

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.06.028

茶叶中铅含量的测量不确定度评定

祁凤娟

(河南恒晟检测技术有限公司 河南 郑州 451162)

摘要: 运用现代统计学理论对电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定茶叶中铅的分析结果的测量不确定度来源进行评定, 不确定度来源主要有称量过程、定容过程、仪器测定中标准曲线的拟合、测量过程重复性等。采用 A 类评定和 B 类评定方法对影响茶叶中铅分析结果的各个不确定度分量进行评定, 确定置信概率 95% 的扩展不确定度, 确定分析结果的置信区间为: [2.66, 2.86]。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 茶叶; 不确定度; 铅含量

中图分类号: O657.63; TS272.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)06-0204-05

Evaluation of the Uncertainty in Measurement of Lead Content in Tea

QI Feng-juan

(Henan Hengsheng Testing Technology Co., Ltd., Zhengzhou Henan 451162, China)

Abstract: Based on the modern statistical theory, the uncertainty sources of the analytical results of the determination of lead in tea by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were analyzed. The uncertainty sources of the analytical results mainly include the weighing process, the constant volume process, the fitting of the standard curve in the instrument measurement, and the repeatability of the measurement process etc. The uncertainty components that affect the results of lead analysis in tea were evaluated by the methods of A and B, and the expanded uncertainty of 95% confidence probability was determined. The confidence interval of the analysis results was determined as [2.66, 2.86].

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); tea; uncertainty; lead content

铅属于三大重金属污染物之一, 是一种严重危害人体健康的重金属元素, 人体中理想的含铅量为零。由于铅是蓄积性的中毒, 只有当人体中铅含量达到一定程度时, 才会引发身体的不适, 在长期摄入铅后, 会对机体的血液系统、神经系统产生严重的损害, 尤其对儿童健康和智能的危害产生难以逆转的影响。

2001—2008 年监测的 16 大类 2 766 份食品铅超标率为 5.42%, 虽然总体污染不算严重, 但皮

蛋等食品中铅含量较高; 2009—2010 年对广东省食品中铅、镉污染情况进行检测, 结果显示食品中受铅污染的食品主要是海带、紫菜、皮蛋, 其超标率分别是 20%、30%、28%; 另外调查表明不经常吃罐头食品、皮蛋、爆米花等的小孩智商要高, 这些调查结果显示直接受铅污染的食品其危害性不可小视^[1]。

实验室证明分析结果的可靠性以及结果的目的适宜性很常用的一个度量参数就是测量不确定度^[2]。实验室应识别测量不确定度的贡献。评定测量不确定度时, 应采用适当的分析方法考虑所有显著贡献^[3]。测量不确定度在质量管理和质量

收稿日期: 2020-04-13

基金项目: 企业委托项目 (HS202004)

作者简介: 祁凤娟, 女, 1988 年出生, 检测工程师, 研究方向为食品元素检测。E-mail: qi15738505986@126.com.

保证中极为重要。本文采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 对茶叶中的铅进行测定, 同时对影响茶叶中铅分析结果的各个不确定度分量进行了评定。

1 材料和方法

1.1 实验材料

茶叶样品: 河南。

1.2 仪器设备、器皿

7500cs 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS): 安捷伦 (Agilent) 公司; BSA 224S 分析天平, 感量 0.1 mg: 北京赛多利斯仪器系统有限公司; 容量瓶: 50 mL A 级, 玻璃移液管: 1 mL A 级、5 mL A 级、10 mL A 级、50 mL A 级: 北京博美玻璃仪器有限公司。

1.3 试剂

硝酸: 优级纯 国药集团化学试剂有限公司; 氩气 ($\geq 99.995\%$)、氦气 ($\geq 99.995\%$): 河南源正特种气体有限公司; 铅溶液, 介质 5% 硝酸: 浓度 1 mg/L。

1.4 实验方法

参照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法^[4], 前处理参照该方法中 5.2.1 微波消解法。

1.5 不确定度分量的分析

对在规定测量条件下测得的量值用统计分析的方法进行测量不确定度分量的评定, 简称 A 类评定; 用不同于测量不确定度 A 类评定的方法, 对测量不确定度分量进行的评定, 简称 B 类评定^[5]。

1.5.1 测量过程

对一系列已知浓度标准物质测定, 根据信号值建立线性方程, 仪器再对未知溶液直接测定, 利用线性方程读出浓度。图 1 的流程图列出了茶叶中铅测定的各个步骤:

1.5.2 不确定度分量图

1.5.3 测量模型

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000}$$

式中: X ——试样中待测元素铅含量, 单位为 mg/kg; ρ ——试样溶液中被测元素铅质量浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$; ρ_0 ——试样空白液中被测元素铅质量浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$; V ——试样消化液定容体积, 单位为 mL; m ——试样称取质量, 单位为 g; f ——试样稀释倍数; 1 000——换算系数。

不确定度传播率为:

$$\mu_{\text{crel}}(X) = \sqrt{\mu_{\text{crel}}^2(\rho) + \mu_{\text{crel}}^2(\rho_0) + \mu_{\text{crel}}^2(m) + \mu_{\text{crel}}^2(V)}$$

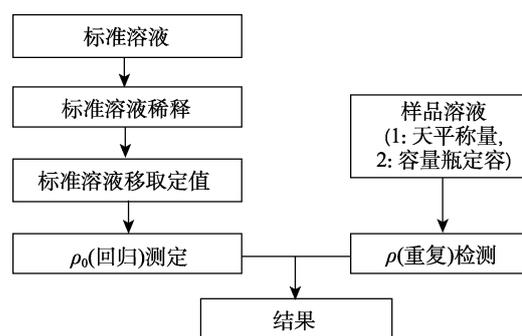


图 1 茶叶中铅的检测流程图

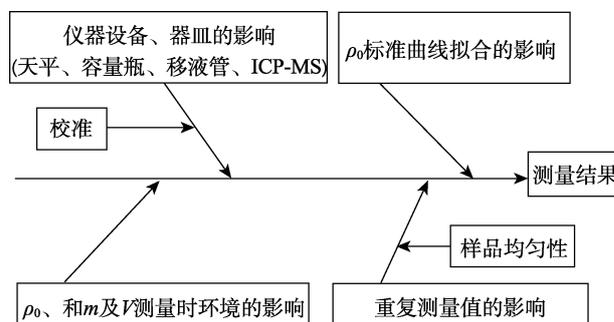


图 2 铅测定的因果关系图

1.6 数据处理方法

实验测得的数据采用 Excel2013 进行整理, SPSS20.0 进行统计分析, OriginLab2015 进行制图。

2 结果和分析

2.1 不确定度分量的评估结果

2.1.1 样品消解液定容 V 引入的不确定度 $\mu_{\text{crel}}(V)$

样品定容使用 50 mL 玻璃容量瓶, 样品消解后定容至 50 mL。50 mL 容量瓶校准时校准证书给出 A 级, 根据 JJG 196—2006《常用玻璃量器 检定规程》^[6]查得允许误差为 ± 0.05 mL, 按三角分

布转换成标准不确定度为:

$$\mu(V_1) = \frac{0.05 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.020 4 \text{ mL}$$

$$\text{则: } \mu_{rel}(V_1) = \frac{\mu(V_1)}{50.00 \text{ mL}} = 0.000 408$$

由于液体和容量瓶受温度变化致使其体积膨胀或收缩, 而产生溶液体积变化的不确定度。液体体积的膨胀系数(水, $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)显著大于容量瓶的体积膨胀系数(硼硅酸盐玻璃, $1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$), 在统计时一般只考虑前者, 忽略温度对器皿本身体积的影响。溶液温度与校准时的温度不同引起的不确定度, 经统计本实验室温度变化为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$, 则此项温度引起的体积变化量为 $2^{\circ}\text{C} \times (\pm 2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}) \times 50 \text{ mL} = \pm 0.021 \text{ mL}$, 按均匀分布转换成标准不确定度:

$$\mu(V_2) = \frac{0.021 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.012 1 \text{ mL}$$

$$\text{则: } \mu_{rel}(V_2) = \frac{\mu(V_2)}{50.00 \text{ mL}} = 0.000 242$$

溶液定容后, 不经稀释直接测定, 稀释倍数 f 未引入不确定度。

则: 样品消解液定容 V 引入的相对不确定度为:

$$\mu_{crel}(V) = \sqrt{\mu_{rel}^2(V_1) + \mu_{rel}^2(V_2)} = \sqrt{0.000 408^2 + 0.000 242^2} = 0.000 474$$

2.1.2 称样量 m 引入的不确定度分量 $\mu_{crel}(m)$

称量重复性引入的不确定度已经包含在最终量的重复性之中, 在此不再重复计算。

实验中使用的天平规格型号是 BSA224S, 量程 (0~220) g, 本次评定样品称量范围为 $\leq 1 \text{ g}$, 校准证书给出 $0 \text{ g} \leq m \leq 50 \text{ g}$ 扩展不确定度为 0.2 mg ($k=2$), 其标准不确定度为:

$$\mu(m) = \frac{0.2 \text{ mg}}{2} = 0.1 \text{ mg} = 0.000 1 \text{ g}$$

$$\text{则: } \mu_{crel}(m) = \frac{0.000 1 \text{ g}}{50 \text{ g}} = 0.000 002$$

2.1.3 样品测量重复性引入的不确定度 $\mu_{crel}(\rho)$

电感耦合等离子体质谱仪校准时引入的不确定度分量已经包含于标准曲线之中, 在此不再重复计算。

用电感耦合等离子体质谱仪法测量样品共 6 次, 结果见表 1:

表 1 样品 6 次测量的结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值
样品质量/g	0.500 1	0.501 4	0.502 3	0.499 5	0.499 3	0.499 5	0.500 4
铅浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	28.14	27.64	27.21	27.44	27.46	27.55	27.57
铅含量/ (mg/kg)	2.81	2.76	2.71	2.75	2.75	2.76	2.76

上述计算出不确定度公式为:

$$\mu(\rho) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.033 7 \text{ mg/kg}$$

由于检测方法规定测量结果取 2 次测量平均值, 则平均值的标准不确定度:

$$\mu(\bar{\rho}) = \frac{\mu(\rho)}{\sqrt{2}} = 0.023 8 \text{ mg/kg}$$

$$\text{则: } \mu_{rel}(\bar{\rho}) = \frac{\mu(\bar{\rho})}{2.76 \text{ mg/kg}} = 0.008 63$$

2.1.4 样品空白液引入的测量不确定度 $\mu_{crel}(\rho_0)$

2.1.4.1 样品空白液定容引入的不确定度 $\mu_{crel}(\rho_{01})$

由于样品空白液定容所用方法和样品消解液定容所用方法一样, 所以样品空白液定容引入的不确定度为:

$$\mu_{crel}(\rho_{01}) = \mu_{crel}(V) = \sqrt{0.000 408^2 + 0.000 242^2} = 0.000 474$$

2.1.4.2 建立标准曲线时使用移液管移取标准溶液引入的不确定度分量 $\mu_{crel}(\rho_{02})$

标准储备溶液浓度 1 mg/L, 使用 5 mL 移液管, 移取 5 mL 标准储备溶液用 5% 硝酸溶液定容至 50 mL, 然后配制标准系列溶液, 分别为 0、1.00、5.00、10.00、30.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 移取所用移液管分别为 1、5、10、50、50 mL, 证书给出移液管 A 级, 查 JJG 196—2006 《常用玻璃量器检定规程》^[6] 中各个移液管容量允差为 1.00 mL ($\pm 0.008 \text{ mL}$), 5.00 mL ($\pm 0.025 \text{ mL}$), 10.00 mL ($\pm 0.05 \text{ mL}$), 50.00 mL ($\pm 0.10 \text{ mL}$), 按三角分布分别转换成标准不确定度见表 2:

表 2 移液管容量允差引入的标准不确定度计算

移液管标称容量/mL	标准不确定度分量/mL	相对标准不确定度分量
1	0.003 3	0.003 27
5	0.010 2	0.002 04
10	0.020 4	0.002 04
50	0.040 8	0.000 82

则:

$$\mu_{rel}(\rho_{021}) = \sqrt{0.003\ 27^2 + 0.002\ 04^2 \times 2 + 0.002\ 04^2 + 0.000\ 816^2 \times 2} = 0.004\ 95$$

由于液体和移液管受温度变化致使其体积膨胀或收缩,而产生溶液体积变化的不确定度。液体体积的膨胀系数(水, $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)显著大于移液管的体积膨胀系数(硼硅酸盐玻璃, $1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$),在统计时一般只考虑前者,忽略温度对器皿本身体积的影响。经统计本实验室温度变化为 2°C ,则此项温度变化引起的体积变化量见表 3:

按均匀分布转换成标准不确定度见表 4:

则:

$$\mu_{rel}(\rho_{022}) = \sqrt{0.000\ 242^2 + 0.000\ 242^2 \times 2 + 0.000\ 242^2 + 0.000\ 242^2 \times 2} = 0.000\ 593$$

使用移液管配制标准溶液引入的不确定度分量:

$$\mu_{crel}(\rho_{02}) = \sqrt{\mu_{rel}^2(\rho_{021}) + \mu_{rel}^2(\rho_{022})} = \sqrt{0.004\ 95^2 + 0.000\ 593^2} = 0.004\ 99$$

表 3 温度变化引起的体积变化量

移液管标称容量/mL	体积变化量/mL
1	$\pm 0.000\ 4$
5	$\pm 0.002\ 1$
10	$\pm 0.004\ 2$
50	$\pm 0.021\ 0$

表 4 温度变化引入的标准不确定度计算

移液管标称容量/mL	标准不确定度分量/mL	相对标准不确定度分量
1	0.000 24	0.000 242
5	0.001 21	0.000 242
10	0.002 42	0.000 242
50	0.012 10	0.000 242

表 5 6 个标准系列溶液每个浓度的 3 次测定结果平均值

标液等级	1	2	3	4	5	6
标准溶液浓度	0	1.00	5.00	10.0	30.0	50.0
铅实际测量拟合值 (A_j)	0.000 92	0.003 69	0.011 28	0.020 69	0.056 71	0.097 90

对无机元素拟合得到下面的直线方程:

$$A = 0.001\ 912c + 0.001\ 278$$

那么, $B_1 = 0.001\ 912$; $B_0 = 0.001\ 278$; $r = 0.999\ 6$

其中: A 为外标信号值/内标信号值的比值;

则由工作曲线变动性引起的标准不确定度

$\mu(\rho_{03})$ 为:

$$\mu(\rho_{03}) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(\rho_x - \bar{\rho})^2}{S_{xx}}}$$

仪器测量实际值 A_j 与理论公式拟合计算值的残差标准偏差:

2.1.4.3 曲线拟合引起的测量不确定度 $\mu_{crel}(\rho_{03})$ 由 6 个标准溶液的浓度-外标信号值/内标信号值比值拟合的直线求得 ρ_0 时所产生的不确定度。标准系列溶液每个浓度仪器自动测定 3 次,结果见表 5:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N [A_j - (B_0 + B_1 c_j)]^2}{N - 2}} = 0.000\ 582\ \mu\text{g/L}$$

A_j : 代表第 j 个标准溶液(如 0 浓度)对应的仪器测量外标信号值/内标信号值比值; $(B_0 + B_1 c_j)$ 代表第 j 个标准溶液(如 0 浓度)对应的曲线拟合外标信号值/内标信号值比值。如: 第 1 组标准浓度溶液: 理论浓度值 $0\ \mu\text{g/L}$ 测得 3 个信号值比值平均值 $A_j = 0.000\ 922\ 5$; 理论浓度值 $0\ \mu\text{g/L}$ 拟合值 $(B_0 + B_1 c_j) = 0.001\ 912 \times 0.0 + 0.001\ 278$

标准溶液的残差的平方和:

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^6 (c_j - \bar{c})^2 = (0-16)^2 + (1-16)^2 + (5-16)^2 + (10-16)^2 + (30-16)^2 + (50-16)^2 = 1\ 990(\mu\text{g/L})^2$$

式中:

P : 方法规定测量样品的总次数 ($P=2$) —— 平行实验,

N : 测量标准溶液的总次数 ($N=mn=18$) ($m=3, n=6$)

j : 测量标准溶液的序数 ($j=1, 2, \dots, N$)

$\bar{\rho}$: 6 个标准溶液浓度的平均值 (工作曲线浓度的平均值) ($\bar{\rho}=16.00\ \mu\text{g/L}$),

B_1 : 斜率 ($B_1=0.001\ 912$)

ρ_x : 样品消解液中无机元素的浓度 ($\rho = 27.57\ \mu\text{g/L}$), 重复测量的平均值。

则由工作曲线变动性引起的浓度 ρ_0 的不确定度 $\mu(\rho_{03})$ 为:

$$\mu(\rho_{03}) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(\rho_x - \bar{\rho})^2}{S_{xx}}} = \frac{0.000\ 582}{0.001\ 912} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{6 \times 3} + \frac{(27.57 - 16)^2}{1\ 990}} = 0.240\ 2\ \mu\text{g/L}$$

$$\mu_{rel}(\rho_{03}) = \frac{\mu(\rho_{03})}{\bar{\rho}} = \frac{0.240\ 2\ \mu\text{g/L}}{16.00\ \mu\text{g/L}} = 0.015\ 0$$

$$\mu_{crel}(\rho_0) = \sqrt{0.000\ 474^2 + 0.000\ 992^2 + 0.015\ 0^2} = 0.015\ 8$$

2.2 不确定度结果表示

2.2.1 合成相对标准不确定度

各个测量不确定度分量见表 6:

表 6 测量不确定度分量

元素	$\mu_{crel}(V)$	$\mu_{crel}(m)$	$\mu_{crel}(\rho)$	$\mu_{crel}(\rho_0)$
铅	0.000 474	0.000 002	0.008 63	0.015 8

由于上述分量互补相关, 则:

$$\mu_{crel}(X) = \sqrt{\mu_{crel}^2(\rho) + \mu_{crel}^2(\rho_0) + \mu_{crel}^2(m) + \mu_{crel}^2(V)} = \sqrt{0.008\ 63^2 + 0.015\ 8^2 + 0.000\ 002^2 + 0.000\ 474^2} = 0.018$$

2.2.2 扩展相对不确定度

取包含因子 $k=2$ (置信概率 95%), 扩展相对不确定度为:

$$U_{rel} = u_{crel}(X) \times k = 0.018 \times 2 = 0.036。$$

2.2.3 分析结果表示

由表 1 可知, 样品中铅含量为 $2.76\ \text{mg/kg}$, 取包含因子 $k=2$ (置信概率 95%), 则扩展不确定度为:

$$U = 2.76 \times 0.036 = 0.10\ \text{mg/kg}。$$

样品中无机元素铅含量最后可表示为:

$$X = (2.76 \pm 0.10)\ \text{mg/kg}。$$

3 结论

应用现代数理统计方法对电感耦合等离子体质谱仪法测定茶叶中铅的不确定度来源进行分析, 获得了各分量的不确定度, 并计算出合成不确定度, $X = (2.76 \pm 0.10)\ \text{mg/kg}$ ($k=2$), 置信区间为: $[2.66, 2.86]$ 。

从上结果可知, 标准系列溶液的配制以及分析线性拟合对总不确定度的贡献最大, 所以配制准确的标准工作溶液, 将仪器调至测量最佳状态, 可大大提高分析数据可靠性。

参考文献:

- [1] 阮涌, 稽辛勤, 文明, 等. 食品中铅污染检测技术研究进展 [J]. 贵州畜牧兽医, 2012, 36(5): 12-13.
- [2] 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS—GL06:2019[S].
- [3] 检测和校准实验室能力认可准则: CNAS—CL01: 2018[S].
- [4] 食品安全国家标准 食品中多元素的测定: GB 5009.268—2016[S].
- [5] 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S].
- [6] 河南省计量科学研究院. 常用玻璃量器检定规程: JJG196—2006 [S].