

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 Rong, GU Tie-xin, PAN Han-jiang, et al. Preparation of Reference Materials GBW10010a for Rice Component and Data Characteristics[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 866 - 877. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202005210073]

## GBW10010a 大米标准物质复(研)制及数据特征

杨榕, 顾铁新\*, 潘含江, 刘妹, 周国华

(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:** 随着我国对生态文明建设的重视, 自然资源综合调查势在必行, 对生物标准物质亦提出了新的需求。当前相关调研工作已经大面积开展, 自然资源综合调查、农产品与食品安全评价都需要对生物样品元素组成进行准确测试, 需要以生物标准物质作为生物成分测试量值比对和溯源的基础, 因此对生物基体标准物质的需求量大幅增加。大米作为主要粮食之一, 其食品安全日益受到重视, 对大米中的化学成分进行准确的分析测试具有重要的现实意义, 因而对大米标准物质的需求量尤为突出, 但目前大米成分分析标准物质已供不应求。本文严格按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012) 和《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017) 等相关规范要求, 开展了 GBW10010a 大米成分分析标准物质的复(研)制工作, 包括样品采集、加工制备、均匀性检验、稳定性检验、多家实验室协作定值测试及不确定度评定等关键环节。结果表明: 本次复(研)制的大米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。GBW10010a 共定值 54 项主微量元素, 包括 Ag、Al、As、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Gd、Ge、Hg、Ho、K、La、Li、Ho、Mg、Mn、Mo、N、Na、Nb、Nd、Ni、P、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sr、Tb、Th、Tl、Tm、U、V、Y、Yb、Zn, 其中的 39 项元素给出了标准值及不确定度, 包括 Ag、Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Ce、Co、Cs、Cu、Dy、Er、Fe、Hg、K、Li、Mg、Mn、Mo、N、Na、Nd、Ni、P、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Se、Si、Sm、Sr、Tb、Tl、Y、Yb、Zn; 15 项元素提供参考值, 包括 Be、Bi、Cr、Eu、Gd、Ge、Ho、Ho、La、Nb、Sc、Th、Tm、U、V。与原有 GBW10010 大米标准物质相比较, GBW10010a 中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Mo、Ni、Zn 等重金属元素含量显著下降, 其中 Cd、Cu、Zn 降幅较大, 分别下降约 39%、43%、38.7%, 一定程度上反映了农田生态环境的改善。本批标准物质定值元素总数量增加了 6 项, 新增定值元素 Ag、Nb(Nb 给出参考值), 并且各项元素不确定度范围整体有所缩小, 如 Al、Cd、Cu、Fe、K、Mg、Mo、Na、P、Pb、Se、Zn 等对生物易有影响的重要元素, 表明了地质分析测试方法技术的进步及定值水平的提高。本批标准物质定值元素涵盖了具有生物效应的大部分主微量元素, 适用于农业生态环境地球化学调查与评价、生物样品测试、农产品质量与食品安全评价样品测试时的分析仪器校正、分析方法评价和分析质量监控等多个领域。

**关键词:** 标准物质; 大米; 复(研)制; 均匀性检验; 稳定性检验; 定值元素; 质量监控

**要点:**

- (1) 复(研)制了 GBW10010a 生物成分分析标准物质, 参与定值元素 54 项, 其中 39 项元素给出标准值及不确定度, 15 项元素提供参考值。
- (2) 认证值的不确定度由均匀性、稳定性和定值三部分引起的不确定度合成。
- (3) 与 GBW10010 相比, GBW10010a 定值指标多、准确度高, 定值元素总数量增加了 7 项, 各项元素不确定度范围整体缩小。

中图分类号: TQ421.31

文献标识码: A

收稿日期: 2020-04-09; 修回日期: 2020-08-03; 接受日期: 2020-09-19

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目“南极玄武岩、锂辉石及黝铜矿等 36 种地质标准物质研制”(YYWF201622)

作者简介: 杨榕, 硕士研究生, 工程师, 地球化学专业。E-mail: yangrong0516@163.com。

通讯作者: 顾铁新, 教授级高级工程师, 地球化学专业。E-mail: gutiexin@163.com。

我国是世界人口和农业大国,粮食供应及其质量安全是关系到社会稳定和人体健康的根本因素<sup>[1]</sup>,是我国的主要粮食作物和居民主食,2019年我国稻谷产量为20961万吨,播种面积为2969万公顷<sup>[2]</sup>。近年来,大米的食用安全日益受到社会各界的关注,特别是大米中重金属等有毒有害元素超标问题,如镉污染大米等<sup>[3-4]</sup>,造成了一定的负面影响。农业生态环境调查与评价、农产品品质与食品安全评价都依靠准确可靠的样品分析测试数据进行支撑,需要生物成分测试的量值溯源和比对标准<sup>[5-7]</sup>。

标准物质作为“化学砝码”,是化学分析过程中量值传递的载体,对于确保测量结果的一致性和溯源性具有重要意义,也是监控分析质量、评定分析方法的重要物质基础<sup>[8]</sup>。前人在大米成分分析标准物质研制方面已开展了不少工作,生物样的国际标准物质研制较少,国外可查询到的相关标准物质共有12个,定值组分2~18种不等。其中日本研制较多(6个),研制时间2008—2012年,定值组分最高可达18项;其次是韩国(3个),定值成分最多为13项,欧盟研制2个,定值成分分别为1项(As)和6项,美国NIST研制1个,定值成分27项,这与亚洲国家以大米为主食的情况相符。相比国外,我国大米成分分析标准物质研制工作起步早、种类丰富、定值组分也更全面,从1986年至今已研制了30种相关标准物质,大米成分分析标准物质数量达30种,定值组分也更全面,其中国家一级标准物质9种,定值组分多达35种,二级标准物质21种,定值组分高达13种<sup>[9]</sup>。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”)曾于2005年研制了大米成分分析标准物质GBW10010(GSB-1),经我国科研单位、产业部门、环保、农业等多个领域的广泛应用,普遍认为该标准物质质量值准确、适用性强<sup>[10-11]</sup>。随着近年来生态环境调查评价、食品安全检测工作的大规模推进,生物成分标准物质的需求量急剧增长,大米成分分析标准物质的使用量增长尤为明显<sup>[12]</sup>,GBW10010已处于供不应求状态。针对这种情况,物化探所在2017年立项开展生物成分分析标准物质的复(研)制工作,于2019年获得大米国家一级标准物质证书(GBW10010a)。

本项目组按照国家一级标准物质研制的相关标准和规范要求,开展GBW10010a生物成分标准物质复(研)制工作,为了使本次复(研)制标准物质尽量与原批次特性量保持一致,候选物样品采集和加工制备工作严格参照GBW10010的研制方案,选择具

有代表性的32项元素进行均匀性检验,采用单因素方差分析法计算及评估样品的均匀性;稳定性检验选择了性质和含量级次具有代表性的32项成分指标,先密后疏设置5个时间点观察样品特性量值的变化;定值方式采用多家实验室对主次量、微量及痕量的无机成分和元素进行联合定值。进一步通过比对GBW10010与GBW10010a定值数据,初步探讨了我国地质实验测试现存问题及未来发展方向。

## 1 GBW10010a 复(研)制流程

### 1.1 候选物采集与制备

本次复(研)制工作严格参照原有国家一级标准物质GBW10010(GSB-1)选择并采集标准物质候选物。样品采集地点位于江苏省无锡市,该地区地处长江中下游地区,是我国稻米传统产区,采集样品区域代表性强。共采集大米样品200kg。

为尽量减少加工过程中环境条件对生物样品的影响,GBW10010a大米标准物质候选物选择在湿度小、气温低的冬春季节进行加工制备<sup>[13]</sup>。制备过程中进出样和样品分装的环境空气湿度控制在<40%,以减轻吸潮对样品稳定性的影响。加工流程是将采集的合格新鲜大米样品,去除米皮、沙粒等杂质,用洁净水清洗,沥水,真空冷冻干燥脱水,于60℃烘24h,置入高铝瓷球磨机中粉碎8~10h,期间用-30目筛混4~6遍,筛混后返回球磨机研磨,直至-80目占90%以上后出样。研磨后样品分装于高密度聚乙烯塑料瓶(25g/瓶包装)和5L玻璃瓶中(白蜡封口,长期储存),用<sup>60</sup>Co辐照灭活,再以内层用黑色复合薄膜防光照、外层用铝箔薄膜防空气渗透的双层塑料薄膜作外包装,置于4~8℃温度下长期储存。具体制备流程如图1所示。

用户储存要求为样品保存于阴凉干燥处。取用后立即紧盖密封,用黑色或带铝箔的复合塑料薄袋封好,置于干燥器内保存避光保存。

### 1.2 候选物粒度检验

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。对已完成研磨加工的样品,采用BT-9000S型号激光粒度仪测定粒级组成,粒度分布特征见表1、图2。数据表明GBW10010a样品粒径为63~75μm时累计含量已达98.0%,在75~100μm时累计含量已达99.8%,说明样品粒度均小于100μm,符合《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)规范中“候选

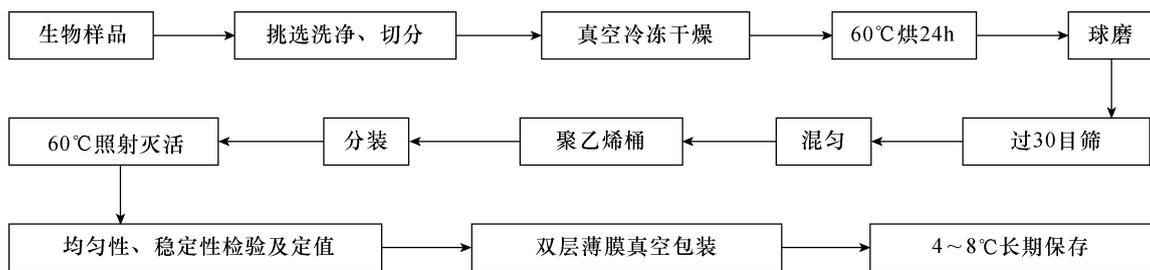


图1 候选物样品加工制备流程示意图

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

表1 GBW10010a 候选物粒度分布统计

Table 1 Statistics of particle size distribution for GBW10010a candidate material

粒径 (μm)	区间含量 (%)	累计含量 (%)	粒径 (μm)	区间含量 (%)	累计含量 (%)
< 10	29.87	29.87	45 ~ 50	3.5	87.72
10 ~ 12	5.68	35.55	50 ~ 63	6.82	94.54
12 ~ 14	5.07	40.62	63 ~ 75	3.39	98.0
14 ~ 17	6.84	47.46	75 ~ 100	1.87	99.8
17 ~ 20	6.14	53.6	100 ~ 120	0.2	100
20 ~ 25	8.78	62.38	120 ~ 140	0	100
25 ~ 30	7.14	69.52	140 ~ 170	0	100
30 ~ 35	5.8	75.32	170 ~ 200	0	100
35 ~ 40	4.83	80.15	200 ~ 250	0	100
40 ~ 45	4.07	84.22	250 ~ 300	0	100

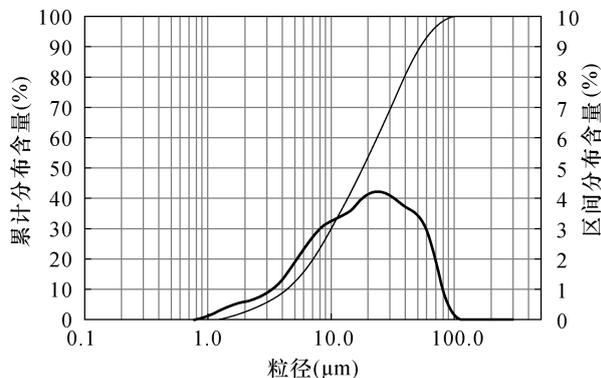


图2 GBW10010a 粒径分布曲线

Fig. 2 Grain size distribution curve for GBW10010a

物的制备粒度一般要求 98% 以上过 0.074mm 筛 (-200 目) 的要求。

### 1.3 候选物均匀性检验

样品均匀性是标准物质必需具备的基本特性,指物质的组分或状态相同。检验方法为从最小包装单元中随机抽取一定数量的子样,每样进行重复测试。由于 GBW10010a 属于复制样品,因此候选物采集、加工制备与原批次标准物质保持一致。几十年来包括 GBW10010 在内的生物基体标准物质研制

与使用经验表明,该类基体中各特性量的分散性较好,样品容易均匀,故本次均匀性检验从分装完成的最小包装单元中随机抽取了 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) 测定含量级次和性质具有显著差异的代表性组分,双份测试。具体测试指标包括 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、Ti、Y、Yb、Zn 等 30~34 种代表性主量、次量、微量元素,依据分析测试数据,遵照《一级标准物质技术规范》(JJG 1006—94) 及《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012),采用单因素方差分析法计算及评估样品的均匀性,结果列于表 2。由检验结果可见,绝大部分元素,如 Al、As、Ba、Ca、Cu、Fe 等的相对标准偏差 (RSD) < 10%,

表2 GBW10010a 候选物均匀性检验结果

Table 2 Homogeneity test results for GBW10010a candidate material

元素	$\bar{X}$	RSD (%)	$F$	$U_{bb}$	元素	$\bar{X}$	RSD (%)	$F$	$U_{bb}$
Al	150	4.53	0.83	3.03	Mg	130	2.65	1.19	1.02
As	0.078	6.9	0.97	0.00	Mn	10.9	4.64	1.02	0.05
B	0.688	9.61	1.30	0.02	Mo	0.422	4.07	1.46	0.01
Ba	0.146	8.27	1.66	0.01	Na	11.8	14.18	1.06	0.28
Be	0.738	6.25	1.07	0.01	Ni	0.302	3.18	2.09	0.01
Bi	1.42	24.97	1.23	0.11	P	781	4.71	1.29	13.05
Ca	73.6	2.37	1.50	0.78	Pb	0.098	23.85	1.09	0.00
Cd	53.56	3.84	1.14	0.53	Rb	1.75	3.01	1.55	0.02
Co	6.46	9.43	1.25	0.20	S	1037	5.33	0.96	23.87
Cr	0.073	12.87	1.16	0.00	Sb	8.49	23.82	1.15	0.54
Cs	3.12	9.14	1.28	0.10	Si	48.6	15.28	1.20	2.27
Cu	2.98	3.08	1.34	0.03	Sr	0.152	8.12	1.97	0.01
Fe	4.02	3.3	1.12	0.03	Ti	2.17	1.8	2.24	0.02
Ge	1.82	14.72	2.30	0.17	Y	209	8.29	2.15	10.52
K	914	1.78	1.16	4.38	Yb	0.193	12.79	1.25	0.01
Li	16.6	10.72	1.21	0.55	Zn	13.5	0.78	1.34	0.04

注:  $\bar{X}$  为计算平均值; RSD 为相对标准偏差;  $F$  检验临界值  $F_{0.05}(14, 15) = 2.42$ ;  $U_{bb}$  为均匀性引入的不确定度。

部分元素的 RSD 大于 20%, 如 Bi、Pb、Sb, 主要是由于生物基体影响与元素含量低等因素引起<sup>[14]</sup>, 方差检验的  $F$  实测值均小于  $F$  临界值 [ $F$  临界值  $F_{0.05}(14, 15) = 3.56, F_{0.05}(14, 15) = 2.42$ ], 表明样品的均匀性良好。

## 1.4 候选物稳定性检验

### 1.4.1 长期稳定性

标准物质的稳定性是指在规定时间内和环境条件下, 标准物质特性(组分的含量)保持在规定范围内的性质。按照相关规范 JJG 1006—94 和 JJF 1342—2012, 本次样品的长期稳定性检验从 2017 年 4 月至 2018 年 5 月, 先密后疏设置 5 个时间点, 即在 2017 年 4 月、2017 年 5 月、2017 年 7 月、2017 年 11 月、2018 年 5 月, 进行稳定性测试工作。

稳定性检验选择了性质和含量级次具有代表性的 Al、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、Sr、Y、Yb、Zn、Zr 等 32 个成分指标, 主要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)进行测试, 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 1 次测定, 监测各特性量值的变化情况。依据分析测试指标数值, 遵照国家计量技术规范, 根据 JJG 1006—94 及 JJF 1343—2012 中的趋势分析法进行检验, 判断样品稳定性, 计算引入稳定性的不确定度。统计

计算结果(表 3)显示, 拟合直线斜率  $b_1$  均不显著,  $|b_1| < t_{0.05} \times s(b_1)$ , 因而未观测到不稳定性。这表明在 12 个月的考察期内, 样品的稳定性满足要求。采用公式  $U_s = s(b_1) \times t$  (式中  $t = 12$ ) 计算各元素稳定性引入的不确定度分量( $U_s$ ), 结果表明一年 5 个不同时间点测试数值平均值都在分析方法测试误差范围内, 未发现数值的方向性变化和统计学上的明显差异, 表明样品是稳定的。

### 1.4.2 短期稳定性

短期稳定性主要是评价样品在运输过程或者是极端条件下短期储存时, 各特性量值的变化情况。本系列生物标准物质在高温高湿度(烘箱加热加湿, 模拟 60℃ 高温、相对湿度大于 70% 高湿度环境)条件下, 进行 0 天、1 天、5 天、10 天的短期储存稳定性试验。选择性质和含量级次具有代表性的 28 个成分 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, 采用 ICP-OES、ICP-MS 等方法进行测试, 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, 监测各特性量值的变化情况。测试值线性回归等统计结果列于表 4, 可见拟合直线斜率  $b_1$  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。

表 3 GBW10010a 候选物长期稳定性检验结果

Table 3 Long-term stability test results for GBW10010a candidate material

元素	$X$	RSD(%)	$b_1$	$t_{0.05} \times s(b_1)$	$U_s$	元素	$X$	RSD(%)	$b_1$	$t_{0.05} \times s(b_1)$	$U_s$
Al	151.1	2.00	0.478	0.747	2.8	Li	16.78	7.92	-0.195	0.357	1.3
B	0.669	1.84	0.001	0.005	0.017	Mg	130.8	1.79	-0.424	0.437	1.6
Ba	0.155	4.75	-0.001	0.002	0.008	Mn	10.89	2.18	-0.031	0.070	0.26
Be	0.85	6.51	0.009	0.014	0.052	Mo	0.408	2.69	-0.001	0.004	0.015
Bi	1.732	5.96	-0.012	0.032	0.12	Na	12.23	2.68	-0.056	0.071	0.27
Ca	68.54	1.29	0.038	0.328	1.2	Ni	0.205	0.92	0.000	0.001	0.003
Cd	54.04	1.44	0.026	0.293	1.1	P	838.6	0.25	-0.182	0.734	2.8
Ce	5.203	5.18	-0.035	0.080	0.3	Pb	0.109	3.27	0.000	0.001	0.005
Co	6.544	3.70	0.025	0.080	0.3	Rb	1.709	1.55	-0.003	0.008	0.031
Cr	0.085	6.23	0.000	0.002	0.008	S	1026	0.23	-0.009	0.881	3.3
Cs	3.687	2.71	0.005	0.037	0.14	Sb	10.62	1.75	-0.005	0.070	0.26
Cu	3.024	0.45	0.002	0.003	0.013	Sr	0.146	4.41	0.001	0.001	0.006
Fe	4.277	0.82	-0.005	0.010	0.039	Y	218.6	2.49	-0.129	2.054	7.8
Ge	2.019	4.48	0.009	0.030	0.11	Yb	0.188	4.50	0.001	0.002	0.008
K	914.3	0.23	-0.239	0.668	2.5	Zn	13.48	0.44	-0.006	0.019	0.071
La	2.94	5.50	-0.018	0.052	0.2	Zr	7.104	0.41	-0.003	0.010	0.037

注:  $X$  均为 2 次测试的平均值;  $b_1$  为直线的斜率;  $t_{0.05} \times s(b_1)$  为自由度 95% 的学生分布列表值;  $U_s$  为稳定性引入的不确定度分量。

Bi、Cd、Ce、Co、Cs、Ge、La、Li、Y、Yb 的质量分数为  $10^{-9}$ , 其余元素的质量分数为  $10^{-6}$ 。

表4 GBW10010a 候选物短期稳定性检验结果

Table 4 Short-term stability test results for GBW10010a candidate material

元素	$\bar{X}$	RSD(%)	$b_1$	$t_{0.05} \times s(b_1)$	元素	$\bar{X}$	RSD(%)	$b_1$	$t_{0.05} \times s(b_1)$
Al	151.1	1.41	0.182	1.141	La	2.95	6.34	-0.028	0.073
B	0.667	2.00	0.000	0.008	Li	16.4	7.91	-0.175	0.558
Ba	0.153	4.38	-0.001	0.003	Mg	131.6	2.00	-0.347	1.157
Bi	1.725	7.30	-0.018	0.050	Mn	10.8	2.59	-0.011	0.163
Ca	68.5	2.63	0.127	0.995	Mo	0.402	1.96	-0.001	0.004
Cd	54.0	1.87	0.112	0.494	Na	12.34	3.35	-0.061	0.160
Ce	5.27	5.65	-0.049	0.095	Ni	0.202	1.95	0.001	0.001
Co	6.61	2.92	0.019	0.099	P	839.0	1.19	-1.488	3.788
Cr	0.086	6.98	0.000	0.004	Pb	0.109	3.01	0.000	0.002
Cs	3.68	2.94	-0.004	0.063	S	1011	1.53	-2.150	6.440
Cu	3.04	1.14	0.005	0.015	Sr	0.148	4.26	0.001	0.003
Fe	4.30	0.31	-0.001	0.007	Y	215.8	1.35	-0.013	1.727
Ge	2.05	4.18	0.010	0.040	Yb	0.189	4.17	0.001	0.004
K	916.3	1.28	0.251	6.942	Zn	13.49	0.891	-0.017	0.050

注： $\bar{X}$ 为2次测试的平均值； $b_1$ 为直线的斜率； $t_{0.05} \times s(b_1)$ 为自由度95%的学生分布列表值。

### 1.5 定值与不确定度

#### 1.5.1 定值元素及测试方法

按照国家计量技术规范 JJG 1006—94, 本项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, 共选择了我国通过计量认证、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, 定值元素包括生态环境地球化学评价要求测试的植物必需的营养元素、重金属污染元素、生物组织构成元素及食品卫生要求检验的微量元素, 由此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、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 共计60种成分(表5)。标准物质定值采用的测试方法(表5)包括 ICP-MS、ICP-OES、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)等多种测量方法, 绝大部分成分采用了两种或两种以上不同原理的测量方法和不同的前处理方法相互核验, 保证了定值的可靠性。

从表5中可知, 生物成分分析标准物质前处理以微波消解和封闭酸溶为主, 多数主次量元素和含量较高的微量元素以精度较高的 ICP-OES 法为主体测试方法。ICP-MS法和 ICP-OES法两种方法的测试数据数在本系列标准物质的定值分析中占比在80%以上。ICP-MS法测试的元素数和取得的数据数均占绝对优势, 主要得益于该方法具有很低

表5 GBW10010a 元素定值方法

Table 5 Sample decomposition methods and analytical methods for GBW10010a

元素	数据数	样品前处理方法	定值方法
Ag	7	DAC,DFMW	ICP-MS(7)
Al	7	DAC,FU	ICP-OES(6),ICP-MS(1)
As	11	DAC,DAMW,DFMW,DMA	ICP-MS(6),AFS(4),ICP-OES(1)
B	11	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(7),ICP-OES(3),ES(1)
Ba	11	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(8),ICP-OES(3)
Be	9	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(9)
Bi	9	DAC,DFMW,DMA,DP	ICP-MS(8),XRF(1)
Br	5	DAC,FU	ICP-MS(5)
Ca	10	DAC,DAMW,DFMW	ICP-OES(8),ICP-MS(2)
Cd	11	DAC,DAMW,DFMW,DP	ICP-MS(10),XRF(1)
Ce	10	DAC,DAMW	ICP-MS(10)
Cl	6	DAC,DP,FU	COL(4),IC(1),XRF(1)
Co	10	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(10)
Cr	11	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(11)
Cs	9	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(9)
Cu	12	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(10),ICP-OES(2)
Dy	9	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(9)
Er	9	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(9)
Eu	9	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(9)
F	5	DAC,DS,FU	ISE(2),COL(2),IC(1)
Fe	8	DAC,DAMW,DFMW	ICP-OES(6),ICP-MS(2)
Gd	9	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(9)
Ge	7	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(7)
Hg	10	DAC,DAMW,DFMW,DMA	AFS(6),ICP-MS(4)
Ho	10	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(10)
I	5	DAC,DAMW,FU	ICP-MS(4),COL(1)
K	10	DAC,DAMW,DFMW	ICP-OES(9),ICP-MS(1)
La	9	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(9)
Li	11	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(11)
Lu	9	DAC,DAMW,DFMW	ICP-MS(9)

(续表 5)

元素	数据数	样品前处理方法	定值方法
Mg	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - OES(8), ICP - MS(1)
Mn	13	DAC, DAMW, DFMW	ICP - OES(7), ICP - MS(6)
Mo	11	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(11)
N	7	DA, DAC, DS	VOL(7)
Na	11	DAC, DAMW, DFMW	ICP - OES(9), ICP - MS(2)
Nb	4	DAC, DAMW	ICP - MS(4)
Nd	7	DAC, DAMW	ICP - MS(7)
Ni	10	DAC, DAMW	ICP - MS(10)
P	10	DAC, DAMW, DFMW	ICP - OES(8), ICP - MS(2)
Pb	10	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(10)
Pr	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(9)
Rb	11	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(11)
S	10	DAC, DAMW, DFMW	ICP - OES(8), ICP - MS(2)
Sb	8	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(6), AFS(2)
Sc	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(9)
Se	9	DAC, DAMW, DMA	AFS(5), ICP - MS(4)
Si	8	DAC, DP, FU	ICP - OES(7), DP - XRF(1)
Sm	10	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(10)
Sn	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(8), ES(1)
Sr	11	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(7), ICP - OES(4)
Tb	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(9)
Th	8	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(8)
Ti	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(6), ICP - OES(3)
Tl	7	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(7)
Tm	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(9)
U	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(9)
V	8	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(8)
Y	10	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(10)
Yb	9	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(9)
Zn	12	DAC, DAMW, DFMW	ICP - MS(9), ICP - OES(3)

注: 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。

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; ES—直流电弧发射光谱法; COL—分光光度法; IC—离子色谱法; ISE—离子选择电极法; VOL—容量法。括号内的数字代表分析测试方法使用次数。

的测定下限和良好的准确度,特别适用于大多数元素含量很低(多为  $\mu\text{g/g}$  和  $\text{ng/g}$  级)的生物样品的测试。因为生物样品通过氧化性混合酸或灼烧处理后大部分基体挥发除去,盐分相对较低,ICP - MS 测试取样量稍高(0.2 ~ 1.0g),具有较一般地质样品更低的检测下限,成为大多数微量和痕量元素的主体测试方法<sup>[15]</sup>。ICP - OES 法对多数元素的检测灵敏度低于 ICP - MS,一些低丰度元素和样品显现 ICP - OES 法灵敏度不够,因而提供的数据相比 ICP - MS 较少。XRF 法可测试含量较高的元素,但由于缺乏基体成分类似的标准物质,仅在个别实验室

进行了测试;原子荧光光谱法是测试 As、Hg、Se 的主体测试方法;容量法测定 N 也是其他方法尚不能取代的;采用扩散 - 比色法测定 Cl、I、F;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本次定值数据不多。

### 1.5.2 数据统计与定值

#### (1) 数据剔除

本项标准物质共计测试了 60 个特性量,每家实验室对每一成分提交了至少 6 个重复测试的原始数据,共获得 3214 个测定数据。

对全部数据按如下步骤和方法进行审核和分析:①审核测试方法是否符合要求,剔除方法原理存在明显缺陷的数据组,或提请测试单位选用可靠方法重新测试;②对每一组独立测量数据,进行格拉布斯法(Grubbs)检验和狄克逊法(Dixon)检验,再结合技术上的判断,如所选用的分析方法是否合理,方法的灵敏度、样品分解方法、干扰元素的分离和干扰校正等,对方法有缺陷的数据应予以剔除。通常可疑值需两种检验方法都判定为可疑时,才考虑剔除<sup>[16]</sup>。

#### (2) 正态检验

本标准物质测试数据均属小子样,选用夏皮罗 - 威尔克法(Shapiro - Wilk)进行检验。经检验,本标准物质共计 60 个特性量,其中 59 个特性量为正态分布,Ti 元素为非正态分布。根据 JJG 1006—94 的要求,对服从正态分布或者近似正态分布的数据集,以算术平均值作为认定值得到最佳估计,对不服从正态分布的元素,采用定值数据的中位值作为认定值和参考值的最佳估计。

#### (3) 认定值与不确定度

根据国家计量技术规范 JJF 1343—2012 和 JJF 1646—2017 的要求,本项标准物质的不确定度由三部分组成:均匀性引入的不确定度  $u_{\text{bb}}$ 、稳定性引入的不确定度  $u_s$ ,以及定值过程带来的不确定度  $u_{\text{char}}$ 。将上述三部分不确定度按计算公式:  $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_s^2}$ ,合成为标准物质的合成不确定度  $u_{\text{CRM}}$ 。再将  $u_{\text{CRM}}$  乘以包含因子  $k$  即为标准物质特性量值的扩展不确定度( $U$ ):  $U = k \times u_{\text{CRM}}$ ,式中包含因子  $k = 2$ ,对应置信概率 95%,不确定度的修约采用只进不舍的规则。

经计算,GBW10010a 的 60 个特性量认定值及扩展不确定度见表 6,其中 39 个特性量给出认定值与不确定度,包括 Ag、Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Ce、Co、Cs、Cu、Dy、Er、Fe、Hg、K、Li、Mg、Mn、Mo、N、Na、Nd、

Ni、P、Pb、Pr、Rb、S、Sb、Sc、Si、Sr、Tb、Tl、Tm、Y、Yb、Zn;15个特性量给出参考值,包括Be、Bi、Cr、Eu、Gd、Ge、Ho、La、Lu、Nb、Se、Th、Sm、U、V;6个特性量未能定值,包括Br、Cl、F、Hf、I、Sn、Ti。定值元素涵盖了生态环境和食品卫生需要测试的大部分无机元素<sup>[17]</sup>。

表6 GBW10010a 认定值与不确定度

Table 6 Certified values and expanded uncertainty for GBW10010a

元素	认定值与不确定度 ( $\times 10^{-6}$ )	元素	认定值与不确定度 ( $\times 10^{-6}$ )
Ag	0.004 ± 0.001	Mg*	0.013 ± 0.001
Al*	0.015 ± 0.001	Mn	11.1 ± 0.7
As	0.08 ± 0.01	Mo	0.42 ± 0.04
B	0.7 ± 0.2	N*	1.30 ± 0.05
Ba	0.15 ± 0.03	Na	11.8 ± 1.6
Be**	-0.7	Nb	(1.3)**
Bi**	-1.4	Nd	1.0 ± 0.3**
Br	-	Ni	0.21 ± 0.02
Ca*	0.007 ± 0.001	P*	0.078 ± 0.003
Cd**	53 ± 4	Pb	0.10 ± 0.02
Ce	0.004 ± 0.002	Pr**	0.5 ± 0.2
Cl*	-	Rb	1.8 ± 0.2
Co	0.006 ± 0.002	S*	0.10 ± 0.01
Cr	-0.08	Sb	0.009 ± 0.003
Cs	0.003 ± 0.001	Sc**	-6
Cu	3.0 ± 0.2	Se	0.036 ± 0.008
Dy**	0.32 ± 0.08	Si	48 ± 15
Er**	0.19 ± 0.05	Sm**	0.3 ± 0.1
Eu**	-0.2	Sn	-
F	-	Sr	0.15 ± 0.03
Fe	4.0 ± 0.8	Tb**	0.07 ± 0.03
Gd**	-0.3	Th**	-1
Ge**	-1.8	Ti	-
Hg**	4.2 ± 0.6	Tl**	0.23 ± 0.05
Ho**	-0.1	Tm**	-0.05
I	-	U**	-0.8
K*	0.090 ± 0.005	V	-0.02
La	(2.6)**	Y	0.21 ± 0.05
Li	0.016 ± 0.004	Yb**	0.19 ± 0.05
Lu**	-0.04	Zn	13.3 ± 1.2

注:带“\*”的元素含量单位为 $10^{-2}$ ;带“\*\*”的元素含量单位为 $10^{-9}$ ;-“为元素未分析测试。

## 2 GBW10010a 与原标准物质 GBW10010 定值结果对比

### 2.1 不确定度评定方式

本次复(研)制主要的创新点在于不确定度的评定方式不同,GBW10010的总不确定度包括A类标准不确定度和B类不确定度,前者由实验室平均

值数据间的标准偏差和数据数计算而得,后者是通过测量影响因素的分析求得的估计值,由于测量过程复杂,测量值难以连续溯源,只能通过对误差源的分析 and 数据的比对作估计,最终不确定度由这两部分不确定度合成并乘以包含因子而得到。GBW10010a是根据国家计量技术规范JJF 1343—2012的要求,计算出标准物质的各不确定度分量,包括均匀性引入的不确定度、稳定性引入的不确定度、定值过程带来的不确定度,将这三部分不确定度进行合成乘以包含因子即得研制标准物质特性量值的扩展不确定度。地质标准物质大多采用多个实验室协作定值的方法研制,检测结果的不确定度分量较多,很难包括所有的不确定度分量,容易造成标准物质的最佳估计值不能包容真值的风险,而最新的不确定度合成方法可以使地质标准物质的特征值得以更准确的表达。

### 2.2 定值元素的种类

由于生物基体复杂特殊,分析测试难度较大,基体属性易受季节、温度、湿度等物理因素影响,因此复(研)制的大米标准物质无法在组分数值上与原批次保持完全一致。将GBW10010a定值结果与GBW10010进行比较。通过对比(表7)可以发现二者的相同点是均给出29项元素的认定值,包括Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Ce、Cs、Cu、Fe、Hg、K、Li、Mg、Mn、Mo、N、Na、Ni、P、Pb、Pr、Rb、S、Se、Si、Sr、Y、Zn;共12项元素都给出参考值,分别是Bi、Cr、Eu、Gd、Ge、Ho、Lu、Sc、Th、Tm、U、V;F、Sn两项元素均无定值。不同点是,GBW10010a测定指标新增了Ag、Nb两项。除此之外,GBW10010有33项元素给出认定值,25项元素给出参考值;GBW10010a中,认定值元素39项,比原标准物质增加了6项,给出参考值元素15项;原有标准物质GBW10010中Co、Dy、Er、Nd、Sb、Sm、Tb、Tl、Yb共9项元素仅给出参考值,而这些元素在GBW10010a中均有定值及不确定度,且GBW10010a中Al、Ba、Cd、Cs、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、P、Pb、Pr、Rb、S、Se、Sr、Y、Zn共21项元素的不确定度均小于GBW10010。这些结果反映了分析测试技术的显著进步。近年来伴随着地质勘查工作的发展,地质实验测试仪器和分析测试能力获得跨越式发展,区域地球化学调查测试指标实现了从39个元素到54个元素再到76个元素的突破<sup>[18-20]</sup>,实现了从手工经典方法向现代化仪器分析的突破,以前有很多元素需要萃取分离或者吸附富集后才能测定,现在可以采用质谱技术直接测试<sup>[21]</sup>。从总体上

表7 GBW10010 与 GBW10010a 定值数据对比

Table 7 Comparison of certified values between GBW10010 and GBW10010a

元素	定值( $\times 10^{-6}$ )		元素	定值( $\times 10^{-6}$ )	
	GBW10010	GBW10010a		GBW10010	GBW10010a
Ag	-	0.004 ± 0.001	Mg*	0.041 ± 0.006	0.013 ± 0.001
Al*	0.039 ± 0.004	0.015 ± 0.001	Mn	17 ± 1	11.1 ± 0.7
As	0.102 ± 0.008	0.08 ± 0.01	Mo	0.53 ± 0.05	0.42 ± 0.04
B	0.92 ± 0.14	0.7 ± 0.2	N*	1.61 ± 0.04	1.30 ± 0.05
Ba	0.40 ± 0.09	0.15 ± 0.03	Na	25 ± 8	11.8 ± 1.6
Be**	1.8 ± 0.4	(0.7)	Nb**	-	(1.3)
Bi**	(2.0)	(1.4)	Nd**	(4)	1.0 ± 0.3
Br	0.56 ± 0.13	-	Ni	0.27 ± 0.02	0.21 ± 0.02
Ca*	0.011 ± 0.001	0.007 ± 0.001	P*	0.136 ± 0.006	0.078 ± 0.003
Cd**	87 ± 5	53 ± 4	Pb	0.08 ± 0.03	0.10 ± 0.02
Ce	0.011 ± 0.002	0.004 ± 0.002	Pr**	1.1 ± 0.3	0.5 ± 0.2
Cl*	0.040 ± 0.004	-	Rb	3.9 ± 0.3	1.8 ± 0.2
Co	(0.010)	0.006 ± 0.002	S*	0.147 ± 0.024	0.10 ± 0.01
Cr	(0.09)	(0.08)	Sb	(0.004)	0.009 ± 0.003
Cs	0.014 ± 0.005	0.003 ± 0.001	Sc**	(2.5)	(6)
Cu	4.9 ± 0.3	3.0 ± 0.2	Se	0.061 ± 0.015	0.036 ± 0.008
Dy**	(0.8)	0.32 ± 0.08	Si*	0.025 ± 0.003	0.048 ± 0.015
Er**	(0.32)	0.19 ± 0.05	Sm**	(0.9)	0.3 ± 0.1
Eu**	(0.3)	(0.2)	Sr	0.30 ± 0.05	0.15 ± 0.03
Fe	7.6 ± 1.9	4.0 ± 0.8	Tb**	(0.10)	0.07 ± 0.03
Gd**	(0.75)	(0.3)	Th**	(4)	(1)
Ge**	(5)	(1.8)	Ti	(2)	-
Hf	(0.12)	-	Tl**	(0.7)	0.23 ± 0.05
Hg**	5.3 ± 0.5	4.2 ± 0.6	Tm**	(0.05)	(0.05)
Ho**	(0.12)	(0.1)	U**	(1.2)	(0.8)
I	(0.09)	-	V	(0.03)	(0.02)
K*	0.138 ± 0.007	0.090 ± 0.005	Y	0.052 ± 0.009	0.21 ± 0.05
La	0.008 ± 0.003	(0.0026)	Yb**	(0.3)	0.19 ± 0.05
Li	0.044 ± 0.007	0.016 ± 0.004	Zn	23 ± 2	13.3 ± 1.2
Lu**	(0.04)	(0.04)	灰分*	(0.8)	-

注:带“\*”的元素质量分数为 $10^{-2}$ ;带“\*\*”的元素质量分数为 $10^{-9}$ ;"±"后的数据为不确定度;括号内数据为参考值;"-"为该元素未分析测试。

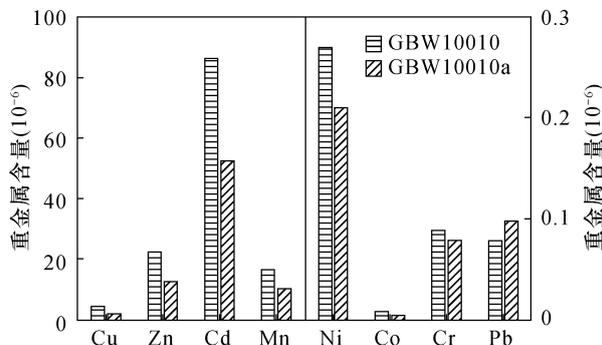
来看,地质实验测试人员能力及技术装备都较之以往有了很大提高,检测能力上了一个新台阶。

与 GBW10010 相比,本次 GBW10010a 复(研)制中 As、B、Hg、N、Si 元素的不确定度略有提高;GBW10010 给出了 Be、La 定值,但 GBW10010a 只给出参考值;Br、Cl、I、Ti 此次没有定值。Ca、Ce、Ni 在认定值降低的基础上,不确定度维持原状。这些变化主要是与生物基体复杂、元素含量普遍较低有关,多数元素含量级次在 ng/g 级,定值测试难度大,导致部分元素测定数据不能满足定值要求,或仅能给出参考值<sup>[22]</sup>。除此之外,长期以来卤族元素测试方法未能得到根本解决,多数实验室采用 XRF 测量 Br、Cl,虽然精度高,但是灵敏度较差,不适用于低含

量样品的测试,再加上 Cl 自身稳定性差,极易沾污,前处理过程容易引进技术误差,也给分析测试带来一定的影响<sup>[23]</sup>。

### 2.3 定值元素(重金属)的含量水平

从定值数据结果可以看出,GBW10010a 除 Pb、Sb、Sc、Si 以外,其余微量元素认定值普遍低于 GBW10010。值得一提的是,重金属元素 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Mo、Ni、Zn 等含量显著下降,其中 Cd、Cu、Zn 降幅较大,分别下降约 39%、43%、38.7% (图 3)。众所周知,食品重金属污染是当前面临的严峻问题之一,尤其是大米中的 Cd 因为易于生物富集、毒性高等因素备受人们关注。由于国家加大了对农业土壤生态环境的治理,土壤环境已有明显改善,采样点土壤中 Cd 含量明显下降<sup>[24-26]</sup>,稻米中 Cd 含量也随之显著降低。



注: Cd 的质量分数为 $10^{-9}$ 。

图3 GBW10010 与 GBW10010a 重金属含量对比

Fig. 3 Comparison of heavy metal content between GBW10010 and GBW10010a

### 3 结论

虽然很多地质测试实验室目前处在体制环境和市场挑战的双重压力下,面临着运行机制不灵活、基础设施建设滞后等问题<sup>[27-29]</sup>,但同时也在积极探索,不断提高自身技术能力建设,提升分析测试工作的整体水平。从此次大米标准物质的复(研)制可以看出,我国地质实验测试技术与方法研究有很大的进步和提升。GBW10010a 生物成分分析标准物质复(研)制严格按照《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)和《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)等相关规范要求,符合国家一级标准物质的要求。本次复(研)制的 GBW10010a 共参与定值 54 项主微量元素,其中 39 个特性量给出认定值与不确定度,15 项元素提供参

考值,认定值元素比 GBW10010 增加 6 项,且成分含量认定值的不确定度水平呈现明显缩减趋势。由于复制候选物采集的是天然基体样品,并且距离上次 GBW10010 采样时间已有 15 年,其成分含量很难与原样完全一致,但是从定值数据可以看出,重金属元素含量普遍降低,这归因于国家合理有效的土壤污染治理措施。总体来说,基于 15 年来分析测试技术的巨大发展,GBW10010a 的定值水平有了显著提高。

GBW10010a 标准物质候选物代表性好,加工制备过程符合规范;均匀性与稳定性检验、定值分析方法选择合理,技术指标符合要求;不确定度评定分析合理,溯源性描述明确,证据链清晰。定值组分涵盖了植物营养元素、生命健康元素、有毒有害重金属污染等多种元素,具有广泛的适用性,能够更好地满足自然资源调查与评价、生物样品测试、农产品与食品安全检测等检验分析的需要。

本次标准物质的成功复(研)制可以缓解当前大米成分分析标准物质紧缺的状态,保证我国大米生物标准物质的持续供应能力,能够为我国农业生态环境地球化学调查与评价、生物(大米)样品测试、农产品卫生质量及食品安全评价样品的分析测试提供不可或缺的技术保障;对生物样品分析方法技术也起重要推动作用,将为我国自然资源综合调查、生态环境整治修复、现代农业发展区划、绿色农业发展等提供有力技术依据<sup>[30]</sup>。

#### 4 参考文献

[1] Zhao H F, Yan H Y, Zhang L M, et al. Mercury contents in rice and potential health risks across China [J]. *Environment International*, 2019, 126: 406 - 412.

[2] 李苗. 新时代下我国粮食产量的影响因素分析[J]. *价值工程*, 2019(14): 150 - 152.

Li M. Analysis on the influencing factors of grain yield in China in the new era [J]. *Value Engineering*, 2019(14): 150 - 152.

[3] 王欣梅, 肖革新, 曹贤文, 等. 湖南省大米中镉污染风险监测现状分析及应对策略 [J]. *环境卫生学杂志*, 2019, 9(4): 396 - 400.

Wang X M, Xiao G X, Cao X W, et al. Cadmium pollution in Hunan rice risk monitoring present situation analysis and strategies [J]. *Journal of Environmental Health Magazine*, 2019, 9(4): 396 - 400.

[4] Qian Y Z, Chen C, Zhang Q, et al. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk [J].

*Food Control*, 2010, 21(12): 1757 - 1763.

[5] Kato L S, Nadai F E A, Bacchi M A, et al. Instrumental neutron activation analysis for assessing homogeneity of a whole rice candidate reference material [J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2013, 297(2): 271 - 275.

[6] Wang Y J, Han J L, Wang L, et al. Total mercury and methylmercury in rice: Exposure and health implications in Bangladesh [J]. *Environmental Pollution: Part A*, 2020(265): 1 - 8.

[7] Lu A X, Li B R, Li J, et al. Heavy metals in paddy soil - rice systems of industrial and township areas from subtropical China: Levels, transfer and health risks [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 194: 210 - 217.

[8] 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*, 2014(4): 289 - 296.

[9] The international database for certified reference materials [DB/OL]. <http://www.comar.bam.de/en/>.

[10] 刘妹, 顾铁新, 潘含江, 等. 泛滥平原沉积物标准物质研制 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 558 - 571.

Liu M, Gu T X, Pan H J, et al. Preparation of seven reference materials for floodplain sediments [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 558 - 571.

[11] 程志中, 刘妹, 张勤, 等. 水系沉积物标准物质研制 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(6): 714 - 722.

Cheng Z Z, Liu M, Zhang Q, et al. Preparation of geochemical reference materials of stream sediments [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(6): 714 - 722.

[12] 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.

[13] 程志中, 黄宏库, 刘妹, 等. 大米成分分析标准物质的研制 [J]. *化学分析计量*, 2011, 20(3): 7 - 10.

Cheng Z Z, Huang H K, Liu M, et al. Preparation of reference materials for rice component analysis [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2011, 20(3): 7 - 10.

[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价与探讨 [J]. *岩矿测试*, 2010, 29(6): 735 - 741.

Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, et al. A review on homogeneity testing techniques for geochemical reference material in China [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010,

- 29(6):735-741.
- [15] 鄯明才,王春书. 地球化学标准物质的研制——植物光谱金[M]. 北京:地质出版社,1991:1-124.  
Yan M C, Wang C S. Development of geochemical reference materials—Plants spectra of gold [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991: 1-124.
- [16] 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 (2nd edition) [M]. Beijing: China Standard Publishing House, 2003: 225-230.
- [17] 杨忠芳,朱立,陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京:地质出版社,1999:154-205.  
Yang Z F, Zhu L, Chen Y L. Modern environmental geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999: 154-205.
- [18] Xie X J, Ren T X. National geochemical mapping and environmental geochemistry—Progress in China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1993, 49(1-2): 15-34.
- [19] 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.
- [20] 谢学锦,叶家瑜,鄯明才. 川滇黔桂76种元素地球化学图编制中分析方法与分析质量研究(三)考核不同实验室分析质量的新方法[J]. 地质通报,2003,22(1):1-11.  
Xie X J, Ye J Y, Yan M C. Analytic methods and quality in the compilation of 76 elements geochemical atlas of Sichuan, Yunnan, Guizhou, Guangxi Provinces of China. (3): New proficiency test for analytical laboratories involved in environmental geochemical mapping [J]. Geological Bulletin of China, 2003, 22(1): 1-11.
- [21] 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 geanalysis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014: 417.
- [22] 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):284-286.  
Zheng C J. Primary investigation for evaluation of uncertainty of geological reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(4): 284-286.
- [23] 李国会,樊守忠. X射线荧光光谱法在标准物质均匀性检验中的应用[J]. 地质实验室,1995,11(1):40-43.  
Li G H, Fan S Z. Application of X-ray fluorescence method in test for homogeneity of reference materials [J]. Geological Laboratory, 1995, 11(1): 40-43.
- [24] 詹杰,魏树和,牛荣成. 我国稻田土壤镉污染现状及安全生产新措施[J]. 农业环境科学学报,2012,31(7):1257-1263.  
Zhan J, Wei S H, Niu R C. Advances of cadmium contaminated paddy soil research and new measure of its safe production in China: A review [J]. Journal of Agro - Environment Science, 2012, 31(7): 1257-1263.
- [25] 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 G T. Current situation of national soil pollution and strategies on prevention and control [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2015, 30(4): 477-483.
- [26] 胡鹏杰,李柱,吴龙华. 我国农田土壤重金属污染修复技术、问题及对策谏议[J]. 农业现代化研究,2018,39(4):535-542.  
Hu P J, Li Z, Wu L H. Current remediation technologies of heavy metal polluted farmland soil in China: Progress, challenge and countermeasure [J]. Research of Agricultural Modernization, 2018, 39(4): 535-542.
- [27] 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.
- [28] 汪艳芸,邓晔. 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. A brief analysis of the development direction of rock ore analysis technology and its application in physical geological data [J]. China Mining Magazine, 2017(2): 374-376.
- [29] 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. Progress and prospect on geoanalytical techniques in China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 37-52.
- [30] 刘妹,顾铁新,史长义,等. 我国主要土壤类型元素地球化学形态成分标准物质研制[J]. 物探与化探,2008,32(5):492-496.  
Liu M, Gu T X, Shi C Y, et al. The preparation of geochemical speciation certified reference materials for main soil types of China [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2008, 32(5): 492-496.

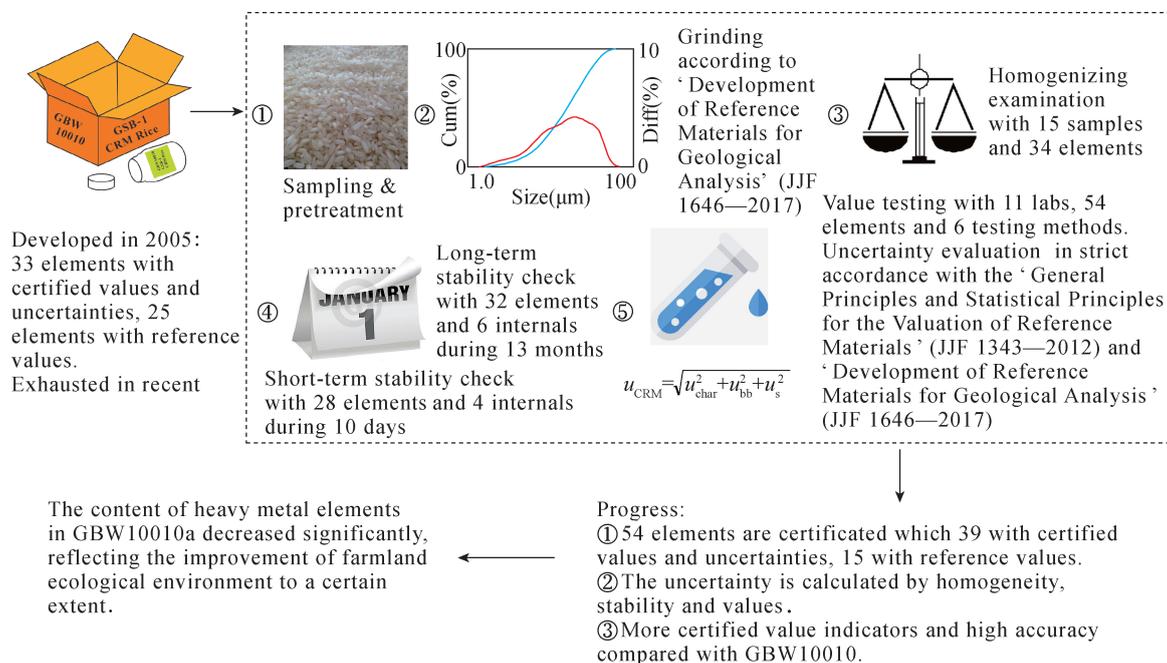
# Preparation of Reference Materials GBW10010a for Rice Component and Data Characteristics

YANG Rong, GU Tie-xin\*, PAN Han-jiang, LIU Mei, ZHOU Guo-hua

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

## HIGHLIGHTS

- (1) A rice certified reference material GBW10010a was developed. A total of 54 elements have been certificated which included 39 elements with certified values and uncertainties and 15 elements with reference values.
- (2) The uncertainty of a certificated value integrated the uncertainties caused by homogeneity, stability and values.
- (3) Compared with GBW10010, GBW10010a has much more certified value indicators and higher accuracy. The total number of certified value elements has increased by 7 items, and the uncertainty of each element has been wholly reduced.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** With the increased attention paid for the construction of ecological civilization, a comprehensive survey of natural resources is imperative, and new requirements for biological reference materials have also been put forward. At present, relevant research work has been widely carried out. The comprehensive investigation of natural resources, agricultural products and food safety evaluation all need to accurately test the element composition of biological samples, and biological reference materials are needed as the basis for the comparison and traceability of biological components. The demand for biological matrix reference materials has increased significantly. As one of the main foods, the food safety of rice has been paid more and more attention. It is of great practical significance to carry out accurate analysis of the chemical components in rice. Therefore, the demand for rice is particularly prominent, but the rice reference materials for composition analysis are still lacking.

**OBJECTIVES:** To develop rice certified reference material (GBW10010a) and compare it with the data characteristics of GBW10010.

**METHODS:** The rice certified reference material (GBW10010a) was prepared in strict accordance with relevant specifications. The collected candidates were prepared through coarse crushing, drying, fine crushing, sieving, blending and other steps. The particle size distribution was detected by BT-9000ST laser particle size analyzer. 15 bottle samples were randomly selected and homogeneity testing was carried out by ICP-MS and ICP-OES, etc. The data were statistically calculated by one-way ANOVA, indicating good homogeneity of the samples. The long-term stability of the standard material under the specified storage conditions was investigated. The linear model was used to evaluate the stability of the sample. The determination of 60 components was carried out by means of ICP-MS, ICP-OES, AFS, COL, VOL, XRF, IC and other Analytical test methods.

**RESULTS:** The rice reference material prepared in this research has diverse fixed value components, accurate and reliable measurement values, and meet the requirements of national first-level reference material. GBW10010a has a total of 54 main trace elements. 39 elements have certified values and uncertainties and 15 elements only have reference values. The content of heavy metal elements such as As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Zn in GBW10010a decreased significantly, among which Cd, Cu, and Zn decreased by about 39%, 43% and 38.7%, respectively.

**CONCLUSIONS:** To a certain extent, the values reflects the improvement of farmland ecological environment. Compared with the original GBW10010, the total number of certified value elements has increased by 6 items, including Ag and Nb (Nb gives reference values). Moreover, the uncertainty of each element is reduced, including biological-related elements Al, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, P, Pb, Se, and Zn. The reduction indicates the technological advancement of the geological analysis and the improvement of the certified value level. In addition, the content of heavy metal elements in GBW10010a decreased significantly, reflecting the improvement of farmland ecological environment. The designated elements of the reference materials cover most of the main and trace elements with biological effects, and are suitable for the calibration of analytical instruments, evaluation of analytical methods, and monitoring analytical quality during agricultural ecological environment geochemical surveys and evaluation, biological sample analysis, agricultural product quality and food safety evaluation.

**KEY WORDS:** certified reference material; rice; remanufacturing; homogeneity test; stability test; certified value element; quality monitoring