

食品中稀土含量检测的分析质量控制

苏德昭 王永芳 王 林 卫生部食品卫生监督检验所 (100021)

摘要 为确保 1987~1990 年间对我国 17 个省市进行的食物中稀土元素含量的卫生学现场调查的结果的可靠性,对参与调查的 4 个实验室进行了实验室质量控制。所用方法为多元络合物分光光度—三波长法,最低检出限为 $0.10\mu\text{g}$ 。各水平总平均回收率为 85.3%,各实验室的质控样品的测定结果在参考范围之内。测定结果的偏离百分数为 4.5%~31%。基本上符合实验室质控要求。

1987—1990 年间对我国 17 省市进行了食品中稀土元素含量的卫生学现场调查,以制定我国食品中稀土限量卫生标准。为确保调查、测定、分析结果的可靠性,我们进行了食品中稀土测定方法的实验室质量控制。

1 实验室内的质量控制

用于实验室内自我控制的试剂均为分析纯或优级纯试剂,试验用水为合格的蒸馏水(电导率为 $5 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ 电阻法),玻璃器皿用 10%(v/v) 盐酸浸洗。天平、pH 计、

分光光度计等均经校准。

1.1 空白吸收值、检出限实验

对检验方法进行全试剂空白值与检出限实验,1 天 1 次,共 9 次。结果为:空白吸收平均值 $\bar{X}_b = 1.11 \times 10^{-4}A$,检出限 $0.10\mu\text{g}$ (5g 样品) 最低检出浓度 $0.01\mu\text{g/mL}$ (3cm 比色杯)。

1.2 测定精密度

由不同实验室在不同时间对方法工作曲线 6 个浓度的标准进行 7~9 次重复测定,结果见表 1。

表 1 系列实验测定值精度

系列浓度 ($\mu\text{g}/10\text{mL}$)	上海				福建				湖南				北京			
	n	$\bar{x}$	s	cv%	n	$\bar{x}$	s	cv%	n	$\bar{x}$	s	cv%	n	$\bar{x}$	s	cv%
0.5	9	0.011	0.0014	12.7	8	0.014	0.0007	5.0	8	0.008	0.0021	26.3	7	0.013	0.0017	13.1
1.0	9	0.023	0.0022	9.6	8	0.025	0.0015	6.0	8	0.019	0.0019	10.0	7	0.026	0.0019	7.1
2.0	9	0.048	0.0045	9.4	8	0.053	0.0027	5.1	8	0.044	0.0052	11.8	7	0.055	0.0049	8.9
3.0	9	0.075	0.0050	6.6	8	0.079	0.0049	6.2	8	0.069	0.0078	11.3	7	0.080	0.0034	4.3
4.0	9	0.098	0.0070	7.1	8	0.106	0.0063	5.9	8	0.094	0.0118	12.6	7	0.106	0.0059	5.6
5.0	9	0.124	0.0083	6.7	8	0.133	0.0085	6.4	8	0.118	0.0143	12.1	7	0.132	0.0115	8.7
回归方程: $y=0.025X-0.001$				$y=0.027X-0.002$				$y=0.025X-0.005$				$y=0.026X-0.001$				
相关系数: $r=0.9998$				$r=0.9999$				$r=0.9999$				$r=0.9998$				

表 2 样品重现性实验结果

样 品	n	$\bar{x}$	S	CV(%)
河南玉米	9	0.45	0.04	8.9
澳 小 麦	7	0.35	0.07	19.1
河北西红柿	4	0.10	0.01	10.0
四川大米	6	0.46	0.06	13.1

1.3 测定的重现性

在不同时间对样品进行重复测定,结果见表 2。

1.4 检测准确性

按不同品种样品,分高、中、低添加含量

水平，3个添加水平的总平均回收率为 85.3%，详见表3。

表3 不同水平添加量回收率

试 样	编 号	添加水平量 mg/kg	试样含量 mg/kg	测得量 mg/kg	回收量 mg/kg	回收率 %	平均回收 率 %
湖南稻米	1	1.00	0.10	0.97	0.87	87.0	85.1(n=6)
	2	1.00	0.00	0.85	0.85	85.0	
上海稻米 (试样 5g)	3	1.00	0.00	0.83	0.83	83.0	
	4	1.00	0.00	0.80	0.80	80.0	
	5	0.50	0.96	1.44	0.48	96.0	
	6	0.65	0.96	1.48	0.52	80.0	
河北小麦 (试样 5g)	1	1.00	1.92	2.63	0.71	71.0	85.2(n=9)
	2	1.00	2.50	3.38	0.88	88.0	
	3	1.00	2.25	3.42	1.17	117.0	
	4	1.00	1.92	2.98	1.04	104.0	
	5	1.00	2.08	3.21	1.13	113.0	
上海小麦	6	1.00	0.35	1.05	0.70	70.0	
	7	1.00	0.35	0.99	0.64	64.0	
福建小麦 (试样 5g)	8	1.00	0.44	1.21	0.77	77.0	
	9	1.00	0.44	1.06	0.62	62.0	
辽宁玉米 (试样 5g)	1	0.50	0.00	0.40	0.40	80.0	83.3(n=13)
	2	0.50	0.00	0.40	0.40	80.0	
	3	2.00	0.10	1.90	1.80	90.0	
	4	1.00	0.00	1.00	1.00	100.0	
	5	2.00	0.00	1.80	1.80	90.0	
	6	2.00	0.00	1.90	1.90	95.0	
	7	2.00	0.10	1.70	1.60	80.0	
	8	0.50	0.00	0.40	0.40	80.0	
	9	1.00	0.10	0.90	0.80	80.0	
	10	1.00	0.00	0.90	0.90	90.0	
上海玉米 (试样 5g)	11	1.00	0.00	0.78	0.78	78.0	
	12	1.00	0.09	0.89	0.80	80.0	
	13	1.00	0.00	0.62	0.62	62.0	
湖南柑桔 (试样 2.5g) (干品)	1	0.25	0.25	0.50	0.25	100.0	98.7(n=3)
	2	0.50	0.25	0.76	0.51	102.0	
	3	1.00	0.25	1.19	0.94	94.0	
总平均回收率 %							85.8(n=31)

2 实验室间质量控制

2.1 质控参考物质的制备

采用大米做为质控样品，经充分干燥后，用粉碎机粉碎、过 40 目筛、混匀后装

瓶、密封保存。

2.2 质控样品参考值的确定

选择较为先进成熟的分析方法，对质控样品进行测试以确定其参考值。所用 5 种方

法分别是：PMBP萃取催化分光光度法；〔1〕PMBP苯异戊醇萃取光度法；〔2〕均三溴偶氮胂直接光度法；〔3〕偶氮胂ⅢK—三波长分光光度法；〔4〕偶氮胂Ⅲ—萃取光度法。〔5〕5种方法多次测试结果经统计学处理，得质控样品的参考值为 $\bar{x} = 0.44 \pm 0.13\text{mg/kg}$ 。

2.3 质控样品的分析程序

首先将测定方法—多元络合物分光光度法、三波长法编印成册、分发至各实验室、在统一方法的基础上，对实验室工作人员以举办学习班的方式进行技术培训。要求受训人员掌握测试方法及分析技巧。回到各自实验室后，首先按实验室自我控制的常规程序进行室内控制。内控样品和标准液是统一配制分发到各实验室的。只有在室内控制合格的基础上，方可进行质控样品的测定。

2.4 实验室间质控结果及评价

采用偏离百分数法对4个实验室报出的大米样品中稀土元素的含量结果进行了评价。见表4和表5。

表4 各实验室对质控样品的测定结果

实验室	测定次数 n	均值 $\bar{x}$	标准差 S	变异系数 CV%
湖 南	7	0.58	0.08	13.0
辽 宁	12	0.40	0.03	7.2
上 海	5	0.46	0.04	8.7
福 建	3	0.32	0.04	12.5

各实验室对质控样品测定结果均在参考值范围内。质控样品参考值为 $0.44 \pm 0.13\text{mg/kg}$ 。该参考值可看作该质控样品的真值。各实验室对质控测定结果报告值与

真值偏离度见表5。

表5 各实验室测定结果偏离值

实验室	真值	报告值	差值	偏离 %
湖 南	0.44	0.58	0.14	31
辽 宁	0.44	0.40	-0.04	-9
上 海	0.44	0.46	0.02	4.5
福 建	0.44	0.32	-0.12	-27

$$\text{偏离 \%} = \frac{\text{报告值} - \text{真值}}{\text{真值}} \times 100\%$$

偏离百分数小于10为优，小于20为良，小于30为可，大于30为不合格，4个实验室中只有湖南的偏离百分数稍高，其余均符合要求。

3 小结

本文采用质量控制措施对食品中稀土元素测定方法进行验证，结果表明本方法用于测定食品中稀土含量是准确和可信的。

4 参考文献

- 杨志斌. 催化—分光光度法测定痕量稀土. 分析化学. 1984,(7) 592
- 李清娟, 等. 三溴偶氮胂光度法测粮食中稀土元素含量. 全国稀土农用协作网. 分析专业组. RE ~ 5 ~ 2 1985, 10:46
- 李万选, 等. 粮食中痕量铈组稀土元素的测定. 全国稀土农用协作网. 分析专业组. RE ~ 5 ~ 2 1985, 10: 124
- 苏德昭, 等. 食品中稀土总量的测定方法. 营养学报. 1982, 4(2). 163
- 李清香, 等. 人发中痕量稀土测定. 全国稀土光度法讨论. 1983, 11: 65
- 潘秀荣. 分析化学准确度的保证和评价. 第1版. 北京: 计量出版社 1985. 74

〔上接第6页〕

选，能提高检出率。另有数份样品经氯霉素马铃薯葡萄糖液体培养基增菌后分离，该平板呈纯培养。在PDA及CPDA平板上未发现此种现象。

3 参考文献

- 王淑真, 等. 椰毒假单胞菌酵米面亚种新鉴别培养基的研究. 中国食品卫生杂志. 1989, 1(3): 10 ~ 12

Analysis quality control on determination of rare—earth element in foods/ Su Dezhao Wang Yongfang Wang Lin // Chinese Journal of Food Hygiene. —1994, 6 (2): 7—9

The laboratory quality control of four laboratories which took part in the determination of rare—earth element in foods in 17 provinces and cities have been conducted to ensure reliability of the results. The method used in the determination was three wavelength spectro photometry. The minimum detection limit for rare—earth element was $0.10\mu\text{g}$. The average recoveries of each level was 85.3%. The testing results of each laboratory were all within reference limit. The asymmetry coefficient of the results were 4.5%—31%.

Author's address Su Dezhao, Institute of Food Safety Control and Inspection, Ministry of Public Health, Beijing 100021, PRC

Hygienic situation of food mobile vendor's stands in urban district of Yiwu city and its countermeasure/ Huang Chengxiao Liu Xifang Chen Zhongxi // Chinese Journal of Food Hygiene. —1994, 6(2): 10—11

In urban district of Yiwu city, 86% of food mobile vendor's stand managers from 264 stands was farmer. 343 persons involved in those stands, 2.6% of these persons graduated from senior middle school, 18.7% were illiterate person. There were only 26 vendor stands managers with hygienic licence. Tableware used in selling cooked wheaten food, stuffed dumplings made of glutinous rice flour served in soup, beef soup and Jellied bean curd were all not be sterilized, 96.2% of the stands did not install dustproof and flyproof facilities, 95.5% persons did not wear work clothing and headgear.

Author's address Huang Chengxiao, Yiwu city Health and Anti—epidemic Station, Zhejiang 322000, PRC

Pilot study of hazard assessment on street—vended foods/ Li Tairan Bao Dayue Liu Xifang // Chinese Journal of Food Hygiene. —1994, 6(2): 12—16

This is the first report of application of HACCP in Street—vended foods in China. Through carrying out the hazards analysis of five kinds of street—vended foods collected from Xi'an, Dalian and Hangzhou cities, the main hazards and risks in full step of preparation and sale of street—vended foods were assessed and identified successfully. The critical control points and proposal of control measures as well as monitoring procedures were determined.

Author's address Li Tairan, Institute of Food Safety Control and Inspection, Ministry of Public Health, Beijing 100021, PRC