

能量色散 X 射线荧光光谱法测定大米中镉元素的不确定度评定

李强 欧飞 吴敏 黄万燕

(江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏 昆山 215300; 第一作者: lq81749@126.com)

摘 要:分析了能量色散 X 射线荧光光谱法测定大米中镉含量不确定度的各分量, 分析了测量不确定度的来源。测量不确定度主要来源于标准物质和工作曲线拟合。对不确定度分量进行评定, 经计算得出合成标准不确定度和扩展不确定度。当大米中镉元素的含量为 0.268 mg/kg 时, 扩展不确定度为 0.029 mg/kg ($k=2$)。

关键词:能量色散 X 射线荧光光谱法; 大米; 镉; 不确定度

中图分类号: Q657.34; S511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8082(2018)02-0064-04

我国是世界上最大的大米生产、储藏及消费大国, 因此, 大米安全是关系到国计民生的战略大事。大米是人们最重要的日常主食, 食用镉含量超标的大米会对人体的骨骼、肾脏功能造成严重伤害, 且在体内累积到一定程度后就会引起疾病爆发^[1-2]。自 2013 年 5 月广州市食品药品监督管理局发现大批大米及米制品镉含量超标后, 镉大米已成为媒体和公众关注的焦点, 全国各地均大规模地开展了对大米中镉元素的检测工作。大米中镉元素的检测方法主要有石墨炉原子吸收光谱法^[3-4]、原子荧光光谱法^[5-6]、电感耦合高频等离子体质谱法^[7]等。但传统的化学分析方法需要繁琐的前处理步骤, 测试周期比较长, 不适合大批量粮食中镉元素的快速检测。能量色散 X 射线荧光光谱法作为一种简单、便捷、快速、环保的方法出现在了人们眼前, 并且得到了快速发展和应用^[8-9]。测量不确定度对测量结果的评价具有重要意义, 它既能帮助使用者了解测试结果的可靠性, 又可以使分析者明确检测结果的影响因素, 从而进行有效控制, 提高检测质量^[10-11]。2017 年笔者就能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)测定大米中镉的不确定度进行分析, 建立评定步骤, 以确定分析结果的不确定度范围。

1 实验部分

1.1 仪器及设备

X 射线荧光光谱仪: 天瑞仪器 EDX 3200 Plus C 型, 100W, W 靶; 电子天平: 赛多利斯 BSA822 型(分辨率 0.01 g); 锤式旋风磨: 成都施特威 FSJ-II 型。

1.2 样品的处理

对稻谷进行脱壳、粉碎, 称取 10.00 g(精确至 0.01 g)米粉样品于样品杯中, 压实、封盖, 然后贴上标签, 以备测试。试样的取样及制样过程参照标准 LS/T 6115-2016《粮油检测 稻谷中镉含量快速测定 X 射线荧光光谱法》进行。

1.3 测试方法

设定合适的测量参数(管压 65 kV, 管流 800 μ A, 测量时间 10 min)。仪器预热, 测试正常后, 选取国家生物成分分析标准物质, 使用 XRF 荧光光谱分析软件进行测试, 采用经验系数法, 用系列标准物质建立镉元素标准工作曲线后进行试样测试分析。

2 数学模型

输出量与若干个互相独立的输入量 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 之间有一定的函数关系, 即 $y=f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ 。能量色散 X 射线荧光光谱仪是用检测器测量被激元素发射的特征 X 射线能量与相应强度, 进行元素的定性、定量分析的仪器。该仪器根据特征谱线强度确定被测样品中相应元素的含量(定量分析)。采用最小二乘法对标准样品的测量数据进行线性回归, 回归方程如下^[12]:

$$I=a+bC;$$

式中, I 为仪器测试元素特征谱线强度(kcps), C 为含量(mg/kg), a 为截距, b 为斜率。

3 测量不确定度的来源

收稿日期: 2017-11-15

表 1 标准物质参数

标准物质	标准值 (mg/kg)	扩展不确定度 (mg/kg)	标准不确定度 (mg/kg)	相对标准不确定度
GBW(E)100350	0.32	0.020	0.0102	0.0319
GBW(E)100351	0.42	0.020	0.0102	0.0243
GBW(E)100355	0.99	0.030	0.0153	0.0155
GBW(E)100358	0.62	0.030	0.0153	0.0246
GBW(E)100359	0.03	0.004	0.0021	0.0680
GBW(E)100360	0.22	0.020	0.0102	0.0464
GBW(E)100361	0.11	0.010	0.0051	0.0464

经过分析,大米中镉元素能量色散 X 荧光光谱法测定结果的不确定度主要来源于以下几个方面:(1)样品制样引入的不确定度;(2)重复性测量引入的不确定度;(3)标准物质引入的不确定度;(4)标准曲线拟合引入的不确定度。

4 不确定度的评定

4.1 样品制样取样引入的不确定度 $u(M)$

试样在取样及制样过程中可能因为均匀性、颗粒度效应及称量误差等引入不确定度。试样的取制样过程完全遵照标准 LS/T 6115-2016《粮油检测 稻谷中镉含量快速测定 X 射线荧光光谱法》进行操作,可以近似认为所取样品是均匀的、有代表性的、颗粒度够细,故取制样过程引起的不确定度可以忽略不计,即 $u(1)=0$,相对标准不确定度 $ur(1)=0$ 。

电子天平的检定证书给出的最大允许误差为 $\pm 0.01\text{ g}$,按均匀分布计算,则标准不确定度 $u(M)=0.01/\sqrt{3}=0.0058\text{ g}$,稻米样品以 10.00 g 计,相对标准不确定度为 $u_r(M)=0.0058/10.00=0.00058$ 。

4.2 重复性测量引入的不确定度 $u(R)$

按照标准试验方法制作试样,并使用标准工作曲线对试样进行 7 次重复测量,镉元素测试值分别为 $0.281、0.267、0.259、0.266、0.253、0.276$ 和 0.274 mg/kg ,平均值为 0.268 mg/kg ,标准偏差为 0.0098 。因此,试样的重复测定引入的标准不确定度为:

$$U(R)=\frac{\sigma}{\sqrt{n}}=\frac{0.0098}{\sqrt{7}}=0.0037\text{ mg/kg};$$

相对标准不确定度为:

$$u_r(R)=\frac{0.0037}{0.268}=0.0138。$$

4.3 标准物质定值引入的不确定度 $u(B)$

校准曲线是通过测量有证标准物质得到的,而所选取的标准物质本身也存在着一定的不确定度,所以它们是测量结果不确定度的来源之一。

制作校准曲线所使用各标准物质为大米粉成分分析标准物质,属于国家有证标准物质,其不确定度可由标准证书查得。同时,这些标准物质本身可信度高,故以置信概率 $95\%、T=0.05$,设定自由度 $f=\infty$,查 t 分布表 $k_{95}=1.96$ 。因此,每个标样的标准不确定度为:

$$U_i=\frac{U_{95}}{K_{95}};$$

式中, U_i 为标准不确定度; U_{95} 为标物扩展不确定度。

根据参数计算 7 个标准物质的标准不确定度和相对标准不确定度,结果见表 1。

各种标准物质的标准不确定度不相同,对测量结果的影响可用相对不确定度的均方根来表示,根据表 1 数据计算得:

$$U_r(B)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n U_r^2(C_{Bi})}{n}};$$

式中, $U_r(C_{Bi})$ 为每个标准物质中镉元素含量的相对标准不确定度,代入数据计算得 $u_r(B)=0.0403$ 。

4.4 工作曲线拟合引入的不确定度 $u(S)$

选用 7 种标准物质拟合工作曲线,每个标准物质测定 3 次,测量结果见表 2。

X 射线荧光强度 I 与被测元素含量 C 呈线性关系: $I=a+bC$ 。根据标准样品的测量参数得工作曲线线性回归方程: $I=0.1140+3.7813C$ 。

由工作曲线引入的标准不确定度:

$$S_1=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (I-I_0)^2}{n-2}};$$
$$u(S)=\frac{S_1}{b}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(C-C_0)^2}{\sum_{i=1}^7 (C-C_0)^2}}。$$

式中, S_1 为工作曲线的标准偏差; $u(S)$ 为工作曲线引入的标准不确定度; b 为标准工作曲线斜率; p

表 2 标准物质测量结果

标准物质	标准值 (mg/kg)	测量谱线强度 (I/kcps)	校正谱线强度 (I ₀ /kcps)	(I-I ₀) ²
GBW(E)100350	0.32	1.2764	1.3240	0.0023
GBW(E)100351	0.42	1.7371	1.7021	0.0012
GBW(E)100355	0.99	3.8892	3.8575	0.0010
GBW(E)100358	0.62	2.4051	2.4584	0.0028
GBW(E)100359	0.03	0.2765	0.2274	0.0024
GBW(E)100360	0.22	0.9674	0.9459	0.0005
GBW(E)100361	0.11	0.4937	0.5299	0.0013

为样品重复测量次数, $p=3$; n 为标准物质浓度点数, $n=7$; C 为测试样品中镉含量测定结果, mg/kg ; $\overline{C_0}$ 为 7 个标准样品中镉含量平均值, mg/kg ; C_i 为每个标准样品中镉含量, mg/kg 。

代入数据计算, 可得: $S_1=0.0480 \text{ mg/kg}$, $u(S)=0.0088 \text{ mg/kg}$; $u_r(S)=0.0088/0.268=0.0328$ 。

5 合成标准不确定度

各不确定度分量不相关, 用各相对标准不确定度分量平方和的开方计算相对合成标准不确定度, 因此, 大米中镉元素含量测定结果的合成相对不确定度如下:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}} &= \sqrt{u_r^2(M) + u_r^2(R) + u_r^2(B) + u_r^2(S)} \\ &= \sqrt{(0.0058)^2 + (0.0138)^2 + (0.0328)^2} \\ &= 0.0538 \end{aligned}$$

合成标准不确定度:
 $u_c = u_{\text{rel}} C(\text{Cd}) = 0.0538 \times 0.268 = 0.0144 \text{ mg/kg}$ 。

6 扩展不确定度和结果表示

取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度:
 $U = k \times u_c = 2 \times 0.0144 = 0.0288 \text{ mg/kg}$ 。
大米中镉元素的质量分数测量结果表示为:
 $C_{\text{Cd}} = (0.268 \pm 0.029) \text{ mg/kg}$, $k=2$ 。

7 结语

不确定度越小, 说明测量值越接近真实值。测量不确定度可有效的帮助建立量值溯源, 量值溯源是保证检测结果一致性、准确性和有效性的重要手段。通过以上方法测定大米中镉元素的含量从各分量的评定结果分析可以看出, 分析不确定度主要来自工作曲线拟合和标准物质的定值。因此, 在仪器实际工作中, 我们要尽量选择定值精度高、与被测试样品材质接近的标准

物质, 并合理的制作绘制标准工作曲线, 以确保较高的测试精度。

参考文献

[1] 崔玉静, 黄益宗. 镉对人类健康的危害及其影响因子的研究进展[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 656-658.

[2] Simmons R W, Pongsakul P, Saiyasitpanich D, et al. Elevated levels of cadmium and zinc in paddy soils and elevated levels of cadmium in rice grain downstream of a zinc mineralized area in Thailand: Implications for public health [J]. *Environ Geochem Health*, 2005, 27(5): 501-511.

[3] Gawalko E J, Nowicki T W, Babb J, et al. Comparison of closed-vessel and focused open-vessel microwave dissolution for determination of cadmium, copper, lead, and selenium in wheat, wheat products, corn bran, and rice flour by transverse heated graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *JA OAC Int*, 1997, 80(2): 379-387.

[4] 邵劲松, 高芹. 微波消解石墨炉原子吸收法测定大米中铅镉[J]. 粮食与食品工业, 2005, 12(2): 42-44.

[5] 李刚, 刘玉华. 新化学蒸气发生体系原子荧光光谱法测定粮食样品中痕量镉[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 27-31.

[6] Wen X D, Wu P, Chen L, et al. Determination of cadmium in rice and water by tungsten coil electrothermal vaporization-atomic fluorescence spectrometry and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 650(1): 33-38.

[6] 王春霖, 张平, 齐剑英, 等. 微波消解-ICP-MS 测定水稻中的微量重金属元素[J]. 化学与化工, 2008, 11(2): 11-14.

[7] 王啊娟, 付湘晋, 赵喜玲, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)研究发芽对糙米重金属元素(镉、铅、砷)含量影响[J]. 粮食与油脂, 2013, 26(3): 21-23.

[8] 张辉, 余正东, 吴敏, 等. ED-XRF 法快速测定大米中镉元素的实用性分析[J]. 食品工业, 2015, 36(12): 259-262.

[9] LS/T 6115-2016. 粮油检测 稻谷中镉含量快速测定 X 射线荧光光谱法[S].

[10] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003.

[11] JJF1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S].

[12] 吉昂, 卓尚军, 李国会. 能量色散 X 荧光光谱仪[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

(下转第 69 页)

可采取试点的方式,总结经验,及时修正问题,充分考虑水稻面积、水资源、生态环境以及若干年后农民的生活状态等问题,以最合理的方式,正确的措施,明确的工作方向,做到水土资源优化配置,实现人、社会和自然和谐、长远发展。

参考文献

- [1] 梁雨春,李德陆,张吉选.金沙镇地区旱田改水田的注意事项[J].农业与技术,2016,36(21):30-31.
- [2] 赵永,刘旭华,孙腾达.基于空间自回归模型的中国耕地面积变化预测[J].干旱区资源与环境,2013,27(8):1-5.
- [3] 丁慧军,苗正雨.浅析东台市头灶镇旱改水的原因、存在问题及对策[J].上海农业科技,2017(3):138-139.
- [4] 马文佩,刘长英.对农业税收中开荒、旱田改水田奖励照顾政策的探讨[J].黑龙江财会,1998(8):31-32.
- [5] 何艳秋,孟庆河,任玉海.水田的生态效益与低产田的综合治理[J].农场经济管理,2002(3):26-27.
- [6] 陶洁,张兴波.发展水稻生产是三江平原抗旱除涝的一项有效措施[J].黑龙江水利科技,2010,38(3):214-215.
- [7] 高亚光,田丽华,李大伟,等.发展水稻是三江平原低产田改造的有效措施[J].黑龙江水专学报,2004,31(2):79-80.
- [8] 曲璐.水文地质勘察在旱田改水田项目中的重要性[J].黑龙江科技信息,2013(8):319.
- [9] 顾双亭.水稻可持续发展中存在的问题及对策[J].农民致富之友,2012(18):59.
- [10] 徐长营,徐哲明,金玄吉.旱田改水田应注意的几个关键问题[J].农业开发与装备,2017(04):100.
- [11] 谭永忠,何巨,岳文泽,等.全国第二次土地调查前后中国耕地面积变化的空间格局[J].自然资源学报,2017,32(2):186-197.
- [12] 谭永忠,吴次芳,王庆日,等.“耕地总量动态平衡”政策驱动下中国的耕地变化及其生态环境效应[J].自然资源学报,2005,20(5):727-734.
- [13] 宁金荣,廖明春.旱田改水田对生态环境的影响[J].农民致富之友,2004(8):8.
- [14] 安云凯.三江平原发展水稻生产应当处理好几个关系[J].黑龙江水利科技,2010,38(4):123-125.
- [15] 顿圆圆,杜春梅,姜中元,等.旱田改水田对土壤电导率及几种微生物的影响[J].湖北农业科学,2015,54(9):2 087-2 089.
- [16] 迟旭雯,杜春梅,周红娟,等.旱田改水田对黑土 pH、电导率及酶活性的影响[J].湖北农业科学,2017,56(11):2 045-2 048.
- [17] 闫加力,李懋,熊双莲,等.旱改水对水稻幼苗生长的影响及秸秆的改良作用[J].中国生态农业学报,2015,23(5):554-562.
- [18] 樊庆铎,孟婷婷,李金梦,等.江川灌区旱田改水田加剧水体氮磷污染[J].农业工程学报,2014,30(12):79-86.
- [19] 盛杰.三江平原大型灌区建设对水环境的影响浅析[C].第四届全国农业环境科学学术研讨会论文集,2011.
- [20] 樊庆铎,孟婷婷.江川农场旱田改水田对水环境的影响研究[J].环境科学与管理,2014,39(5):70-72.
- [21] 张志方,王亚明.利用热电厂冷却水开发水田灌溉工程设计要点[J].黑龙江水利,2002(10):37.
- [22] 林英莉.浅谈三江平原水稻产区合理利用水资源的对策[J].农民致富之友,2012(5):88.
- [23] 李坤山,王秀波,刘庆臣.科学进行“旱改水”改造推动种植结构调整——以长春市双阳区为例[J].吉林农业,2016(22):48.
- [24] 洪一波,施建伟.旱改水地区发展水稻生产的问题及对策[J].江苏农机化,2016(5):43-44.

Effects and Thinking of Related Factors for Changing Dry Land into Paddy Land

WANG Ying¹, ZHANG Guomin¹, MA Juntao¹, ZHANG Liyan¹, DENG Lingwei¹, WANG Yongli¹, GAO Jing²

(¹ Northern Japonica Rice Molecular Breeding Joint Research Center, Chinese Academy of Sciences/Cultivation and Farming Research Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China; ² Agricultural Technology Extension Station of Hengshui City, Hengshui, Hebei 053000, China; 1st author: wangyingqq2005@163.com; *Corresponding author: zgm_2290@163.com)

Abstract: With the adjustment of planting structure and reduction of the corn price, the trend of changing the dry land into paddy land is more and more obvious in recent years. This paper introduced the causes, advantages and factors of changing dry land into paddy land, and the influence on the ecological environment. In the end, we should achieve optimal allocation of water and land resources, realize the harmony of man, society and nature, and long-term development.

Key words: rice; changing dry land into paddy land; water resources

(上接第 66 页)

Evaluation of Uncertainty in the Determination of Cadmium in Rice by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

LI Qiang, OU Fei, WU Min, HUANG Wanyan

(Jiangsu Skyray Instrument Co., Ltd., Kunshan, Jiangsu 215300, China; 1st author: lq81749@126.com)

Abstract: The sources affecting uncertainty in determination of cadmium in rice by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry were analyzed and evaluated. The measurement uncertainty is mainly derived from the standard material and the work curve regression. The uncertainty components were evaluated and the combined standard uncertainty and expanded uncertainty were calculated. The expanded uncertainty was 0.029 mg/kg(k=2) when the cadmium content in rice sample was 0.268 mg/kg.

Key words: energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry; rice; cadmium; uncertainty of measurement