

doi:10. 3969/j. issn. 2095-1035. 2024. 09. 019

圆白菜、菠菜成分分析国家一级标准物质复研制

赵凯 潘含江 杨榕 刘妹 周国华 顾雪 徐进力

(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 为了满足农产品分析测试的需求,提升农业领域元素检测能力,开展对国家一级标准物质圆白菜 GBW10014、菠菜 GBW10015 的复研制工作。在样品原采集地采集样品,经粗碎、干燥、细碎、过筛、混匀,分装于高密度聚乙烯塑料瓶(25 g/瓶),经钴-60 辐照灭活后,4~8 °C 长期储存。针对 30 余种代表性成分进行了均匀性检验,并在 1 a 内分 5 个时间点对 32 种易变、有代表性成分开展长期稳定性检验,主要采用电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测试,结果表明样品均匀性、稳定性良好。选择 11 家实验室采用多种方法对 60 种成分进行合作定值,建立了合理的量值溯源链。数据经可疑值检验与剔除、正态分布检验后,采用算术平均值作为认定值。对不确定度进行了详细评定,最终合成不确定度中包括定值过程、均匀性及稳定性引入的不确定度。圆白菜定值 56 种成分,菠菜定值 58 种成分,大部分成分含量与原批次相当,认定值数量均多于原批次,且不确定度水平有所提高。复研制过程符合规范要求,经审查获得国家一级标准物质证书。

关键词 圆白菜;菠菜;国家一级标准物质;稳定性;均匀性;定值

中图分类号: O657. 31 O657. 63 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2024)09-1331-09

Replication of Cabbage and Spinach Certified Reference Materials for Biochemical Analysis

ZHAO Kai, PAN Hanjiang, YANG Rong, LIU Mei, ZHOU Guohua, GU Xue, XU Jinli

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000, China)

Abstract In order to meet the needs of agricultural product analysis and improve the ability of element detection in the agricultural field, the replication of two national first-class certified reference materials, cabbage powder GBW10014 and spinach powder GBW10015, had been carried out. The samples were collected from the original collection sites, and then packed with 25 g in each high-density polyethylene plastic bottle after they were prepared by coarse crushing, drying, fine crushing, sifting and mixing. After being inactivated by ^{60}Co , the samples were stored at 4—8 °C for a long time. The homogeneity test of more than 30 representative components was conducted, and the long-term stability test of 32 volatile and representative components was carried out at 5 time points in one year. The samples were mainly determined by inductively coupled plasma spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

收稿日期: 2023-08-15 **修回日期**: 2024-02-21

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(ZY202001);中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所科研项目(ZY202001)

作者简介: 赵凯,男,工程师,主要从事标准物质研制研究。E-mail: kandy0416@sina.com

* **通信作者**: 潘含江,男,高级工程师,主要从事标准物质研制研究。E-mail: phanjiang@mail.cgs.gov.cn

引用格式: 赵凯,潘含江,杨榕,等. 圆白菜、菠菜成分分析国家一级标准物质复研制[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(9): 1331-1339.

ZHAO Kai, PAN Hanjiang, YANG Rong, et al. Replication of Cabbage and Spinach Certified Reference Materials for Biochemical Analysis[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(9): 1331-1339.

The results showed that the sample homogeneity and stability were fairly good. A total of 11 laboratories were selected to implement sample analysis. A reasonable quantity traceability chain was established. Various methods were used to determine the value of 60 components. After suspicious value test and elimination, normal distribution test, arithmetic mean value was used as the certified value. The uncertainty was evaluated in detail, and the final synthetic uncertainty included the uncertainty introduced by the analysis process, homogeneity and stability. 56 elements in Chinese cabbage powder and 58 elements in spinach powder were determined, and most of the elements concentrations were the comparable to those in the original batch. The number of certified values was more than that in the original batch, and the uncertainty level was increased. The replication process meets the requirements of the standard, and the national first-class standard material certificate is obtained after examination.

Keywords cabbage; spinach; the national first-class certified reference materials; stability; homogeneity; certified value

蔬菜生产供应影响到人们日常生活,随着我国经济社会的快速发展和人民生活水平不断提高,2017 年全国蔬菜总产量约 6.9 亿 t 至 8.1 亿 t^[1-2],蔬菜等农产品安全已成为社会公众关注的焦点^[3-5]。与此同时,经济快速发展造成的水、土、气环境污染增加了农产品的安全风险,污水灌溉、农药、化肥农膜、秸秆燃烧、畜禽养殖、污泥施用等造成的耕地污染尤为突出^[6],工业化、城市化水平也对农业生产有显著的负向作用^[7]。加强分析检测是掌握农产品安全状况、保障食品安全的重要技术手段^[8],生物成分分析标准物质是保证农产品和食品安全检测质量的重要物质基础。

从 20 世纪 80 年代起,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(简称“物化探所”)先后研制了 30 个生物成分分析国家一级标准物质^[9],有力支撑了食品与农产品分析测试质量监控的需要^[10]。由于市场需求颇为旺盛,圆白菜、菠菜等生物成分标准物质消耗快、库存紧缺,为此开展本项复研制工作。复研制过程严格按照 JJF 1343—2012《标准物质

定值的通用原则及统计学原理》和 JJF 1646—2017《地质分析标准物质的研制》等相关规范要求,复制成果于 2019 年通过国家一级标准物质审查、获得国家一级标准物质证书,编号分别为 GBW10014a、GBW10015a。

1 候选物的采集与制备

按照标准物质复研制要求,在原有标准物质圆白菜、菠菜候选物采集地河南省、宁夏回族自治区分别采集了圆白菜和菠菜样品。采集的新鲜样品,去除不合要求的部分,用洁净水清洗,沥水切分,真空冷冻干燥脱水后,于 80 °C 烘 24 h,置入高铝瓷球磨机中研磨至 180 μm 占 90% 以上。反复用孔径 600 μm 筛混 4~6 遍后,返回球磨机混磨 8~10 h 后出样。采用激光粒度仪检测表明(图 1),98% 以上的样品颗粒小于 180 μm,满足标准物质基本要求。分装于高密度聚乙烯塑料瓶(25 g/瓶)中,用钴-60 辐照灭活,以双层塑料薄膜作外包装(内层为防可见光的黑色复合薄膜、外层为防空气渗透及红外光的铝箔薄膜),置于 4~8 °C 下长期储存。制备流程见图 2。

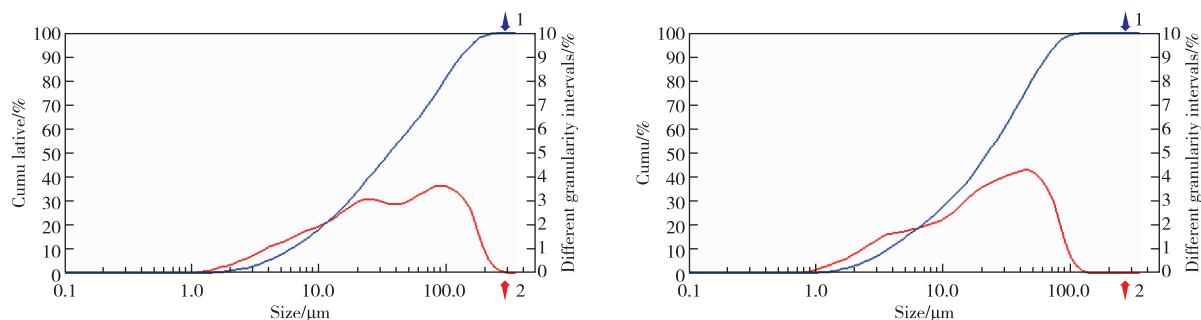


图 1 GBW10014a(左)和 GBW10015a(右)粒度曲线分布图(1 号蓝线代表粒度从低到高的累积百分比,参照左侧纵坐标,2 号红线代表不同粒度区间所占百分比,参照右侧纵坐标)

Figure 1 Distribution of grain size curves of GBW10014a (left) and GBW10015a (right) (The blue line represents the cumulative percentage of granularity from low to high, referring to the left ordinate, and the red line represents the percentage of different granularity intervals, referring to the right ordinate).

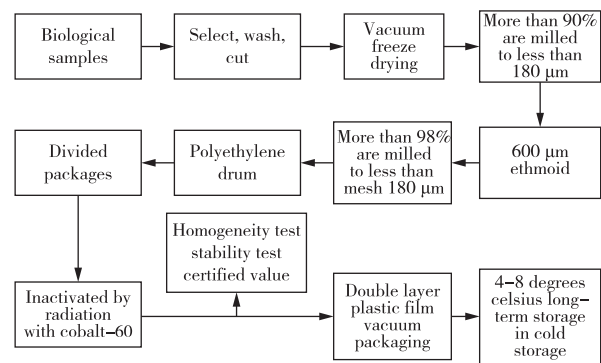


图 2 样品加工制备流程示意图
Figure 2 Schematic diagram of sample processing and preparation process.

2 均匀性检验

样品均匀性是标准物质必需具备的基本特性,均匀性与材料的性质及加工流程有密切关系。生物样品中大多数成分含量甚低,尘土和加工污染均易影响样品的量值和均匀性,制备时需对候选物原材料进行细致的挑选并清洗,并保持加工制备环境清洁无污染。

根据“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)”,综合考虑本次复制的圆白菜、菠菜元素含量级次、分析方法及元素的生物学意义,从拟定值的60种成分中筛选出圆白菜32个、菠菜34个特性量开展均匀性检验。从分装后的最小包装单元中随机抽取15瓶子样,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行双份测试。

按照“标准物质定值的通用原则及统计学原理(JJF 1343—2012)”中单因素方差分析法对均匀性测试数据进行计算和评估。由表1、2可见,绝大部分元素的相对标准偏差(RSD)<10%,圆白菜中的Bi、Pb、Sb等少数元素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 F 列表临界值(F 列表临界值 $F_{0.05(14,15)}=2.42$),表明样品的均匀性良好^[11]。

表 1 GBW10014a 圆白菜均匀性
Table 1 GBW10014a cabbage homogeneity

Elements	Average value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	F measured values	u_{bb}
Al	0.018 ^①	3.49	1.06	0
B	26.1	4.46	1.42	0.49
Ba	6.3	3.77	1.41	0.1
Be	1.07	9.55	1.47	0.04

续表 1

Elements	Average value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	F measured values	u_{bb}
Bi	2.73	15.73	1.84	0.24
Br	3.1	4.89	1.12	0.04
Ca	0.54 ^①	0.47	1.42	0
Cd	20.4	3.82	1.71	0.4
Ce	0.014	6.97	1.56	0
Co	0.055	4.03	1.5	0
Cr	0.49	6.86	1.37	0.01
Cs	0.14	2.83	1.12	0
Cu	3.19	2.91	2.1	0.06
Fe	55.8	4.7	1.34	1
Ge	2.9	4.91	1.51	0.06
K	1.5 ^①	0.38	1.69	0
La	0.024	7.57	2.01	0
Li	0.32	3.19	1.1	0
Mg	0.22 ^①	1.11	1.62	0
Mn	21.1	1.39	1.56	0.14
Mo	0.58	2.67	1.59	0.01
Na	0.75 ^①	0.35	1.08	0
Ni	0.5	7.28	1.28	0.01
P	0.34 ^①	2.21	1.1	0
Pb	0.13	13.6	1	0.01
Rb	15.7	2.57	1.24	0.13
S	0.61 ^①	0.37	1.29	0
Sb	0.009	13.08	1.66	0
Si	0.015 ^①	5.6	1.26	0
Sr	57	1.19	1.1	0.15
Y	0.28	4.26	1.33	0
Yb	0.48	9.75	1.3	0.02
Zn	12.7	2.95	1.04	0.053

Note: ^① the unit is %, the same below.

表 2 GBW10015a 菠菜均匀性
Table 2 GBW10015a spinach homogeneity

Elements	Average value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	F measured values	u_{bb}
Al	0.16 ^①	4.37	1.42	0
As	0.55	6.02	1.33	0.01
B	30.1	5.91	1.04	0.23
Ba	10.9	3.95	1.43	0.18
Be	40.7	5.28	1.89	1.2
Bi	15.6	7.33	2.1	0.68
Br	9.4	2.14	1.33	0.08
Ca	0.91 ^①	1.25	1.07	0
Cd	191	4.4	1.64	4.17
Ce	1.5	4.59	1.66	0.03
Co	0.5	3.8	1.08	0
Cr	8.9	3.64	1.47	0.14
Cs	0.24	4.22	1.1	0
Cu	10.6	2.48	1.04	0.04
Fe	936	1.43	1.26	4.58
Ge	22.5	4.32	1.25	0.33
K	4 ^①	0.3	1.38	0
La	0.79	4.04	1.33	0.01

续表 2

Elements	Average value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	F measured values	u_{bb}
Li	3.8	4.08	1.87	0.09
Mg	0.95 ^①	0.57	1.52	0
Mn	78.2	0.81	1.03	0.08
Mo	0.65	3.65	1.52	0.01
Na	1.8 ^①	0.37	1.1	0
Ni	1.8	3.58	1.95	0.04
P	0.41 ^①	0.46	1.2	0
Pb	1.1	4.34	0.82	0.02
Rb	31.3	4.11	1.18	0.37
S	0.45 ^①	0.43	0.98	0
Sb	0.04	4.72	2.11	0
Si	0.55 ^①	1.03	1.05	0
Sr	123	0.72	1.06	0.15
Y	0.73	3.18	1.15	0.01
Yb	35.7	4.75	1.3	0.61
Zn	41.2	1.48	1.47	0.27

3 稳定性检验

按照相关要求,选择易变的和有代表性的待定量进行稳定性评估。据此,本次复制根据特性量的易变性和含量级次选择具代表性的 Al、B、Ba、Be、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ge、K、La、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Rb、S、Sb、Sr、Y、Yb、Zn 共 32 个成分,开展短期稳定性和长期稳定性检验。稳定性检验的原始数据按照“标准物质定值的通用原则及统计学原理 JJF 1343—2012”进行判断,并将稳定性不确定度引入最终不

确定度。

3.1 长期稳定性检验

从 2017 年 4 月至 2018 年 5 月,以先密后疏为原则,选择在 2017 年 4 月、5 月、7 月、11 月、2018 年 5 月共 5 个时间点,开展长期稳定性检验。每个候选物随机抽取两份子样,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定具有不同性质和含量级次的 32 个代表性成分,每一时间点对每种样品进行 2 次平行测定,测试结果的平均值和标准偏差见表 3、4。由表可见,一年 5 个时间点测定值的平均值都在分析测试误差范围内,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。

3.2 短期稳定性检验

采用烘箱模拟 60 ℃、相对湿度大于 70% 的高温高湿度环境,进行短期稳定性检验,时间点为 0、1、5、10 d。采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测试 32 个代表性成分。每个候选物随机抽取两份子样,每一时间点对每个子样进行 2 次测试,监测量值的线性回归统计显示,拟合直线斜率 β_1 均极小,所有成分的 $|\beta_1| < t_{0.05S}(\beta_1)$ (自由度 95% 的学生分布列表值),表明在高温高湿度条件下短期运输与储存过程中各特性量值没有明显的方向性变化,产生的不确定度很小,因此在不确定度评定时不考虑由短期稳定性引入的不确定度分量 u_s 。

表 3 GBW10014a 长期稳定性

Table 3 Long-term stability of GBW10014a

Elements	Average value/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	β_1	$t_{0.05S}(\beta_1)$	$S(\beta_1)$	u_s
Al	0.018 ^①	2.04	-0.000 03	0.000 1	0.000 04	0
B	25.9	2.12	0.083	0.14	0.045	0.5
Ba	6.2	2.44	0.005	0.057	0.018	0.2
Be	1.1	3.74	0.001	0.016	0.005	0.1
Bi	2.6	6.76	0.005	0.066	0.021	0.2
Br	3.1	2.79	0.005	0.032	0.01	0.1
Ca	0.54 ^①	0.26	-0.000 01	0.001	0.000 2	0
Cd	19.3	2.31	0.034	0.16	0.05	0.6
Ce	0.014	1.17	-0.000 01	0.000 1	0.000 02	0
Co	0.056	2.14	0.000 1	0.000 4	0.000 1	0
Cr	0.49	1.13	-0.001	0.002	0.001	0
Cs	0.14	2.49	0.000 4	0.001	0.000 4	0
Cu	3.2	2.81	0.015	0.02	0.006	0.1
Fe	54.6	1.26	-0.006	0.26	0.082	1
Ge	2.9	6.32	0.032	0.036	0.011	0.1
K	1.5 ^①	0.07	0.000 1	0.000 4	0.000 1	0
La	0.028	3.35	-0.000 1	0.000 3	0.000 1	0
Li	0.31	1.66	0.001	0.001	0.000 4	0

续表 3

Elements	Average value/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	β_1	$t_{0.05S}(\beta_1)$	$S(\beta_1)$	u_s
Mg	0.22 ^①	0.17	-0.000 03	0.000 1	0.000 04	0
Mn	21.6	1.25	0.038	0.076	0.024	0.3
Mo	0.58	2.13	0.000 1	0.005	0.002	0
Na	0.74 ^①	2.73	0.001	0.008	0.002	0
Ni	0.41	2.78	0.002	0.003	0.001	0
P	0.34 ^①	0.17	0.000 1	0.000 2	0.000 1	0
Pb	0.13	3.57	0.000 3	0.002	0.001	0
Rb	15.7	1.96	0.01	0.12	0.036	0.4
S	0.61 ^①	0.13	0.000 1	0.000 2	0.000 1	0
Sb	0.009	4.87	-0.000 1	0.000 1	0.000 03	0
Sr	57.1	0.89	-0.038	0.18	0.057	0.7
Y	0.28	3.09	0.001	0.003	0.001	0
Yb	0.48	3.85	-0.001	0.007	0.002	0
Zn	12.2	1.21	-0.015	0.049	0.016	0.2

表 4 GBW10015a 长期稳定性
Table 4 Long-term stability of GBW10015a

Elements	Average value/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	β_1	$t_{0.05S}(\beta_1)$	$S(\beta_1)$	u_s
Al	0.14 ^①	2.59	-0.000 4	0.001	0.000 4	0
B	29.1	3.02	0.02	0.33	0.1	1.3
Ba	10.9	2.07	0.004	0.09	0.03	0.3
Be	41	2.02	0.11	0.25	0.08	0.9
Bi	17.4	2.38	-0.04	0.14	0.04	0.5
Br	9.4	1.02	0.01	0.04	0.01	0.1
Ca	0.89 ^①	3.99	0.003	0.01	0	0
Cd	187	4.48	1.1	2.4	0.75	9
Ce	1.5	2.85	0.01	0.01	0.004	0
Co	0.49	1.72	0.002	0.001	0.000 3	0
Cr	9.4	3.58	0.05	0.09	0.03	0.3
Cs	0.24	4.18	0.001	0.003	0.001	0
Cu	10.6	1.61	0.03	0.05	0.01	0.2
Fe	934	1.34	1.5	3.9	1.2	14.8
Ge	22.7	4.17	0.15	0.23	0.07	0.9
K	4 ^①	0.12	0.001	0.002	0.000 5	0
La	0.82	1.3	-0.000 1	0.004	0.001	0
Li	3.8	0.82	0.002	0.01	0.004	0
Mg	0.94 ^①	0.15	-0.000 04	0.001	0.000 2	0
Mn	79.5	0.35	0.02	0.1	0.03	0.4
Mo	0.65	1.86	0.002	0.003	0.001	0
Na	1.8 ^①	0.13	0.000 03	0.001	0.000 3	0
Ni	1.8	2.12	0.01	0.01	0.004	0
P	0.41	0.2	0.000 1	0.000 2	0.000 1	0
Pb	1.1	2.15	0.001	0.01	0.003	0
Rb	30.6	1.17	0.003	0.14	0.04	0.5
S	0.45 ^①	0.13	0.000 1	0.000 2	0.000 1	0
Sb	0.04	3.47	-0.000 2	0.000 4	0.000 1	0
Sr	118	0.32	0.05	0.11	0.04	0.4
Y	0.76	1.64	0.000 1	0.005	0.002	0
Yb	37.2	0.45	-0.02	0.05	0.02	0.2
Zn	41.1	2.01	0.12	0.23	0.07	0.9

4 定值测试方法

选择国内具有计量认证资格、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,以协作分析方式进行定值。拟定值成分 60 种。定值分析方法主要为 ICP-MS 法、ICP-OES

法以及原子荧光光谱法(AFS)、分光光度法(COL)、容量法(VOL)、X 射线荧光光谱法(XRF)、离子色谱法(IC)等(表 5、6),绝大部分成分采用了两种或两种以上不同原理的分析方法和不同的前处理方法相互核验,保证了定值的可靠性。

考虑到生物标准物质基体组成的特点,主要采取微波消解和封闭酸溶法处理样品,对于元素含量低、灰分少的样品酌情增加取样量。得益于极低的测定下限和良好的准确度,ICP-MS 法成为大多数微量和痕量元素($\mu\text{g/g}$ 和 ng/g 级)定值测试的主体

方法,其测定元素数和数据量占绝对优势。多数主次量元素和含量较高的微量元素则以精度较高的 ICP-OES 法为主体测试方法。ICP-MS 法和 ICP-OES 法测试的数据数占本次定值分析的 80%以上。个别实验室采用 X 射线荧光光谱法测试含量较高的元素。原子荧光光谱法是 As、Hg、Se 的主体测试方法。凯式法(容量法)是 N 的主体测试方法。虽然离子色谱法是测试 Cl、F 的灵敏准确方法,但受设备条件的限制采用该方法的定值数据并不多,Cl、I、F 多采用扩散-分光光度法测试。

表 5 定值测试前处理及方法代码表

Table 5 Code table of pretreatment and analysis methods for fixed value test

Code	Pretreatment	Code	Analysis methods
DAMW	Microwave decomposition with nitric acid and hydrogen peroxide	ICPMS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
DFMW	Microwave decomposition with nitric acid and hydrofluoric acid	ICPOES	Inductively coupled plasma emission spectrometry
DAC	Closed decomposition with nitric acid and hydrogen peroxide	AFS	Atomic fluorescence spectrometry
DMA	Decomposition with mixed acid	XRF	X-ray fluorescence spectrometry
DS	Decomposition with sulfuric acid	COL	Spectrophotometry
FU	Alkali melting or escale melting	VOL	Volumetric method
DP	Directly pressed powders	ES	Dc arc emission spectrometry
		IC	Ion chromatography
		ISE	Ion selective electrode

表 6 定值协作实验测定方法汇总

Table 6 Measurement methods for fixed value collaborative experiments

Elements	Analysis methods
Ag	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPOES
Al	FU-ICPOES,DAMW-ICPOES,DAC-ICPOES,DP-XRF
As	DAC-AFS,DFMW-ICPMS,DMA-AFS,DAMW-AFS,DAC-ICPMS
B	ES,DFMW-ICPOES,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPOES,DAMW-ICPMS,DAC-ICP-MS
Ba	DFMW-ICPOES,DFMW-ICPMS,DAC-ICPMS,DAMW-ICPMS,DAMW-ICPOES
Be	DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS,DAC-ICPMS
Bi	DFMW-ICPMS,DMA-AFS,DAMW-ICPMS,DAC-ICPMS
Br	FU-ICPMS,DAC-ICPMS,DAMW-ICPMS,DP-XRF
Ca	DAC-ICPOES,DFMW-ICPMS,DFMW-ICPOES,DAC-ICPMS,DAMW-ICPOES
Cd	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Ce	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Cl	FU-COL,DAC-COL,FU-IC,DP-XRF
Co	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Cr	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Cs	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Cu	DAC-ICPMS,DFMW-ICPOES,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPOES DAMW-ICPMS
Dy	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Er	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Eu	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
F	FU-ISE,DS-COL,FU-IC,DAC-ISE
Fe	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DFMW-ICPOES,DAMW-ICPOES,DAC-ICPOES
Gd	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Ge	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Hg	DAC-AFS,DFMW-ICPMS,DMA-AFS,DAMW-AFS,DAMW-ICPMS
Ho	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
I	FU-ICPMS,DAC-ICPMS,DAMW-ICPMS,FU-COL
K	DAC-ICPOES,DFMW-ICPMS,DFMW-ICPOES,DAC-ICPMS,DAMW-ICPOES

续表 6

Elements	Analysis methods
La	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Li	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Lu	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Mg	DAC-ICPOES,DFMW-ICPMS,DFMW-ICPOES,DAC-ICPMS,DAMW-ICPOES
Mn	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DFMW-ICPOES,DAMW-ICPOES,DAMW-ICPMS,DAC-ICPOES
Mo	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
N	DS-VOL
Na	DAC-ICPOES,DFMW-ICPMS,DFMW-ICPOES,DAC-ICPMS,DAMW-ICPOES
Nb	DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS,DAC-ICPMS
Nd	DAC-ICPMS,DAMW-ICPMS
Ni	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
P	DAC-ICPOES,DFMW-ICPMS,DFMW-ICPOES,DAC-ICPMS,DAMW-ICPOES
Pb	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Pr	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Rb	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
S	DAC-ICPOES,DFMW-ICPMS,DFMW-ICPOES,DAC-ICPMS,DAMW-ICPOES
Sb	DAC-AFS,DFMW-ICPMS,DMA-AFS,DAMW-ICPMS,DAC-ICPMS
Sc	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Se	DAC-AFS,DMA-AFS,DAMW-ICPMS,DAMW-AFS,DAC-ICPMS
Si	FU-ICPOES,DFMW-ICPOES,DAMW-ICPOES,DAC-ICPOES,DP-XRF
Sm	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Sn	ES,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS,DAC-ICPMS
Sr	DAC-ICPMS,DFMW-ICPOES,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPOES,DAMW-ICPMS,DAC-ICPOES
Tb	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Th	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Ti	DAC-ICPOES,DFMW-ICPOES,DFMW-ICPMS,DAC-ICPMS,DAMW-ICPMS
Tl	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Tm	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
U	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
V	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Y	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Yb	DAC-ICPMS,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS
Zn	DAC-ICPMS,DFMW-ICPOES,DFMW-ICPMS,DAMW-ICPMS,DAMW-ICPOES

5 定值数据结果

圆白菜、菠菜标准物质测定成分 60 项,11 家实验室对每一成分提交了 4~6 次重复测试的原始数据,个别实验室提交了部分元素两种不同测试方法的分析数据。原始数据经初步审核,剔除粗大误差或方法原理有缺陷的数据组之后^[12],参照规范 JJF 1343—2012 的要求进行统计处理。首先采用格拉布斯法(Grubb's)和狄克逊法(Dixon)对组内个别离群数据进行检验剔除,用科克伦法(Cochran)进行等精度检验,以夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)进行正态性检验。两种标准物质共取得 6 836 个测定值,剔除 314 个离群值,剔除率 4.6%。经检验,

所有成分的数据子集为正态分布。根据规范,以算术平均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: $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{s}}^2}$,再乘以包含因子 k ,即为标准物质特性量值的扩展不确定度 U ,取包含因子 $k = 2$ ^[13]。

圆白菜、菠菜标准物质的认定值与扩展不确定度分别见表 7、8。GBW10014a 给出了 48 项特性成分的认定值及不确定度,8 项成分的参考值,F、Si、Sn、Ti 未定值;GBW10015a 给出了 54 项特性成分的认定值及不确定度,4 项成分的参考值,Cl、Nb 未定值。

表 7 圆白菜 GBW10014a 认定值与不确定度

Table 7 Certified value and uncertainty of cabbage GBW10014a

Elements	Certified value and uncertainty/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Elements	Certified value and uncertainty/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Elements	Certified value and uncertainty/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Ag	0.003±0.001	Fe	56±5	Pb	0.13±0.05
Al ^①	0.018±0.004	Gd ^②	1.1±0.2	Pr ^②	1.6±0.3
As	0.05±0.01	Ge ^②	(3)	Rb	15.7±1.1
B	26±3	Hg ^②	2.1±0.7	S ^①	0.62±0.03
Ba	6.3±0.6	Ho ^②	0.22±0.05	Sb	(0.01)
Be ^②	1.2±0.4	I	0.7±0.2	Sc ^②	14.7±5.3
Bi ^②	(2)	K ^①	1.49±0.04	Se	0.05±0.02
Br	(4)	La	0.02±0.01	Sm ^②	1.4±0.4
Ca ^①	0.55±0.02	Li	0.33±0.04	Sr	57±2
Cd ^②	21±3	Lu ^②	0.11±0.04	Tb ^②	0.3±0.1
Ce	0.02±0.01	Mg ^①	0.22±0.01	Th ^②	2.8±0.8
Cl ^①	(0.4)	Mn	21±1	Tl ^②	4.8±1.1
Co	0.06±0.01	Mo	0.58±0.05	Tm ^②	0.08±0.02
Cr	0.49±0.08	N ^①	2.4±0.2	U ^②	100±20
Cs	0.14±0.01	Na ^①	0.75±0.07	V	(0.1)
Cu	3.1±0.2	Nb	(0.01)	Y	0.28±0.05
Dy ^②	1.1±0.3	Nd	0.007±0.002	Yb ^②	0.48±0.13
Er ^②	0.53±0.12	Ni	0.5±0.2	Zn	12.3±1.1
Eu ^②	(2)	P ^①	0.34±0.02		

Note;1) ‘±’before the certified value, ‘±’after the uncertainty range of each element,the same below; 2)The values with parentheses are reference values,the same below;3)The element content unit with^② sign is ng/g,the same below.

表 8 菠菜 GBW10015a 认定值与不确定度

Table 8 Certified value and uncertainty of spinach GBW10015a

Elements	Certified value and uncertainty/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Elements	Certified value and uncertainty/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Elements	Certified value and uncertainty/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Ag	0.018±0.002	Gd ^②	120±10	S ^①	0.44±0.03
Al ^①	0.16±0.03	Ge ^②	21±8	Sb	0.038±0.007
As	0.54±0.06	Hg ^②	21±5	Sc ^②	180±40
B	30.6±4.2	Ho ^②	16±3	Se	(0.09)
Ba	10.9±1.7	I	0.6±0.2	Si ^①	0.49±0.15
Be ^②	40±7	K ^①	4.0±0.2	Sm ^②	130±20
Bi ^②	16±3	La	0.8±0.1	Sn	0.062±0.007
Br	9.6±2.7	Li	3.8±0.5	Sr	120±7
Ca ^①	0.88±0.09	Lu ^②	5.4±1.2	Tb ^②	17±3
Cd ^②	190±20	Mg ^①	0.99±0.07	Th ^②	220±70
Ce	1.5±0.2	Mn	80±4	Ti	(37)
Co	0.49±0.03	Mo	0.65±0.08	Tl ^②	44±10
Cr	9.0±1.3	N ^①	3.9±0.3	Tm ^②	5.5±1.4
Cs	0.23±0.04	Na ^①	1.80±0.07	U ^②	47±12
Cu	10.4±0.8	Nd	0.65±0.09	V	(2)
Dy ^②	85±10	Ni	1.9±0.2	Y	0.7±0.1
Er ^②	42±6	P ^①	0.41±0.02	Yb ^②	36±5
Eu ^②	26±3	Pb	1.07±0.09	Zn	42±4
F	(13)	Pr ^②	170±30		
Fe ^①	0.093±0.007	Rb	31±2		

6 结论

本次复研制的圆白菜 GBW10014a、菠菜 GBW10015a 作为原有生物成分分析国家一级标准物质 GBW10014、GBW10015 的复制批,样品采集、加工制备、保存条件等均参照原有标准物质技术指标

要求,大部分成分含量与原批次相当。GBW10014a 新增了 Ag 的标准值,Be、Er、Eu、Ho、Lu、Sc、Tb、Tl、Tm 由原批次的参考值升级为标准值;GBW10015a 新增了 Ag、Sn 的标准值,Ge、Sc、Tl 由原批次的参考值升级为标准值。本次不确定度评定也更加全面,原批次标准物质的不确定度主要考虑了定值

过程中带入的不确定度,而本次不确定度包含了均匀性、稳定性和定值分析测试三部分不确定度。得益于分析技术的发展,本批次圆白菜、菠菜标准物质定值水平有所提高,达到了标准物质复制的要求。

本次圆白菜、菠菜标准物质复研制过程严格执行相关规范,代表性强,定值成分多,分别达56项和58项,包括各种营养元素、有害元素、稀土元素等,适用性好,分析测试方法可靠,定值结果准确,被审评为国家一级标准物质,可作为蔬菜与相关食品样品成分检测质量监控标准,适用于农业生态环境调查与评价、食品卫生安全评价等工作。

参考文献

- [1] 2017年全国各地蔬菜、瓜果(西瓜、甜瓜、草莓等)、马铃薯播种面积和产量[J]. 中国蔬菜,2019(11):22.
The sown area and output of vegetables, melons and fruits (watermelons, melons, strawberries, etc.) and potatoes across the country in 2017 [J]. China Vegetables,2019(11):22.
- [2] 李哲敏,任育锋,张小允. 改革开放以来中国蔬菜产业发展及趋势[J]. 中国农业资源与区划,2018,39(12):13-20.
LI Zheming, REN Yufeng, ZHANG Xiaoyun. Development and trend of vegetable industry in China since reform and opening-up [J]. Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning,2018,39(12):13-20.
- [3] 张宁宁,白雪,欧阳小雪,等. 土壤因子与农产品品质关系研究进展[J]. 中国无机分析化学,2023,13(6):513-523.
ZHANG Ningning, BAI Xue, OUYANG Xiaoxue, et al. Research progress of the relationship between soil factors and agricultural product quality [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2023,13(6):513-523.
- [4] 李霞,王棚,罗丽卉,等. 湿法快速消解-原子荧光光谱法测定农产品中汞含量[J]. 中国无机分析化学,2022,12(1):41-45.
LI Xia, WANG Peng, LUO Lihui, et al. Determination of total mercury in agricultural products by rapid wet digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2022,12(1):41-45.
- [5] 陈晓敏,胡雯艳,吴嘉文,等. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)法测定蔬菜中不同形态的铬[J]. 中国无机分析化学,2023,13(12):1311-1317.
CHEN Xiaomin, HU Wenyan, WU Jiawen, et al. Determination of different speciation of chromium in vegetables by HPLC-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2023,13(12):1311-1317.
- [6] 庄国泰. 我国土壤污染现状与防控策略[J]. 中国科学院院刊,2015,30(4):477-483.
ZHUANG Guotai. Current status and prevention and control strategies of soil pollution in China [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences,2015,30(4):477-483.
- [7] 杜慧彬. 生态文明建设背景下宁夏农业全要素生产率研究[D]. 银川:宁夏大学,2022:101-106.
DU Huibin. A study on agricultural total factor productivity in Ningxia under the background of ecological civilization construction [D]. Yinchuan: Ningxia University,2022:101-106.
- [8] 刘倩. 土地质量地球化学调查与成果应用绩效评价[D]. 北京:中国地质大学(北京),2017:52-59.
LIU Qian. Land quality geochemical survey and application performance evaluation [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing),2017:52-59.
- [9] 叶子弘,赵煦泓,邹克琴,等. 生物标准物质研究简析[J]. 中国计量,2009(4):67-69.
YE Zihong, ZHAO Xuhong, ZOU Keqin, et al. Introduction of certified reference materials [J]. China Metrology,2009(4):67-69.
- [10] 鄢明才,顾铁新,程志中. 地球化学标准物质的研制与应用[J]. 物探化探计算技术,2007(增刊1):257-261.
YAN Mingcai, GU Tiexin, CHENG Zhizhong. Preparation certification and application of certified reference materials [J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration,2007 (Suppl. 1):257-261.
- [11] 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.
YANG Rong, GU Tiexin, PAN Hanjiang. Redevelopment of oolong tea and green tea component analysis reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis,2023,42(2):420-431.
- [12] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 第二版. 北京:中国标准出版社,2003:225-230.
QUAN Hao, HAN Yongzhi. Reference materials and their applied technology [M]. 2nd ed. Beijing: Standards Press of China,2003:225-230.
- [13] 郑存江. 地质标准物质不确定度评估方法初探[J]. 岩矿测试,2005,24(4):48-50.
ZHENG Cunjiang. Primary investigation for evaluation of uncertainty of geological reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis,2005,24(4):48-50.