

食品多元素检测质控图及国际比对结果在 质量控制中的应用

李肖菁^{1,2}, 刘丽萍³, 岳兵², 李筱薇^{2*}, 赵云峰², 吴永宁^{1,2}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 北京 100022; 3. 北京市疾病预防控制中心中心实验室, 北京 100013)

摘要: **目的** 通过分析本实验室根据标准参考物测定结果绘制的质控图和2013年10月参加食品中多种微量元素含量测定的国际实验室间比对考核结果, 探讨质控图及国际比对考核在实验室质量控制中的应用。 **方法** 以 Z 比分数法评价由国际原子能机构组织的食品中多种微量元素含量测定的国际比对结果, 分析食品样品中多种微量元素的测定情况。 **结果** 绝大多数元素的考核结果 $|Z| < 1$, 结果优秀。 **结论** 质控图和国际比对实验研究是分析实验室质量控制的有效方法, 应鼓励有条件的实验室更多地参与国际比对考核, 以提高其检测能力及测定结果的可靠性。

关键词: 质量控制图; 国际比对实验研究; 食品; 微量元素; 质量控制

Application of quality control graph and international intercalibration study on trace elements in foods in quality control

LI Xiao-Jing^{1,2}, LIU Li-Ping², YUE Bing², LI Xiao-Wei^{2*}, ZHAO Yun-Feng², WU Yong-Ning^{1,2}

(1. College of Food Technology and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 300457, China; 2. Key Laboratory for Food Safety Risk Assessment, MOH, China National Centre for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China; 3. Central Laboratory of Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China)

ABSTRACT: Objectives To explore the application of the quality control graph of the determination of standard reference material and international intercalibration study in quality control by the analysis of our laboratory's results from interlaboratory comparison with trace elements in foods in October 2013. **Methods** Z-scores were used to appraise the results from the interlaboratory comparison with trace elements in foods organized by International Atomic Energy Agency, and analyzed the determination of the concentrations of trace elements in foods. **Results** The absolute values of Z-score of concentrations of almost trace elements determined by our laboratory were less than 1, indicating results were excellent. **Conclusion** The quality control graph and international intercalibration study is a greatly effectively approach of quality control.

KEY WORDS: quality control graph; international intercalibration study; food; trace elements; quality control

基金项目: 国家国际科技合作专项食品污染监测与风险评估技术合作研究(2011DFA31770)

Fund: Supported by Food Contamination Monitoring and Risk Assessment Techniques Collaborative Research (2011DFA31770)

*通讯作者: 李筱薇, 副研究员, 主要研究方向为食品安全风险评估。E-mail: lixw@cfssa.net.cn

*Corresponding author: LI Xiao-Wei, Associate Researcher, China National Center for Food Safety Risk Assessment, No.37, Guangqu Road, Chaoyang District, Beijing 100021, China. E-mail: lixw@cfssa.net.cn

1 引言

参加能力验证和实验室比对是检测结果质量控制的常用方法之一,是评价实验室检测能力和水平的有效手段,是衡量结果可靠性和可比性的常用方法,有助于提高实验室检测结果的可信度^[1]。参加实验室间能力验证活动已日益成为补充实验室认可现场评审技术评价和监督实验室能力维持状况的有效手段。积极参加国际实验室间能力验证可以使实验室更及时清晰地了解国际能力验证的政策和要求、相互交流专业技能、促进区域内检测能力的共同提高、推动我国实验室走向世界。电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)分析法是将电感耦合等离子体的高温电离特性与质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成一种高灵敏度的分析技术。ICP-MS 分析法对大多数元素的检测灵敏度高、分析速度快。可在几分钟内完成几十个元素的定量测定;谱线简单,干扰相对于光谱技术要少;线性范围可达 7~9 个数量级^[2]。自从 20 世纪 80 年代初,电感耦合等离子体质谱技术结合产生第 1 代 ICP-MS 商品化仪器后,ICP-MS 分析技术在食品元素分析中的应用日趋广泛。凭借其低检出限、多元素同时分析、分析速度快、干扰较少等优势,ICP-MS 已经成为一种常用、成熟的分析测试手段,应用于众多食品营养分析与安全监测领域^[3]。

本实验室通过多年探索研究,建立了 ICP-MS 法同时测定食品基质中多种微量元素的测定方法,可以展开镉、钴、铬、铜、铁、汞、镁、锰、镍、铅、硒、钒、锌等元素的同时测定工作。在多种微量元素的测定过程中,本实验室建立了质量控制图分析及失控情况处理程序,即每次实验必须进行外部对照质控,以观察实验系统的特异性和可靠性,及时发现实验偏差。我们会在每次检测样品的过程中对 2~4 个标准参考物同时进行检测,并根据检测结果绘制质控图,形成实验室内部质量控制的主要参考标准。本研究对实验室参加食品中多种微量元素含量测定的国际实验室间比对考核结果进行分析,以期评价国际比对研究考核在多元素检测的质量控制中的应用。

2 材料与方法

2.1 参加比对实验研究概况

为对成员国提供多种微量元素检测质量保障服务,国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)不定期组织国际实验室间的比对活动。由 IAEA 提供系列盲样给自愿参加的实验室,并负责对后者的测试结果进行质量评估,出具权威报告。国际原子能机构组织的微量元素国际比对是当前世界上涉及食品中多种微量元素含量测定的权威国际实验室间比对实验研究之一^[4,5]。本实验室在 2013 年 10 月参加了由国际原子能机构组织的 IAEA-461 国际实验室间比对实验,此次实验检测样品为海洋动物性食品,项目涉及镉、钴、铬、铜、铁、汞、镁、锰、镍、铅、硒、钒、锌等 13 种微量元素,详见表 1。

表 1 国际实验室比对研究食品样品中多元素含量
Table 1 Concentration of trace elements in food sample from international study on interlaboratory intercalibration

| 元素 | 实验室测量值 (mg/kg) | IAEA 给定值 (mg/kg) | Z 比分数 |
|----|-------------------|---------------------|-------|
| Cd | 0.563 | 0.571 | -0.01 |
| Co | 4.68 | 4.84 | -0.3 |
| Cr | 25.8 | 27.1 | -0.4 |
| Cu | 24.9 | 26.1 | -0.4 |
| Fe | 2565 | 2617 | -0.2 |
| Hg | 0.372 | 0.391 | -0.4 |
| Mg | 6539 | 6462 | 0.1 |
| Mn | 338 | 334 | 0.1 |
| Ni | 112 | 109 | 0.2 |
| Pb | 28.8 | 26.5 | 0.7 |
| Se | 2.2 | 2.75 | -1.6 |
| V | 6.38 | 6.99 | -0.7 |
| Zn | 155 | 157 | -0.1 |

2.2 试剂与仪器

2.2.1 试剂与标准参考物

标准参考物 NIST 1566b 购自美国国家标准与技术研究院,纯硝酸(BVⅢ级),超纯水,氩气(99.99%),氦气(99.999%)。

多元素混合标准溶液: Cd、Co、Cr、Cu、Hg、

Mn、Ni、Pb、Se、Zn 均为 10 mg/L, V 为 100 mg/L, Fe、Mg 均为 1000 mg/L, 美国 Agilent 公司, 使用前用 3% 的硝酸逐级稀释。

质谱调谐液: Li、Y、Ce、Ti 和 Co 均为 10 ng/mL, 美国 Agilent 公司。

内标溶液: ^6Li 、Sc、Ge、Rh、Y、In、Tb 和 Bi 均为 10 $\mu\text{g/mL}$, 美国 Agilent 公司。

2.2.2 仪器

ICP-MS: 美国 Agilent 公司, 7700 型电感耦合等离子体质谱仪及配套自动进样器。微波消解仪: 美国 CEM 公司, MARS 5.0 型微波消解仪。Milli-Q 超纯水制备系统。

2.2.3 仪器分析条件

ICP-MS 分析具体条件参数见表 2。

2.3 测定方法

2.3.1 样品前处理

取 0.6 g 样品及标准参考物 NIST 1566b(精确到 0.001 g)于 50 mL 聚四氟乙烯微波消解罐中。取 6 mL 优级纯浓硝酸于消解罐中, 盖塞旋紧, 室温静置过夜。次日放入微波消解仪内消化。自然冷却至室温, 转移至离心管, 用超纯水多次洗涤消化罐, 合并洗液于离心管中并定容至 25 mL。

2.3.2 测定

配制镉、钴、铬、铜、汞、锰、镍、铅、硒、锌系列标准溶液 0.1、0.5、1、5、10、50、100 $\mu\text{g/L}$; 钒系列标准溶液 1、5、10、50、100、500、1000 $\mu\text{g/L}$; 铁、镁系列标准溶液 10、50、100、500、1000、5000、10000 $\mu\text{g/L}$ (均以 3% 硝酸稀释)。将标准系列、试剂空白、样品液分别引入仪器。在线加入内标液进行测定, 由仪器化学工作站 Mass Hunter(美国 Agilent 公司),

分析数据, 绘制标准曲线, 计算样品含量。

2.4 质量控制图的绘制

开展实验室内部质量控制是发现实验系统误差的有效方法, 也是多元素检测实验室质量考评的办法之一^[1,6]。为有效控制 ICP-MS 法检测多元素的工作质量, 本实验室在检测过程中根据标准参考物的测量值绘制质控图对实验室进行内部质量控制。

在实验过程中, 标准参考物的前处理过程与样品一致, 根据实验结果与美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)给出的标准参考范围绘制多种微量元素同时测定的质量控制图。

2.5 比对结果评价方法

国际比对考核组织者通过计算 Z 比分数来评价实验室分析能力, Z 比分数计算公式如下:

$$Z = \frac{(x - \bar{X})}{\sigma}$$

其中, x = 参加实验室提交的测定结果; \bar{X} = IAEA 给定结果; $\sigma = 12.5\% \times$ 标准偏差^[3,4]。

3 结果

在检测过程中, 根据标准参考物的测量值绘制质量控制图对实验室进行内部质量控制, 标准参考物的前处理过程与样品一致, 根据实验结果与美国国家标准与技术研究院给出的标准参考范围(如表)绘制多种微量元素同时测定的质量控制图。铬、钴、铁、镍、钒、锌元素的质量控制图如图 1 所示, 图中实线为 NIST 给定元素含量参考值及参考值范围, 虚线为 $2s$ 和 $-2s$, 即为质控告警线。

表 2 仪器分析条件
Table 2 ICP-MS instrument operating conditions

| 名称 | 参数 | 名称 | 参数 |
|--------|---------------|--------|----------------------|
| 高频发射功率 | 1550 W | 雾化室温度 | 2 $^{\circ}\text{C}$ |
| 采样深度 | 7.0 mm | 采集模式 | 光谱 |
| 载气流速 | 0.77 L/min | 蠕动泵转速 | 0.1 r/s |
| 补偿气流速 | 0 L/min | 样品提升速度 | 0.3 r/s |
| 雾化器 | Barbinton | 重复取样次数 | 3 次 |
| 采样锥 | 孔径 1.0 mm, 镍锥 | 点数/质量 | 1 |
| 截取锥 | 孔径 0.4 mm, 镍锥 | 分析方式 | 氦碰撞反应 |

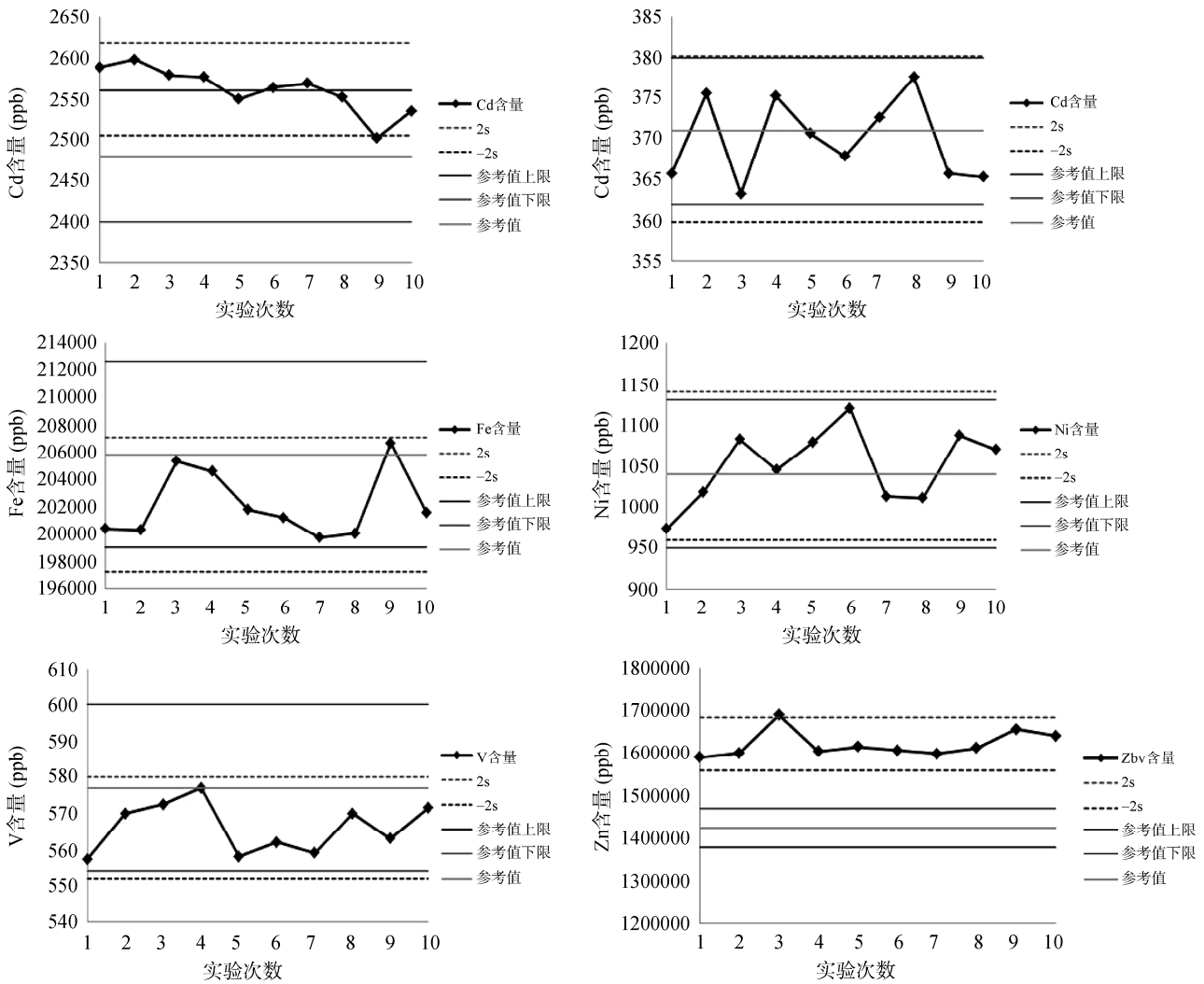


图 1 铬、钴、铁、镍、钒、锌元素的质量控制图

Fig. 1 The quality control graphs of Cd, Co, Fe, Ni, V and Zn

表 3 NIST 1566b 中部分元素含量

Table 3 Concentration of trace elements and in NIST 1566b

| 元素 | 含量给定值(mg/kg) |
|----|--------------|
| Cd | 2.48±0.08 |
| Co | 0.371±0.009 |
| Fe | 205.8±6.8 |
| Ni | 1.04±0.09 |
| V | 0.577±0.023 |
| Zn | 1 424±46 |

由图 1 可见, 在对 NIST 1566b 的 10 次测定中, 铬、钴、铁、镍、钒元素的测定值基本在参考范围内, 结果稳定; 锌元素的测定结果均高于给定范围, 铬元素的小部分测定结果略高于给定范围, 但每次测定

结果均在告警线范围内, 结果稳定。

本实验室于 2013 年 10 月参加该国际比对考核, 对海洋动物性食品基质中镉、钴、铬、铜、铁、汞、镁、锰、镍、铅、硒、钒、锌等 13 种微量元素含量进行测定, 测定结果参考值见表 1。国际原子能机构给出的 Z 比分数见表 1 和图 2。

由表 1 可见, 这次考核的样品中各元素均处于 mg/kg 水平, 属于痕量水平, 而在该水平上进行多种元素的同时检测又属实验过程中的难点, 因此要求分析方法要有足够的灵敏度和分辨率, 使实验室背景的影响显著降低, 同时要求操作人员具有丰富的检测工作经验和良好的技术水平。

Z 比分数是对实验不确定度、相对不确定度及标准偏差的综合考虑, 因此能科学真实的评定实验室

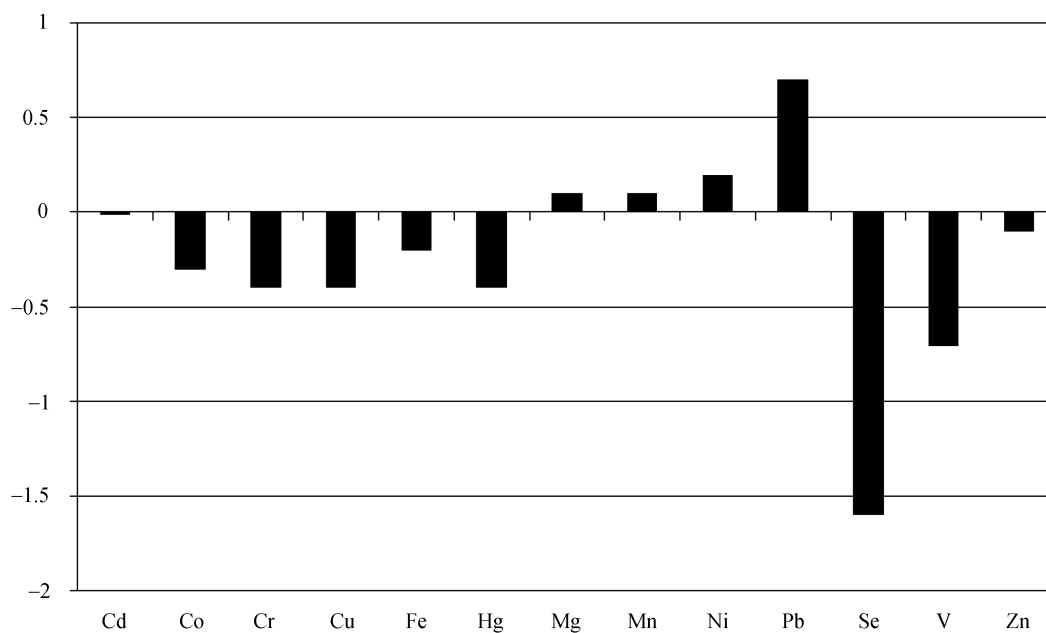


图 2 食品中多种微量元素测定的 Z 比分数

Fig. 2 Z-scores of concentrations of trace elements in food samples

的检测能力。能力验证结果的一般评价标准为: 测定结果的 Z 比分数在 -1~1 为优秀; Z 比分数的绝对值在 1~2 的为满意; Z 比分数的绝对值在 2~3 的为可疑, Z 比分数的绝对值大于或等于 3 为不满意^[5,7]。由图 1 可见, 除 Se 含量的测定结果为满意外, 其他 12 种元素的测定结果均为优秀。由此可见, 本实验室的食品样品中多元素含量检测结果可信度高, 检测过程中质量控制措施有效。

4 讨论

标准参考物的质量控制图可以对实验室内分析质量做出考察和评价。本实验所使用的标准参考物是由美国国家标准与技术研究院提供的标准参考物 1566b, 该标准参考物为牡蛎基质, 与此次国际比对考核提供的海洋动物性食品基质相似, 而国际比对考核提供的样品量很少, 仅能进行 2~3 次实验, 无法对结果稳定性进行统计学考量, 因此标准参考物的测定结果的在一定程度上也反应了考核结果的准确性和稳定性。美国国家标准与技术研究院同时给出了标准参考物 1566b 中多种微量元素含量的参考范围, 参考值均由电感耦合等离子体质谱法测定得出, 因此将实验值与标准参考物的参考值进行比对是实验结果可靠性的主要参考依据。根据实验过程中做出的

质控图可以看出, 所有元素的测定结果稳定, 铬、钴、铁、镍、钒元素均在给定参考范围内, 锌元素普遍高于给定参考范围, 所有元素测定的结果均在告警线范围内, 结果证明了实验室内部质量控制结果良好, 实验稳定。

基于正态分布考虑, 在能力验证评价中, $|Z| < 2$ 表示结果“满意”, 即产生“理想结果”的情况超过 95%, $2 < |Z| < 3$ 表示结果有问题, 即产生“理想结果”的情况约等于 5%, 而 $|Z| > 3$ 表示结果“不满意”, 即产生“理想结果”的情况大约仅有 0.1%^[3,7]。据此判断, 此次参加实验室间国际比对的测定结果均为“满意”, 表明本实验室具备制对复杂食品基质中微量元素含量的准确测定能力。

同时, 对多种微量元素进行检测是元素检测的难点所在, 本实验在长期的实验过程中逐渐形成了一套完整成熟的多元素同时检测方法。由质量控制图可以看出, 所有元素的测量结果稳定, 但少数元素(例如锌元素)的测定结果普遍偏高或者偏低。从实验室参加国际比对考核的结果可以看出, 测量结果在质控参考范围内的铬、钴、铁、镍、钒元素考核结果优秀, 锌元素虽然结果普遍偏高, 但考核结果仍为优秀, 这说明在实验过程中质控图的使用对于实验结果有很大的参考意义。由于同时测定的元素较多, 在

对标准参考物的测定中,使全部元素都在参考范围内难度较大,而电感耦合等离子质谱法测定元素含量最大的特点就是可以多元素同时测定,灵敏度高,分析速度快,而过分追求每个元素的准确性在一定程度上要以牺牲该法特点作为代价,因此我们可以通过质控图考量实验的稳定性和准确性,只要每次的实验结果都在质控图的告警线范围内,就可以说明实验室具备良好的质量控制能力,实验室此次参加国家比对考核的结果也说明了这一观点的正确性。

质量控制图作为一种简洁直观的实验室内质量控制手段可以方便的对实验室内分析质量做出考察和评价,减少实验室内部固有的系统误差,参与实验室间能力验证和实验室间比对又可以提高和改进实验室工作和分析质量的方法。比对实验研究通常由权威机构组织并对实验室结果进行客观检查,是对参加者提供其所产生的分析数据进行客观评价和记录的方法。通过参加高水平实验室间比对可以对参加实验室的检测能力水平做出客观评价,使参加者能够从自己的过错中汲取经验教训,也为参加者提供了向有经验或者更高水平实验室学习的机会,从而促使实验室良好操作规范的建立和完善,达到实验室分析质量控制的目的。

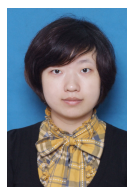
经常参加高水平的国际比对,有助于及时发现分析测定存在的问题,提高实验室分析能力和数据质量,并缩小与国际先进实验室间的技术水平差距,是有效的实验室质量控制手段。因此,应鼓励有条件的实验室更多地参与国际比对考核,提高我国实验室检测能力并增强测定结果的可靠性。

参考文献

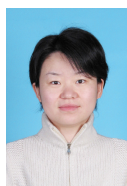
- [1] 王丽玲. 能力验证, 实验室间比对常用统计技术及评定方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(8): 985-986.
Wang LL. Statistics technology and assessment method of ability verification and nterlaboratory comparison [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 16(8): 985-986.
- [2] Nardi EP, Evangelista, Fábio S, *et al*, The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples [J]. Food Chem, 2009, 112(3): 727-732.
- [3] 吴永宁. 食品污染检测与控制技术—理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
Wu YN. Food contamination monitoring and control in theory and practice [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [4] Coquery M, Carvalho FP, Azemard S, *et al*. The IAEA worldwide intercomparison exercises (1990-1997): determination of trace elements in marine sediments and biological samples [J]. Sci Total Environ, 1999, 237: 501-508.
- [5] Vasileva E, Azemard Sabine, Oh Jae, *et al*. Certification for trace elements and methyl mercury mass fractions in IAEA-452 scallop (*Pecten Maximus*) sample [J]. Accreditat Qual Assur, 2011, 16(8-9): 439-447.
- [6] 张辽生, 于红, 何天亮. 质控图在食品中铅的测定应用[J]. 现代测量与实验室管理, 2011, 19(1): 32-33.
Zhang LS, Yu H, He TL. The application of quality control graph in the determination of Pb in food [J]. Adv Meas Lab Manage, 2011, 19(1): 32-33.
- [7] 刘培忠, 王建敏, 孙力, 等. 用 Z 比分数进行实验室质量控制考核及评定[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(1): 101-102.
Liu PZ, Wang JM, Sun L, *et al*. Assessment of laboratory quality control using Z-score [J]. Chin J Health Lab Technol, 2004, 14(1): 101-102.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



李肖菁, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全风险评估。
E-mail: hannahlee2727@gmail.com



李筱薇, 副研究员, 主要研究方向为食品安全风险评估。
E-mail: lixw@cfssa.net.cn