

杨榕, 顾铁新, 潘含江, 等. 乌龙茶和绿茶成分分析标准物质复研制[J]. 岩矿测试, 2023, 42(2): 420-431. doi: 10. 15898/j. cnki. 11-2131/td. 202202180025.

YANG Rong, GU Tiexin, PAN Hanjiang, et al. Redevelopment of Oolong Tea and Green Tea Component Analysis Reference Materials [J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 420-431. doi: 10. 15898/j. cnki. 11-2131/td. 202202180025.

乌龙茶和绿茶成分分析标准物质复研制

杨榕, 顾铁新, 潘含江*, 刘妹, 赵凯
(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要: 20 世纪 80 年代至今, 中国已研制了 9 种茶叶成分标准物质。中国地质调查局于 2004 年下达中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的一套适用于覆盖区农业生态地球化学评价的生物地球化学系列标准物质, 其中包括两种茶叶标准物质, 定值组分 60 余项, 包括植物营养元素、有毒、有害元素和重金属污染元素以及人们关心的一些微量营养元素等, 满足了相关食品卫生安全及生物样品成分检验分析的需要, 取得了显著的社会效益。随着农业生态地质调查工作全面部署和展开, 对生物样品的分析测试任务加大, 对相应地球化学标准物质的需求也随之增加。本文复制了 GBW10016a 和 GBW10052a 两种茶叶标准物质, 候选物分别为福建武夷山乌龙茶和江西上饶市婺源绿茶。研制过程严格按照 JJG 1006—1994、JJF 1343—2012 和 JJF1646—2017 等相关规范要求, 候选物经粗碎、干燥、细碎、过筛、混匀等步骤制备而成, 经统计学检验, 样品均匀、稳定性良好, 定值采用多家实验室合作定值的方式进行, 优选国内技术实力较强、仪器设备先进、且有相关标准物质定值测试经验的 11 家实验室, 采用电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)、原子荧光光谱法(AFS)等准确可靠的方法共分析 61 项指标。GBW10016a 最终给出认定值 54 项, 参考值 3 项; GBW10052a 定值 57 项, 参考值 3 项。本次研制的茶叶标准物质定值成分多样、量值准确可靠, 符合国家一级标准物质的要求。与原批次标准物质相比, GBW10016a 定值指标增加了 Ag 和 Sn, Ge 和 Tl 由原批次的参考值升级为标准值; GBW10052a 增加了 Al、Ag、Cl、I、N、S、Sb、Sc、Si 及 Sn 由原批次的参考值升级为标准值。本次复研制的标准物质, 在同类型中占据重要地位, 研制过程严格按照相关规范执行, 测试方法经典可靠, 定值结果准确度高, 于 2019 年被审批为国家一级标准物质, 能够有效支撑农业生态环境地球化学调查与评价、生物样品的分析及食品与农产品分析测试的需要。

关键词: 茶叶; 标准物质; 定值元素; 电感耦合等离子体质谱/发射光谱法; 质量控制

要点:

- (1) 样品定值多样, 量值准确, 符合国家一级标准物质要求。
- (2) 研制的 2 种茶叶标准物质 GBW10016a 给出认定值 54 项, 参考值 3 项; GBW10052a 定值 57 项, 参考值 3 项。
- (3) 与原标准物质相比, 不确定度范围缩小, 定值指标增加 Ag、Sn、Al, 且 Ge、Tl、Cl 等 11 种指标由参考值升级为标准值。

中图分类号: O657. 31 文献标识码: B

随着人们对自身健康和生活品质的关注, 茶以其特殊的营养和保健作用得到越来越多人的认可和重视。

茶树对矿质元素的吸收除了与各类矿质元素的富集能力相关外, 还与灌溉、施肥、土壤理化性质、降

收稿日期: 2022-02-18; 修回日期: 2022-05-16; 接受日期: 2022-05-23
基金项目: 中央财政科研项目“6 个生物成分分析标准物质复制”(JY201908); 中国地质调查局地质调查项目“全国土地质量调查监测与成果集成”(DD20221770)
第一作者: 杨榕, 硕士, 工程师, 地球化学专业。E-mail: yangrong0516@ 163. com。
通信作者: 潘含江, 博士, 高级工程师, 地球化学专业。E-mail: 121006999@ qq. com。

水量等因素有关。随着工业化和城市化进程的不断加剧,污染物排放量日渐增多,一些地区的茶叶生产暴露于污染环境,有可能导致茶叶重金属、农药超标,并通过饮用而影响人体健康^[1],因此茶园产区生态环境状况、茶叶安全品质仍将是今后需要关注的问题。

中国地质调查局于 1999 年着手开展的“中国覆盖区土壤 1: 25 万农业生态环境地球化学调查与评价”和农业部 2003 年开始进行的“耕地地力调查与评价”的试点研究,调查目的都是全面掌握中国国土资源的生态环境,为环境和农业区域规划、发展绿色农业及合理施肥提供科学依据,诸多方面都需要对生物样品的成分进行准确测试和量值比对,使得对生物类标准物质的需求不断增加^[2]。中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(以下简称“物化探所”)研制的武夷山茶叶(GBW10016)和婺源绿茶(GBW10052)两种一级标准物质定值元素多,品种选择上也以量大面广具有代表性的农产品为主体,主要为生态地球化学调查服务,样品应用广泛,取得了显著的社会效益。但是近十多年来,随着社会经济发展,土壤、大气、水等生态环境也发生了较大变化,原有的茶叶标准物质的特性量已经不能完全满足现在的需求,已有存量也已基本耗尽,亟待补充更新。

本文以武夷山乌龙茶和江西上饶绿茶为原材料,对原有品种标准物质进行复(研)制,研制过程严格按照一级标准物质技术规范执行,采用多家实验室联合定值的方式,以电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)、原子荧光光谱法(AFS)等多种不同原理的准确可靠的方法共分析 61 项指标,包括了植物营养元素、有毒、有害元素和重金属污染元素等,拟满足农业生态环境地球化学调查与

评价,生物样品测试及农产品品质、卫生与安全评价测试的需要。

1 国内外茶叶标准物质研制和应用现状

国内外茶叶标准物质研制现状见表 1。中国茶叶标准物质的研制始于 20 世纪 80 年代,至今研制了茶叶标准物质 9 个。1985 年中国科学院生态环境研究中心研制了中国最早的一级茶叶标准物质(GBW08505),共定值 31 项组分^[3]。1990 年物化探所研制了茶叶标准物质 GSV-4,定值组分 52 项,主要为特殊景观区植物地球化学勘查和生态环境研究服务。2004—2009 年物化探所共研制了 3 个系列共 30 种生物基体地球化学标准物质,其中包括 2 个茶叶标准物质(GBW10016、GBW10052),定值组分 60 余项,包括人们关心的一些重金属污染元素及微量营养元素等。这批生物标准物质从系列性、品种及定值元素的数量等方面都是国内外仅有的,取得显著的社会效益。此外,还有医疗临床类茶叶标准物质 4 个,包括浙江省医学科学院 2000 年研制的 3 个茶叶单成分标准物质、中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所 2021 年研制的茶叶锶-90 标准物质 1 个。中国计量科学院于 2013 年研制了 1 个茶叶中农药和无机元素成分分析标准物质,共定值 11 项农药有机组分和 14 项无机组分,主要用于商检和进出口检验检疫、食品加工等领域。

国际上茶叶类标准物质较少且大多都应用于医药临床、有机染料以及工业领域,适用于环境类的茶叶标准物质仅有 2 个,均为日本研制,定值的无机组分较少,仅有 20 余项,多为主要微量元素^[4-5]。

随着人们对食品安全的重视,生态环境建设的力度也显著增强,生物样品分析、食品与农产品测试

表 1 国内外茶叶标准物质统计

Table 1 Statistical table of tea reference materials at home and abroad

标准物质名称及编号	研制单位	研制时间	定值元素
茶叶成分分析标准物质(GBW08505)	中国科学院生态环境研究中心	1985 年	31 项
茶叶成分分析标准物质(GBW07605)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	1990 年	52 项
生物成分分析标准物质(茶叶)(GBW10016)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	2005 年	60 项
生物成分分析标准物质(绿茶)(GBW10052)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	2010 年	60 项
茶叶中氟成分分析标准物质(GBW08516)	浙江省医学科学院	1998 年	F
海带—茶叶中碘成分分析标准物质(GBW08519)	浙江省医学科学院	2005 年	I
海带—茶叶中碘成分分析标准物质(GBW08518)	浙江省医学科学院	2005 年	I
茶叶中锶-90 标准物质(GBW04330)	中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所	2021 年	Sr
茶叶中农药和无机元素成分分析标准物质(GBW10083)	中国计量科学研究院	2013 年	14 项
茶叶中微量元素的标准物质(CRM7505-a)	NMIJ 日本国家计量院计量管理中心	2010 年	19 项
23 号茶叶 II 标准物质(No. 23)	国家环境研究所环境测量和分析中心	2009 年	14 项

对生物地球化学标准物质的需求不断增加^[6-9],生物类标准物质作为生物成分测试量值比对和溯源的基础一直受到国内外广泛重视,已有生物地球化学标准物质面临供不应求的问题,急需研(复)制新的标准物质。

2 茶叶标准物质复制

2.1 候选物采集与制备

本次研制严格参照原有国家一级标准物质 GBW10016(GSB-7) 和 GBW10052 (GSB-30) 选择并采集标准物质候选物。样品采集地点分别位于福建武夷山市和江西上饶市婺源县,候选物品种分别为乌龙茶和绿茶,各采集 400kg,这两个地区都属于中国茶叶传统产区^[10],采集样品区域代表性强。

生物样品多易吸潮、霉变,本次茶叶候选物制备选择在冬春季节湿度小、气温低的时期进行制备,并尽可能缩短制备周期。制备过程中,进样和出样以及样品分装时环境空气湿度<40%,以避免和减少样品吸潮而影响样品的稳定性。将采集的候选物抖去尘土,于室内洁净环境中进行人工整理,去除杂质,梳理并剔除不合格部分,用洁净水清洗,在空气中晾干,于 60℃ 烘 24h,置入高铝瓷球磨机中粉碎至-30 目部分占 90%以上,出样后过 80 目尼龙筛,取筛下物反复混匀 4~6 遍,再返回球磨机混磨 8~10h,直至-80 目占 98%以上后出样,将样品置于聚乙烯桶中密封暂存,分装于高密度聚乙烯塑料瓶(25g/瓶包装) 和 5L 玻璃瓶(白蜡封口,长期储存) 中,用⁶⁰Co 辐照灭活。灭活后先用黑色复核薄膜封装以防光照,再以双层塑料薄膜进行封装,外层再用铝箔复核薄膜封装以防空气渗透,置于 4~8℃ 下长期储存。具体流程制备见图 1。

2.2 候选物粒度检验

粒度是决定样品均匀性的基本条件,以往地质标准物质的粒度都采用过筛法检验^[11-13],近些年在标

准物质研制中引入激光粒度仪为代表的现代粒度表征方法,以直观的粒度分布图和简洁的粒度特征来表述分析结果,大大提升了粉末状地质标准物质粒度特征的测量和表征水平。本次采用 BT-9000S 型号激光粒度分布仪测定样品粒度组成,两种茶叶的粒度分布特征见表 2,数据表明,GBW10016a 和 GBW10052a 分布在 75~200μm 粒度区间较为集中,粒度区间含量在 170~200μm 时累计分布含量已达 98%以上,说明样品粒度小于 200μm,符合《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017) 规范要求。

表 2 候选物粒度分布特征统计

Table 2 Statistics of particle size distribution for the candidate materials

粒径 (μm)	BGW10016a (GSB-7a)		BGW10052a (GSB-30a)	
	区间含量 (%)	累积含量 (%)	区间含量 (%)	累积含量 (%)
10~12	2.66	30.45	2.95	37.41
12~14	2.36	32.81	2.54	39.95
14~17	3.19	36.00	3.29	43.24
17~20	2.92	38.92	2.86	46.12
20~25	4.32	43.24	3.94	50.04
25~30	3.44	46.68	2.91	52.95
30~35	2.62	49.30	2.05	55.23
35~40	3.01	52.31	1.5	56.51
40~45	2.6	54.91	1.23	57.73
45~50	2.4	57.31	2.13	59.86
50~63	4.34	61.65	3.12	62.98
63~75	5.18	66.83	4.35	67.33
75~100	7.24	74.07	7.83	75.16
100~120	5.88	79.95	6.15	81.31
120~140	5.54	85.49	5.53	86.84
140~170	7.25	92.74	6.84	93.68
170~200	5.87	98.61	5.23	98.91
200~250	1.49	100	1.11	100
250~300	0	100	0	100

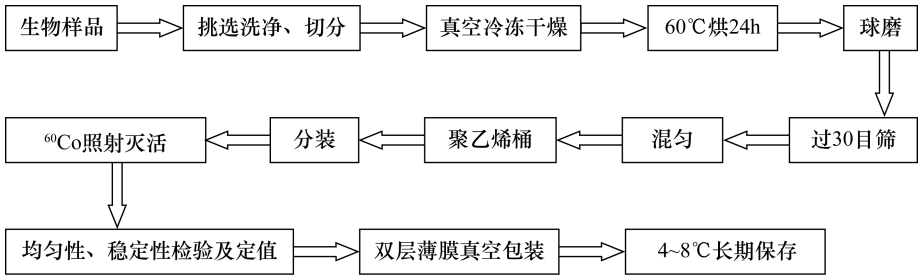


图 1 候选物制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of processing and preparation for the candidate materials.

2.3 候选物均匀性检验

本次复制的两个茶叶标准物质,候选物的采集与加工制备与原批次标准物质保持一致,经过几十年来生物基体标准物质的研制与使用,表明该类基体中各特性量的分散性较好,样品均匀^[14]。本次均匀性检验按照规范要求,根据待测特性的浓度范围和元素的地球化学分类,选择具有代表性、不易均匀的特性进行均匀性评估,从分装完成的最小包装单元中随机抽取了 15 瓶子样进行双份测试。分析测定了包括 30~34 种代表性主量、次量、微量元素,包括 Al、As、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ge、K、La、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Rb、S、Sb、Si、Sr、Y、Yb、Zn、Zr 等。遵照《一级标准物质技术规范》(JJG 1006—1994)和《地质分析标准物质的

研制》(JJF 1646—2017)及《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJG 10343—2012),采用单因素方差分析法计算及评估样品的均匀性,结果见表 3。

未进行均匀性检验的元素或成分,其均匀性引入的不确定度分量,根据元素的地球化学性质和含量级次参照已进行均匀性检验的元素和成分所引入的不确定度进行估算。由检验结果可见,绝大部分元素的相对标准偏差(RSD)<7%,极个别元素 RSD 较大,主要是由于生物基体复杂、元素含量低等因素引起,方差检验的 F 实测值均小于其临界值 $F_{0.05}(14,15)=2.42$,表明样品的均匀性良好。本次研制的生物成分分析标准物质均匀性检验分析方法以等 ICP-OES、ICP-MS 为主,各成分的分析取样量均为 0.2g。

表 3 候选物均匀性检验结果

Table 3 Homogeneity test results of the candidate materials

组分	单位	GBW10016a(GSB-7a)				GBW10052a(GSB-30a)			
		平均值($\bar{X}$)	RSD(%)	$F_{\text{实测值}}$	U_{bb}	平均值($\bar{X}$)	RSD(%)	$F_{\text{实测值}}$	U_{bb}
Al	%	0.239	0.79	1.36	0.0007	0.121	3.92	1.27	0.0016
B	μg/g	12.6	6.81	1.04	0.11	11.3	4.52	1.7	0.26
Ba	μg/g	31.3	4.68	1.31	0.54	31.6	3.93	1.38	0.5
Be	ng/g	49.6	4.38	1.81	1.17	11.6	4.42	1.23	0.17
Bi	ng/g	12.9	5.29	1.41	0.28	31.3	3.71	1.64	0.57
Br	μg/g	2.2	4.26	1.14	0.02	3.07	5.03	1.23	0.05
Ca	%	0.465	0.41	2.6	0.0013	0.354	1	2.54	0.002
Cd	ng/g	45.8	4.35	1.87	1.1	207	2.97	1.41	2.54
Ce	μg/g	1.34	4.48	1.25	0.02	0.502	3.41	1.63	0.008
Co	μg/g	0.28	4.33	1.37	0.005	0.23	3.2	2.19	0.005
Cr	μg/g	0.779	4.75	1.51	0.017	0.577	3.87	1.73	0.012
Cs	μg/g	0.193	4	1.67	0.004	0.414	2.9	1.06	0.002
Cu	μg/g	8.46	2.47	1.04	0.03	13	2.39	1.82	0.17
Fe	μg/g	149	2.89	1.03	0.55	162	5.89	1.54	4.43
Ge	ng/g	13.3	5.46	1.05	0.12	7.61	5.65	1.83	0.23
K	%	1.46	0.22	2.06	0.0019	1.33	0.25	1.82	0.0018
La	μg/g	0.996	4.26	1.07	0.008	0.34531	3.24	1.34	0.004
Li	μg/g	0.253	4.89	1.08	0.002	0.198	4.07	1.22	0.003
Mg	%	0.175	0.48	1.27	0.0003	0.152	2.35	1.01	0.0003
Mn	%	0.127	0.33	1.4	0.0002	0.117	0.38	2.11	0.0003
Mo	μg/g	0.034	6.92	1.81	0.0013	0.055	5.52	2.12	0.0018
Na	μg/g	20.4	6.9	1.02	0.14	14.8	5.06	1.58	0.35
Ni	μg/g	3.63	3.81	1.35	0.05	4.31	3.61	1.72	0.08
P	%	0.235	0.32	1.31	0.0003	0.266	1.01	1.51	0.0012
Pb	μg/g	1.09	10.2	1.29	0.04	1.52	3.89	1.29	0.02
Rb	μg/g	45.98	4.42	1.29	0.73	83.1	1.27	1.34	0.4
S	%	0.262	0.25	1.13	0.0002	0.237	0.31	1.08	0.0001
Sb	ng/g	0.052	7.92	1.08	0.0008	56.5	5.67	2.09	1.91
Si	%	0.044	3.05	1.27	0.0005	0.078	5.08	1.6	0.0019
Sr	μg/g	13.9	4.37	1.18	0.18	14	4.14	1.38	0.23
Y	μg/g	2.02	3.76	1.55	0.04	0.508	4.65	1.61	0.012
Yb	ng/g	95.6	3.99	1.01	0.29	34.8	3.83	1.41	0.55
Zn	μg/g	25.5	4.1	1.34	0.4	26.6	2.8	1.79	0.4

注：RSD 为相对标准偏差； U_{bb} 为均匀性引起的不确定度分量。

2.4 候选物稳定性检验

生物成分分析标准物质经⁶⁰Co 射线辐照灭活以后,大大减少了生物样品在储存过程中易变质等问题^[15-16]。本文中两种茶叶标准物质在烘箱加湿模拟高温高湿度环境条件下进行短期储存稳定性试验(60℃,相对湿度大于 70%),检验时间节点为 0 天、1 天、5 天、10 天。长期稳定性检验在历时一年的时间内按照先密后疏的原则安排了 5 个时间点进行测定,选择易变的和有代表性的待特性量进行稳定性评估。本次复研制采用 ICP-MS/OES 对不同性质和不同含量级次的 28 个代表性成分(Al、B、Ba、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ge、K、La、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、S、Sr、Y、Yb、Zn)进行测定,监测各特性量值的变化情况。未进行稳定性检验的特性量,其稳定性引入的不确定度分量方法同均匀性,根据元素的地球化学性质和含量级次参照已进行稳定性检验的元素和成分所引入的不确定度估算。短期和长期稳定性检验结果分别见表 4、表 5。

表 4 候选物(两种茶叶)短期稳定性检验结果

Table 4 Short-term stability test results of the candidate materials

组分	单位	GBW10016a (GSB-7a)			GBW10052a (GSB-30a)		
		平均值(<i>X</i>)	β_1	$t_{0.05}\times s(\beta_1)$	平均值(<i>X</i>)	β_1	$t_{0.05}\times s(\beta_1)$
Al	%	0.241	0.0003	0.002	0.127	0.0003	0.0007
B	μg/g	12.5	0.015	0.328	11.6	0.001	0.0700
Ba	μg/g	22.8	0.049	0.186	31.4	0.050	0.4201
Bi	ng/g	13.1	-0.076	0.093	31.5	-0.072	0.5995
Ca	%	0.464	0.0002	0.002	0.368	0.000	0.0031
Cd	ng/g	44.5	-0.118	0.238	214	0.234	1.2013
Ce	μg/g	1.38	0.006	0.019	0.506	-0.001	0.0053
Co	μg/g	0.280	0.0002	0.003	0.232	0.0002	0.0020
Cr	μg/g	0.786	-0.001	0.005	0.598	-0.0001	0.0063
Cs	μg/g	0.189	0.0004	0.001	0.419	-0.0003	0.0016
Cu	μg/g	8.1	0.017	0.086	13.5	0.001	0.1132
Fe	μg/g	150	-0.962	1.595	173	0.733	1.1041
Ge	ng/g	9.55	-0.024	0.215	8.22	-0.012	0.0986
K	%	1.45	-0.001	0.006	1.34	-0.001	0.0102
La	μg/g	1.02	0.0002	0.009	0.345	-0.0004	0.0044
Li	μg/g	0.255	0.001	0.002	0.207	0.001	0.0030
Mg	%	0.173	-0.0002	0.001	0.151	-0.0003	0.0010
Mn	%	0.128	-0.00003	0.001	0.118	-0.0001	0.0013
Mo	μg/g	0.043	-0.0001	0.002	0.057	0.00003	0.0009
Na	μg/g	20.4	-0.134	0.669	14.7	0.044	0.2413
Ni	μg/g	3.68	0.002	0.014	4.39	0.015	0.0558
P	%	0.236	0.0000	0.001	0.273	-0.0003	0.0019
Pb	μg/g	1.13	0.007	0.015	1.48	0.008	0.0198
S	%	0.264	0.0001	0.002	0.235	0.0003	0.0023
Sr	μg/g	13.6	-0.019	0.049	13.5	0.012	0.2929
Y	μg/g	1.97	0.006	0.009	0.510	0.001	0.0068
Yb	ng/g	86.1	0.042	0.459	34.4	0.137	0.5951
Zn	μg/g	26.8	0.0002	0.527	26.3	-0.019	0.2064

注: β_1 为直线的斜率; $t_{0.05}\times s(\beta_1)$ 为自由度 95% 的学生分布列表值。

稳定性检验的原始数据按照 JJF 1343—2012 中规定的趋势分析法进行结果判断和引入稳定性的不确定度,由表 4 可见, $\beta_1 < t_{0.05}\times s(\beta_1)$, 拟合直线斜率 β_1 均不显著,表明在高温高湿度条件下短期运输储存过程中各特性量值没有发生方向性变化,并且产生的不确定度很小,因此在后续进行不确定度评定时不再考虑由短期稳定性引入的不确定度分量。由表 5 可见,在一年 5 次不同时间测试结果的平均值都在分析方法正常测试误差的范围内,未发现方向性变化和统计学上的明显差异,表明样品是稳定的。

2.5 定值测试

按照 JJG 1006—1994 的要求,本次生物成分分析标准物质采用多家实验室协作分析的方式定值,优选中国通过计量认证、仪器设备先进、技术实力较强,且有相关标准物质定值测试经验的 11 家实验室,拟定的主要定值元素为: Ag、Al、As、B、Ba、Be、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Cl、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、F、Fe、Gd、Ge、Hf、Hg、Ho、I、K、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、

表 5 候选物(两种茶叶)长期稳定性检验结果

Table 5 Long-term stability test results of the candidate materials

组分	单位	GBW10016a (GSB-7a)				GBW10052a (GSB-30a)			
		平均值($\bar{X}$)	β_1	$t_{0.05} \times s(\beta_1)$	u_s	平均值($\bar{X}$)	β_1	$t_{0.05} \times s(\beta_1)$	u_s
Al	%	0.240	0.000	0.000	0.0	0.126	0.0002	0.0004	0.0
B	μg/g	12.4	0.032	0.182	0.1	11.5	-0.018	0.105	0.4
Ba	μg/g	22.6	0.106	0.154	0.6	31.6	0.073	0.223	0.8
Be	ng/g	49.2	-0.030	0.359	1.4	12.3	-0.030	0.151	0.6
Bi	ng/g	13.1	-0.047	0.057	0.2	31.5	0.042	0.323	1.2
Br	μg/g	2.23	0.008	0.020	0.1	3.1	0.002	0.038	0.1
Ca	%	0.466	-0.0002	0.0003	0.0	0.367	-0.0003	0.001	0.0
Cd	ng/g	44.6	0.025	0.367	1.4	214	0.105	1.038	3.9
Ce	μg/g	1.38	0.005	0.010	0.0	0.499	0.001	0.004	0.0
Co	μg/g	0.278	0.001	0.002	0.0	0.229	0.001	0.002	0.0
Cr	μg/g	0.785	0.001	0.005	0.0	0.585	0.002	0.007	0.0
Cs	μg/g	0.187	0.001	0.001	0.0	0.420	0.001	0.003	0.0
Cu	μg/g	8.17	0.023	0.038	0.1	13.3	0.021	0.100	0.4
Fe	μg/g	149.	-0.618	0.991	1.7	172	0.269	0.757	2.9
Ge	ng/g	9.512	-0.007	0.143	0.5	8.1	0.005	0.075	0.3
K	%	1.463	-0.0003	0.0004	0.0	1.33	-0.0002	0.0004	0.0
La	μg/g	1.01	0.002	0.006	0.0	0.345	0.0003	0.003	0.0
Li	μg/g	0.253	0.0004	0.001	0.0	0.207	0.001	0.002	0.0
Mg	%	0.1752	0.00004	0.0001	0.0	0.150	-0.00001	0.0001	0.0
Mn	%	0.127	-0.00001	0.0001	0.0	0.1167	0.00005	0.0001	0.0
Mo	μg/g	0.043	0.000002	0.001	0.0	0.056	0.0001	0.001	0.0
Na	μg/g	20.4	-0.088	0.398	1.5	14.78	0.060	0.104	0.4
Ni	μg/g	3.66	0.0004	0.017	0.1	4.32	0.013	0.032	0.1
P	%	0.235	0.000001	0.0003	0.0	0.275	-0.00002	0.001	0.0
Pb	μg/g	1.12	0.003	0.008	0.0	1.52	-0.010	0.015	0.1
Rb	μg/g	45.7	0.263	0.349	1.3	83.3	-0.034	0.141	0.5
S	%	0.262	-0.00003	0.00009	0.0	0.235	0.001	0.001	0.0
Sb	μg/g	0.055	0.0002	0.001	0.0	56.3	0.132	0.340	1.3
Sr	μg/g	13.4	0.022	0.069	0.3	13.6	0.005	0.151	0.6
Y	μg/g	1.95	0.003	0.007	0.0	0.507	0.002	0.005	0.0
Yb	ng/g	85.9	0.207	0.314	1.2	34.8	0.014	0.222	0.8
Zn	μg/g	26.6	0.038	0.241	0.9	26.3	-0.030	0.158	0.6

注： β_1 为直线的斜率； $t_{0.05} \times s(\beta_1)$ 为自由度 95% 的学生分布列表值； u_s 为稳定性引起的不确定度分量。

N、Na、Nb、Nd、Ni、P、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sn、Sr、Tb、Th、Ti、Tl、Tm、U、V、Y、Yb、Zn 共计 61 种。生物成分分析标准物质与其他地质标准物质基体有较大的差异,所以采用的前处理和分析配套方案也有所不同^[17-18]。生物样品前处理以微波消解和封闭酸溶为主,定值所用的测试方法主要为 ICP-MS/OES,前者得益于很低的测定下限和良好的准确度,而 ICP-MS 精度较高,适用于多数主次量元素和丰度较高的微量元素,这两种方法在本次定值分析中占比很高。其他测试方法包括 AFS、比色法、容量法、X 射线荧光光谱法、离子色谱法等^[19-21],详细信息见表 6。

本次标准物质定值反映了分析技术的新进展,也反映了茶叶标准物质的特点。常规地质标准物质

基体以硅酸盐类矿物为主,其次为碳酸盐及金属硫化物;而茶叶中以碳水化合物等有机质为主,基体差异大,多数被测元素的含量低($10^{-6} \sim 10^{-9}$),相应的分析配套方案也与传统地质样品有所不同。ICP-MS 法由于其线性范围宽、灵敏度高、检出限低及多元素快速分析等优势,在本次茶叶标准物质定值中应用最广泛,有 56 个元素采用了 ICP-MS 法分析。ICP-OES 法测试精度高、干扰小,被用于 Al、Ca、K、Mg、P 等 17 种含量较高元素($10^{-2} \sim 10^{-6}$)的测定。AFS 法仍然是测试 Hg、As、Se 的主体方法。ISE 法测定 F 和凯氏法(容量法)测定 N 也是目前其他方法尚不能取代的。XRF 法虽然具有多元素同时测定的能力,但由于缺乏能有效应用的茶叶基体成分的标准(物质),测试数据的准确性无法得到

表 6 标准物质元素及定值测试方法

Table 6 Elements and analytical methods of the certified materials

元素	样品前处理方法	定值方法	元素	样品前处理方法	定值方法
Ag	DAC, DFMW	ICP-MS	Mg	DAC, DAMW, DFMW	ICP-AES, ICP-MS
Al	DAC, FU	ICP-AES, ICP-MS	Mn	DAC, DAMW, DFMW	ICP-AES, ICP-MS
As	DAC, DAMW, DFMW, DMA	ICP-MS, AFS, ICP-AES	Mo	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
B	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS, ICP-AES, ES	N	DA, DAC, DS	VOL
Ba	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS, ICP-AES	Na	DAC, DAMW, DFMW	ICP-AES, ICP-MS
Be	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Nb	DAC, DAMW	ICP-MS
Bi	DAC, DFMW, DMA, DP	ICP-MS, XRF	Nd	DAC, DAMW	ICP-MS
Br	DAC, FU	ICP-MS	Ni	DAC, DAMW	ICP-MS
Ca	DAC, DAMW, DFMW	ICP-AES, ICP-MS	P	DAC, DAMW, DFMW	ICP-AES, ICP-MS
Cd	DAC, DAMW, DFMW, DP	ICP-MS, XRF	Pb	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Ce	DAC, DAMW	ICP-MS	Pr	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Cl	DAC, DP, FU	COL, IC, XRF	Rb	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Co	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	S	DAC, DAMW, DFMW	ICP-AES, ICP-MS
Cr	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Sb	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS, AFS
Cs	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Sc	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Cu	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS, ICP-AES	Se	DAC, DAMW, DMA	AFS, ICPMS
Dy	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Si	DAC, DP, FU	ICP-AES, XRF
Er	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Sm	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Eu	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Sn	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS, ES
F	DAC, DS, FU	ISE, COL, IC	Sr	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS, ICP-AES
Fe	DAC, DAMW, DFMW	ICP-AES, ICP-MS	Tb	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Gd	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Th	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Ge	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Ti	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS, ICP-AES
Hg	DAC, DAMW, DFMW, DMA	AFS, ICP-MS	Tl	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Ho	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Tm	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
I	DAC, DAMW, FU	ICP-MS, COL	U	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
K	DAC, DAMW, DFMW	ICP-AES, ICP-MS	V	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
La	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Y	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Li	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Yb	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS
Lu	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS	Zn	DAC, DAMW, DFMW	ICP-MS, ICP-AES

注：样品分解与富集方法：DAC—硝酸加过氧化氢密闭分解,DFMW—硝酸加氢氟酸微波消解,FU—碱熔或艾斯卡熔融,DAMW—硝酸加过氧化氢微波消解,DMA—混合酸分解,DP—粉末压片法,DS—硫酸分解。

元素含量测定方法：ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法,ICP-OES—电感耦合等离子体发射光谱法,AFS—原子荧光光谱法,XRF—X 射线荧光光谱法,COL—分光光度法,VOL—容量法,ES—直流电弧发射光谱法,IC—离子色谱法,ISE—离子选择电极法。

可靠保证,值得进一步研究。随着分析测试技术的进步,一些早期地球化学标准物质定值分析常用的经典测试方法,如 AAS 法、COL 法、POL 法和 VOL 法,因检测限偏高、效率低、操作复杂等缺点,在茶叶等生物基体标准物质定值的应用显著降低^[22-23],许多元素的测试已逐渐被测定下限低的多元素仪器分析方法所取代。值得注意的是,包括卤族元素在内的部分元素测试结果的实验室间的偏差大,或提供的测试数据相对较少,不能满足标准值的认定要求,需进一步研究优化测试条件和方法技术。如根据含量适当增加取样量、降低稀释倍数等措施,以降低测试的检出限和空白值,提高定值准确性^[24]。

2.6 认定值及不确定度

本次两种标准物质共测定 61 项指标,11 家实验室对每一组分共提交 4~6 次重复测试的原始数据,个别实验室对个别元素提交了一种不同测试方法的分析数据。经初步对原始数据进行技术审核,剔除粗大误差或方法原理有缺陷的数据组之后^[25],参照规范 JJF1343—2012 的要求进行数据的统计处理,先采用格拉布斯法(Grubb)和狄克逊法(Dixon)检验剔除组内个别离群数据,用科克伦法(Cochran)进行等精度检验,以夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行数据的正态性检验,本次两种标准物质共收集6591个测定值,剔除328个离群

值,剔除率为 4.9%,经检验,绝大多数元素和成分的数据子集为正态分布。根据规范要求,当数据集为正态分布或近似正态分布时,应以算术平均值作为标准值的最佳估计值;当数据集为偏态分布时以中位值作为标准值的最佳估计值。标准物质的不确定度由均匀性引入的不确定度 u_{bb} 、稳定性引入的不确定度 u_s 及定值过程带来的不确定度 u_{char} 三部分组成。将这三部分不确定度分量合成为标准物质的合成不确定度 (u_{CRM}),其计算公式为: $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{bb}^2 + u_s^2}$,再乘以包含因子 k ,即为研制的标准物质特性量值的扩展不确定度 U ,取包含因子 $k=2$ 。

两个茶叶标准物质的认定值与扩展不确定度见表 7。GBW10016a 中 54 项特性组分给出了认定值及不确定度,3 项组分给出了参考值,F、Hf、Nb、Ni 未定值;GBW10052a 给出认定值 57 项,参考值 3 项,Hf 未定值。

表 7 两种茶叶标准物质的认定值与扩展不确定度

Table 7 Certified values and expanded uncertainty of two tea reference materials

样品编号	组分	认定值及不确定度	组分	认定值及不确定度	组分	认定值及不确定度	组分	认定值及不确定度
GBW10016a (GSB-7a)	Ag	0.010±0.002	Cu	8.3±0.5	Mn [*]	0.125±0.004	Sn	0.06±0.01
	Al [*]	0.25±0.02	Dy ^{**}	130±20	Mo	0.04±0.01	Sr	13.7±0.7
	As	0.10±0.02	Er ^{**}	80±10	N [*]	3.4±0.3	Tb ^{**}	21±2
	B	12.6±0.8	Eu ^{**}	27 [▲] 25~29	Na	22.6±6.7	Th ^{**}	33.4±7.2
	Ba	32±3	Fe	149±7	Nd	0.66±0.08	Ti	(11.00)
	Be ^{**}	50±8	Gd ^{**}	140±20	P [*]	0.24±0.01	Tl ^{**}	47±8
	Bi ^{**}	13±2	Ge ^{**}	13±5	Pb	1.09±0.13	Tm ^{**}	14±2
	Br	(3.00)	Hg ^{**}	8±1	Pr ^{**}	160 [▲] 150~180	U ^{**}	13±2
	Ca [*]	0.47±0.02	Ho ^{**}	28±4	Rb	45.9±3.3	V	0.3±0.1
	Cd ^{**}	46±5	I	(0.20)	S [*]	0.26±0.02	Y	2.0±0.2
	Ce	1.3±0.2	K [*]	1.45±0.05	Sb	0.05±0.01	Yb ^{**}	100±20
	Cl [*]	0.050±0.004	La	1.01±0.08	Sc ^{**}	89±17	Zn	27±3
	Co	0.28±0.02	Li	0.25±0.02	Se	0.09±0.04		
	Cr	0.79±0.11	Lu ^{**}	16±3	Si [*]	0.04±0.01		
	Cs	0.19±0.02	Mg [*]	0.18±0.01	Sm ^{**}	120±20		
GBW10052a (GSB-30a)	Ag	0.008±0.002	Cu	13.2±0.9	Mg [*]	0.150±0.005	Se	0.09±0.03
	Al [*]	0.12±0.02	Dy ^{**}	54±8	Mn [*]	0.117±0.004	Si [*]	0.08±0.01
	As	0.16±0.02	Er ^{**}	33±5	Mo	0.053±0.012	Sm ^{**}	54±6
	B	11±2	Eu ^{**}	20±4	N [*]	3.7±0.3	Sn	0.11±0.02
	Ba	32±3	F	(155.00)	Na	15±4	Sr	14.0±1.3
	Be ^{**}	12±2	Fe	161±18	Nb	(0.15)	Tb ^{**}	9±1
	Bi ^{**}	31±5	Gd ^{**}	58±7	Nd	0.25±0.04	Th ^{**}	25±8
	Br	3.1±0.8	Ge ^{**}	7.5±1.6	Ni	4.4±0.3	Ti	(11.00)
	Ca [*]	0.34 [▲] 0.32~0.37	Hg ^{**}	7.3±0.7	P [*]	0.27±0.02	Tl ^{**}	57±11
	Cd ^{**}	200±20	Ho ^{**}	11±2	Pb	1.6±0.2	Tm ^{**}	5.4±0.9
	Ce	0.51±0.07	I	0.16±0.06	Pr ^{**}	64±7	U ^{**}	8.2±1.5
	Cl [*]	0.05±0.01	K [*]	1.31±0.05	Rb	81±6	V	0.26±0.03
	Co	0.23±0.02	La	0.34±0.04	S [*]	0.23±0.03	Y	0.51±0.05
	Cr	0.6±0.1	Li	0.20±0.03	Sb	0.055±0.007	Yb ^{**}	36±5
	Cs	0.42±0.05	Lu ^{**}	6±1	Sc ^{**}	54±10	Zn	26±3

注：元素含量单位为 10⁻⁶,标注“*”质量分数为×10⁻²,标注“**”质量分数为×10⁻⁹,带▲的标准值为中位值,其下数据为置信限,括号内数据为参考值。

3 结论

本次复研制的两种茶叶标准物质 GBW10016a 和 GBW10052a, 样品代表性强, 定值组分多, 复研制过程严格执行相关规范, 定值结果准确可靠, 已被审批为国家一级标准物质。定值指标分别达 54 项和 57 项, 包括各种营养元素、有害元素以及全部稀土和 U、Th 等低含量元素, 较原有标准物质增加了 Ag、Sn、Al 三项定值指标, 多项指标由原批次的参考值升级为标准值, 定值水平显著提升。限于当前的分析技术水平和客观条件, Hf、Nb 元素未能定值。

本次复制的茶叶标准物质, 能够为茶园生态环

境调查评价、茶叶食用安全性监测、分析测试的量值溯源和比对提供重要技术支撑, 对有关化学成分测试的量值溯源和比对将发挥重要作用。

本次复制虽已满足一级标物的研制要求, 但随着生态环境研究及食品卫生安全检验的发展, 人们重视的特性元素愈来愈多, 分析数据质量要求也愈来愈高, 而生物样品由于基体特殊, 成分含量低, 分析技术还存在实验室间同一方法测试结果离散、个别元素主要分析方法间有系统偏倚等不可忽视的问题, 部分元素的定值依然存在技术难点, 有待进一步完善。

Redevelopment of Oolong Tea and Green Tea Component Analysis Reference Materials

YANG Rong, GU Tiexin, PAN Hanjiang*, LIU Mei, ZHAO Kai
(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The certified values are diverse and accurate, meeting the requirements of the national first-class reference materials.
- (2) Of two tea reference materials, GBW10016a gave 54 certified values and 3 reference values; GBW10052a gave 57 certified values and 3 reference values.
- (3) Compared with the original reference materials, the range of uncertainty is reduced. Eleven elements such as Ag, Sn, Al, Ge, Tl, and Cl have been upgraded from reference values to certified values.

ABSTRACT

BACKGROUND: With the comprehensive development of the agricultural ecological geological survey and the improvement of people’s attention to the ecological environment in our country, the demand for biogeochemical reference materials in biological analysis food analysis and agricultural products analysis is increasing. The existing biogeochemical reference materials are in short supply, and there is an urgent need to develop new reference materials. With the full deployment and development of agro-ecological geological surveys, the demand for biogeochemical reference materials is increasing.

OBJECTIVES: To reproduce tea composition reference materials (GBW10016a & GBW10052a) to take the place of old tea composition reference materials (GBW10016 & GBW10052).

METHODS: According to the development needs of geological surveys, the focus of this paper is on the preparation of two tea reference materials, GBW10016a and GBW10052a. The progress includes sampling, processing and preparation, particle size test, uniformity test, stability test, content test, and calculation of identification value and uncertainty.

In the sampling process, the sample collection locations are Wuyishan City, Fujian Province and Wuyuan County, Shangrao City, Jiangxi Province. The candidates are oolong tea and green tea. The tea samples both weigh 400kg.

In the processing and preparation, the samples were cleaned, freeze-dried, heated and dried, ball milled, screened, sub-packed and inactivated.

In the particle size test, the BT-9000s laser particle size distributor was used to test the particle size of the samples. The particle size of GBW10016a & GBW10052a centrally distributed in the range of 75 μ m to 200 μ m, and the cumulative distribution content reached 98% in the range of 175 μ m to 200 μ m.

In the uniformity testing process, 15 bottles of samples were randomly selected for analysis of more than 30 elements. The analysis results show that the relative standard deviation of the elements is less than 7%, the measured values F in the variance test are less than the critical value F. It shows that the uniformity of the samples is acceptable.

In the stability testing process, the short-term and long-term stability of the samples are good according to the analysis and testing in different time periods.

In the content testing process, a total of 61 indicators were analyzed by accurate and reliable methods such as inductively coupled plasma-mass spectrometry/optical emission spectrometry (ICP-MS/OES) and atomic fluorescence spectrometry (AFS) in multiple laboratories.

In the process of calculation of identification value and uncertainty, the Grubbs algorithm and the Dixon algorithm were carried out to check and exclude individual out-group data in the group at the first step. The Cochran algorithm was used to carry out precision testing at the second step. The Shapiro-Wilk algorithm was used to complete the data normality test.

The whole preparation process of the tea reference materials follow three specifications: *Technical Norm of Primary Reference Materials* (JJG 1006—1994), *General and Statistical Principles for Characterization of Reference Materials* (JJF 1343—2012) and *The Production of Reference Materials for Geoanalysis*(JJF 1646—2017).

RESULTS: GBW10016a (GSB-7a) and GBW10052a (GSB-30a) tea reference materials are successfully reproduced, and have been approved as national first-class reference materials. The GBW10016a (GSB-7a) and GBW10052a (GSB-30a) are characterized by strong representativeness, multi-component planting, and accurate and reliable customization results. A total of 61 indicators are involved in this reproduction: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, N, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb, Zn. GBW10016a (GSB-7a) contains 54 elements with certified values and uncertainties, and 3 elements with reference values. GBW10052a (GSB-30a) contains 57 elements with certified values and uncertainties, and 3 elements with reference values. For GBW10016a (GSB-7a), Ag and Sn are added, and Ge and Tl are upgraded from the reference values of the original batch (GBW10016) to the certified values. For GBW10052a, Al, Ag, Cl, I, N, S, Sb, Sc, Si and Sn are upgraded from the reference values of the original batch (GBW10052) to the certified values. Due to the current level of analysis technology and objective conditions, the elements of Hf and Nb cannot be given reference values.

CONCLUSIONS: The reference materials effectively support the needs of geochemical investigation and evaluation of the agricultural ecological environment, analysis of biological samples and food and agricultural products. With the development of ecological environmental research and food safety and hygiene inspection, people pay more and more attention to the characteristic elements, and the requirements are increasing. Problems still exists in the analysis of biological samples, such as discrete analysis results of the same method between laboratories and systematic errors among the main analysis methods of individual elements. There are technical difficulties in the analysis of some elements. Analysis and testing technology needs to be continuously improved to cope with the characteristics of a special biological sample matrix, low composition content and difficult testing.

KEY WORDS: tea; reference material; certified value elements; inductively coupled plasma-mass spectrometry/atomic emission spectrometry; quality control

参考文献

[1] 孙德忠,安子怡,许春雪,等. 四种前处理方法对电感耦合等离子体质谱测定植物样品中 27 种微量元素的影响[J]. 岩矿测试,2012,31(6):961-966.
Sun D Z, An Z Y, Xu C X, et al. Effects of four pretreatment methods on determination of 27 trace elements in plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012,31(6):961-966.

[2] 王巧云,何欣,王锐. 国内外标准物质发展现状[J]. 化学试剂,2014(4):289-296.
Wang Q Y, He X, Wang R. Development of reference materials in China and abroad [J]. Chemical Reagents [J]. 2014(4):289-296.

[3] 刘素丽,王宏伟,赵梅,等. 食品中基体标准物质研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(1):8-13.
Liu S L, Wang H W, Zhao M, et al. Research progress of matrix reference materials for food [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019,10(1):8-13.

[4] Zhu Y, Narukawa T, Inagaki K, et al. Development of a certified reference material (NMIJ CRM 7505-a) for the determination of trace elements in tea leaves [J]. Analytical Sciences, 2011,27(11):1149-1155.

[5] Mori I, Ukachi M, Nagano K, et al. Characterization of NIES CRM No. 23 Tea Leaves II for the determination of multielements[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2010(397):463-470.

[6] 尹明. 我国地质分析测试技术发展现状及趋势[J]. 岩矿测试,2009,28(1):37-52.
Yin M. Development status and trend of geological analysis and testing technology in China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009,28(1):37-52.

[7] 卢晓华,纪洁. 我国食品分析用标准物质现状分析[J]. 中国计量,2007(4):78-79.
Lu X H, Ji J. Analysis on the status quo of reference substances for food analysis in my country [J]. China Metrology, 2007(4):78-79.

[8] 邵鸿飞,冀克俭,刘元俊,等. 环境标准物质的应用及其发展中存在的问题[J]. 化学分析计量,2008(3):68-69.
Shao H F, Ji K J, Liu Y J, et al. Application of environmental standard substances and problems existing in its development [J]. Chemical Analysis Metrology, 2008(3):68-69.

[9] 谢学锦,任天祥,奚小环,等. 中国区域化探全国扫面计划卅年[J]. 地球学报,2009,30(6):700-716.
Xie X J, Ren T X, Xi X H, et al. The implementation of the Regional Geochemistry - National Recon - Naissance Program (RGNR) in China in the past thirty years [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2009,30(6):700-716.

[10] 孙威江,危赛明. 中国无公害茶叶发展的现状与趋势[J]. 中国茶叶,2001(5):24-25.
Sun W J, Wei S M. Current situation and trend of China's pollution-free tea development [J]. Chinese Tea, 2001(5):24-25.

[11] 王毅民,王晓红,高玉淑. 地质标准物质粒度测量与表征的现代方法[J]. 地质通报,2009,28(1):137-145.
Wang W M, Wang X H, Gao Y S, et al. Modern methods for particle size measurement and characterization of geological reference materials [J]. Geological Bulletin of China, 2009,28(1):137-145.

[12] 杨珍娥,苏健,孙乐雨,等. 关于激光粒度仪和标准筛分试验的对比研究[J]. 煤炭加工与综合利用,2017(S1):62-64,80.
Yang Z E, Su J, Sun L Y, et al. Comparative study on laser particle size analyzer and standard screening test [J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2017(S1):62-64.

[13] 邵鸿飞,柴娟,黄辉. 粒度分析及粒度标准物质研究进展[J]. 化学分析计量,2012,21(2):99-101.
Shao H F, Chai J, Huang H. Research progress of particle size analysis and particle size reference materials [J]. Chemical Analysis and Metrology, 2012,21(2):99-101.

[14] 王晓红,王毅民,高玉淑,等. 地质标准物质均匀性检验方法评介与探讨[J]. 岩矿测试,2010,29(6):735-741.
Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, et al. Review and discussion on the homogeneity test method of geological reference material [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010,29(6):735-741.

[15] 雷霆,赵士英. 食品标准物质的均匀性检验[J]. 科研与设计,1992(1):29-32.
Lei T, Zhao S Y. Homogeneity inspection of food standard materials [J]. Research and Design, 1992(1):29-32.

[16] 关铁权. 标准物质均匀性可靠性的探讨[J]. 计量与测试技术,1994(6):23-26.
Guan T Q. Discussion on reliability of standard material homogeneity [J]. Metrology and Testing Technology, 1994(6):23-26.

[17] 赵海,李灵凤. 电热板酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定地质样品中的硼、砷、硫[J]. 中国资源综合利用,2020,38(8):19-21.
Zhao H, Li L F. Simultaneous determination of boron, arsenic and sulfur in geological samples by hot plate acid-soluble-inductively coupled plasma atomic emission

- spectrometry[J]. Comprehensive Utilization of Resources in China, 2020, 38(8): 19-21.
- [18] 但德忠, 冷庚, 皇甫鑫. 环境样品分析[J]. 分析试验室, 2010, 29(7): 79-122.
- Dan D Z, Leng G, Huang F X. Environmental sample analysis[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(7): 79-122.
- [19] 罗立强, 吴晓军. 现代地质与地球化学分析研究进展[M]. 北京: 地质出版社, 2014: 417.
- Luo L Q, Wu X J. Advances in geoanalysis[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014: 417.
- [20] 习小山. 浅析岩矿分析与测试技术在当前阶段的应用与发展趋势[J]. 中国新技术新产品, 2016(21): 174-175.
- Xi X S. The application and development trend of rock mine analysis and testing technology in the current stage[J]. New Technology & New Products of China, 2016(21): 174-175.
- [21] 汪艳芸, 邓晃. 岩矿分析技术发展方向及其在实物地质资料中的应用浅析[J]. 中国矿业, 2017(2): 374-376.
- Wang Y Y, Deng H. The development direction of rock and mineral analysis technology and its application in physical geological data[J]. China Mining, 2017(2): 374-376.
- [22] 冯永明, 邢应香, 刘洪青, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中微量硒的方法研究[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 34-39.
- Feng Y M, Xing Y X, Liu H Q, et al. Determination of trace selenium in biological samples by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 34-39.
- [23] 刘文政, 贾亚琪, 李磊. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定茶叶中的10种金属元素[J]. 微量元素与健康研究, 2020(27): 50-53.
- Liu W Z, Jia Y Q, Li L. Simultaneous determination of 10 metal elements in tea by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Study on Trace Elements and Health, 2020(27): 50-53.
- [24] 张丽华, 肖国平, 宋游, 等. 微波技术在生物样品预处理中的应用[J]. 现代科学仪器, 2004(5): 37-40.
- Zhang L H, Xiao G P, Song Y, et al. Application of microwave technology in biological sample pretreatment[J]. Modern Scientific Instruments, 2004(5): 37-40.
- [25] 全浩, 韩永志. 标准物质及其应用技术(第二版)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 225-230.
- Quan H, Han Y Z. Reference materials and their applied technology (The 2nd Edition) [M]. Beijing: China Standard Publishing House, 2003: 225-230.