

《葡萄酒中无机元素的测定方法》

编制说明

《葡萄酒中无机元素的测定方法》行业标准
起草工作组
二〇一二年三月

《葡萄酒中无机元素的测定方法》 行业标准编制说明

一、工作简况

1、任务来源

根据工业和信息化部办公厅下达的 2010 轻工行业标准制定计划,《葡萄酒中无机元素测定方法》行业标准由中国食品发酵工业研究院等单位负责起草,全国食品发酵标准化中心归口。计划编号:2010-2866T-QB。

2、目的意义

葡萄酒中无机元素主要来源于两个方面(1)土壤中无机元素:葡萄生长过程中从土壤中吸收无机元素然后经过葡萄酿造进入葡萄酒中,这也是葡萄酒中无机元素来源的主要方面(2)外来污染:生长过程中施肥、喷洒农药等种植操作以及环境污染等和生产过程中发酵容器、使用的添加剂/加工助剂。微量无机元素是表征葡萄酒地域差异的重要指标,为葡萄酒产地溯源提供了一定的理论依据,研究葡萄酒中无机元素快速、准确的测定方法,对建立不同产区葡萄酒数据库,从而进行产地溯源具有十分重要的意义。因此全国食品发酵标准化中心提出制定《葡萄酒中无机元素的测定方法》行业标准计划。

3、简要编制过程

2011年1月-2011年7月本标准起草工作组通过查阅大量国内外无机元素测定的方法,通过对各方法的特点进行对比分析,选择采用 ICP-AES 及 ICP-MS 法进行葡萄酒中常量及痕量元素的测定。。对样品的处理方法、仪器测定条件等进行了优化,通过回收率、稳定性及精密度等一系列的研究,建立了 ICP-AES 及 ICP-MS 法测定葡萄酒中常量元素:Li、V、Co、Ni、Ga、Sr、Mo、Ba、Na、Mg、Si、P、K、Ca、Mn、Fe、B 种元素的分析方法。

2011年7月-2012年3月本方法经过中国食品发酵工业研究院、青岛市产品质量监督检验所、青岛啤酒技术中心、绍兴市产品质量监督检验院、深圳市华测检测技术股份有限公司等 5 家实验室进行验证,结果符合要求。

二、标准编制原则和主要内容

1、标准编制原则

以科学技术和实验数据为依据,结合产品实际生产情况,经过科学研究而制定。本标准的制定充分考虑葡萄酒行业发展,促进葡萄酒行业提高产品质量,增强企业的市场竞争力,确保标准的科学性、先进性、可操作性。

2、主要内容

本标准规定了葡萄酒中Li、V、Co、Ni、Ga、Sr、Mo、Ba、Na、Mg、Si、P、K、Ca、Mn、Fe、B等元素的分析方法。

本标准适用于葡萄酒中Li、V、Co、Ni、Ga、Sr、Mo、Ba、Na、Mg、Si、P、K、Ca、Mn、Fe、B等元素的测定。

三、主要试验（或验证）情况分析

针对葡萄酒中无机元素含量测定方法进行了系统研究，详细的研究数据见附件一。

(1) 样品消解条件研究：通过对葡萄酒不同消解方式的比较研究，结果表明：直接稀释对操作者要求相对较低，但是因为样品中含有乙醇及其他有机物，接口锥容易堵住，仪器清洗维护比较麻烦。敞开消解部分轻质量元素挥发损失，且对实验室环境要求比较高，密闭消解和微波消解可以减少敞开消解存在的部分问题，都满足试验要求，本实验最终选择密闭消解和微波消解进行葡萄酒样品前处理。**(2) 无机元素测定条件研究：**ICP-AES对样品中无机元素进行测定时对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线，而且光谱具有同步背景校正功能，因此综合分析强度、干扰情况及稳定性，选择谱线干扰小、精密度好的分析线。ICP-MS按照干扰小、丰度大的一般原则来选择同位素的质量数选择出被检测元素的分析线**(3) 方法线性及检出限：**无机元素的在线性范围内，浓度与峰面积呈良好的线性关系，相关系数 ≥ 0.995 ；ICP-AES及ICP-MS测定的元素检出限分别可达 $0.002(\mu\text{g/mL})$ 、 $0.01(\mu\text{g/L})$ 。**(4) 方法加标回收率：**在葡萄酒样品中加入3种不同浓度无机元素标准消解后测定，其大部分元素回收率在 $78.0\% \sim 121.0\%$ 之间。**(4) 方法精密度试验：**对同一葡萄酒样品平行消解六次进行测定，计算方法的重复性，各元素的RSD基本小于10%说明该方法重复性较好。**(5) 不同实验室间的验证：**本方法经过中国食品发酵工业研究院、青岛市产品质量监督检验所、青岛啤酒技术中心、绍兴市产品质量监督检验院、深圳市华测检测技术股份有限公司等5家实验室进行验证，结果符合要求。

四、标准中涉及的专利

无。

五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

该标准的实施，将填补我国葡萄酒中无机元素测定方法标准的空白；对建立不同产区葡萄酒数据库，从而进行产地溯源具有十分重要的意义，为保护我国高端产区葡萄酒提供有效技术支撑。

六、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析或与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况。

无。

七、 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

我国出台该标准从我国葡萄酒行业的实际情况出发，参考了国内外相关资料，体现了科学性、先进性和可操作性原则，在制定过程中充分考虑国内相关的法规要求，结合葡萄酒行业的特点；与相关标准法规包括强制性标准协调一致。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

九、 标准性质的建议说明

《葡萄酒中无机元素的测定方法》为推荐性行业标准。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

在本标准通过审核、批准发布之后，由相关部门组织力量对本标准进行宣贯，在行业内进行推广。建议本标准自发布6个月之后开始实施。

十一、 废止现行相关标准的建议

无。

十二、 其它应予说明的事项

该标准从我国葡萄酒行业的实际情况出发，参考了国内外相关资料，体现了科学性、先进性和可操作性原则，综合评定达到了国际水平。

《葡萄酒中无机元素的测定》

行业标准起草工作组

2012年3月

附件一 葡萄酒中无机元素测定方法学验证

一、研究背景

葡萄酒中的无机元素种类很多，除 K、Ca、Na、Mg 等元素外，包括稀土元素 Sr 等在内的大部分元素含量处于 $\mu\text{g/L}$ 以下，无机元素对葡萄酒构成和营养价值具有重要作用。其中部分元素如 Fe、Mn 等参与人体正常代谢，相反部分元素如重金属如 Pb、Cu 等过量则能破坏人体正常的功能，国家标准中对涉及食品安全的这些元素指标做了安全限量规定。无机元素在葡萄酒酿造和陈酿过程中也占有重要作用，参与酵母活动和葡萄酒的理化变化。发酵过程中 Ca、K、Mg 和 Na 元素通过维持酒体的 pH 值和离子浓度，进而维持酵母正常的生理代谢，Cu、Fe、Mn、Zn 等元素被酵母利用以启动某些酶的活性；反之，K 和 Ca 的浓度也可以改变酒体的 pH，进而改变 Cu 和 Fe 的氧化性形成浑浊。

微量无机元素是表征地域差异的重要指标，其依据是生物组织不断从其生活的环境如土壤、水、食物和空气中累积各种矿物元素，不同地域来源的生物体中元素含量有很大差异。影响地域痕量元素差异的因素主要包括土壤种类、土壤的 pH、人类污染、大气和气候的差异以及矿物元素相互之间的作用等，无机元素常为葡萄酒产品产地溯源提供了一定的理论依据。

用于无机元素分析的技术手段很多，常见分析方法有分光光度法、火焰原子吸收光谱仪 (FAAS)、石墨炉原子吸收光谱仪 (GFAAS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES、ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)、阳极溶出伏安法、示波极谱法等。表 1 对常用的机种分析技术的原理和特点进行简单比较，ICP-AES 及 ICP-MS 法，其精密度好动态线性范围好 (4-6 个数量级)，可同时测定多元素，已经广泛应用于多个研究领域，经过对比分析，标准起草组决定采用 ICP-AES 及 ICP-MS 法进行葡萄酒中常量及痕量元素的测定。

表 1 常用的 4 种无机元素检测技术比较

Tab.1 Comparison of metals analysis technology

技术	原理	优点	缺点
FAAS	利用待测样品元素的自由基态原子对特征辐射的共振吸收。样品进入雾化室，通过火焰原子化过程，经干燥、熔融、蒸发、解离、还原等过程，产生大量的基态自由原子	选择性好、速度快、成本低、易操作、应用广。	灵敏度低、不能多元素同时测定、样品需要量大、线性范围窄

	和部分激发态原子、离子、分子。		
GFAAS	利用待测样品元素的自由基态原子对特征辐射的共振吸收。石墨炉原子吸收法的原子化由分阶段的电流加热升温完成。在原子化阶段温度最高,分析元素蒸发并解离为原子,测量分析元素的原子吸收光谱信号。	GFAAS 检测限低 ($\mu\text{g/L}$ 级、 ng/L)、耗样少、还可直接分析悬浮样、乳浊液等,可避免消解引起的玷污与损失。	只能单元素测定,石墨管使用寿命有限,运行成本高,线性范围很窄,麻烦费时基体干扰比较严重,校准曲线易于变动。
ICP-AES	样品经雾化后由氩载气带入等离子体火炬中,气化后的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱,特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液比较,实现定量测定。	适用范围广,可分析的元素较多,精密度好动态线性范围好(4-6个数量级),可多元素同时分析,分析速度较快。	仪器成本较高,有些元素检出限有限,未知和复杂基体的光谱干扰严重。
ICP-MS	样品溶液和氩气一起被雾化形成细的气溶胶雾滴,并进入等离子体中原子化和离子化,接口从常压等离子体中提取离子进入质谱仪的高真空区,四极杆质量过滤器允许特定质荷比的离子在指定时间内通过并到达检测器,与标准溶液比较,实现定量测定。	样品需要量少,动态线性范围极好(9个数量级),可以半定量测定多元素同时分析,分析速度快,检出限低,可进行同位素判别和测定。	仪器成本很高,数据精密度没有电感耦合等离子体发射光谱法好。

二、方法测定条件的选择

1、 样品消解方法选择

葡萄酒样品中 80%为水,其余 20%主要包括乙醇、糖、蛋白质、有机酸、无机元素等有机物质和无机元素,采用密闭消解、敞开消解、直接稀释和微波消解对样品进行前处理,图 1 是密闭消解、敞开消解葡萄酒样并测试 Li、Co、U 等多种元素的拟合曲线,如

图所示，虽然前处理方法不同，但是测试结果有很好的相关性。

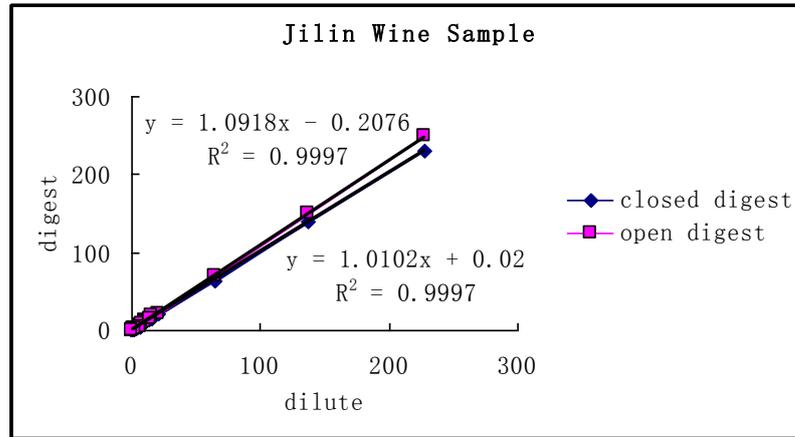


图 1 稀释和消解法测定微量元素含量对比 (B、Mg、Al、Ca、Fe 含量除以 1000 作图)

对密闭湿法消解和微波消解做了对比，微波消解空白值都比较低，密闭湿法消解 Se 和 Sr 元素的空白值比较高，而且微波消解可以批量处理，结果如图 2 所示。

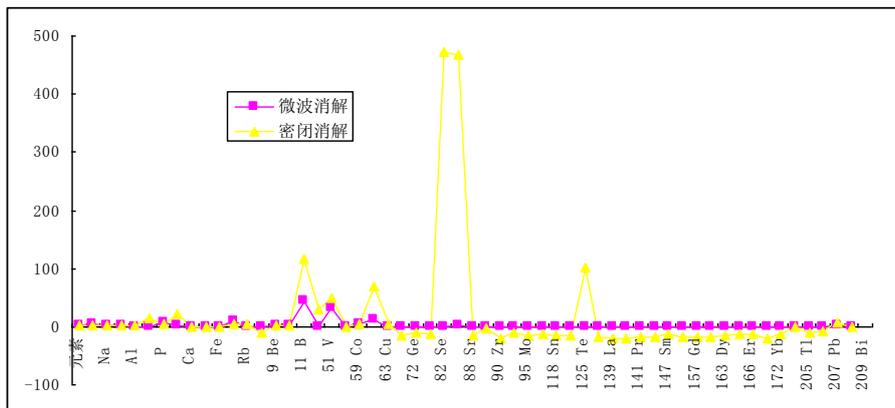


图 2 微波消解和密闭消解对比图

上图说明结果分析说明几种前处理方法都可以满足上机测试，相比之下直接稀释对操作者要求相对较低，平行样测试效果较好，但是因为样品中含有乙醇及其他有机物，接口锥容易堵住，仪器清洗维护比较麻烦。敞开消解部分轻质量元素挥发损失，且对实验室环境要求比较高，密闭消解和微波消解可以减少敞开消解存在的部分问题，都满足试验要求。在样品量较少时，密闭消解操作简单，消解彻底，操作成本较低；微波消解可是实现批量消解，且消解时间短，但仪器成本较高，适合于大量试验样品操作。本实验最终选择密闭消解和微波消解进行葡萄酒样品前处理。

2、ICP-AES 元素谱线的选择

分析波长的选择及背景的校正

ICP-AES 对样品中无机元素进行测定时对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线，而且光谱具有同步背景校正功能，因此试验中对每个测定元素选取 2-3 条谱线进行测定，综合分析强度、干扰情况及稳定性，选择谱线干扰小、精密度好的分析线。选择出被检测元素的分析线如表 2 所示。

表 2 被测元素的分析线

Tab.2-5 Analysis line for measured elements in the ICP-AES

元素	分析线波长/nm	元素	分析线波长/nm
Na	589.592	Mn	257.610
Mg	285.213	Fe	238.204
Si	251.611	K	766.490
P	213.617	Ca	317.933
B	249.677		

3、ICP-MS 测定元素同位素、内标的选择

质谱测定中，许多元素具有多个同位素，本实验按照干扰小、丰度大的一般原则来选择同位素的质量数。根据参考文献，通过部分无机元素如 Sr 同位素比例能够实现产地判别的报道，因此部分元素进行了同位素测定，元素质量数的选择见表 3。

表 3 元素质量数的选择

Tab.3 Select the number of elements

元素	质量数	元素	质量数	元素	质量数
Li	7	Sr	86	Ga	69
V	51	Sr	88	Ba	137
Co	59	Mo	95	Ni	60

在 ICP-MS 分析过程中，分析信号会随时间而发生漂移，而且分析样品时基体效应明显，被检测元素信号会发生抑制或增强效应。内标元素的选择，不仅能改善精密度，而且还能补偿随浓度倍增的干扰，有效的解决了上述两个问题，选择内标的原则是尽可能靠近待测原色的质量数，而且待测样品中不含有此元素。常用的内标有 ^{45}Sc 、 ^{89}Y 、 ^{115}In 、 ^{209}Bi 等几种。

对葡萄酒中无机元素进行半定量测试，发现通过 ICP-MS 测定的无机元素种类很多，约有 50 多种，元素质量数从 Li 到 Pb 等元素，未检测到有 In 元素，因此本试验选择了中间质量数的 ^{115}In 作为待测元素的内标物质。标准曲线的浓度范围在 0-100 $\mu\text{m/g}$ 之间，本实验中使用的 ^{115}In 内标溶液的浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 。

三、方法的有效性评价

1、线性范围及相关系数

各元素的线性关系如下

表 4 标准曲线线性范围及线性相关系数

Tab.4 Standard curve linear range and linear correlation coefficient

元素	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	相关系数	元素	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	相关系数
Na	0~20	0.9951	K	0~20	0.9938
Mg	0~20	0.9998	Ca	0~20	0.9992
Si	0~20	0.9985	Mn	0~20	0.9992
P	0~20	0.9923	Fe	0~20	0.9994
B	0~20	0.9945			

表 5 标准曲线线性范围及线性相关系数

Tab.5 Standard curve linear range and linear correlation coefficient

元素	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数	元素	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数
Li	1~100	0.9999	86Sr	1~100	0.9988
V	1~100	0.9985	88Sr	1~100	0.9990
Co	1~100	0.9987	Mo	1~100	0.9989
Ni	1~100	0.9993	Ba	1~100	0.9989
Ga	1~100	0.9984			

2、方法的检出限及精密度

在优化的试验条件下，对样品的消解试剂空白测定 10 次，取 3 倍标准偏差所对应的

浓度为各元素的检出限。

表 6 ICP-AES 方法的检出限和精密度

Tab.6 The detection limit and precision

元素	检出限 (μ g/mL)	RSD/%	元素	检出限 (μ g/mL)	RSD/%
Na	0.0186	2.20	Mn	0.0016	1.68
Mg	0.0328	12.70	Fe	0.0109	8.93
Si	0.0564	7.45	B	0.0199	4.98
P	0.0137	12.41	K	0.0102	1.31
Ca	0.0071	6.57			

表 7 ICP-MS 方法的检出限和精密度

Tab.7 The detection limit and precision

元素	检出限 (μ g/L)	RSD (%)	元素	检出限 (μ g/L)	RSD (%)	元素	检出限 (μ g/L)	RSD (%)
Li	0.04	9.68	Co	0.13	6.66	Mo	0.01	7.23
V	0.01	6.35	Ni	0.08	9.61	Ba	0.10	5.47
Ga	0.08	7.65	Sr88	0.02	6.23	Sr86	0.02	6.65

3、方法的回收率

加入一定量的标准溶液进行加标回收试验，其回收率在 78.0% ~ 121.0%之间。

表 8 ICP-AES 方法的回收率 (μ g/mL)

Tab.8 The recovery of method (μ g/mL)

元素	本底值	加入量	回收率 (%)	元素	本底值	加入量	回收率 (%)
B	0.37	5.0	104.61	P	21.26	5.0	100.16
Na	0.30	5.0	99.23	K	30.65	5.0	99.20
Mg	5.88	5.0	99.65	Ca	5.06	5.0	102.58
Si	1.49	5.0	105.08	Fe	1.04	5.0	89.33
Mn	2.23	5.0	102.4				

注：用 ICP-AES 测定 K 元素时容易出现信号饱和，加大稀释倍数可以很好的改善回

收率问题，Mn、Fe 元素做标准曲线的时候强制过零点。

表 9 ICP-MS 方法的回收率 ($\mu\text{g/L}$)

Tab.9 The recovery of method

元素	加入量	检出加入量	回收率 (%)	元素	加入量	检出加入量	回收率 (%)
7 Li	5.0000	6.0970	121.94	137 Ba	5.0000	5.1870	103.74
51 V	5.0000	5.7846	122.04	59 Co	5.0000	5.2711	105.42
69 Ga	5.0000	5.3068	115.69	60 Ni	5.0000	4.9220	98.44
86 Sr	5.0000	5.5800	101.60	88 Sr	5.0000	5.6300	112.60
95 Mo	5.0000	5.4914	109.83				

四、本方法的验证结果

本方法经过中国食品发酵工业研究院、青岛市产品质量监督检验所、青岛啤酒技术中心、绍兴市产品质量监督检验院、深圳市华测检测技术股份有限公司 等 5 家实验室的进行了方法验证；制备了 1#，2#，3#，4#，5#对照样品，不同实验室严格按照标准文本进行检测，并及时反馈数据，具体验证结果见附表 A。

附表A 实验室间验证结果

表1 6个实验室验证数据统计表

验证单位	Li($\mu\text{g/L}$)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	11.18	11.81	23.61	24.23	34.28	36.37	46.27	48.57	59.36	59.36
Lab2										
Lab3	11.04	11.78	20.88	20.07	32.52	37.13	51.54	48.14	59.97	60.43
Lab4	0.61	0.62	1.30	1.40	1.80	1.90	2.70	2.80	3.90	4.10
Lab5	10.00	9.90	26.00	33.00	38.00	33.00	54.00	49.00	63.00	64.00
平均值	10.95		24.63		35.22		49.59		61.02	
RSD%	7.64		18.87		6.45		5.54		3.26	

注：舍去 Lab4

验证单位	V($\mu\text{g/L}$)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	49.90	45.17	63.03	65.07	73.07	75.58	85.45	86.63	96.20	98.50
Lab2	51.12	51.34	62.54	62.87	74.53	78.78	88.74	90.11	104.56	97.75
Lab3	47.63	49.65	59.96	60.60	71.77	72.67	84.84	85.43	96.15	93.81
Lab4	50.00	50.00	62.00	63.00	72.00	72.00	83.00	84.00	110.00	120.00
Lab5	48.00	45.00	59.00	55.00	69.00	69.00	75.00	81.00	87.00	87.00
平均值	48.78		61.31		72.84		84.42		99.10	
RSD%	4.65		4.61		4.04		5.01		10.23	

验证单位	59Co($\mu\text{g/L}$)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1										
Lab2	5.79	5.65	14.27	14.38	25.10	25.53	36.47	37.51	47.50	46.09
Lab3	6.78	6.25	14.59	13.47	24.29	26.75	36.20	37.42	47.02	45.63
Lab4	5.40	5.30	17.00	17.00	29.00	29.00	42.00	42.00	49.00	49.00
Lab5	4.70	4.20	14.00	14.00	24.00	26.00	34.00	36.00	45.00	44.00
平均值	5.51		14.84		26.21		37.70		46.65	
RSD%	14.87		9.26		7.38		7.60		3.89	

验证单位	60Ni($\mu\text{g/L}$)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1										
Lab2	9.15	9.37	29.05	28.09	30.80	31.06	41.92	43.73	54.94	51.93
Lab3	12.51	13.50	35.47	24.51	32.11	34.47	44.49	46.83	59.26	55.05
Lab4	54.00	54.00	53.00	51.00	74.00	71.00	90.00	92.00	88.00	89.00
Lab5	21.00	19.00	30.00	32.00	40.00	41.00	46.00	51.00	59.00	56.00

平均值	14.09	29.85	34.91	45.66	56.03
RSD%	34.98	12.40	12.99	6.86	4.93

注：舍去 Lab4

验证单位	63Cu(μg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	49.61	50.25	64.37	65.01	74.37	74.99	84.00	84.66	95.63	92.35
Lab2	46.23	49.57	59.95	59.95	73.36	78.54	80.79	86.67	85.52	96.42
Lab3										
Lab4	44.00	44.00	55.00	55.00	61.00	61.00	70.00	71.00		
Lab5	61.00	53.00	70.00	61.00	74.00	75.00	77.00	92.00	93.00	96.00
平均值	49.71		61.28		71.53		80.76		93.15	
RSD%	11.17		8.32		9.34		9.50		4.39	

验证单位	Ga(μg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	7.51	6.07	18.79	19.86	29.10	30.33	40.47	42.14	50.25	51.30
Lab2	6.25	5.35	16.35	15.63	31.54	31.83	42.43	41.80	52.83	53.44
Lab3										
Lab4	5.70	5.90	17.00	17.00	29.00	28.00	40.00	39.00	45.00	46.00
Lab5	6.00	4.70	15.00	14.00	24.00	25.00	33.00	35.00	46.00	43.00
平均值	5.93		16.70		28.60		39.23		48.48	
RSD%	13.55		11.54		9.98		8.84		8.14	

验证单位	Sr86 (μg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	967.41	755.54	1005.42	1018.89	1018.34	1016.20	1017.69	1016.08	1023.42	1018.23
Lab2	932.06	947.49	974.53	974.87	990.11	1000.62	1004.31	1026.53	1017.24	988.23
Lab3	899.44	890.93	911.86	925.42	914.33	929.25	916.81	958.15	946.68	913.37
Lab4	1100.00	1100.00	1100.00	1100.00	1100.00	1100.00	1100.00	1100.00	1300.00	1300.00
Lab5	863.00	878.00	906.00	904.00	950.00	967.00	938.00	978.00	986.00	990.00
平均值	933.39		982.10		998.58		1005.56		1048.32	
RSD%	11.26		7.58		6.39		6.11		13.06	

验证单位	Sr88(μg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	973.70	967.71	1016.39	1025.74	1011.40	1021.48	1018.45	1026.97	1042.00	1035.00
Lab2	969.20	990.95	1015.24	1082.23	1099.78	1241.67	1240.34	1272.02	1260.09	1183.96
Lab3	960.10	962.83	969.15	983.06	984.18	986.88	983.14	1018.59	1012.42	967.75
Lab4	1200.00	1200.00	1200.00	1300.00	1200.00	1300.00	1200.00	1300.00	1500.00	1500.00
Lab5	837.00	847.00	874.00	868.00	914.00	932.00	901.00	944.00	938.00	948.00

平均值	990.85	1033.38	1069.14	1090.45	1138.72
RSD%	12.36	12.96	12.61	13.48	18.97

验证单位	Mo95(μg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	4.02	5.17	14.49	15.95	25.37	26.22	36.03	37.79	45.32	48.63
Lab2	4.04	4.03	14.84	14.89	25.54	25.97	36.48	37.66	47.89	46.17
Lab3	4.66	4.24	16.19	15.08	26.48	27.42	38.00	37.68	49.13	48.19
Lab4										
Lab5	7.30	5.60	16.00	16.00	26.00	27.00	35.00	37.00	48.00	50.00
平均值	4.36		15.43		26.25		36.95		47.92	
RSD%	10.67		4.34		2.66		2.84		3.18	

验证单位	Ba137(μg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	194.53	157.98	218.08	227.10	225.47	225.32	238.28	239.44	248.20	249.00
Lab2	168.36	171.40	178.48	175.14	186.56	188.80	199.74	203.36	223.76	202.10
Lab3	169.88	161.40	175.60	185.17	181.55	192.58	194.83	201.21	258.17	192.47
Lab4	200.00	200.00			220.00	220.00				
Lab5	219.00	183.00	216.00	193.00	218.00	242.00	218.00	241.00	228.00	248.00
平均值	182.56		196.07		210.03		216.98		231.21	
RSD%	10.98		10.80		9.88		9.15		10.37	

验证单位	Na (mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	5.16	5.89	6.76	6.20	1.81	1.62	3.96	3.82	9.55	9.43
Lab2	5.70	5.60	5.60	5.60	1.90	1.80	3.80	3.80	9.80	9.80
Lab3	6.60	6.80	9.30	9.00	1.60	1.70	7.10	7.20	9.30	9.40
Lab4	6.21	6.02	6.10	5.92	1.78	1.79	3.62	3.69	9.22	9.25
平均值	6.00		6.03		1.75		4.62		9.47	
RSD%	8.94		7.02		5.84		33.79		2.43	

注：舍去 Lab3 中 2#样品数据

验证单位	Mg (mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	79.02	72.02	94.50	90.20	142.16	139.25	87.56	81.25	152.52	153.40
Lab2	71.00	71.00	84.00	84.00	130.00	130.00	81.00	80.00	150.00	152.00
Lab3	70.00	70.00	86.00	83.00	136.00	135.00	77.00	78.00	142.00	150.00
Lab4	74.00	76.00	88.00	85.00	140.25	138.21	82.25	80.45	152.01	154.01
平均值	72.88		86.84		136.36		80.94		150.74	
RSD%	4.43		4.49		3.32		3.93		2.53	

验证单位	Si (mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	4.75	4.89	7.01	7.20	21.61	22.03	9.94	10.12	7.52	7.60
Lab2	5.30	5.20	7.80	7.90	23.00	22.00	11.00	11.00	7.70	7.70
Lab3	1.40	3.20	0.83	5.00	4.60	12.50	5.00	3.90	3.30	2.10
Lab4	4.95	4.98	7.20	7.35	20.30	21.23	10.58	10.62	7.52	7.49
平均值	5.01		7.38		21.46		10.56		7.57	
RSD%	3.43		4.23		4.24		3.53		1.17	

注：舍去 Lab3

验证单位	P (mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	39.44	42.34	165.20	169.02	233.52	236.02	89.87	88.25	160.73	162.35
Lab2	49.00	49.00	190.00	190.00	260.00	260.00	110.00	120.00	180.00	180.00
Lab3	40.00	38.00	182.00	175.00	245.00	239.00	86.00	89.00	170.00	174.00
Lab4	41.20	42.35	175.00	179.20	240.20	238.25	90.25	91.05	168.30	165.20
平均值	42.67		178.18		244.00		95.55		170.07	
RSD%	9.78		5.05		4.27		12.97		4.37	

验证单位	K (mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	176.59	179.52	241.28	230.00	444.46	440.50	156.11	154.23	347.66	342.50
Lab2	180.00	180.00	240.00	240.00	460.00	450.00	150.00	150.00	360.00	360.00
Lab3	142.00	144.00	205.00	199.00	411.00	417.00	120.00	122.00	356.00	317.00
Lab4	182.00	180.23	230.20	232.05	432.02	438.62	148.30	142.56	345.20	350.25
平均值	170.54		227.19		436.70		142.90		347.33	
RSD%	10.01		7.16		3.74		9.88		4.00	

验证单位	Ca(mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	101.28	105.50	100.08	92.50	104.08	92.50	128.22	120.25	52.61	50.25
Lab2	90.00	89.00	83.00	83.00	87.00	86.00	84.00	83.00	52.00	53.00
Lab3	95.00	88.00	89.00	82.00	91.00	85.00	77.00	75.00	55.00	66.00
Lab4	98.00	99.02	86.25	82.52	89.23	87.35	86.25	85.65	56.23	54.65
平均值	95.72		87.29		90.27		92.42		54.97	
RSD%	6.61		7.28		6.79		21.80		8.80	

验证单位	Mn(mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	0.95	0.92	2.72	2.49	10.07	10.10	1.42	1.50	2.15	2.05

Lab2	0.91	0.90	2.20	2.20	10.00	10.00	1.40	1.40	1.90	1.90
Lab3	0.80	0.77	2.00	2.00	9.40	9.50	1.20	1.20	1.70	1.70
Lab4	0.89	0.76	2.30	2.4	10.09	9.89	1.26	1.23	1.92	1.89
平均值	0.86		2.29		9.88		1.33		1.90	
RSD%	8.54		10.73		2.79		8.81		8.11	

验证单位	Fe (mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	11.29	11.20	2.16	2.53	2.25	2.35	3.28	2.26	3.86	3.96
Lab2	11.00	11.00	2.10	2.10	2.50	2.50	3.60	3.60	3.90	4.00
Lab3	11.00	10.00	3.70	2.20	4.70	2.10	3.00	2.70	4.50	4.40
Lab4	10.58	10.89	2.32	2.41	2.40	2.41	3.20	3.26	4.05	4.12
平均值	10.99		2.27		2.40		3.39		3.98	
RSD%	2.27		7.84		3.92		5.76		2.40	

验证单位	B (mg/L)									
	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		5#样品	
Lab1	4.07	4.26	5.26	5.36	5.89	5.90	1.81	1.79	13.82	13.69
Lab2	4.50	4.40	5.50	5.50	6.00	5.90	1.50	1.50	13.00	13.00
Lab3	3.60	3.60	5.10	5.30	5.60	5.50	1.70	1.60	12.96	13.00
Lab4	4.07	4.26	5.02	5.03	5.49	5.50	1.76	1.70	13.52	13.62
平均值	4.10		5.26		5.72		1.67		13.33	
RSD%	8.27		3.68		3.83		7.39		2.78	