



中华人民共和国国家标准

GB/T 13885—2017
代替 GB/T 13885—2003

饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌 含量的测定 原子吸收光谱法

Determination of the contents of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc in feeds—Method using atomic absorption spectrometry

(ISO 6869:2000, Animal feeding stuffs—Determination of the contents of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc—Method using atomic absorption spectrometry, MOD)

2017-11-01 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 13885—2003《动物饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的测定 原子吸收光谱法》。

本标准与 GB/T 13885—2003 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 用 GB/T 6682 代替 GB/T 6682—1992(见 4.1);
- 增加了结果计算的公式(见第 9 章);
- 删除了 5.5;5.6~5.9 相应调整为 5.5~5.8。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 6869:2000《动物饲料 钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的测定 原子吸收光谱法》。

本标准与 ISO 6869:2000 相比在结构上有较多调整,附录 A 中列出了本标准与 ISO 6869:2000 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 6869:2000 相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线(|)进行了标示,附录 B 中给出了相应技术性差异及其原因的一览表。

本标准做了下列编辑性修改:

- 将标准名称改为《饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的测定 原子吸收光谱法》;
- 增加了 8.3、8.6.2、8.6.3、8.7.2 和 8.7.3 的注。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)归口。

本标准起草单位:农业部饲料质量监督检验测试中心(济南)、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所[国家饲料质量监督检验中心(北京)]。

本标准主要起草人:孟凡胜、徐思远、贾铮、李斌、杨智国、朱良智、宫玲玲。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 13885—1992、GB/T 13885—2003。

饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌 含量的测定 原子吸收光谱法

1 范围

本标准规定了用原子吸收分光光度计测定饲料中钙(Ca)、铜(Cu)、铁(Fe)、镁(Mg)、锰(Mn)、钾(K)、钠(Na)和锌(Zn)含量的方法。

本标准适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和饲料原料中钙(Ca)、铜(Cu)、铁(Fe)、镁(Mg)、锰(Mn)、钾(K)、钠(Na)和锌(Zn)含量的测定。

本方法各元素含量的检出限为：

K, Na: 500 mg/kg;

Ca, Mg: 50 mg/kg;

Cu, Fe, Mn, Zn: 5 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

GB/T 14699.1 饲料 采样(GB/T 14699.1—2005, ISO 6497:2002, IDT)

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备(GB/T 20195—2006, ISO 6498:1998, IDT)

3 原理

试样在高温电阻炉 550 ℃±15 ℃下灰化之后，用盐酸溶液溶解残渣并稀释定容，然后导入原子吸收分光光度计的空氣-乙炔火焰中。测量每个待测元素的吸光度，并与对应元素标准曲线的吸光度比较定量。

4 试剂和溶液

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

4.1 水：GB/T 6682，三级。

4.2 盐酸(HCl)。

4.3 盐酸溶液，6 mol/L：盐酸+水=1+1。

4.4 盐酸溶液，0.6 mol/L：盐酸+水=5+100。

4.5 硝酸镧溶液：溶解 133 g 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 1 L 水中。可以使用其他镧盐配制成镧浓度相同的溶液。

4.6 氯化铯溶液：溶解 100 g 氯化铯(CsCl)于 1 L 水中。可以使用其他铯盐配制成铯浓度相同的溶液。

4.7 Cu、Fe、Mn、Zn 的标准贮备溶液：取 100 mL 水，125 mL 盐酸(4.2)于 1 L 容量瓶中，混匀。称取下列试剂于容量瓶中溶解并用水定容：

- 392.9 mg 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- 702.2 mg 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$;
- 307.7 mg 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- 439.8 mg 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

此贮备溶液中 Cu、Fe、Mn、Zn 的含量均为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

注：可以使用市售的标准溶液。

4.8 Cu、Fe、Mn、Zn 的标准溶液：准确移取 20.0 mL 的贮备溶液(4.7)加入 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容。此标准溶液中 Cu、Fe、Mn、Zn 的含量均为 20 $\mu\text{g/mL}$ 。该标准溶液使用时当天配制。

4.9 Ca、K、Mg、Na 的标准贮备溶液：称取下列试剂于 1 L 容量瓶中：

- 1.907 g 氯化钾(KCl)；
- 2.028 g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)；
- 2.542 g 氯化钠(NaCl)。

另称取 2.497 g 碳酸钙(CaCO_3)放入烧杯中，加入 50 mL 盐酸溶液(4.3)。

注意：当心产生的二氧化碳。

在电热板上加热 5 min，冷却后将溶液转移到含有 K、Mg、Na 盐的容量瓶中，用盐酸溶液(4.4)定容。此贮备溶液中 Ca、K、Na 的含量均为 1 mg/mL，Mg 的含量为 200 $\mu\text{g/mL}$ 。

注：可以使用市售的标准溶液。

4.10 Ca、K、Mg、Na 的标准溶液：准确移取 25.0 mL 贮备溶液(4.9)加入 250 mL 容量瓶中，用盐酸溶液(4.4)定容。此标准溶液中 Ca、K、Na 的含量均为 100 $\mu\text{g/mL}$ ，Mg 的含量为 20 $\mu\text{g/mL}$ 。配制的标准溶液贮存在聚乙烯瓶中，可以在 1 周内使用。

4.11 镉/铯空白溶液：取 5 mL 硝酸镉溶液、5 mL 氯化铯溶液和 5 mL 盐酸溶液(4.3)加入 100 mL 容量瓶中，用水定容。

5 仪器设备

所有的容器，包括配制标准溶液的吸管，在使用前用盐酸溶液(4.4)冲洗。如果使用专用的灰化坩埚和玻璃器皿，每次使用前不需要用盐酸溶液煮沸。实验室常用设备和专用设备如下。

- 5.1 分析天平：感量，0.1 mg。
- 5.2 坩埚：铂金、石英或瓷质，不含钾、钠，内层光滑没有被腐蚀，上部直径为 4 cm~6 cm，下部直径 2 cm~2.5 cm，高 5 cm 左右，使用前用盐酸溶液(4.3)煮沸。
- 5.3 硬质玻璃器皿。使用前用盐酸溶液(4.3)煮沸，并用水冲洗净。
- 5.4 电热板。
- 5.5 高温电阻炉：温度能控制在 $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.6 原子吸收分光光度计：波长范围符合 8.6.1 和 8.7.1 的规定。带有空气-乙炔火焰和背景校正功能。
- 5.7 Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Zn 空心阴极灯或无极放电灯。
- 5.8 定量滤纸。

6 采样

本标准未规定采样方法，建议按照 GB/T 14699.1 方法采样。

实验室得到有代表性的样品十分重要，样品在运输、贮存中不能损坏变质。保存的样品要防止变质及其他变化。

7 试样的制备

按 GB/T 20195 制备试样,试样粉碎粒度应通过 0.45 mm 分析筛。

8 分析步骤

8.1 检查是否含有有机物

用平勺取一些试料在火焰上加热。如果试料融化没有烟,即不存在有机物。如果试料颜色有变化,并且不融化,即试料含有有机物。

8.2 试料

根据估计含量称取 1 g~5 g 试料,精确到 1 mg,放入坩埚中。含有机物的试料,从 8.3 开始操作。不含有机物的试料,直接从 8.4 开始操作。

8.3 干灰化

将坩埚放在电热板上加热,直到试料完全炭化(要避免试料燃烧)。将坩埚转到 550 ℃ 预热 15 min 以上的高温电阻炉中灰化 3 h。冷却后用 2 mL 水湿润坩埚内试料。如果有炭粒,则将坩埚放在电热板上缓慢小心蒸干,然后放到高温电阻炉中再次灰化 2 h,冷却后加 2 mL 水湿润坩埚内试料。

注:含硅化合物可能影响复合预混合饲料灰化效果,使测定结果偏低。此时称取试料后宜从 8.4 开始操作。

8.4 溶解

取 10 mL 盐酸溶液(4.3),开始慢慢一滴一滴加入,边加边旋动坩埚,直到不冒泡为止(可能产生二氧化碳),然后再快速加入,旋动坩埚并加热直到内容物接近干燥,在加热期间避免内容物溅出。用 5 mL 盐酸溶液(4.3)加热溶解残渣后,分次用 5 mL 左右的水将试料溶液转移到 50 mL 容量瓶。冷却后用水稀释定容并用滤纸过滤。

8.5 空白溶液

每次测量,均按照 8.2、8.3 或 8.4 步骤制备空白溶液。

8.6 铜、铁、锰、锌的测定

8.6.1 测量条件

调节原子吸收分光光度计的仪器测试条件,使仪器在空气-乙炔火焰测量模式下处于最佳分析状态。Cu、Fe、Mn、Zn 的测量波长如下:

Cu:324.8 nm;

Fe:248.3 nm;

Mn:279.5 nm;

Zn:213.8 nm。

8.6.2 标准曲线

用盐酸溶液(4.4)稀释标准溶液(4.8),配制一组适宜的标准工作溶液。测量盐酸溶液(4.4)的吸光度和标准溶液的吸光度。用标准溶液的吸光度减去盐酸溶液(4.4)的吸光度,以吸光度校正值分别对 Cu、Fe、Mn、Zn 的含量绘制标准曲线。

注 1: 原子吸收分光光度计多具有自动绘制曲线的功能。

注 2: 非线性绘制曲线不是必需的。如果曲线呈现高次函数形状, 非线性绘制曲线的方法能提高测定数据的准确性。

8.6.3 试料溶液的测定

在同样条件下, 测量试料溶液(8.4)和空白溶液(8.5)的吸光度, 试料溶液的吸光度减去空白溶液的吸光度, 由标准曲线求出试料溶液中元素的浓度, 按第 9 章计算含量。必要时用盐酸溶液(4.4)稀释试料溶液和空白溶液, 使其吸光度在标准曲线线性范围之内。

注 1: 原子吸收分光光度计多具有自动计算试料溶液中元素浓度的功能。

注 2: 背景校正不是必需的。如果存在背景值, 采用背景校正能提高测定数据的准确性。

8.7 钙、镁、钾、钠的测定

8.7.1 测量条件

调节原子吸收分光光度计的仪器测试条件, 使仪器在空气-乙炔火焰测量模式下处于最佳分析状态。Ca、K、Mg、Na 的测量波长如下:

Ca: 422.6 nm;

K: 766.5 nm;

Mg: 285.2 nm;

Na: 589.6 nm。

8.7.2 标准曲线

用水稀释标准溶液(4.10), 每 100 mL 标准溶液加 5 mL 的硝酸镧溶液, 5 mL 氯化铯溶液和 5 mL 盐酸溶液(4.3)。配制一组适宜的标准工作溶液。

测量镧/铯空白溶液的吸光度。测量标准溶液吸光度并减去镧/铯空白溶液的吸光度。以校正后的吸光度分别对 Ca、K、Mg、Na 的含量绘制标准曲线。

注 1: 同 8.6.2 注 1。

注 2: 同 8.6.2 注 2。

8.7.3 试料溶液的测定

用水定量稀释试料溶液(8.4)和空白溶液(8.5), 每 100 mL 溶液加 5 mL 硝酸镧溶液, 5 mL 氯化铯溶液和 5 mL 盐酸溶液(4.3)。

在相同条件下, 测量试料溶液和空白溶液的吸光度。用试料溶液的吸光度减去空白溶液的吸光度。如果必要, 用镧/铯空白溶液再稀释试料溶液和空白溶液, 使其吸光度在标准曲线线性范围之内。

注 1: 同 8.6.3 注 1。

注 2: 同 8.6.3 注 2。

9 结果计算

试样中 Ca、Cu、Fe、Mn、Mg、K、Na 和 Zn 元素以质量分数 w 计, 数值以 mg/kg 或 g/kg 表示, 按式(1)计算, 按照表 1 修约:

$$w = \frac{(c - c_0) \times 50 \times N \times 1\,000}{m \times D} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- c —— 试料溶液中元素的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
- c_0 —— 空白溶液元素的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
- N —— 稀释倍数；
- m —— 试料的质量,单位为克(g)；
- D —— 数值以 mg/kg 表示时： 10^3 ,以 g/kg 表示时： 10^6 。

表 1 结果计算的修约

含 量	修约到
5 mg/kg~10 mg/kg	0.1 mg/kg
10 mg/kg~100 mg/kg	1 mg/kg
100 mg/kg~1 g/kg	10 mg/kg
1 g/kg~10 g/kg	100 mg/kg
10 g/kg~100 g/kg	1 g/kg

10 精密度

10.1 实验室的试验

实验室的试验结果见附录 C。由这些试验得到的值,可能不适用于附录 C 以外的(样品)基体和含量范围。

10.2 重复性

同一操作人员在同一实验室,用同一方法使用同样设备对同一试样在短期内所做的两个平行样结果之间的差值,超过表 2 或表 3 重复性限 r 的情况,不大于 5%。

表 2 预混料的重复性限(r)和再现性限(R)

元素	含量/(mg/kg)	r	R
Ca	3 000~300 000	$0.07 \times \overline{w}$	$0.20 \times \overline{w}$
Cu	200~20 000	$0.07 \times \overline{w}$	$0.13 \times \overline{w}$
Fe	500~30 000	$0.06 \times \overline{w}$	$0.21 \times \overline{w}$
K	2 500~30 000	$0.09 \times \overline{w}$	$0.26 \times \overline{w}$
Mg	1 000~100 000	$0.06 \times \overline{w}$	$0.14 \times \overline{w}$
Mn	150~15 000	$0.08 \times \overline{w}$	$0.28 \times \overline{w}$
Na	2 000~250 000	$0.09 \times \overline{w}$	$0.26 \times \overline{w}$
Zn	3 500~15 000	$0.08 \times \overline{w}$	$0.20 \times \overline{w}$

注： $\overline{w}$ 为两个结果的平均值(mg/kg)。

表 3 其他饲料的重复性限(*r*)和再现性限(*R*)

元素	含量/(mg/kg)	<i>r</i>	<i>R</i>
Ca	5 000~50 000	$0.07 \times \overline{w}$	$0.28 \times \overline{w}$
Cu	10~100	$0.27 \times \overline{w}$	$0.57 \times \overline{w}$
Cu	100~200	$0.09 \times \overline{w}$	$0.16 \times \overline{w}$
Fe	50~1 500	$0.08 \times \overline{w}$	$0.32 \times \overline{w}$
K	5 000~30 000	$0.09 \times \overline{w}$	$0.28 \times \overline{w}$
Mg	1 000~10 000	$0.06 \times \overline{w}$	$0.16 \times \overline{w}$
Mn	15~500	$0.06 \times \overline{w}$	$0.40 \times \overline{w}$
Na	1 000~6 000	$0.15 \times \overline{w}$	$0.23 \times \overline{w}$
Zn	25~500	$0.11 \times \overline{w}$	$0.19 \times \overline{w}$

注： $\overline{w}$ 为两个结果的平均值(mg/kg)。

注：表 2 和表 3 给出的重复性限和再现性限对各元素和范围用一个计算式表示。式中的系数是实验室测定结果的平均值。某些样品的测定值偏高，在统计时没有包括这些偏高的数据。大多数情况下这些离群值可能是由于样品的均匀度不好引起的(参见附录 C)。

10.3 再现性

不同分析人员在不同实验室，用不同设备使用同一方法对同一试样所得到的两个单独试验结果之间的绝对差值，超过表 2 或表 3 再现性限 *R* 的情况，不大于 5%。

11 检验报告

- 检验报告应包括：
- 识别样品所需的全部信息；
 - 采样方法(如果知道)；
 - 测定方法；
 - 本标准未指明的或可供选择的所有操作，以及可能影响测定结果的因素；
 - 所得到的测定结果；
 - 如果检验了重复性，给出最后的结果。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 6869:2000 相比的结构变化情况

表 A.1 给出了本标准与 ISO 6869:2000 的章条编号对照情况。

表 A.1 本标准与 ISO 6869:2000 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应 ISO 标准章条编号
—	5.5
5.5~5.8	5.6~5.9
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	附录 A

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 6869:2000 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 6869:2000 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 6869:2000 的技术性差异及其原因

本标准章条 编号	技术性差异	原因
2	关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况集中反映在第二章“规范性引用文件”中,具体调整如下: ——用 GB/T 6682 代替了 ISO 3696:1987(见第 4.1 条); ——用 GB/T 14699.1 代替了 ISO 6497,并由参考文献调整为规范性文件(见第 6 章); ——用 GB/T 20195 代替了 ISO 6498(见第 7 章)	适应我国的技术条件
4.1	“水,最低应符合 ISO 3696 三级用水”修改为“水,GB/T 6682,三级”	“水,GB/T 6682,三级”有最低符合三级用水的含义
5.5~5.8	删除了 5.5“水浴锅”,ISO 6869:2000 的 5.6~5.9 相应依次调整为 5.5~5.8	符合实际情况
5.7	删除了 ISO 6869:2000 中 5.7“(见 ISO 6956)”	适应我国的技术条件
7	明确了试样“过 0.45 mm 孔筛”	提高检测结果的精密度
8.3	“如果有炭粒,则将坩埚放在水浴锅上蒸干”修改为“如果有炭粒,则将坩埚放在电热板上缓慢小心蒸干”	容易蒸干,便于操作
9	增加了结果计算的公式: $w = \frac{(c - c_0) \times 50 \times N \times 1\,000}{m \times D}$	便于使用
11	对第 11 章内容进行了调整	调整后条文更清晰

附 录 C
(资料性附录)
实验室的测定结果

精密度试验是几个实验室从 1983 年开始,对混合(配合)饲料和预混合饲料,用与 ISO 5725:1986 一致的方法进行的。第一批的统计结果已经公布(见参考文献 4)。由这些试验结果得出的精密度不理想。为此对方法进行了改进。改进方法的精密度试验是由两组实验室完成的。

第一组(1986—1987),有 7 个国家的 26 个实验室参加了试验,样品有 1 个预混料,2 个混合(配合)饲料,大麦,半干青贮料,乳粉和猪粪。鉴于预混料结果不能令人满意,决定对预混料的方法进行修改。增加了预混料的实验室间试验。

第二组(1987—1988),有 13 个实验室参加了 8 个预混料(含有机物的 5 个)的试验。
两组实验室的结果统计见表 C.1~表 C.8。

表 C.1 钙结果统计

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	CV _r /%	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	CVR/%	$R/(\text{mg/kg})$
P1	12	0	24	51 000	1 413	2.9	4 000	5 654	10.9	16 000
P2	12	2	22	292 000	6 007	2.1	17 000	16 254	5.7	46 000
P3	12	2	22	136 000	2 120	1.6	6 000	12 367	9.0	35 000
P01	12	0	24	156 000	2 120	1.3	6 000	10 247	6.5	29 000
P02	12	2	22	11 900	389	3.2	1 100	636	5.5	1 800
P03	12	2	22	3 000	106	3.8	300	247	8.6	700
P04	12	0	24	7 900	177	2.1	500	530	6.9	1 500
P05	12	0	24	5 700	141	2.4	400	318	5.9	900
B	21	8	34	592	62	10.4	175	179	30.3	507
WS	21	8	34	4 860	130	2.7	369	604	12.4	1 710
MFH	21	10	32	7 650	195	2.6	552	753	9.8	2 130
MP	21	6	36	13 300	417	3.1	1 180	1 484	11.1	4 200
PF	21	2	40	33 200	565	1.7	1 600	6 855	20.6	19 400
MFL	21	9	33	47 400	1 106	2.3	3 130	3 424	7.2	9 690
^a P1:预混合料;P2:预混合料;P3:预混合料;P01:含有机物预混料;P02:含有机物预混料;P03:含有机物预混料;P04:含有机物预混料;P05:含有机物预混料;B:大麦;WS:半干青贮料;MFH:混合(配合)饲料 H;MP:乳粉;PF:猪粪;MFL:混合(配合)饲料 L。 ^b n_1:提供结果的实验室;n_2:去除的数;n_3:应用结果的数;$\bar{w}$:样品的钙平均含量;s_r:重复性标准偏差;CV_r:重复性变异系数;r:重复性限($r=2.8\times s_r$);s_R:再现性标准偏差;CVR:再现性变异系数;R:再现性限($R=2.8\times s_R$)。										

表 C.2 铜结果统计

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CV}_r/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P1	13	0	26	900	25	2.7	70	64	7.0	180
P2	13	0	26	1 000	28	2.8	80	67	6.8	190
P3	13	0	26	17 400	212	1.2	600	495	2.9	1 400
P01	13	0	26	4 540	78	1.7	220	152	3.3	430
P02	13	0	26	217	6.4	2.9	18	10	4.7	29
P03	13	2	24	1 050	57	5.4	160	141	13.5	400
P04	13	0	26	6 660	251	3.8	710	293	4.4	830
P05	13	0	26	39 100	495	1.2	1 400	1 555	3.1	4 400
B	22	6	38	6	0.4	8.4	1	1.4	21.3	4
WS	22	4	40	14	1.1	7.0	3	2.1	15.9	6
MFH	22	4	40	15	2.1	14.5	6	3.5	23.8	10
MP	22	4	40	2	0.4	19.4	1	1.4	61.7	4
PF	22	10	34	224	4.9	2.2	14	11	5.0	32
MFL	22	4	40	118	5.3	4.6	15	7.4	6.3	21
^{a,b} 同表 C.1,其中 $\bar{w}$ 为样品的铜平均含量。										

表 C.3 铁结果统计

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CV}_r/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P1	12	2	22	7 500	141	1.9	400	565	7.3	1 600
P2	12	2	22	22 600	565	2.5	1 600	1 555	6.9	4 400
P3	12	0	24	31 000	707	2.4	2 000	2 473	8.5	7 000
P01	12	0	24	4 000	106	3.0	300	318	8.3	900
P02	12	0	24	500	18	3.7	50	28	6.0	80
P03	12	0	24	9 600	212	2.2	600	636	6.7	1 800
P04	12	4	20	18 600	177	0.9	500	1 166	6.2	3 300
P05	12	0	24	19 000	353	2.6	1 000	2 120	11.1	6 000
B	21	4	38	79	2.8	3.7	8	11	13.9	31
WS	21	8	34	599	10	1.7	29	70	11.6	197
MFH	21	2	40	362	59	16.2	166	85	23.5	241
MP	21	4	38	8	2.5	30.5	7	5.7	68.5	16
PF	21	4	38	3 430	86	2.5	244	491	14.4	1 390

表 C.3 (续)

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CV}_r/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
MFL	21	6	36	1 290	40	3.1	113	111	8.6	315

^{a,b} 同表 C.1, 其中 $\bar{w}$ 为样品的铁平均含量。

表 C.4 镁结果统计

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CV}_r/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P1	12	0	24	111 000	2 120	1.9	6 000	5 654	5.2	16 000
P2	12	2	22	18 000	106	0.5	300	742	4.2	2 100
P3	12	0	24	2 050	53	2.5	150	152	7.4	430
P01	12	2	22	5 770	113	2.0	320	145	2.5	410
P02	12	2	22	1 640	28	1.7	80	49	3.2	140
P03	12	0	24	100	32	3.2	90	67	6.6	190
P04	12	0	24	1 670	42	2.5	120	110	6.6	310
P05	12	2	22	1 650	28	1.6	80	71	4.2	200
B	22	10	34	1 200	34	2.8	95	58	4.8	163
WS	22	8	36	2 260	80	3.5	226	128	5.7	363
MFH	22	8	36	1 640	45	2.7	126	120	7.3	340
MP	22	4	40	1 250	94	7.5	265	147	11.8	417
PF	22	8	36	9 980	128	1.3	362	576	5.8	1 630
MFL	22	10	34	3 040	27	0.9	76	143	4.7	405

^{a,b} 同表 C.1, 其中 $\bar{w}$ 为样品的镁平均含量。

表 C.5 锰结果统计

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CV}_r/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P1	13	0	26	2 600	71	3.3	200	318	12.0	900
P2	13	0	26	4 800	106	2.6	300	742	15.6	2 100
P3	13	0	26	10 100	247	2.4	700	883	8.8	2 500
P01	13	0	26	1 700	71	4.2	200	212	12.6	600
P02	13	0	24	159	5	3.1	14	18	11.2	50
P03	13	2	24	13 200	353	2.8	1 000	989	7.5	2 800
P04	13	4	22	4 870	78	1.6	220	166	3.4	470

表 C.5 (续)

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CVr}/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P05	13	0	26	5 600	141	2.3	400	530	9.5	1 500
B	22	6	38	16	0.4	2.4	1	3.2	19.8	9
WS	22	4	40	174	2.5	1.4	7	14	8.2	41
MFH	22	4	40	65	2.1	3.1	6	11	17.1	32
MP	22	8	36	1	0.4	26.6	1	0.7	52.0	2
PF	22	2	42	417	8.1	2.0	23	66	15.8	187
MFL	22	4	40	361	3.5	1.0	10	35	9.8	100
^{a,b} 同表 C.1,其中 $\bar{w}$ 为样品的锰平均含量。										

表 C.6 钾结果统计

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CVr}/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P1	11	0	22	700	71	8.3	200	212	33.9	600
P2	11	0	22	570	120	21.4	340	212	37.5	600
P3	11	0	22	1 000	71	7.7	200	247	25.0	700
P01	11	2	20	3 700	141	3.7	400	459	12.8	1 300
P02	11	0	22	10 000	247	2.4	700	989	9.9	2 800
P03	11	0	22	2 400	71	3.4	200	247	9.9	700
P04	11	2	20	14 900	495	3.3	1 400	777	5.2	2 200
P05	11	0	22	3 900	141	3.7	400	318	8.1	900
B	17	2	32	4 850	118	2.4	334	746	15.4	2 110
WS	17	4	30	30 100	551	1.8	1 560	2 237	7.4	6 330
MFH	17	2	32	6 330	160	2.5	454	898	14.2	2 540
MP	17	2	32	17 100	583	3.4	1 650	1 336	7.8	3 780
PF	17	2	32	11 200	505	4.5	1 430	936	8.3	2 650
MFL	17	6	28	17 800	746	4.2	2 110	1 155	6.5	3 270
^{a,b} 同表 C.1,其中 $\bar{w}$ 为样品的钾平均含量。										

表 C.7 钠结果统计

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CVr}/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P1	11	0	22	23 700	636	2.7	1 800	12 721	5.4	36 000

表 C.7 (续)

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CV}_r/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P2	11	2	20	5 900	212	3.3	600	777	13.5	2 200
P3	11	0	22	155 000	3 536	2.3	10 000	9 187	5.9	26 000
P01	11	0	22	33 900	1 025	3.0	2 900	2 155	6.4	6 100
P02	11	0	22	1 840	78	4.3	220	212	11.5	600
P03	11	2	20	680	120	17.6	340	120	17.9	340
P04	11	0	22	660	110	16.7	310	141	21.3	400
P05	11	0	22	580	134	23.0	380	155	26.8	440
B	15	8	22	117	10	8.7	29	20	17.3	57
WS	16	6	26	3 830	187	4.9	529	258	6.7	729
MFH	15	4	26	1 240	84	6.9	238	170	13.7	480
MP	16	6	26	4 210	142	3.4	402	246	5.8	696
PF	16	2	30	1 890	119	6.3	336	309	16.4	875
MFL	16	2	30	5 650	375	6.6	1 060	406	7.2	1 150
^{a,b} 同表 C.1, 其中 $\bar{w}$ 为样品的钠平均含量。										

表 C.8 锌结果统计

样品 ^a	参 数 ^b									
	n_1	n_2	n_3	$\bar{w}/(\text{mg/kg})$	$s_r/(\text{mg/kg})$	$\text{CV}_r/\%$	$r/(\text{mg/kg})$	$s_R/(\text{mg/kg})$	$\text{CVR}/\%$	$R/(\text{mg/kg})$
P1	13	2	24	5 200	177	3.1	500	353	7.1	1 000
P2	13	2	24	8 700	141	1.7	400	671	7.8	1 900
P3	13	4	22	14 600	318	2.3	900	459	3.2	1 300
P01	13	0	26	3 500	141	4.0	400	353	10.4	1 000
P02	13	0	26	260	21	7.6	60	39	15.0	110
P03	13	0	26	10 900	318	2.9	900	1 237	11.4	3 500
P04	13	2	24	10 000	247	2.4	700	671	6.6	1 900
P05	13	2	24	11 900	283	2.3	800	565	4.9	1 600
B	22	8	36	29	1.1	3.4	3	2.8	9.4	8
WS	22	12	32	44	1.1	2.1	3	1.8	4.3	5
MFH	22	6	38	47	3.2	6.5	9	3.9	8.3	11
MP	22	8	36	46	2.1	4.5	6	3.2	7.0	9
PF	22	8	36	569	11	2.0	32	33	5.8	94
MFL	22	6	38	106	3.5	3.4	10	7.1	6.7	20
^{a,b} 同表 C.1, 其中 $\bar{w}$ 为样品的锌平均含量。										

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.1—2004 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(ISO 5725-1:199, IDT)
- [2] GB/T 6379.2—2004 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(ISO 5725-2:1994, IDT)
- [3] ISO 5725:1986, Precision of test methods—Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter—laboratory tests¹⁾.
- [4] Ruig, W.G.de, J.Assoc.Off.Anal.Chem., 69, 1986, pp.1009-1013.

1) ISO 5725:1986 已作废。
