

电感耦合等离子体质谱法测定高钙片中 铅、砷、铬和镉含量的不确定度评定

闫顺华,王秀霞,严娅,沙拉麦提·艾力*

(新疆维吾尔自治区食品药品检验所,新疆 乌鲁木齐 830004)

摘要:对采用电感耦合等离子体质谱(inductively couple plasma mass spectrometer, ICP-MS)法测定高钙片中铅、砷、铬和镉含量的测量不确定度进行评定。依据有关规定,建立测定高钙片中4种元素含量的不确定度数学模型,分析测量不确定度的来源,计算各不确定度分量并进行合成。结果表明,铅、砷、铬和镉的扩展不确定度分别为0.056、0.026、0.015、0.024 mg/kg;不确定度主要来源于标准溶液的配制、测量重复性和标准曲线拟合。

关键词:电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS);高钙片;铅;砷;铬;镉;不确定度

Uncertainty Evaluation for the Determination of Pb, As, Cr and Cd in High Calcium Tablets by ICP-MS

YAN Shun-hua, WANG Xiu-xia, YAN Ya, SHALAMAITI·Aili*

(Xinjiang Uygur Autonomous Region Institute for Food and Drug Control, Urumqi 830004, Xinjiang, China)

Abstract: To evaluate the uncertainty of measurement in the determination of Pb, As, Cr and Cd in high calcium tablets by inductively couple plasma mass spectrometer (ICP-MS). According to the relevant provisions, a mathematical model was established for uncertainty evaluation. The sources of uncertainty that may be introduced were analyzed and each component of uncertainty was quantified for the calculation of the combined uncertainty. The results showed that the expand uncertainty for Pb, As, Cr and Cd were 0.056, 0.026, 0.015, 0.024 mg/kg, respectively. The preparation of standard solution, measurement repeatability and curve fitting were found to be the main sources of uncertainty.

Key words: inductively couple plasma mass spectrometer (ICP-MS); high calcium tablets; Pb; As; Cr; Cd; uncertainty

基金项目:新疆维吾尔自治区食品药品监督管理局科研项目[新食药监20170001(科)]

作者简介:闫顺华(1972—),女(汉),工程师,硕士,研究方向:食品药品检验检测质量管理研究。

* 通信作者:沙拉麦提·艾力(1965—),女(维),主任药师,本科,研究方向:中药民族药检测技术研究。

[6] 过尘杰. 浅析果蔬农残检测技术的实际应用[J]. 科技风, 2018(32): 249-250

[7] 胡光辉, 刘伟丽, 钱冲, 等. 气相色谱技术在食品安全检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4312-4317

[8] 张宏薇. 基于图像分析的多通道农药残毒检测系统[D]. 长春: 吉林大学, 2016

[9] 王松. 蔬菜中有机磷农药残留测定方法的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009

[10] 赵彦涛. 蔬菜农残检测中的问题及其对策分析[J]. 南方农业, 2018, 12(14): 154, 156

收稿日期: 2019-06-05

引文格式:

闫顺华,王秀霞,严姪,等.电感耦合等离子体质谱法测定高钙片中铅、砷、铬和镉含量的不确定度评定[J].食品研究与开发,2019,40(16):118-123

YAN Shunhua, WANG Xiuxia, YAN Ya, et al. Uncertainty Evaluation for the Determination of Pb, As, Cr and Cd in High Calcium Tablets by ICP-MS[J]. Food Research and Development, 2019, 40(16): 118-123

随着经济的发展,人们对保健食品的需求日益增加,补钙类保健食品原料多以海产动物鲜骨、水产贝壳等构成,由于动物的饮食及海洋污染等原因,导致此类产品摄取、沉积重金属较多,原材料的污染导致了其产品的重金属元素超标,这些有毒有害元素被人体摄取后,会和体内蛋白质结合,影响人体正常代谢,最终伤害神经、肝、肾等组织。测量不确定度是目前国际上普遍接受和推荐使用的定量说明检测结果质量的参数,能够客观地评价检测结果的准确性和可靠性。在保健食品国家风险监测任务中,铅、砷、汞是日常检测指标,铬、镉检测的相对较少。本试验采用电感耦合等离子体质谱法同时测定铅、砷、铬、镉4种元素,能够极大的提高检验效率,并依据JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》^[1]和JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[2],按照国家新颁布的GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[3]中的电感耦合等离子体质谱法(inductively couple plasma mass spectrometer, ICP-MS),分析检测过程中影响不确定度的因素,并对不确定度进行评估,如实反映检测结果的置信度和准确度^[4-8],为保健食品国家安全性评价提供有力的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

ICAP Q 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS): Thermo Fisher Scientific 公司;Mettler Toledo AE240 型万分之一分析天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;Multiwave PRO 型微波消解仪:奥地利安东帕公司;DTK-型控温电热板:湖南金蓉园仪器设备有限公司;所用玻璃量器均为A级。

ICP-MS 分析用多元素标准溶液:100 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸:优级纯,德国 Merck 公司。

高钙片:国家认监委提供的能力验证样品。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准储备液的配制

用 1 mL 单标线吸量管准确吸取 1.0 mL ICP-MS

分析用多元素标准溶液于 10 mL 容量瓶中,用 3% 的硝酸定容至刻度,得到浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准储备液。

1.2.2 标准中间液的配制

用 1 mL 单标线吸量管准确吸取 1.0 mL 混合标准储备液至 100 mL 容量瓶中,用 3% 的硝酸定容至刻度,摇匀,得到浓度为 100 ng/mL 的混合标准中间液。

1.2.3 标准工作液的配制

分别移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 和 5.00 mL 标准中间液至 6 个 10 mL 容量瓶中,用 3% 的硝酸定容至刻度,摇匀,得到质量浓度为 5.0、10.0、20.0、30.0、40.0 ng/mL 和 50.0 ng/mL 的混合标准工作溶液系列。

1.3 样品前处理

称取 0.25 g(精确至 0.000 1 g)高钙片样品于微波消解管内,加硝酸 6.0 mL 浸泡过夜;加 2.0 mL 过氧化氢,然后将其放在微波消解仪中按微波消解程序(见表 1)进行消解,直至消化液呈无色透明,冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解管放在控温电热板上于 160 $^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h 进行赶酸。放冷,用滴管将试样消化液洗入 25 mL 容量瓶中,用超纯水少量多次洗涤消解管,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用,同时做试剂空白。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion program

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持时间/min
1	800	10	80	3
2	800	5	100	5
3	800	5	130	3
4	1 200	5	160	3
5	1 200	5	190	20

1.4 加标样品制备

平行称取 6 份阴性钙片样品,每份 0.25 g(精确至 0.000 1 g)置于 25 mL 具塞磨口离心管中,分别加入 35 μL 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液,其余步骤同 1.3 样品前处理。

1.5 ICP-MS 工作条件

射频功率:1.55 kW;采样深度:10 mm;等离子气

流量:15.0 L/min;载气流速:0.8 L/min;雾化室温度:2 ℃;氦碰撞模式:泵速 40 r/min;测量点数/峰:3;数据采样模式:跳峰采集;重复次数:3。测定时选取的同位素为 ^{208}Pb 、 ^{75}As 、 ^{52}Cr 、 ^{111}Cd ,同时选用 ^{209}Bi 、 ^{72}Ge 、 ^{115}In 作为内标元素,并让系统自动进行匹配待测元素,以监控和校正信号的漂移,有效消除基体性干扰。

1.6 数学模型

标准工作溶液系列经 ICP-MS 分析,以待测元素的浓度(ng/mL)为横坐标,离子强度响应值(cps)为纵坐标绘制标准曲线。待测样品用同样的方法分析后,将样品的离子强度响应值代入标准曲线,计算得到样品中各元素的浓度。计算公式为:

$$X = \frac{c \times V}{m \times 1\,000} \quad (1)$$

式中: X 为样品中待测元素的含量,mg/kg; c 为样品中待测元素的浓度,ng/mL; V 为样品消化后的定容体积,mL; m 为样品的称取质量,g。

1.7 不确定度的来源分析

从样品的检测过程,分析不确定度的来源,用图 1 所示的因果图表示如下。

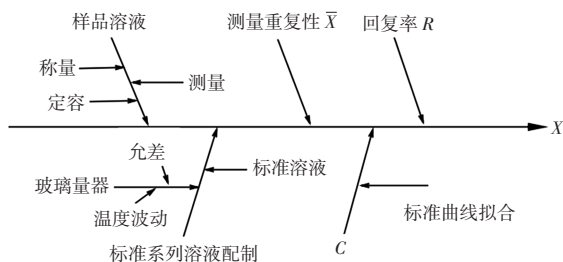


图 1 ICP-MS 测定高钙片中 Pb、As、Cr 和 Cd 含量的不确定来源因果图

Fig.1 Uncertainty sources for determination of Pb, As, Cr and Cd in high calcium tablets with ICP-MS

2 结果与分析

2.1 样品溶液制备及测量过程引入的不确定度分量

2.1.1 样品称量引入的相对标准不确定度 $u_r(W_{\text{样}})$

查万分之一天平的检定证书,在 $10\text{ mg} \leq m \leq 50\text{ g}$ 的称量范围内,其最大允许误差为 0.5 mg(即 0.000 5 g),

假定为均匀分布, $k=\sqrt{3}$ 。实际称取样品质量的平均值 $\overline{W}_{\text{样}}=0.250\,5\text{ g}$,则:

$$\text{标准不确定度为: } u(W_{\text{样}}) = \frac{0.000\,5\text{ g}}{\sqrt{3}} = 0.000\,289\text{ g}$$

相对标准不确定度为:

$$u_r(W_{\text{样}}) = \frac{u(W_{\text{样}})}{\overline{W}_{\text{样}}} = \frac{0.000\,289\text{ g}}{0.250\,5} = 0.001\,15$$

2.1.2 样品溶液定容引入的相对标准不确定度 $u_r(W_{\text{样}})$

25 mL 容量瓶(A 级)的不确定度主要由容量允差及温度影响引入。查 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[9]得,A 级 25 mL 容量瓶的允差为 $\pm 0.03\text{ mL}$,按均匀分布估算,则:

$$u_{\text{允差}}(W_{\text{样}}) = \frac{0.03\text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.017\,3\text{ mL}$$

实验室温度为 25 ℃,容量瓶校准时温度为 20 ℃,由于液体的体积膨胀明显大于容量瓶的体积膨胀,可只考虑液体的体积膨胀,认为供试液的体积膨胀系数与水近似,水的体积膨胀系数为 $0.000\,21\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,因此产生体积变化的半宽为: $25\text{ mL} \times 0.000\,21\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \times 5\text{ }^{\circ}\text{C} = 0.026\,3\text{ mL}$,假设体积变化为均匀分布,则:

$$u_{\text{温差}}(W_{\text{样}}) = \frac{0.026\,3\text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.015\,1\text{ mL}$$

$$u(V_{\text{样}}) = \sqrt{u_{\text{允差}}^2(V_{\text{样}}) + u_{\text{温差}}^2(V_{\text{样}})} = \sqrt{0.017\,3^2 + 0.015\,1^2} = 0.023\,0\text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{样}}) = \frac{u(V_{\text{样}})}{10\text{ mL}} = 0.002\,3$$

2.1.3 ICP-MS 引入的相对标准不确定度 $u_r(E)$

查所使用 ICP-MS 的校准证书,该仪器的测量重复性即相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.1%,按均匀分布,则 ICP-MS 引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(E) = \frac{1.1\%}{\sqrt{3}} = 0.006\,35$$

2.1.4 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(\bar{X})$

按 1.3 样品前处理方法,平行制备 10 份待测样品溶液,测量数据及计算结果见表 2。

表 2 样品溶液测量数据

Table 2 Results for the determination of samples

序号	称样量 $W_{\text{样}}/\text{g}$	Pb		As		Cr		Cd	
		质量浓度 $C_{\text{样}}/$ (ng/mL)	含量 $X/$ (mg/kg)	质量浓度 $C_{\text{样}}/$ (ng/mL)	含量 $X/$ (mg/kg)	质量浓度 $C_{\text{样}}/$ (ng/mL)	含量 $X/$ (mg/kg)	质量浓度 $C_{\text{样}}/$ (ng/mL)	含量 $X/$ (mg/kg)
1	0.251 1	13.780	1.372 5	4.994	0.497 4	3.174	0.316 1	2.599	0.258 9
2	0.246 8	13.093	1.330 6	4.997	0.507 8	2.738	0.278 3	2.571	0.261 3
3	0.250 7	13.916	1.391 6	4.815	0.481 5	2.916	0.291 6	2.584	0.258 4

续表 2 样品溶液测量数据
Continue table 2 Results for the determination of samples

序号	称样量 W _{样/g}	Pb		As		Cr		Cd	
		质量浓度 C _{样/} (ng/mL)	含量 X/ (mg/kg)	质量浓度 C _{样/} (ng/mL)	含量 X/ (mg/kg)	质量浓度 C _{样/} (ng/mL)	含量 X/ (mg/kg)	质量浓度 C _{样/} (ng/mL)	含量 X/ (mg/kg)
4	0.253 2	13.677	1.351 5	5.184	0.512 3	3.089	0.305 2	2.264	0.223 7
5	0.247 6	13.646	1.381 2	4.731	0.478 9	3.178	0.321 7	2.435	0.246 5
6	0.252 3	13.793	1.368 4	5.288	0.524 6	2.917	0.289 4	2.662	0.264 1
7	0.248 8	13.343	1.345 1	4.798	0.483 7	3.090	0.311 5	2.339	0.235 8
8	0.254 0	13.979	1.375 9	5.142	0.506 1	2.990	0.294 3	2.633	0.259 2
9	0.249 7	13.313	1.336 7	5.131	0.515 2	2.865	0.287 7	2.268	0.227 7
10	0.250 4	13.855	1.358 3	4.889	0.479 3	3.120	0.305 9	2.531	0.248 1
平均值	0.250 5	13.640	1.361 2	4.997	0.498 7	3.008	0.300 2	2.489	0.248 4
标准偏差	0.003 028	0.293 7	0.020 05	0.186 7	0.016 85	0.146 3	0.013 99	0.151 0	0.014 68

将重复测定的平均含量 $\bar{X}$ 、标准偏差 $S(\bar{X})$ 结果分别代入公式 $u(\bar{X})=S(\bar{X})/\sqrt{10}$ 和 $u_r(\bar{X})=u(\bar{X})/\bar{X}$, 计算得到重复测量引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(\bar{X}_{Pb})=\frac{u(\bar{X}_{Pb})}{\bar{X}_{Pb}}=\frac{S(\bar{X}_{Pb})}{\sqrt{10}\times\bar{X}_{Pb}}=\frac{0.020\ 05\ \text{mg/kg}}{\sqrt{10}\times1.361\ 2\ \text{mg/kg}}=0.004\ 66$$

$$u_r(\bar{X}_{As})=\frac{u(\bar{X}_{As})}{\bar{X}_{As}}=\frac{S(\bar{X}_{As})}{\sqrt{10}\times\bar{X}_{As}}=\frac{0.016\ 85\ \text{mg/kg}}{\sqrt{10}\times0.498\ 7\ \text{mg/kg}}=0.010\ 7$$

$$u_r(\bar{X}_{Cr})=\frac{u(\bar{X}_{Cr})}{\bar{X}_{Cr}}=\frac{S(\bar{X}_{Cr})}{\sqrt{10}\times\bar{X}_{Cr}}=\frac{0.013\ 99\ \text{mg/kg}}{\sqrt{10}\times0.300\ 2\ \text{mg/kg}}=0.014\ 7$$

$$u_r(\bar{X}_{Cd})=\frac{u(\bar{X}_{Cd})}{\bar{X}_{Cd}}=\frac{S(\bar{X}_{Cd})}{\sqrt{10}\times\bar{X}_{Cd}}=\frac{0.014\ 68\ \text{mg/kg}}{\sqrt{10}\times0.248\ 4\ \text{mg/kg}}=0.018\ 7$$

2.1.5 方法回收率引入的相对标准不确定度 $u_r(R)$

由于待测样品在前处理过程中受样品性质和基质效应等的影响,会引起样品中的待测元素不能 100% 的进入测定液中,该过程引入的不确定度可以通过加标回收试验进行评估^[10-12]。对 1.4 制备的加标样品进行测定,将平均回收率 $\bar{R}$ 、标准偏差 $S(R)$ 结果分别代入公式 $u(R)=S(R)/\sqrt{6}$ 和 $u_r(R)=u(R)/\bar{R}$, 计算回收率引入的相对标准不确定度。根据统计学 t 方法检验,按公式 $t=\bar{R}-100\%/u(R)$ 计算,判断偏差是否显著。计算结果均见表 3。

当置信度为 95%, $n-1=5$, 查 t 值临界值分布表,发现 Pb、Cr 和 Cd 的 t 值均大于双边临界值 $t(0.05, 5)=$

表 3 加标回收率结果

Table 3 Results of recovery

待测组分	$\bar{R}/\%$	$S(R)/\%$	$u(R)/\%$	$u_r(R)$	t	P
Pb	95.69	1.969	0.804	0.008 40	5.36	显著
As	98.83	1.751	0.715	0.007 23	1.64	不显著
Cr	96.15	1.532	0.625	0.006 50	6.16	显著
Cd	94.43	0.976	0.398	0.004 22	13.99	显著

2.571, 回收率与 100% 具有显著性, 回收率需要带入公式(1)修正这 3 种元素的测量结果。

2.2 标准物质溶液引入的不确定度分量

2.2.1 标准物质引入的相对标准不确定度 $u_r(P_{\text{对}})$

查多元素标准溶液证书, 知其扩展不确定为 1.4 $\mu\text{g/mL}$, 按均匀分布考虑, 则标准溶液引入的标准不确定度为:

$$u_r(P_{\text{对}})=\frac{1.4\ \mu\text{g/mL}}{\sqrt{3}}=0.808\ 3\ \mu\text{g/mL}$$

相对标准不确定度为:

$$u_r(P_{\text{对}})=\frac{0.808\ 3\ \mu\text{g/mL}}{100\ \mu\text{g/mL}}=0.008\ 08$$

2.2.2 标准溶液配制过程使用玻璃量器引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{\text{对}})$

标准溶液配制过程中, 用 1 mL 和 5 mL 刻度吸管分别移取 0.5 mL 和 4 mL 液体各 1 次, 使用 1、2、3 mL 和 5 mL 单标线吸量管各 1 次, 100 mL 容量瓶 1 次, 10 mL 容量瓶 6 次。根据 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》要求, 按照均匀分布处理, 则玻璃器具及温度波动引入的不确定度如表 4 所示。

单标线吸量管则标准溶液配制过程中所使用的玻璃量器引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(V_{\text{对}})=\sqrt{u^2(V_{0.5\text{mL}})+u^2(V_{4\text{mL}})+u^2(V_{1\text{mL}})+u^2(V_{2\text{mL}})+u^2(V_{3\text{mL}})+u^2(V_{5\text{mL}})+u^2(V_{10\text{mL}})\times6+u^2(V_{100\text{mL}})}=0.011\ 8$$

表4 标准系列溶液配制过程玻璃量器引入的不确定度

Table 4 Relative standard uncertainty from working glass container in standard solution preparation

影响因素	项目	刻度吸管		单标线吸量管				容量瓶	
		1 mL	5 mL	1 mL	2 mL	3 mL	5 mL	10 mL	100 mL
刻度误差	量取体积/mL	0.5	4	1	2	3	5	10	100
	容量允差/mL	±0.008	±0.025	±0.007	±0.010	±0.015	±0.015	±0.020	±0.10
	计算公式	$0.008/\sqrt{3}$	$0.025/\sqrt{3}$	$0.007/\sqrt{3}$	$0.010/\sqrt{3}$	$0.015/\sqrt{3}$	$0.015/\sqrt{3}$	$0.020/\sqrt{3}$	$0.10/\sqrt{3}$
	不确定度 $u(V_1)/\text{mL}$	0.004 62	0.014 4	0.004 04	0.005 77	0.008 66	0.008 66	0.011 5	0.057 7
温度波动	温度差异/°C	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5
	水的膨胀系数 $\beta/^\circ\text{C}^{-1}$	0.000 21	0.000 21	0.000 21	0.000 21	0.000 21	0.000 21	0.000 21	0.000 21
	计算公式	$\beta \times 5 \times 0.5/\sqrt{3}$	$\beta \times 5 \times 4/\sqrt{3}$	$\beta \times 5 \times 1/\sqrt{3}$	$\beta \times 5 \times 2/\sqrt{3}$	$\beta \times 5 \times 3/\sqrt{3}$	$\beta \times 5 \times 5/\sqrt{3}$	$\beta \times 5 \times 10/\sqrt{3}$	$\beta \times 5 \times 100/\sqrt{3}$
	不确定度 $u(V_2)/\text{mL}$	0.000 303	0.002 42	0.000 606	0.001 21	0.001 82	0.003 03	0.006 06	0.060 6
相对标准不确定度		0.009 26	0.003 65	0.004 09	0.002 95	0.002 95	0.001 83	0.001 30	0.000 837

2.2.3 标准曲线拟合引入的不确定度 $u_r(C)$

用 ICP-MS 分别对标准工作溶液系列进行测定,每个浓度重复测定 2 次,对测定数据进行拟合得到形式 $A_i=aC_i+b$ 的线性回归方程,其中 A_i 为强度响应值, C_i 为相对应的浓度值, a 为拟合曲线的斜率, b 为截距。4 种元素的线性回归方程分别为 Pb:

$$A = 84\,862.428\,1C + 153\,605.751\,3, R^2 = 0.997\,6; \text{As:}$$

$$A = 6\,611.580\,7C + 7\,345.714\,7, R^2 = 0.999\,4; \text{Cr:}$$

$$A = 52\,099.537\,6C + 36\,986.609\,5, R^2 = 0.999\,6; \text{Cd:}$$

$$A = 76\,274.748\,7C + 55\,348.730\,5, R^2 = 0.996\,7。标准工作溶液系列测定数据如表 5 所示。$$

根据表 2 测得的样品溶液中 Pb、As、Cr 和 Cd 质

表5 标准曲线数据

Table 5 Results of standard curves

标准溶液浓度 C ng/mL	Pb			As			Cr			Cd		
	强度响应值		C 实测	强度响应值		C 实测	强度响应值		C 实测	强度响应值		C 实测
	A 实测	A 理论	ng/mL	A 实测	A 理论	ng/mL	A 实测	A 理论	ng/mL	A 实测	A 理论	ng/mL
5.0	675 753	577 918	4.878	42 228	40 404	5.045	298 139	297 484	5.076	456 094	436 722	5.108
	680 897		4.916	42 553		5.011	310 969		5.294	460 322		5.174
10.0	1 148 918	1 002 230	8.832	75 841	73 462	10.084	545 150	557 982	9.822	858 175	818 096	10.261
	1 182 816		9.092	75 862		10.086	545 413		9.906	863 591		10.325
20.0	2 419 864	1 850 854	21.025	143 064	139 577	21.020	1 082 131	1 078 977	20.127	1 702 283	1 580 844	20.245
	2 440 182		21.201	145 361		21.326	1 086 839		20.214	1 710 206		19.247
30.0	3 849 395	2 699 479	32.127	210 640	205 693	29.742	1 571 459	1 599 973	29.657	2 492 388	2 343 591	29.725
	3 865 592		32.262	211 536		30.140	1 597 948		29.778	2 503 841		29.993
40.0	4 461 389	3 548 103	38.289	278 340	271 809	40.334	2 098 301	2 120 968	40.046	3 231 087	3 106 339	39.720
	4 489 465		38.530	278 654		40.374	2 103 289		40.140	3 251 249		40.084
50.0	5 820 491	4 396 727	49.618	339 760	337 925	48.070	2 624 652	2 641 963	49.967	3 984 895	3 869 086	51.283
	5 846 272		49.838	342 211		50.335	2 654 379		51.117	4 024 000		51.667

量浓度的平均值,计算由标准曲线拟合产生的标准不确定度为:

$$u(C) = \frac{SR}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_{\text{样}} - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{\text{实}i} - \bar{C})^2}} \quad (2)$$

式中: SR 为标准溶液响应强度值残差的标准差,根据稀释所得的系列标准溶液浓度 C ,利用标准曲线求得响应强度值的理论值 A_i ,计算实际测得的响应强度值 $A_{\text{实}i}$ 的残差 $A_{\text{实}i} - A_i = A_{\text{实}i} - (aC_i + b)$,则 $S_R =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_{\text{实}i} - (aC_i + b)]^2}{n-2}}; n \text{ 为标准溶液测定次数, } n=2 \times$$

6=12; a 为拟合曲线的斜率; p 为样品溶液的重复测定次数, $p=10$; $C_{\text{实}i}$ 为标准工作溶液系列的实测质量浓度, ng/mL; $\bar{C}$ 为标准工作溶液系列质量浓度的平均值, ng/mL; $\bar{C}_{\text{样}}$ 为测得的样品溶液质量浓度的平均值, ng/mL。将相关数据代入公式(2),计算标准曲线引入的相对标准不确定如表 6 所示。

表 6 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度
Table 6 Relative standard uncertainty from standard curve fitting

待测组分	S_R	a	$\bar{X}/(\text{ng/mL})$	$\bar{C}/(\text{ng/mL})$	$\sum_{i=1}^n (C_{\text{实}i} - \bar{C})^2$	$u(C)/(\text{ng/mL})$	$u_r(C)$
Pb	30 457	84 862.428 1	13.64	25.83	3 029.8	0.173	0.006 70
As	4 846	6 611.580 7	4.997	25.83	3 038.9	0.419	0.016 2
Cr	19 445	52 099.537 6	3.008	25.83	3 085.5	0.221	0.008 58
Cd	125 651	76 274.748 7	2.489	25.83	3 157.0	0.982 8	0.038 0

2.3 不确定度的合成

2.3.1 相对标准不确定度的合成

4 种元素的相对不确定分量见表 7。

表 7 各不确定度分量
Table 7 The uncertainty values

不确定度来源	相对标准 不确定度 分量	Pb	As	Cr	Cd
样品称量	$u_r(W_{\text{样}})$	0.001 15	0.001 15	0.001 15	0.001 15
样品定容	$u_r(V_{\text{样}})$	0.002 30	0.002 30	0.002 30	0.002 30
ICP-MS	$u_r(E)$	0.006 35	0.006 35	0.006 35	0.006 35
测量重复性	$u_r(\bar{X})$	0.004 66	0.010 7	0.014 7	0.018 7
方法回收率	$u_r(R)$	0.008 40	0.007 23	0.006 50	0.004 22
标准物质	$u_r(P_{\text{对}})$	0.008 08	0.008 08	0.008 08	0.008 08
玻璃量器	$u_r(V_{\text{对}})$	0.011 8	0.011 8	0.011 8	0.011 8
标准曲线拟合	$u_r(C)$	0.006 70	0.016 2	0.008 58	0.038 0

2.3.2 扩展不确定度及结果表示

由公式 $u_r(V) = \sqrt{u_r^2(W_{\text{样}}) + u_r^2(V_{\text{样}}) + u_r^2(E) + u_r^2(\bar{X}) + u_r^2(R) + u_r^2(P_{\text{对}}) + u_r^2(V_{\text{对}}) + u_r^2(C)}$ 计算可得 4 种元素成分的合成相对标准不确定度。将测得的 Pb、Cr 和 Cd 含量和相应的回收率平均值 $\bar{X}$ 、 $\bar{R}$ 分别代入公式 $\bar{X}' = \bar{X}/\bar{R}$ 得到这 3 种元素修正后的含量平均值;按照 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》,在 95 %的置信水平下,包含因子 $k=2$,则 4 种元素的扩展不确定度 $U = u_r(X) \times \bar{X}'(\bar{X}) \times 2$,得到 ICP-MS 法测定高钙片中 4 种元素含量的扩展不确定度计算结果。具体数据均见表 8。

表 8 不确定度评定结果
Table 8 The uncertainty values

项目	合成相对 标准不确定度 $u_r(X)$	修正后的实测 含量平均值 $\bar{X}'$ (mg/kg)	扩展不 确定度 U (mg/kg)	检测结果($k=2$) (mg/kg)
Pb	0.019 7	1.423	0.056	1.423±0.056
As	0.026 1	0.498 7	0.026	0.499±0.026
Cr	0.024 2	0.312 2	0.015	0.312±0.015
Cd	0.045 4	0.263 1	0.024	0.263±0.024

3 结论

试验过程中,称量、提取、仪器测定等过程均会引入

不确定度。通过分析发现,标准溶液配制、标准曲线拟合、测量重复性对不确定度的贡献比较大。本试验中的元素测定属于痕量分析,可以通过选择合适的消解程序及赶酸条件、当仪器的灵敏度发生变化时要及时进行标准曲线的校正、保证样品溶液和标准溶液的基体匹配、不断提高检测人员的操作水平和熟练程度等途径降低方法的不确定度,保证测定结果的准确性^[13-15]。

参考文献:

[1] 国家质量监督检验检疫总局. 化学分析测量不确定度评定:JJF 1135-2005[S].北京:中国计量出版社,2005

[2] 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示:JJF 1059.1-2012[S].北京:中国计量出版社,2012

[3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定: GB 5009.268-2016[S].北京:中国标准出版社,2017

[4] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南:CNAS-GL06[S].北京:中国计量出版社,2006

[5] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度的要求:CNAS-CL01-G003[S].北京:中国计量出版社,2018

[6] 帕尔哈提·克依木,华震宇,张红艳,等.电感耦合等离子体质谱法测定葡萄中铅含量的不确定度评估[J].食品研究与开发,2018,39(7): 131-135

[7] 王同雷,任硕,卓勤奋. ICP-MS 法测定茶多酚片中铅和总砷的不确定度分析[J].中国食物与营养,2018,24(2): 37-39

[8] 孟繁磊,李刚,蔡玉红,等. UPLC-MS-MS 法测定花生中黄曲霉毒素的不确定度评定[J].食品研究与开发,2018,39(7): 154-159

[9] 国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器检定规程:JJF 196-2006[S].北京:中国标准出版社,2006

[10] 张佩,梁爱华,王丹,等. GB 5009.268-2016 食品中钠、铅测定的方法验证[J].现代预防医学,2017,44(23): 4256-4262

[11] 陈建宁,王延花,毛富仁.微波消解-ICP 法测定土壤中重金属元素的不确定度评定[J].中国环境监测,2014,30(2): 129-134

[12] 余王梅,郑彩霞.电感耦合等离子体质谱法测定甘草中铅、镉、砷、汞、铜含量的不确定度评定[J].中国药师,2017,20(5): 920-923

[13] 宁霄,金绍明,梁瑞强,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 β -受体激动剂残留量的不确定度分析[J].食品科学,2017,38(6):315-320

[14] 陈佳,乔菲,金红宇,等. ICP-MS 法测定马钱子重金属及有害元素含量的不确定度评定[J].药物分析杂志,2013,33(12): 2176-2182

[15] 吴建江,程羽君,王芳,等.电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中 Cd 含量的不确定度评定[J].广东化工,2018,45(3): 169-170