

漆超, 阎坡坡, 柳春洋, 等. 9种植物基体元素分析标准物质研制及量值特征 [J]. 岩矿测试, 2023, 42(2):396–410. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202207210137.

QI Chao, MIN Popo, LIU Chunyang, et al. Development of 9 Kinds of Plant Matrix Reference Materials for Elemental Analysis and Quantitative Characteristics [J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2):396–410. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202207210137.

## 9种植物基体元素分析标准物质研制及量值特征

漆超<sup>1</sup>, 阎坡坡<sup>2</sup>, 柳春洋<sup>1</sup>, 沈磊<sup>1</sup>, 何坤<sup>1</sup>, 张亚军<sup>1</sup>, 蔡国梁<sup>1</sup>, 李根<sup>1</sup>, 季杰<sup>1</sup>,  
朱敏敏<sup>3</sup>, 李成<sup>4</sup>, 刘亚轩<sup>3\*</sup>

(1. 北京北方伟业计量技术研究院有限公司, 北京 100020;  
2. 河南省豫南检测中心有限公司, 河南 信阳 464000;  
3. 天津农学院, 天津 300380;  
4. 北京市农林科学院, 北京 100097)

**摘要:** 随着人们对食品安全关注度的提升, 尤其是对植物源食品和保健品的元素组成与功效的关注, 对评价可食性植物中元素分析标准物质需求日益增加。本文研制了红豆粉无机成分分析标准物质(GBW10228)、洋葱成分分析标准物质(GBW10232)、油菜成分分析标准物质(GBW10233)、金针菇粉中元素成分分析标准物质(GBW10247)、银耳粉中元素成分分析标准物质(GBW10248)、藕粉中元素成分分析标准物质(GBW10249)、山楂粉中元素成分分析标准物质(GBW10250)、三七粉中元素成分分析标准物质(GBW10251)、茉莉花成分分析标准物质(GBW10234)共9种植物基体分析标准物质。针对物料特点确定了候选物的采集地点、制备方法、封装工艺和保存条件, 经检验均匀性、稳定性良好, 通过方法研究制定了标准物质定值作业指导书, 由11家实验室联合对Ag、Al、As、B、Ba、Be、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Cl、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、F、Fe、Gd、Ge、Hg、Ho、I、K、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、N、Na、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59种元素测试, 定值测试针对不同的元素选用受基体影响小的准确灵敏的方法, 主要有电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、原子荧光光谱法、容量法等, 定为标准值的元素均在40种以上, 其中山楂和三七给出53种标准值及不确定度, 元素分布特征明显, 代表性强。与同类标准物质相比, 痕量元素定值水平有所提高, 常规抽检重点监测的元素Cd和Pb, 在红豆、洋葱、金针菇、油菜、三七、茉莉花中形成梯度含量, 如Cd的含量在10<sup>-9</sup>到10<sup>-7</sup>量级, Pb含量在10<sup>-8</sup>到10<sup>-6</sup>量级, 对于食品检测质量监控其适用性更广。本系列标准物质定值元素种类丰富, 适用于生物类样品测试的量值传递和质量监控, 也为保健品的药用价值与元素关联性研究提供了基础数据。

**关键词:** 植物基体; 标准物质; 元素分析; 农产品; 保健品; 电感耦合等离子体质谱法

**要点:**

- (1) 研制了红豆、洋葱、油菜、金针菇、银耳、藕粉、山楂、三七和茉莉花等9种标准物质。
- (2) 定值元素59种, 与同类标准物质相比, 痕量元素定值水平有所提高。
- (3) 系列标准物质中Cd和Pb的含量形成梯度, 可用于分析检测中不同含量的样本测试。

**中图分类号:** TQ533.1; TQ421.3+1      **文献标识码:** A

**收稿日期:** 2022-07-21; **修回日期:** 2022-09-08; **接受日期:** 2022-12-07

**基金项目:** 农业农村部农产品质量安全监管专项(15208026); 北京市农林科学院财政追加专项(CZZJ202102)

**第一作者:** 漆超, 助理工程师, 生物科学专业, 主要从事标准物质研制工作。E-mail: 2664494927@qq.com。

**通信作者:** 刘亚轩, 博士, 教授级高级工程师, 从事分析测试和标准物质研究工作。E-mail: oilandfat@163.com。

农产品与保健品安全问题是人们普遍关心的问题,关系到人体健康和社会的发展,近年来,由于工农活动的输入,使得植物赖以生长的土壤中元素背景值偏高,造成一些有毒有害的元素进入生物链,给农产品和保健品食用安全带来了隐患<sup>[1-2]</sup>,现阶段国内外均报道了农产品和保健品重金属超标,并指明对公众有潜在危害<sup>[3-8]</sup>,也有调查指出相比其他蔬菜,食用菌表现出对有害金属及必需金属更高的累积水平,提醒人们需加强对食用菌中重金属污染的监测工作<sup>[9]</sup>,这些报道使得农产品与保健品安全问题上升到了新的高度。食品营养是除了食品安全外人们关心的另一个问题,如近年来富硒、富钼食品快速发展,有学者讨论了富硒和富钼食品的开发<sup>[10-12]</sup>以及富硒食品对相关疾病的预防和治疗效果<sup>[13]</sup>,很多地区利用自身的环境优势,进行富硒产品的研发、加工和销售<sup>[14]</sup>。另一方面茉莉花茶、三七粉等植物源保健产品层出不穷,其有效成分与食用功效也是研究的热点问题<sup>[15-16]</sup>,同时,越来越多地关注植物性保健品中的稀土元素<sup>[17-18]</sup>,因此,无机元素计量是当前化学计量领域的工作重点<sup>[19]</sup>,定量检测植物基体中的多种元素对于控制环境污染与食品营养安全都具有重要意义。

由于食品基质复杂,使得许多食品单纯采用纯品标准品已难以满足校准检测体系要求,需结合基体标准物质进行校准<sup>[20]</sup>。中国于20世纪80年代开始研制生物类基体成分分析标准物质,中国最早的植物基体一级标准物质由中国科学院环境化学研究所研制的桃叶成分分析标准物质<sup>[21]</sup>,截至2021年底国家质检总局批准发布食品领域标准物质共计1001种,现有食品基体类型多以谷物、乳粉、动物肉品等为主,蔬菜占比很少<sup>[22]</sup>,与本研究类似的植物基体无机元素分析标准物质有103个,以主要经济农副作物大米(37个)、小麦(9个)、茶叶(6个)为主,定值元素在1~60种不等,70%以上标准物质定值元素在30种以内,其中定值元素最多的是绿茶成分分析标准物质(GBW10052),定值元素高达60种,标准值57种,参考值3种。通过国际标准物质数据信息库可查询到国外植物类基体标准物质有32个,主要集中在大米(14个)、小麦(4个)、茶叶(6个)等贸易作物领域,研制国家(组织)有:欧洲标准化委员会(1个)、欧盟(3个)、日本(9个)、韩国(5个)、波兰(3个)、英国(4个)、美国(7个),定值元素2~54种不等,多以As、Hg、Cd、Pb等重金属为主,近一半的标准物质定值元素不足10种,其中

定值元素最多的是波兰研制的烟叶标准物质(INCT-OBTL-5),定值元素54种,标准值37种,参考值17种。相比之下,中国的植物基体标准物质无论是研制数量(种类)还是定值元素个数,在国际均处于优势地位,这些标准物质在土壤污染状况调查、多目标地球化学调查、进出口食品安全监测中发挥了重要的作用。但由于农产品和保健品的品种十分广泛,且植物基体生长的土壤、使用的肥料及气候等多种关键因素的不同<sup>[23-25]</sup>,植物在生长过程中吸收的各无机成分区别较大,无法满足各类农产品与保健品成分分析检测的需求,继续研制新的植物类基体标准物质是有必要的。

本项目结合已有的植物基体标准物质的种类情况,遵循补充和完善思路,于2018年开始研制红豆等9种植物类基体元素分析标准物质,采集了全国9个不同地区的特征候选物,通过干燥、研磨粒径符合要求后封装,考察了均匀性和稳定性,并将其引入合成不确定度中,通过11家实验室对候选物中营养元素、重金属元素以及对生物活性或人体健康有影响的其他元素共59种元素进行测试。除三七粉中元素成分分析标准物质外,其余均属首次研制,补充了植物基体元素分析标准物质的种类,为食品营养与安全分析测试、农业生态环境地球化学调查与评价、植物样品的测试技术研究提供参考。

## 1 候选物采选与制备

为了使研制的系列标准物质能满足各方面的需要,对候选物的采选进行了调查和研究,充分考虑了不同的地域与品种,选择具有代表性基体的样品,最后对样品进行预研究,选择主要有益或有害元素含量梯度不同的样品作为候选物。综合考虑后确定了候选物和产地为:红豆(黑龙江)、洋葱(山东)、油菜(北京)、金针菇(北京)、银耳(福建)、藕粉(湖北)、山楂(天津)、三七(云南)、茉莉花(江苏)。将采集的合格植物样品预处理后干燥脱水,放入高铝瓷球磨机中粉碎至180μm占90%以上,反复用30目筛混4~6遍再返回球磨机混磨8~10h(180μm占98%以上)后出样,分装于45mL高密度聚乙烯塑料瓶中,用<sup>60</sup>Co辐照灭活,长期储存。候选物样品制备流程见图1。

候选物加工完成后对样品进行了粒度试验。粒度是粉体材料的一项重要特性指标,是决定样品均匀性的基本条件也是确定取样量、样品消解方法、取样误差和总不确定度评定的重要依据<sup>[26]</sup>。本项目

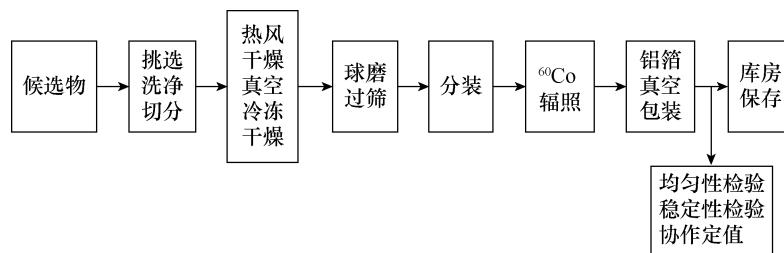


图1 候选物样品加工制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of candidate material sample processing and preparation.

采用 BT-9300ST 激光粒度分布仪对候选物粒度分布情况进行测试, 粒度分布情况表明候选物样品红豆、洋葱、油菜、藕粉、山楂、三七粒径在 200 $\mu\text{m}$  以下占比在 95% 以上, 金针菇、银耳、茉莉花粒径 200 $\mu\text{m}$  以下占比为 70%, 500 $\mu\text{m}$  以下占比为 99%, 相比于红豆等样品, 由于金针菇、银耳、茉莉花等含有丰富的粗纤维, 加工难度更大。

## 2 候选物均匀性检验

均匀性用于描述标准物质的特性量在一定空间的分散情况。各候选物分装超过 1000 瓶, 均匀性检验的子样, 确定从出料全过程中随机抽取每个候选物样品子样 30( $m$ ) 小瓶, 每瓶在上、下两个部位称取 2( $n$ ) 份进行测定。均匀性检验分析方法以电感耦合等离子体质谱法( ICP-MS )、电感耦合等离子体发射光谱法( ICP-OES )为主, 具体检测方法和指标如下: 电感耦合等离子体质谱法( ICP-MS ): Ag、Bi、Cd、Ce、Co、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Gd、Ge、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、Sc、Sm、Sn、Tb、Th、Tl、Tm、V、Y、Yb; 电感耦合等离子体发射光谱法( ICP-OES ): Al、B、Ba、Be、Ca、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、S、Sr、Ti、Zn; 原子荧光光谱法( AFS ): As、Hg、Se; 容量法( VOL ): N。采取将测量趋势与样品趋势分离的方式进行, 按系统化顺序重复测量。本项目按如下顺序进行测量:

重复测定 1:

1-2-3-4-5-……-26-27-28-29-30

重复测定 2:

30-29-28-27-26-……-5-4-3-2-1

通过均匀性检验结果分析, 除个别元素外, 相对标准偏差( RSD )均小于 10%, 极少数元素的 RSD 大于 10%, 如红豆中 Nd 元素( RSD=11.1% )与茉莉花中 Lu 元素( RSD=11.4% ), 主要因为植物基体中此类元素含量低。所有成分的  $F$  实测值均小于  $F$  临

界值 [ $F_{0.05(29,30)} = 1.85$  ], 有部分测量结果的  $F$  实测值小于 1, 这主要是由于候选物中部分元素含量水平较低, 如金针菇中的 Eu 元素含量仅为 2.6ng/g, 测定精密度较差, 组间方差小于组内方差, 导致  $F$  实测值小于 1, 对样品均匀性的判定没有影响<sup>[27]</sup>。

综上所述, 各元素的分析取样量为 300mg, 经方差分析(  $F$  检验)及相对偏差( RSD )结果评估, 表明在此取样量的条件下, 样品均匀性良好, 因此本标准物质的最小取样为 300mg。

## 3 候选物稳定性检验

### 3.1 长期稳定性

对 9 个标准物质候选物样品, 采取经典稳定性评估的方法, 按照先密后疏的原则, 考察在长期保存( 干燥、避光、室温<26°C )条件下, 保存 0 个月、1 个月、3 个月、8 个月和 18 个月后样品的稳定性, 每个时间点对每个样品进行双份测试。根据候选物中元素含量层级选择了具有代表性的 Ag、Bi、Cd、Ce、Co、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Gd、Ge、Ho、La、Li、Lu、Mo、Nd、Ni、Pb、Pr、Rb、Sc、Sm、Sn、Tb、Th、Tl、Tm、V、Y、Yb、Al、B、Ba、Be、Ca、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、S、Sr、Ti、Zn、As、Hg、Se、N 等 52 个元素进行测试。测试前 60°C 烘干 4h, 取样量为 300mg。统计结果显示拟合直线  $|\beta_1| < t_{0.95,n-2} \cdot s(\beta_1)$ , 样品先后五次不同时间测试结果未发现方向性变化和统计学上的显著差异, 表明样品是稳定的, 同时通过公式  $u_s = s(\beta_1) \times t (t=18)$  计算长期稳定性引入的不确定度。

### 3.2 短期稳定性

对于本项目研制的系列标准物质主要考虑温度的影响, 由于本系列标准物质为生物类, 根据以往经验, 低温不会影响生物类标准物质的特性, 故仅考虑高温情况下的运输条件。结合全国全年温度变化范围, 选定在高温 60°C, 连续监测 15 天, 在不同的时间间隔内( 0、1、5、15 天 )每天随机取样 2 瓶放在烘

箱中,在第16天一同取出对每个样品进行双份测试。选择和长期稳定性检验相同的元素进行短期稳定性测试,从短期稳定性检验结果看出,  $|\beta_1| < t_{0.95,n-2} \cdot s(\beta_1)$ , 可判定该系列标准物质在60℃条件下15天是稳定的,同时通过公式  $u_s = s(\beta_1) \times t$  ( $t=15$ )计算短期稳定性引入的不确定度。

## 4 标准物质定值与不确定度

### 4.1 定值方案

根据《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)要求,采用多个实验室合作定值的方式进行定值,为了保证所研制标准物质定值的可靠性,在选取合作实验室之前,项目组以发放质控样的形式对各实验室进行了考察,最终确认包括主导实验室共11家实验室,合作实验室分别是:国家地质实验测试中心、安徽省地质实验研究所、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、华北有色地质勘查局燕郊中心实验室、浙江省地质矿产研究所、四川省地矿局成都综合岩矿测试中心、核工业二三〇研究所、福建省地质测试研究中心、河南省岩石矿物测试中心、河北省地质实验测试中心。合作实验室都是在行业内具有技术权威的实验室,参加过多次标准物质定值工作。定值分析针对不同的元素选用受基体影响小的准确灵敏的方法为基础,并有不同原理的测量方法和不同的前处理方法相互核验<sup>[28]</sup>,主导实验室对电感耦合等离子体质谱

法、电感耦合等离子体发射光谱法、原子荧光光谱法、容量法等关键方法作了相关参数确认后,制定作业指导书,拟定值测试的元素包括有益营养元素、重金属污染元素以及对生物活性或人体健康有影响的其他元素共计59种。

由表1可知,绝大部分元素都使用了两种或两种以上的分析方法,前处理方法主要选择了混合酸密闭消解或者微波消解,植物样品的完全分解方法一般包括干法灰化、湿法消解和微波消解等<sup>[29]</sup>,对于微波消解,用酸量少,减少空白干扰,操作过程简便,省时省力,因此大多数实验室都选择了微波消解作为前处理方法。ICP-MS法为周期表中大多数元素的测定提供了卓越的检出限,可同时进行多元素快速分析,已被广泛应用于不同领域各种类型样品的分析测定<sup>[30]</sup>。因此本项目主要采用ICP-MS对多数痕量元素(如Li、Be、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Rb、Sr、Y、Mo、Ag、Cd、Sn、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Tl、Pb、Bi、Th)进行测试。对于一些主次微量或常量元素主要采用ICP-OES作为检测方法,如P、K、Na、S等元素在植物样品中含量能达到百分比级别,而ICP-MS并不适合检测如此高含量的元素,对于As、Hg、Sb、Se多数实验室采用AFS作为测试方法;N元素首选的是凯氏定氮法;XRF精密度高,可实现多元素同时分析<sup>[31]</sup>,本次协作定值过程中也有实验室对Al、Br、Cl、Si四种元素使用了XRF方法。

表1 候选物定值元素分析测试方法汇总

Table 1 Sample decomposition methods and analytical methods for candidate reference materials

定值元素	分析测试方法	定值元素	分析测试方法
Ag	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-OES	Mg	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DMA-ICP-OES, DAC-ICP-MS
Al	MW-ICP-OES, DMA-ICP-OES, A. FU-ICP-OES, FU-ICP-OES, DAC-ICP-OES, DPP-XRF	Mn	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS
As	DMA-AFS, DMA-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS, DAC-AFS	Mo	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS
B	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS	N	DS-VOL, DS-COL
Ba	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-ES, MW-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DAC-ICP-MS	Na	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DMA-ICP-OES, DAC-ICP-MS
Be	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS	Nd	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Bi	MW-ICP-MS, DAC-ICP-MS, DF-AFS	Ni	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-OES
Br	DAC-ICP-MS, DPP-XRF, FU-ICP-MS	P	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DMA-ICP-OES, DAC-ICP-MS
Ca	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DMA-ICP-OES, DAC-ICP-MS	Pb	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Cd	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Pr	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Ce	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Rb	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS

(续表1)

定值元素	分析测试方法	定值元素	分析测试方法
Cl	DPP-XRF, BTMOL	S	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DAC-ICP-MS
Co	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Sb	DW-AFS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS
Cr	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS, DAC-ICP-OES	Se	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS
Cs	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Se	DMA-AFS, DAC-AFS, MW-ICP-MS, MW-AFS, DAC-ICP-MS, DF-AFS
Cu	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-OES	Si	DMA-ICP-OES, A. FU-ICP-OES, FU-ICP-OES, DAC-ICP-OES, DPP-XRF
Dy	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Sm	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Er	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Sn	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Eu	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Sr	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, MW-ICP-MS, DAC-ICP-MS
F	DACL-ISE, DD-COL	Tb	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Fe	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DAC-ICP-MS, DMA-ICP-OES	Th	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Gd	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Ti	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DMA-ICP-OES
Ge	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Tl	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Hg	MW-AFS, DAC-AFS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS, DA-AFS, DF-AFS	Tm	MW-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Ho	DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, MW-ICP-MS, DAC-ICP-MS	U	DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS, MW-ICP-MS
I	DAC-ICP-MS, FU-ICP-MS, MW-ICP-MS, A. FU-COL	V	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS
K	MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DMA-ICP-OES, DAC-ICP-MS	Y	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS
La	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Yb	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS
Li	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-MS	Zn	MW-ICP-MS, MW-ICP-OES, DFC-ICP-MS, DAC-ICP-OES, DAC-ICP-MS
Lu	MW-ICP-MS, DFC-ICP-MS, DA-ICP-MS, DAC-ICP-MS		

注: 前处理方法: MW—微波消解; DFC—混合酸加少量氢氟酸密闭分解; DAC—硝酸加过氧化氢或王水或高氯酸密闭压力分解; DMA—混合酸(硝酸加高氯酸, 或加硫酸, 或加过氧化氢)分解; A. FU—灰化后熔融分解; FU—碱熔或艾斯卡熔矿(碳酸钠、氧化锌烧结); DPP—粉末压片; DF—混合酸加少许氢氟酸分解; DA—王水或硝酸加过氧化氢分解; DACL—稀盐酸浸提; DD—扩散法; DS—催化蒸馏(过氧化氢、硫酸铜、硫酸钾、硫酸); DW—水浴消解法。

检测方法: 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; XRF—X射线荧光光谱法; AFS—原子荧光光谱法; BTMOL—返滴定法; VOL—容量法; COL—分光光度法; ISE—离子选择电极法。

## 4.2 数据统计处理

参加标准物质定值的实验室对每一成分提交4~8个原始数据, 收集数据, 按照下面原则进行数据统计及审核工作: ①对全部数据, 先从技术上进行审核, 所选用的测量方法的灵敏度、前处理是否适用, 剔除方法不适用的数据; ②根据样品和数据的情况, 让各定值单位复核不合理的数据(有粗大误差、有明显系统偏倚、数据比较离散)或改进方法后测定有关元素的含量<sup>[32]</sup>; ③各定值单位所测数据的平均值视为单次测量值, 从而构成一组新的测量数据, 将各定值单位测定的每一组测量数据进行分组、分项列表, 每组按数据大小顺序排列, 建立标准物质组均

值数据表。

### 4.2.1 可疑值检验

对每一组独立测量结果, 依次列出原始数据、平均值、标准偏差, 在技术上说明可疑值的产生并予剔除后, 再用格拉布斯法(Grubbs)或狄克逊法(Dixon)从统计学上再次剔除可疑值<sup>[33]</sup>。本次定值数据采用Grubbs法和Dixon法两种检验方法同时判断出的可疑值, 再确定剔除。剔除值不再参加以后的统计处理, 剔除后的数据再次进行Grubbs法检验和Dixon法检验, 无离群值。由表2可以看出各样品数据剔除率均不超过3%, 说明协作定值数据质量较好, 满足标准物质研制需求。

表2 候选物测试和剔除数据组数统计

Table 2 Summary of test data and rejected data groups for candidate reference materials

候选物名称	定值数据组数	剔除数据组数	数据剔除率(%)
红豆	3247	86	2.6
洋葱	3318	76	2.3
油菜	3332	56	1.7
金针菇	3264	87	2.7
银耳	3264	74	2.3
藕粉	3243	82	2.5
山楂	3280	60	1.8
三七	3256	74	2.3
茉莉花	3317	87	2.6

#### 4.2.2 数据正态分布检验

采用夏皮罗-威尔克检验法(Shapiro-Wilk)对候选物定值数据作正态性检验,红豆中Ti元素,金针菇中Bi、I、Th元素,银耳中的Ti元素,茉莉花中的I元素原始测量数据为偏态分布,分析汇总定值测量数据发现这几种元素在样品中的含量较低,其中金针菇中的Th定值数据精密度(9.6%)相对较好,给出中位值作为标准值,其余几种元素定值数据的精密度较差,故没有定值,仅取中位值作为信息参考,对于服从正态分布和近似正态分布的定值数据,以算术平均值作为标准值的最佳估计值。

#### 4.3 标准值和不确定度

标准物质的不确定度由均匀性不确定度( $u_{bb}$ )、稳定性不确定度( $u_s$ )和定值不确定度( $u_{char}$ )三部分组成,均匀性引入的不确定度可由公式

$$\sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}} \text{ 计算得出,稳定性引入的不确定度可由公}$$

式  $u_s = s(\beta_1) \cdot t$  计算得出。未进行均匀性和稳定性检验的元素,根据其含量范围和元素性质参照其他元素引入的不确定度进行评估,Br、Cl、F、I均匀性不确定度可参照S元素,Sb元素可参照同族Bi元素,Se元素可参照具有同样性质的Se元素,U元素可参照同样具有放射性且地球化学性质较为相近的Th元素。

定值过程引入的不确定度由A类不确定度和B类不确定度组成。A类不确定度可由11家实验室定值数据组平均值的标准偏差通过公式  $u_A = \frac{s}{\sqrt{n}}$  计

算得出,对于标准物质定值过程中B类不确定度影响因素主要为用于测量数据赋值的有证标准溶液<sup>[34]</sup>,而标准溶液的不确定度均在千分之几,对于

整体不确定度的贡献极小,可以忽略不计。

标准物质的合成标准不确定度按照公式  $u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_s^2}$  计算,将合成标准不确定度( $u_{CRM}$ )乘以包含因子( $k$ )即为研制标准物质特性量值的扩展不确定度  $U = k \cdot u_{CRM}$ (置信概率95%, $k=2$ ),不确定度的修约采用只进不舍的规则,系列标准物质的标准值和不确定度见表3。

#### 4.4 计量溯源性

本系列标准物质的研制在计量溯源的理念下,主要采取了如下具体措施保证溯源:①制作校正曲线的标准溶液是有证标准溶液;②所使用的仪器设备等计量器具由计量检定部门定期进行检定或校准;③分析方法均经过了方法学研究与方法确认,并在长期实践中确证方法可靠;④定值协作实验室均通过国家级计量认证及认可,并多次参加过标准物质定值的工作;⑤实验中均采用生物类有证标准物质进行质量监控,以保证分析结果的准确可靠。

### 5 与同类标准物质水平的对比

#### 5.1 定值元素的覆盖面

现有植物基体元素分析标准物质多见于大米、小麦、茶叶等主要农副食品,无机元素(指标)定值数为1~60个不等,70%以上标准物质定值元素(指标)在30个以内,且以常量元素和重金属元素为主。本系列植物基体元素标准物质涵盖日常抽检量较大的农副产品和保健品,除三七外,其余均属首次研制,补充了食品检测领域相关质控样品的种类,定值元素为59种,能够有效地反映相关产品中元素的组成情况。

#### 5.2 定值元素的分布特征

本研究选择了更具地区代表性的候选物,重点关注了有益营养元素K、Ca、Na、Mg、P、Zn、Fe和有害金属元素As、Hg、Cd、Pb,这些元素的含量情况能够体现元素在不同样品和产地的分布特征,如红豆是一种养生食材,候选物采自松嫩平原境内依安县,也是中国重要的商品粮基地之一,其中的有益营养元素如K(1.392g/100g)、Ca(0.104g/100g)、Mg(0.165g/100g)、P(0.457g/100g)、Zn(24μg/g)、Fe(71μg/g)等含量较高,含有的Pb(0.033μg/g)、Cd(5.4ng/g)等有害金属元素远远低于国家限值标准,反映了松嫩平原的黑土地土质肥沃,中国的土地治理成效显著。再如,对于常规抽检关注的元素Cd和Pb,红豆(5.4ng/g)和(0.033μg/g)、洋葱(17ng/g)

表3 标准物质标准值和不确定度

Table 3 Certified values and expanded uncertainty for reference materials

标准物质名称 和编号	元素	标准值和不确定度 ( $\times 10^{-6}$ )						
红豆粉无机成分 分析标准物质 (GBW10228)	Ag <sup>**</sup>	1.1(1)	Cu	8.2±0.6	Mg <sup>*</sup>	0.165±0.010	Si	(100)
	Al	(136)	Dy <sup>**</sup>	1.8±0.3	Mn	22.1±1.0	Sm <sup>**</sup>	2.5±0.5
	As	0.017±0.006	Er <sup>**</sup>	(0.97)	Mo	1.13±0.08	Sn	(0.03)
	B	12.7±1.3	Eu <sup>**</sup>	1.5±0.5	N <sup>*</sup>	3.12±0.11	Sr	6.6±0.5
	Ba	5.4±0.6	F	(0.75)	Na	(10)	Tb <sup>**</sup>	0.4±0.1
	Be <sup>**</sup>	2.1±0.4	Fe	71±8	Nd	0.012±0.004	Th <sup>**</sup>	(5.4)
	Bi <sup>**</sup>	(0.93)	Gd	2.7±0.5	Ni	10±1	Ti	(3.13▲)
	Br	(1.9)	Ge <sup>**</sup>	(1.2)	P <sup>*</sup>	0.457±0.013	Tl <sup>**</sup>	6.1±1.4
	Ca <sup>*</sup>	0.104±0.014	Hg <sup>**</sup>	(1.27)	Pb	0.033±0.014	Tm <sup>**</sup>	0.13±0.05
	Cd <sup>**</sup>	5.4±0.9	Ho <sup>**</sup>	0.37±0.07	Pr <sup>**</sup>	3.2±0.7	U <sup>**</sup>	1.2±0.5
	Ce	0.030±0.006	I <sup>**</sup>	(116)	Rb	11±1	V	(0.06)
	Cl	(126)	K <sup>*</sup>	1.392±0.073	S <sup>*</sup>	0.180±0.017	Y	0.3±0.1
	Co	0.23±0.04	La	0.026±0.004	Sb <sup>**</sup>	(4.6)	Yb <sup>**</sup>	0.76±0.10
	Cr	(0.93)	Li	0.03±0.01	Sc	0.013±0.006	Zn	24±2
	Cs	0.025±0.004	Lu <sup>**</sup>	0.10±0.03	Se	0.023±0.009		
洋葱成分分析 标准物质 (GBW10232)	Ag <sup>**</sup>	4±1	Cu	7.2±1.1	Mg <sup>*</sup>	0.12±0.01	Si <sup>*</sup>	(1.595)
	Al	(289)	Dy <sup>**</sup>	9.1±2.2	Mn	10.1±1.6	Sm	(0.012)
	As	0.104±0.043	Er <sup>**</sup>	4.7±1.0	Mo	0.222±0.026	Sn	0.054±0.010
	B	11.1±1.6	Eu <sup>**</sup>	3.5±0.7	N <sup>*</sup>	1.733±0.206	Sr	27±6
	Ba	7.44±0.60	F	(0.99)	Na <sup>*</sup>	0.074±0.011	Tb <sup>**</sup>	1.6±0.4
	Be <sup>**</sup>	5.1±1.4	Fe	107±11	Nd	0.058±0.012	Th	0.032±0.011
	Bi <sup>**</sup>	2.1±0.7	Gd	0.011±0.005	Ni	1.04±0.46	Ti	10.7±2.5
	Br	(1.7)	Ge <sup>**</sup>	7±2	P <sup>*</sup>	0.302±0.077	Tl <sup>**</sup>	3.36±1.07
	Ca <sup>*</sup>	0.30±0.03	Hg <sup>**</sup>	2.6±0.9	Pb	0.322±0.093	Tm <sup>**</sup>	0.63±0.23
	Cd	0.017±0.006	Ho <sup>**</sup>	1.7±0.4	Pr	0.015±0.006	U	0.019±0.006
	Ce	0.126±0.015	I	(0.22)	Rb	5.0±0.6	V	0.21±0.10
	Cl <sup>*</sup>	(0.098)	K <sup>*</sup>	1.14±0.12	S <sup>*</sup>	0.53±0.10	Y	0.14±0.03
	Co	0.062±0.011	La	0.075±0.011	Sb	(0.015)	Yb <sup>**</sup>	4.2±1.6
	Cr	1.68±0.49	Li	0.16±0.04	Sc	(0.10)	Zn	18±2
	Cs	0.015±0.006	Lu <sup>**</sup>	0.65±0.20	Se	0.04±0.01		
油菜成分分析 标准物质 (GBW10233)	Ag <sup>**</sup>	4.4±1.0	Cu	2.72±0.62	Mg <sup>*</sup>	0.185±0.014	Si <sup>*</sup>	(0.19)
	Al	(447)	Dy	0.03±0.01	Mn	30±4	Sm	0.045±0.016
	As	0.16±0.03	Er	0.013±0.006	Mo	0.44±0.04	Sn	0.032±0.013
	B	14.3±2.8	Eu <sup>**</sup>	9.7±1.4	N <sup>*</sup>	2.05±0.09	Sr	74±12
	Ba	11.1±1.6	F	3.84±	Na <sup>*</sup>	0.48±0.06	Tb <sup>**</sup>	5.3±0.9
	Be <sup>**</sup>	9.7±1.4	Fe	267±39	Nd	0.23±0.11	Th	0.074±0.018
	Bi <sup>**</sup>	6.5±1.2	Gd	0.040±0.013	Ni	1.26±0.30	Ti	22±3
	Br	(5.1)	Ge <sup>**</sup>	7.8±2.3	P <sup>*</sup>	0.266±0.034	Tl	0.010±0.004
	Ca <sup>*</sup>	0.86±0.08	Hg <sup>**</sup>	8±2	Pb	0.9±0.2	Tm <sup>**</sup>	1.8±0.6
	Cd	0.17±0.03	Ho <sup>**</sup>	5±2	Pr	0.06±0.01	U	0.097±0.023
	Ce	0.51±0.14	I	(0.26)	Rb	9±1	V	0.55±0.15
	Cl <sup>*</sup>	(0.63)	K <sup>*</sup>	1.08±0.09	S <sup>*</sup>	0.31±0.07	Y	0.23±0.09
	Co	0.13±0.03	La	0.27±0.07	Sb	(0.017)	Yb	0.011±0.005
	Cr	3.6±0.6	Li	0.43±0.09	Sc	(0.09)	Zn	17±2
	Cs	0.11±0.01	Lu <sup>**</sup>	1.7±0.5	Se	0.045±0.019		

(续表3)

标准物质名称 和编号	元素	标准值和不确定度 ( $\times 10^{-6}$ )						
金针菇粉中元素 成分分析标准物质 (GBW10247)	Ag	0.019±0.004	Cu	6.8±0.6	Mg*	0.154±0.011	Si	(441)
	Al*	0.017±0.006	Dy**	8.2±1.1	Mn	6±1	Sm**	11±2
	As	0.25±0.03	Er**	4.2±0.5	Mo	0.049±0.012	Sn	0.024±0.009
	B	7±1	Eu**	2.6±0.6	N*	2.48±0.06	Sr	2.8±0.3
	Ba	1.5±0.3	F	(1.95)	Na	325±35	Tb**	1.43±0.18
	Be**	5.1±1.7	Fe	174±14	Nd	0.06±0.01	Th	0.018 <sup>▲</sup> (0.015~0.033)
	Bi**	(1.9 <sup>▲</sup> )	Gd**	10.3±1.3	Ni	0.31±0.03	Ti	(12)
	Br	(5.6)	Ge**	5.0±1.3	P*	0.493±0.032	Tl**	1.45±0.42
	Ca	597±25	Hg	0.052±0.012	Pb	0.126±0.021	Tm**	0.58±0.11
	Cd	0.033±0.006	Ho**	1.7±0.3	Pr	0.014±0.005	U**	7±2
	Ce	0.117±0.015	I	(0.3 <sup>▲</sup> )	Rb	16±1	V	0.24±0.03
	Cl*	(0.116)	K*	2.89±0.23	S*	0.177±0.016	Y	0.15±0.03
	Co	0.05±0.01	La	0.07±0.01	Sb	0.014±0.006	Yb**	3.5±0.4
	Cr	0.75±0.10	Li	0.37±0.03	Sc	(0.026)	Zn	53±7
	Cs	0.06±0.01	Lu**	0.6±0.1	Se	0.088±0.016		
银耳粉中元素成 分分析标准物质 (GBW10248)	Ag**	2.8±0.5	Cu	0.8±0.1	Mg	313±18	Si*	(0.019)
	Al	(113)	Dy**	1.8±0.3	Mn	3.1±0.3	Sm**	2.1±0.3
	As	0.08±0.02	Er**	1.0±0.2	Mo	0.141±0.012	Sn	(0.017)
	B	2.0±0.3	Eu**	0.55±0.12	N*	0.93±0.08	Sr	1.63±0.24
	Ba	0.85±0.10	F	(1.5)	Na	418±32	Tb**	0.35±0.12
	Be**	1.4±0.2	Fe	19±2	Nd	0.012±0.005	Th**	3.3±1.0
	Bi**	(0.8)	Gd**	2.3±0.3	Ni	0.08±0.02	Ti	(0.65 <sup>▲</sup> )
	Br	(2.3)	Ge**	1.23±0.18	P*	0.225±0.023	Tl**	0.35±0.14
	Ca	227±20	Hg**	(3.3)	Pb	0.041±0.011	Tm**	0.16±0.04
	Cd	0.032±0.007	Ho**	0.42±0.17	Pr*	3.2±0.5	U**	2.1±0.6
	Ce	0.018±0.006	I	(0.27)	Rb	8±1	V	(0.030)
	Cl*	(0.043)	K*	1.08±0.08	S	722±53	Y	0.23±0.08
	Co**	7±2	La	0.022±0.008	Sb**	5±2	Yb**	0.92±0.21
	Cr	(0.2)	Li	0.14±0.02	Sc**	(7)	Zn	17±2
	Cs	0.048±0.006	Lu**	0.17±0.04	Se	0.026±0.010		
藕粉中元素成分 分析标准物质 (GBW10249)	Ag**	2.5±0.9	Cu	1.92±0.22	Mg	297±18	Si	(62)
	Al	(98)	Dy**	0.53±0.18	Mn	13.4±1.5	Sm**	0.72±0.11
	As	0.11±0.02	Er**	0.3±0.1	Mo	0.34±0.03	Sn**	(10.1)
	B	2.0±0.3	Eu**	0.43±0.14	N*	0.91±0.08	Sr	3.3±0.2
	Ba	1.3±0.2	F	(1.7)	Na	330±21	Tb**	0.108±0.021
	Be**	0.55±0.16	Fe	14.5±2.4	Nd**	4.0±0.8	Th**	(2.5)
	Bi**	(0.76)	Gd**	0.8±0.2	Ni	0.21±0.03	Ti	(1.7)
	Br	(1.8)	Ge**	1.54±0.28	P*	0.113±0.008	Tl**	0.53±0.13
	Ca	475±31	Hg**	5.5±1.4	Pb	0.034±0.013	Tm**	0.049±0.015
	Cd**	9±1	Ho**	0.11±0.04	Pr*	1.1±0.3	U	0.016±0.004
	Ce**	8.9±1.1	I	(0.23)	Rb	3.12±0.16	V	(0.033)
	Cl*	(0.07)	K*	0.25±0.02	S*	0.077±0.010	Y	0.18±0.07
	Co	0.019±0.007	La	(0.011)	Sb**	(4.3)	Yb**	0.22±0.07
	Cr	(0.13)	Li	0.03±0.01	Sc**	(5.7)	Zn	10±2
	Cs**	4.4±0.8	Lu**	0.04±0.01	Se	0.033±0.012		

(续表3)

标准物质名称和编号	元素	标准值和不确定度 ( $\times 10^{-6}$ )	元素	标准值和不确定度 ( $\times 10^{-6}$ )	元素	标准值和不确定度 ( $\times 10^{-6}$ )	元素	标准值和不确定度 ( $\times 10^{-6}$ )
山楂粉中元素成分分析标准物质 (GBW10250)	Ag <sup>**</sup>	3±1	Cu	3.6±0.3	Mg	711±32	Si	785±182
	Al <sup>*</sup>	0.018±0.006	Dy <sup>**</sup>	10±2	Mn	11±2	Sm	0.013±0.006
	As	0.05±0.01	Er <sup>**</sup>	4.8±0.5	Mo	0.03±0.01	Sn	0.056±0.013
	B	29±4	Eu <sup>**</sup>	5±1	N <sup>*</sup>	0.45±0.05	Sr	7.1±1.1
	Ba	12±2	F	(1.2)	Na	46±8	Tb <sup>**</sup>	1.8±0.4
	Be <sup>**</sup>	6.0±1.2	Fe	211±27	Nd	0.07±0.01	Th	0.024±0.004
	Bi <sup>**</sup>	4.2±1.1	Gd	0.013±0.005	Ni	1.24±0.21	Ti	8±1
	Br	(2.6)	Ge <sup>**</sup>	5.7±1.2	P <sup>*</sup>	0.08±0.01	Tl <sup>**</sup>	3.88±0.93
	Ca <sup>*</sup>	0.29±0.03	Hg <sup>**</sup>	4.7±1.2	Pb	0.57±0.14	Tm <sup>**</sup>	0.68±0.16
	Cd	0.03±0.01	Ho <sup>**</sup>	1.74±0.34	Pr	(0.02)	U <sup>**</sup>	5.0±1.2
	Ce	0.16±0.03	I	(0.25)	Rb	12±1	V	(0.21)
	Cl <sup>*</sup>	0.014	K <sup>*</sup>	0.74±0.13	S <sup>*</sup>	0.068±0.011	Y	0.17±0.03
	Co	0.20±0.03	La	0.10±0.02	Sb	0.021±0.009	Yb <sup>**</sup>	4.1±0.5
	Cr	3.0±0.5	Li	0.19±0.05	Sc	0.03±0.01	Zn	133±11
	Cs	0.08±0.02	Lu <sup>**</sup>	0.6±0.2	Se	0.03±0.01		
三七粉中元素成分分析标准物质 (GBW10251)	Ag <sup>**</sup>	4±1	Cu	4.5±0.9	Mg <sup>*</sup>	0.140±0.017	Si <sup>*</sup>	0.134±0.036
	Al <sup>*</sup>	0.072±0.011	Dy	0.078±0.012	Mn	45±7	Sm	0.105±0.011
	As	0.76±0.14	Er	0.04±0.01	Mo	0.09±0.02	Sn	0.039±0.014
	B	17±2	Eu	0.024±0.007	N <sup>*</sup>	1.338±0.092	Sr	13±3
	Ba	16±2	F	(3)	Na	70±8	Tb	0.014±0.004
	Be	0.022±0.004	Fe	552±63	Nd	0.56±0.10	Th	0.113±0.029
	Bi <sup>**</sup>	7±1	Gd	0.112±0.016	Ni	2.2±0.3	Ti	(28)
	Br	(2.4)	Ge	(0.013)	P <sup>*</sup>	0.203±0.038	Tl	0.042±0.008
	Ca <sup>*</sup>	0.245±0.040	Hg	0.023±0.008	Pb	0.7±0.1	Tm <sup>**</sup>	5.5±0.9
	Cd	0.311±0.022	Ho	0.015±0.006	Pr	0.14±0.02	U	0.04±0.01
	Ce	1.36±0.17	I	(0.20)	Rb	9.5±0.7	V	1.9±0.7
	Cl <sup>*</sup>	(0.022)	K <sup>*</sup>	1.317±0.086	S <sup>*</sup>	0.10±0.01	Y	0.66±0.09
	Co	0.55±0.07	La	0.7±0.1	Sb	0.11±0.05	Yb	0.034±0.009
	Cr	2.12±0.34	Li	0.45±0.12	Sc	0.16±0.07	Zn	13.8±1.1
	Cs	0.129±0.023	Lu <sup>**</sup>	5.3±1.0	Se	0.024±0.008		
茉莉花成分分析标准物质 (GBW10234)	Ag	(0.011)	Cu	8.0±1.1	Mg <sup>*</sup>	0.199±0.035	Si <sup>*</sup>	(0.21)
	Al <sup>*</sup>	0.035±0.006	Dy	0.03±0.01	Mn	101±10	Sm	0.041±0.015
	As	0.5±0.1	Er	0.015±0.006	Mo	0.41±0.06	Sn	0.14±0.04
	B	34±3	Eu <sup>**</sup>	9.2±1.4	N <sup>*</sup>	2.86±0.21	Sr	9.7±1.1
	Ba	7.8±1.3	F	6.9±1.3	Na	94±11	Tb <sup>**</sup>	5.4±1.0
	Be	0.013±0.004	Fe <sup>*</sup>	0.14±0.02	Nd	0.24±0.04	Th	0.07±0.02
	Bi <sup>**</sup>	8±2	Gd	0.04±0.01	Ni	1.53±0.19	Ti	25±6
	Br	(3.7)	Ge	0.017±0.007	P <sup>*</sup>	0.33±0.04	Tl	0.16±0.04
	Ca <sup>*</sup>	0.673±0.044	Hg <sup>**</sup>	9.7±1.6	Pb	1.65±0.21	Tm <sup>**</sup>	2.22±0.31
	Cd	0.42±0.04	Ho <sup>**</sup>	6±1	Pr	0.062±0.008	U	0.022±0.007
	Ce	0.56±0.17	I	(0.37▲)	Rb	33±2	V	1.22±0.14
	Cl <sup>*</sup>	(.07)	K <sup>*</sup>	2.36±0.34	S <sup>*</sup>	0.29±0.04	Y	0.28±0.04
	Co	0.32±0.06	La	0.39±0.07	Sb	0.066±0.024	Yb	0.013±0.005
	Cr	2.24±0.31	Li	0.41±0.07	Sc	0.086±0.012	Zn	49±6
	Cs	0.34±0.02	Lu <sup>**</sup>	1.95±0.40	Se	0.13±0.02		

注: 加“\*”含量单位为  $10^{-2}$ , 加“\*\*”含量单位为  $10^{-9}$ ; 括号内数据为信息值, ▲为中位值, 其后为置信限。

和(0.322 $\mu\text{g/g}$ )、金针菇(33ng/g)和(0.126 $\mu\text{g/g}$ )、油菜(170ng/g)和(0.9 $\mu\text{g/g}$ )、三七(311ng/g)和(0.7 $\mu\text{g/g}$ )、茉莉花(420ng/g)和(1.65 $\mu\text{g/g}$ )几种产品形成了梯度范围,对于食品检测质量监控来说适用性更广,同时可以发现保健品如三七和茉莉花中的重金属含量要比蔬菜产品如油菜和金针菇中的重金属含量高,对于分析检测中选择合适的质控样品有一定的指导意义。

### 5.3 痕量元素定值水平

由于目前测试方法、仪器的进步,对于一些样品中含量极低的稀土等元素定值测试数据精密度较好,都给出了标准值,如油菜中的Eu( $9.4 \pm 1.7$ ng/g)、Ge( $7.8 \pm 2.3$ ng/g)、Lu( $1.7 \pm 0.5$ ng/g)、Tb( $5.3 \pm 0.9$ ng/g)、Tm( $1.8 \pm 0.6$ ng/g),而之前类似蔬菜基体的标准物质未达到该种定值水平。

## 6 结论

9种植物类基体元素分析标准物质候选物的选择充分考虑了代表性和可加工性,经过干燥、粉碎、辐照灭活,均匀性和稳定性检验合格并由多家实验室采用了多种原理的准确方法联合定值,标准值的不确定度评定合理且全面,溯源链清晰,符合标准物质研制规范。系列植物基体标准物质的研制是对现有植物基体标准物质的补充和完善,定值元素涵盖营

养元素、重金属元素以及对生物活性或人体健康有影响的其他元素共计59种,元素的分布特征明显,梯度范围适用性广,痕量元素的定值水平有所提高。

本系列标准物质能够快速地应用到食品安全和环境调查的质量控制和方法研究中,改善了现有植物基体标准物质品种较少的情况,能够满足农产品与保健品元素分析的检测需要。但植物样品中无机元素含量一般较低,除N、P、K等营养元素外,一般都低于土壤样品中的背景值<sup>[29]</sup>,本系列标准物质候选物均采用具有代表性的天然植物基体,结合定值结果可以看出,部分元素由于含量水平过低,定值分析难度较大,如红豆粉中的Ag(1.1ng/g)、Bi(0.93ng/g)、Ge(1.2ng/g)、Hg(1.27ng/g)、Sb(4.6ng/g)这些元素含量均在痕量级( $10^{-9}$ ),定值数据标准偏差较大,因此只给出了信息值。随着新型分析技术和高精度仪器的发展,这些问题有望进一步得到解决,痕量和超痕量植物基体标准物质的研制也会成为新热点。

**致谢:**本研究是在中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所顾铁新教授级高级工程师指导下完成的,在此向指导老师以及团队的同事致以衷心感谢和深深敬意。同时,对参与本系列标准物质定值工作的实验室的大力支持和帮助表示衷心感谢!

## Development of 9 Kinds of Plant Matrix Reference Materials for Elemental Analysis and Quantitative Characteristics

QI Chao<sup>1</sup>, MIN Popo<sup>2</sup>, LIU Chunyang<sup>1</sup>, SHEN Lei<sup>1</sup>, HE Kun<sup>1</sup>, ZHANG Yajun<sup>1</sup>, CAI Guoliang<sup>1</sup>, LI Gen<sup>1</sup>, JI Jie<sup>1</sup>, ZHU Minmin<sup>3</sup>, LI Cheng<sup>4</sup>, LIU Yaxuan<sup>3\*</sup>

(1. Beijing North Weiye Institute of Measuring and Testing Technology, Beijing 100020, China;

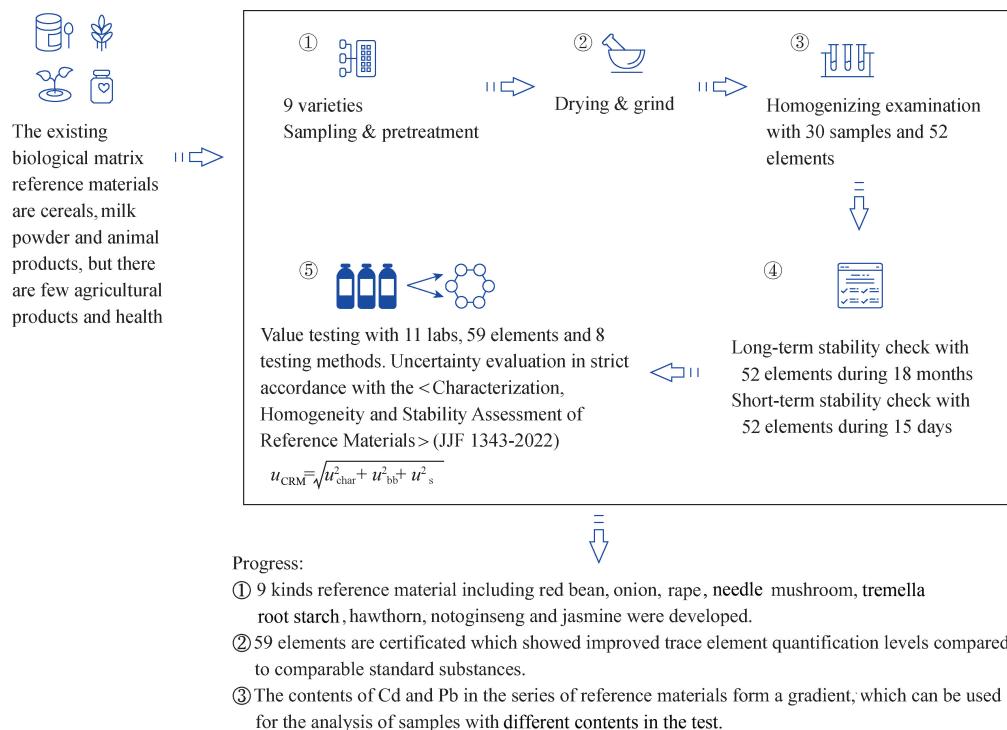
2. Yunan Inspection & Testing Center, Xinyang 464000, China;

3. Tianjin Agricultural University, Tianjin 300000, China;

4. Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences of Henan Province, Beijing 100097, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) 9 kinds of reference materials were developed: red bean, onion, rape, needle mushroom, tremella, root starch, hawthorn, notoginseng and jasmine.
- (2) 59 elements are certificated, and trace element quantification levels are improved compared to standard materials of the same type.
- (3) The contents of Cd and Pb in the series of reference materials form a gradient, which can be used for the analysis of samples with different contents.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** With the increasing concern for food safety, especially for the elemental composition and efficacy of plant - derived foods and health products, research on the nutrient analysis of related foods is continuously carried out. At present, due to the wide variety of agricultural and health products, and the different environments in which the plant matrix grows, the elements absorbed by plants during the growth process vary greatly, making it difficult for many foods to meet the requirements of the calibration and testing system simply by using pure standards. It is necessary to combine the matrix reference materials for calibration and develop new plant - based reference materials.

**OBJECTIVES:** To improve the situation that there are few existing plant matrix reference materials , by developing 9 kinds of plant matrix reference materials for elemental analysis. Except for the reference materials for elemental analysis in notoginseng powder, all of them were developed for the first time , which supplemented the types of plant matrix elemental analysis reference materials and were mainly used in food nutrition and safety analysis and testing technology research of plant samples.

**METHODS:** In the early stage of development, the selection of candidate reference materials with the representative matrix were investigated and studied. The samples were pretreated, dried, crushed, sieved, and examined by a laser particle size analyzer before being packed in 45mL HDPE plastic bottles and inactivated by <sup>60</sup>Co irradiation, which can be stored for a certain period of time. The samples were randomly selected from 30 bottles during the whole packing process , and the homogeneity test was performed by inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS) , inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES) , atomic fluorescence spectrometry (AFS) and volumetric method (VOL) . The long - term stability of the reference materials under the specified storage conditions and the transport stability at 60°C were investigated and the results were evaluated by trend analysis, which showed that the samples were stable under the specified conditions. The operation guideline of reference materials characterization analysis was developed, and 11 laboratories worked together to analyze 59 elements: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er,

Eu, F, Fe, Gd, Ge, Hg, Ho, I, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, N, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb, Zn.

**RESULTS:** The data of the developed series of reference materials were statistically judged by Grubbs and Dixon and the suspicious values were rejected, with a rejection rate of less than 3%. Shapiro-Wilk was used to test the normality of the fixed value data, in which the element Ti in red bean, Bi, I and Th in needle mushroom, Ti in tremella, and I in jasmine had a skewed distribution of the original measurement data, and no certified value was taken only as the median value for reference, and the arithmetic mean of the customized data was used as the certified value for the remaining elements. The certified values and uncertainties of the nine reference materials were above 40, among which, 53 certified values and uncertainties were given for hawthorn and notoginseng. The uncertainty of reference materials consists of homogeneity uncertainty, stability uncertainty and characterization uncertainty. This series of reference materials was developed under the concept of metrological traceability, and a variety of quality control measures were taken to ensure the accuracy and reliability of analytical results and was applied as national level reference materials in 2021. The names and number are as follows: chemical composition of red bean (GBW10228), onion (GBW10232), rape (GBW10233), needle mushroom (GBW10247), tremella (GBW10248), root starch (GBW10249), hawthorn (GBW10250), notoginseng (GBW10251), and jasmine (GBW10234).

The existing plant matrix elemental analysis reference materials are mostly found in rice, wheat, tea and other major agricultural and sideline food, and the certified value elements are mainly macronutrients and heavy metals. The present series of reference materials cover agricultural and health products with a large amount of daily sampling, except for notoginseng, which is developed for the first time, supplementing the variety of relevant quality control samples in the food testing field, with 59 certified value elements, which can effectively reflect the composition of elements in relevant products.

In this study, more regionally representative candidates were selected, focusing on the beneficial nutritional elements K, Ca, Na, Mg, P, Zn, Fe and harmful metal elements As, Hg, Cd, Pb, whose contents can reflect the distribution characteristics of the elements in different samples and origins, such as red beans, which is a health food, and the candidates were picked from Yi'an County in Songnen Plain (one of the important commodity grain bases in China). It contains high contents of beneficial nutrients such as K (1.392g/100g), Ca (0.104g/100g), Mg (0.165g/100g), P (0.457g/100g), Zn (24 $\mu$ g/g) and Fe (71 $\mu$ g/g), and low contents of Pb (0.033 $\mu$ g/g), Cd (5.4ng/g) and other harmful metal elements, which are far below the national limit standards, reflecting the fertile black soil of Songnen Plain and the effectiveness of China's land management. For elements of Cd and Pb, red beans (5.4ng/g) and (0.033 $\mu$ g/g), onions (17ng/g) and (0.322 $\mu$ g/g), needle mushroom (33ng/g) and (0.126 $\mu$ g/g), rape (170ng/g) and (0.9 $\mu$ g/g), notoginseng (311ng/g) and (0.7 $\mu$ g/g), jasmine (420ng/g) and (1.65 $\mu$ g/g) form a gradient range, which is more applicable for food testing quality control. It can be found that the content of heavy metals in health products such as notoginseng and jasmine are higher than that in vegetable products such as rape and needle mushroom, which has a certain guidance for selecting suitable quality control samples in analytical testing. This is a guideline for the selection of suitable quality control samples.

Due to the progress of the current testing methods and instruments, the precision of the data for the determination of rare earths and other elements with very low contents in some samples was good, and standard values were given, such as Eu ( $9.4\pm1.7$ ng/g), Ge ( $7.8\pm2.3$ ng/g), Lu ( $1.7\pm0.5$ ng/g), Tb ( $5.3\pm0.9$ ng/g), Tm ( $1.8\pm0.6$ ng/g) in rape, while the previous reference materials of similar vegetable matrixes did not reach such definite levels.

**CONCLUSIONS:** The development of the series of plant matrix reference materials is supplemental and improves the existing plant matrix reference materials, with obvious distribution characteristics of elements and wide applicability of the gradient range. This series of reference substances covers lots of elements with certified values, which is suitable for the quantity transfer and quality control of biological samples analysis and provides basis for the research on the correlation between the medicinal value and elements of health products.

**KEY WORDS:** plant matrix; reference materials; elemental analysis; agricultural products; health products; inductively coupled plasma-mass spectrometry

## 参考文献

- [1] 凤星宇. 我国土壤环境调查、评价与监测[J]. 科技创新与应用, 2019(4):61–62.  
Feng X Y. Investigation, assessment and monitoring of soil environment in China [J]. Technology Innovation and Application, 2019(4):61–62.
- [2] 成瑾, 袁旭音, 章海燕, 等. 云贵地区磷矿分布区农田土壤重金属污染特征及对农产品质量的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(5):636–643.  
Cheng J, Yuan X Y, Zhang H Y, et al. Characteristics of heavy metal pollution in soils of Yunnan—Guizhou phosphate ore areas and their effects on quality of agricultural products [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2021, 37(5):636–643.
- [3] 韦业川, 张新英, 秦贱荣, 等. 广西铅锌矿企业周边农产品重金属污染及健康风险评估[J]. 南宁师范大学学报(自然科学版), 2020, 37(1):81–85.  
Wei Y C, Zhang X Y, Qin J R, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural products around lead-zinc mining industries in Guangxi [J]. Journal of Nanning Normal University (Natural Science Edition), 2020, 37(1):81–85.
- [4] 吴娟娟, 朱斌, 史娟, 等. 药用植物种植与生产地重金属污染分析与评价[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(2):103–114.  
Wu J J, Zhu B, Shi J, et al. Analysis and evaluation of soil heavy metal pollution in planting and production areas of medicinal plants [J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2022, 50(2):103–114.
- [5] 鲍丽萍, 陈芸, 杨海博, 等. 鄂西北稀土矿区粮食与蔬菜中重金属污染风险评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(15):5062–5069.  
Bao L P, Chen Y, Yang H B, et al. Risk assessment of heavy metal pollution in grains and vegetables in rare earth mining areas in northwestern Hubei [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(15):5062–5069.
- [6] 施姜丹, 史可欣, 黄雨佳, 等. 中国大米和蔬菜重金属/类金属污染及其健康风险[J]. 环境卫生学杂志, 2022, 12(7):479–487.  
Shi J D, Shi K X, Huang Y J, et al. Heavy metal and metalloid contamination of rice and vegetables and their health risk in China [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2022, 12(7):479–487.
- [7] Ahiakwo B O, Kingsley C. Heavy metals contamination and potential human health risk via consumption of vegetables from selected communities in ONELGA, Rivers State, Nigeria [J]. European Journal of Nutrition & Food Safety, 2019, 9(2):134–151.
- [8] Rose M, Julius K, Stephen N, et al. Heavy metal contamination of water, soil and vegetables in urban streams in Machakos Municipality, Kenya [J]. Scientific African, 2020, 9:e00539.
- [9] 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 等. 我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估[J]. 环境科学, 2021, 42(11):5519–5525.  
Sun S, Geng N B, Guo C C, et al. Accumulation characteristics and dietary exposure estimation of heavy metals in vegetables from the eastern coastal region of China [J]. Environmental Science, 2021, 42(11):5519–5525.
- [10] 郭巨先, 罗文龙, 符梅, 等. 基施富硒肥对菜薹生长和营养元素的影响[J]. 中国农学通报, 2020, 36(28):52–56.  
Guo J X, Luo W L, Fu M, et al. Effects of basal application of selenium-enriched fertilizer on growth and nutrient elements' content of Chinese flowering cabbage [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2020, 36(28):52–56.
- [11] 邹小智, 康德灿, 罗佳, 等. 食药用菌富硒食品的研发概况[J]. 食用菌, 2022, 44(3):1–3, 8.  
Zou X Z, Kang D C, Luo J, et al. Research and development of edible and medicinal mushroom selenium-enriched food [J]. Edible Fungi, 2022, 44(3):1–3, 8.
- [12] 夏炎, 宋延斌, 侯进凯, 等. 河南洛阳市土壤和农作物中钼分布规律与影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6):820–832.  
Xia Y, Song Y B, Hou J K, et al. Distribution law and

- influencing factors of molybdenum in soils and crops in Luoyang, Henan Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 820–832.
- [13] Li A R, Qiao X X, Ji H W, et al. Investigation report on the effects of selenium on human health in Guanzhong area [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 514(5): 052029.
- [14] 赵方慧,李大鹏,汪聪,等.我国富硒产品认证发展现状与对策建议[J].安徽农业科学,2019,47(3):262–264,267.  
Zhao F H, Li D P, Wang C, et al. The current situation and countermeasures of selenium-enriched products certification in China [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2019, 47(3): 262–264, 267.
- [15] 蒋慧颖,马玉仙,黄建锋,等.茉莉花茶保健功效及相关保健产品研究现状[J].山西农业大学学报(自然科学版),2016,36(8):604–608.  
Jiang H Y, Ma Y X, Huang J F, et al. The research status of Jasmine tea health care efficacy and related health care products [J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2016, 36 (8): 604–608.
- [16] 林洁,赵致,罗春丽,等.三七矿质营养元素的分布特征[J].山地农业生物学报,2020,39(2):69–74.  
Lin J, Zhao Z, Luo C L, et al. Distribution characteristics of mineral nutrients in Panax notoginseng [J]. Journal of Mountain Agriculture and Biology, 2020, 39(2): 69–74.
- [17] 兰丽平. ICP-MS 法测定植物性保健品中十六种稀土元素[J].海峡药学,2017,29(10):53–56.  
Lan L P. ICP-MS method for determination of 16 kinds of rare earth elements in plant health products [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2017, 29(10): 53–56.
- [18] 吴振宇,刘璐莹,艾林芳.用微波消解-ICP-MS 法同时测定中药中 16 种稀土元素[J].湿法冶金,2022,41(3):278–281.  
Wu Z Y, Liu L Y, Ai L F. Simultaneous determination of 16 rare earth elements in traditional Chinese Medicine by microwave digestion-ICP-MS [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(3): 278–281.
- [19] 李秀琴,逯海,李红梅,等.食品安全化学计量技术与标准物质发展[J].食品安全质量检测学报,2018,9(15):3891–3896.  
Li X Q, Lu H, Li H M, et al. Development of food safety chemical metrology technology and standard material [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2018, 9(15): 3891–3896.
- [20] 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.
- [21] 倪晓丽.生物标准物质的研制现状及展望[J].中国计量,1999(12):47–48.  
Ni X L. Development status and prospect of biological reference materials [J]. China Metrology, 1999 (12): 47–48.
- [22] 郭玲玲,徐慧,匡华.食品安全检测基体标准物质研究进展[J].食品与生物技术学报,2022,41(7):71–83.  
Guo L L, Xu H, Kuang H. Research progress in matrix reference materials for food safety detection [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2022, 41 (7): 71–83.
- [23] 高雅晓玲.不同土壤类型中大豆的产量与品质对增温的响应[D].南京:南京信息工程大学,2021.  
Gao Y X L. Response of soybean yield and quality to temperature enhancement in different soil types [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2021.
- [24] 吴启堂,王广寿,谭秀芳,等.不同水稻、菜心品种和化肥形态对作物吸收累积镉的影响[J].华南农业大学学报,1994(4):1–6.  
Wu Q T, Wang G S, Tan X F, et al. Effect of crop cultivars and chemical fertilizers on the cadmium accumulation in plants [J]. Journal of South China Agricultural University, 1994(4): 1–6.
- [25] 李奎清,吴正云,张强,等.气候变化对作物矿质元素利用率影响研究进展[J].生态学报,2014,34(5):1053–1060.  
Li L Q, Wu Z Y, Zhang Q, et al. State-of-the-art review of the impact of climatic change on bioavailability of mineral elements in crops [J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(5): 1053–1060.
- [26] 杨榕,顾铁新,潘含江,等.GBW10010a 大米标准物质复(研)制及数据特征[J].岩矿测试,2020,39(6):866–877.  
Yang R, Gu T X, Pan H J, et al. Preparation of reference materials GBW10010a for rice component and data characteristics [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39 (6): 866–877.
- [27] 王瑾,田有国,徐晶莹,等.化肥成分分析系列标准物质研制[J].中国无机分析化学,2022,12(1):178–192.  
Wang J, Tian Y G, Xu J Y, et al. Development of certified reference materials for the chemical composition of chemical fertilizers [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 178–192.

- [28] 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, (S1): 257–261.  
Yan M C, Gu T X, Cheng Z Z. Development and application of geochemical reference standards [J]. Geophysical and Geochemical Exploration Computing Technology, 2007, (S1): 257–261.
- [29] 刘亚轩,李晓静,白金峰,等. 植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术 [J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 681–693.  
Liu Y X, Li X J, Bai J F, et al. Sample pretreatment method and determination technique for analysis of inorganic elements in plant samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 681–693.
- [30] 刘亚轩,张勤,黄珍玉,等. ICP-MS 法测定地球化学样品中 As、Cr、Ge、V 等 18 种微量元素的研究 [J]. 化学世界, 2006(1): 16–20.  
Liu Y X, Zhang Q, Huang Z Y, et al. Study on determination of 18 trace elements including As, Cr, Ge, V in geochemical samples by ICP-MS [J]. World of Chemistry, 2006(1): 16–20.
- [31] 赵红坤,于阗,肖志博,等. 粉末压片-X 射线荧光光谱法在地球化学标准物质均匀性检验中的应用研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 755–762.  
Zhao H K, Yu T, Xiao Z B, et al. Application of powder tabletting - X - ray fluorescence spectroscopy in the uniformity test of geochemical reference standards [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41 (3): 755–762.
- [32] 袁建,王亚平,许春雪,等. 北京市重金属污染土壤成分分析标准物质研制 [J]. 安徽农业科学, 2021, 49 (17): 5–10.  
Yuan J, Wang Y P, Xu C X, et al. Preparation of heavy metal contaminated soil reference materials of Beijing for chemical composition analysis [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2021, 49(17): 5–10.
- [33] 全国标准物质管理委员会. 标准物质定值原则和统计学原理 [M]. 北京: 中国质检出版社, 2011.  
National Reference Materials Management Committee. Principles for reference materials and statistics [M]. Beijing: Quality Inspection of China Press, 2011.
- [34] 杨榕,尹刚伟,张菊霞,等. 痕量金及金矿石标准物质复制 [J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 751–762.  
Yang R, Yin G W, Zhang J X, et al. Preparation of trace gold and gold ore reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 751–762.