	1.04	0.238	0.387	1.28	0.822
	0.147	1.03	0.239	0.383	1.27	0.821
07	0.119	0.914	0.210	0.350	1.07	0.737
	0.122	0.896	0.217	0.348	1.06	0.743
	0.128	0.919	0.222	0.337	1.06	0.751
	0.126	0.903	0.216	0.355	1.09	0.748
08	0.151	1.05	0.237	0.364	1.13	0.790
	0.148	1.04	0.240	0.370	1.10	0.803
	0.154	1.03	0.237	0.373	1.08	0.798

单位为%

标物编号	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						
	0.148	1.01	0.238	0.371	1.13	0.801
09	0.142	0.890	0.242	0.37	1.14	0.809
	0.144	0.878	0.232	0.38	1.10	0.784
	0.150	0.857	0.238	0.36	1.09	0.772
	0.148	0.867	0.241	0.39	1.13	0.806
10	0.132	0.995	0.228	0.358	1.18	0.738
	0.154*	0.983	0.233	0.367	1.19	0.733
	0.137	0.989	0.229	0.382	1.20	0.756
	0.140	0.985	0.233	0.388	1.22	0.750

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 15 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)	9	9	9	9	9	9
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	8
总平均值 ($\bar{y}$) /%	0.137	0.942	0.231	0.365	1.09	0.770
重复性标准差 (S_r) /%	0.004	0.018	0.005	0.009	0.02	0.009
重复性变异系数/%	2.7	1.9	2.2	2.5	1.6	1.2
重复性限 (r) /%	0.011	0.052	0.015	0.026	0.05	0.026
再现性标准差 (S_R) /%	0.011	0.068	0.009	0.015	0.10	0.031
再现性变异系数/%	8.2	7.2	3.9	4.1	9.1	4.0
再现性限 (R) /%	0.032	0.191	0.026	0.043	0.28	0.088
$\gamma = S_R / S_r$	3.03	3.69	1.75	1.64	5.69	3.41
A	0.63	0.63	0.65	0.65	0.62	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) /%	0.001	-0.019	0.006	0.015	-0.05	0.000
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.007	-0.061	0.000	0.005	-0.11	-0.019
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	0.008	0.024	0.011	0.025	0.01	0.020
相对误差 RE/%	0.74	-2.0	2.7	4.3	-4.5	0.00

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 16。

表 16 干法灰化-分光光度法测定磷含量的精密度

单位为%

元素	水平范围 m^a	重复性限 r	再现性限 R
P	0.137~1.09	$r=0.0444m^{0.7186}$	$R=0.173 m$
^a 表中 m 为测试结果的总平均值。			

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。

生态地球化学样品中的磷的测定-干法灰化-钒钼黄分光光度法是经典的分析方法，此法的优点是操作简便，成本低。可在室温下显色，黄色稳定、干扰小，可见光范围内灵敏度较低，但测定范围广（约为 $75\ \mu\text{g/g} \sim 2.5\%$ ）故可广泛应用于含磷较高而且变化幅度较大的生态地球化学评价样品中磷的测定，本方法与《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-电感耦合等离子体发射光谱法（DZ/T 0253.5-202X）》相结合，可分别适用于包括磷的多元素和只测定磷的单元素分析，也可分别满足不同级别和装备的实验室测定动植物样品中磷含量的需求，具有广泛的使用前景。

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磷量分析标准方法。

（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 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 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/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

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以现代大型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磷成分分析标准方法。

（一）国家标准查新

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 电感耦合等离子体发射光谱法

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）

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。

本项目研制的生态地球化学动植物样品的分析标准方法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相关磷含量分析，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 6 部分：磷量的测定 干法灰化-分光光度法》，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 6 部分：磷含量的测定 干法灰化-分光光度法》，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。