

以茶叶中铅为例的实验室内部质控样的制备及评价探讨

刘 赛, 高 晗, 黄忠意*

(湖南省食品质量监督检验研究院, 长沙 410117)

摘 要: **目的** 制备以茶叶中铅为例混合均匀、性质稳定的内部控制样。**方法** 取干燥均匀的绿茶粉碎、过筛, 分组, 采用单因子方差分析法(F 检验法)进行均匀性分析, t 检验法进行稳定性分析, 采用质控样检测和加标回收验证结果准确性。**结果** F 检验法中, 计算的 F 值为 $0.669 < 3.02$, 即 $F < F$ 临界值, 表明在 0.05 显著性水平时, 样品中的铅是均匀的; t 检验法中, 计算的 t_1 值为 0.420, t_2 值为 0.946, t_3 值为 1.185, t_1, t_2, t_3 均小于 2.571, 即 $t < t_{0.05(5)}$ 临界值, 表明在 0.05 显著性水平时, 茶叶样品中的铅是稳定的; 质控样检测和加标回收结果证明检测结果准确无误。**结论** 在条件成熟的情况下, 实验室可以自行制备混合均匀、性质稳定的内部控制样, 在节约成本的基础上开展内部质量控制。

关键词: 内部控制样; 均匀性; 稳定性; 准确性

Preparation and evaluation of laboratory internal quality control sample taking lead in tea as an example

LIU Sai, GAO Han, HUANG Zhong-Yi*

(Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410117, China)

ABSTRACT: Objective To prepare a stable internal control sample taking lead in tea as an example. **Methods** Dry and uniform green tea was crushed, sieved and grouped. The uniformity of the sample was analyzed by one-way ANOVA (F -test) and its stability was analyzed by t -test. The accuracy of the test results was evaluated by measuring its quality control copies and recoveries. **Results** The F value was 0.669, which was less than the critical value of 3.02, and it meant that the lead in the sample was uniform at 0.05 significant level. The t_1 value was 0.420, t_2 value was 0.946, and t_3 value was 1.185, which were all less than the $t_{0.05(5)}$ critical value of 2.571, and it indicated that the lead in tea sample was stable at 0.05 significant level. The quality control sample test and the result of the additive recovery proved that the test results were correct. **Conclusion** Uniform and stable internal control sample can be prepared in laboratory. By this way, the internal quality control can be conducted on the basis of cost saving.

KEY WORDS: internal control sample; uniformity; stability; accuracy

*通讯作者: 黄忠意, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: 670743882@qq.com

*Corresponding author: HUANG Zhong-Yi, Master, Engineer, Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410117, China. E-mail: 670743882@qq.com

1 引言

随着经济的发展和社会的进步,人们对于环境、食品和健康越来越关注,重金属污染问题也得到越来越多的重视。铅(Pb)是已知毒性最大的重金属污染物之一,铅污染严重威胁到人类的健康^[1,2]。作为一种蓄积性有毒物质,它主要作用于人体的各系统和器官,并以神经毒性为主,引起人体各种不良症状,婴幼儿及少年儿童发育中的神经系统更是对铅有特殊的易感性,微量的铅也可引起不可逆的神经损伤^[3-9]。人体摄入铅最直接的途径就是食品,因此,加强食品中铅的检验检测,利用科学的分析技术保证检测结果的准确,对于控制食品中的铅污染,保障食品安全,防止其对人体造成伤害具有极其重要的意义^[10,11]。

对于实验室,为保证检验结果的准确有效,应有计划的建立、制定和保持监控检验检测有效性的质量控制程序并进行评审,如通过定期使用有证标准物质进行监控和/或使用次级标准物质开展内部质量控制等方式。质量控制贯穿于整个检验过程中,通过分析质量控制的数据,及时发现质量控制数据是否将要超出预先确定的判据,从而采取有计划的措施来纠正出现的问题,并防止出现错误的结果^[12-15]。实验室控制样品(laboratory control samples, LCS)一般每制备批样品或每20个样品测定一个质控样,且应按通常遇到的基体和含量水平准备,其测定结果可通过建立质量控制图进行分析评价。化学分析的标准物质,使用频率大,成本比较高,因此可考虑自行制备混合均匀、性质稳定的内部控制样,对实验室的质量控制会有积极的影响。因此,本研究根据多年的检验经验,尝试自行制备质控样茶叶,用于实验室中同类食品中铅的检测的质量控制。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

高速多功能粉碎机(上海海洋食品机械有限公司);样品筛(40目,杭州大吉光电仪器有限公司);电子分析天平(万分之一,北京赛多利斯仪器系统有限公司);石墨炉原子吸收分光光度计(PinAAcle900Z,珀金埃尔默仪器公司);MARS 6微波消解仪(美国CEM公司);赶酸器(上海博通公司);天波容量瓶A级(25 mL、50 mL,天津市天科玻璃仪器制造有限公司)。

硝酸(优级纯,美国Thermo Fisher公司);磷酸二氢铵、硝酸钡(优级纯,上海国药试剂集团);铅标准溶液(GSB04-1742-2004,1000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);绿茶(GBW10052(GSB-30),地球物理地球化学勘查研究所);茶叶(GBW10083,中国计量科学研究院);超纯水(18.2 MΩ·cm,超纯水机自制,美国密理博公司)。

2.2 分析原则

按照GB 5009.12-2017《食品安全国家标准 食品中铅的测定》^[16]第一法进行检测;根据CNAS-GL03:2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》^[17]要求,对样品均匀性和稳定性进行分析,并通过质控样检测和加标回收结果验证检测结果的准确性。

2.3 实验方法

2.3.1 样品制备

取500 g干燥的绿茶磨碎,过40目筛,分成等量的20份。分别储存于带密封盖的塑料瓶中,按1~20编号。

2.3.2 样品检验方法

称取0.2 g左右(精确到0.001 g)样品于微波消解管中,加入5 mL硝酸,按照微波消解步骤消解样品,消解完成,冷却后取出消解管,在电热赶酸器上160 °C赶酸至溶液为1 mL左右。冷却,转移至25 mL容量瓶中,用少量水洗涤消解管2~3次,合并洗涤液于容量瓶中并定容至刻度,混匀。同时做试剂空白实验。配制系列铅标准溶液0、5.00、10.0、15.0、20.0、25 μg/L。取20 μL标准溶液、空白溶液和样品溶液与5 μL磷酸二氢铵-硝酸钡溶液同时注入石墨炉,进行测定。

3 结果与分析

3.1 均匀性检验(单因子方差分析)

从制备的20份样品中随机抽取10份进行均匀性检验,每份样品重复测定2次。同一测试人员,采用相同检测方法、相同检测条件、相同检测设备同时对样品进行铅含量的检测。茶叶样品中铅检测结果见表1,样品均匀性试验采用单因子方差分析法(F 检验法)进行。当样品中成分的 F 值小于 $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ 时表明制备样品均匀。

表1 茶叶样品中铅检测结果(mg/kg)
Table 1 Results of lead in tea samples (mg/kg)

样品号(i)	测试次数(j)			平均值
	1	2		
1	1.50	1.32		1.41
2	1.32	1.46		1.39
3	1.44	1.22		1.33
4	1.26	1.22		1.24
5	1.35	1.57		1.46
6	1.31	1.45		1.38
7	1.54	1.46		1.50
8	1.33	1.53		1.43
9	1.51	1.59		1.55
10	1.24	1.40		1.32
总平均值		1.40		

$$\text{按公式计算 } F \text{ 值: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = \frac{\frac{SS_1}{f_1}}{\frac{SS_2}{f_2}} = \frac{\frac{SS_1}{m-1}}{\frac{SS_2}{N-m}}$$

式中: MS_1 —样品间均方; MS_2 —样品内均方; SS_1 —样品间平方和; SS_2 —样品内平方和; f_1 —样品间自由度; f_2 —样品内自由度; m —样品数; N —测试总次数。

表2 方差分析结果
Table 2 Results of variance analysis

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	0.0748	0.00831	0.669
样品内	10	0.1242	0.01242	

方差分析结果见表2, F 临界值 $F_{0.05(9,10)}=3.02$ 。计算的 F 值为 $0.669 < 3.02$, 即 $F < F$ 临界值, 表明在 0.05 显著性水平时, 样品中的铅是均匀的。

3.2 稳定性检验(t 检验法)

铅比较稳定, 但是茶叶容易吸潮, 所以从温湿度和时间组合对样品的稳定性进行检验。考虑到实验室内部质控频繁, 质控样品使用量较大, 制备好的一批样品使用周期不长, 所以稳定性检验总跨度为 90 d, 共分为 3 个间隔, 分别为 10、30、90 d。环境温度: 测试品室温条件下(20~30 °C), 环境湿度: 40%~80%密封保存。随机抽取测试样品 3 份, 每份重复测定 2 次, 检验方法、检验人员、检测设备、实验室条件与均匀性检验一致。样品稳定性检测结果见表 3, 采用 t 值检验法评定样品的稳定性, 当 t 值小于 $t_{\alpha(n-1)}$ 时表明 2 个平均值之间无显著性差异, 即制备样品稳定。

$$\text{按公式计算 } t \text{ 值: } t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

式中: \bar{x} — n 次测量的平均值; μ —标准值/参考值; n —测量次数; S — n 次测量结果的标准偏差。

表3 样品稳定性检测结果
Table 3 Results of sample stability test

时间(d)	测试次数(n)						平均值
	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	
10	1.36	1.46	1.31	1.43	1.35	1.43	1.39
30	1.44	1.50	1.43	1.35	1.47	1.41	1.43
90	1.40	1.31	1.46	1.38	1.29	1.38	1.37

表4 t -检验法分析结果
Table 4 Results of t -test analysis

时间(d)	测量次数	平均值	参考值	S	t
10	6	1.39		0.0583	0.420
30	6	1.43	1.40	0.0518	0.946
90	6	1.37		0.0620	1.185

t 临界值 $t_{0.05(5)}=2.571$ 。计算的 t_1 值为 0.420, t_2 值为 0.946, t_3 值为 1.185, t_1, t_2, t_3 均 < 2.571 , 即 $t < t_{0.05(5)}$ 临界值, 表明在 0.05 显著性水平时, 茶叶样品中的铅是稳定的, t -检验法分析结果。

3.3 准确性检验: 采用质控样检测和加标回收验证

采用国家标准物质中心和中国计量科学研究院提供的绿茶和茶叶标准物质作为质控样进行检验: 绿茶标准物质(GBW10052), 铅推荐值为 (1.6 ± 0.2) mg/kg, 检测值为 1.56 mg/kg; 茶叶(GBW10083), 铅推荐值为 (1.43 ± 0.2) mg/kg, 检测值为 1.39 mg/kg, 均符合满意值范围。

根据 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[18] 要求, 按照 3 个浓度梯度(方法定量限 0.05 mg/kg、样品相近浓度 1.5 mg/kg、标准限定值 5.0 mg/kg) 往制备的茶叶样品中加入标准溶液进行加标回收率测定。具体步骤为称取 0.20 g 的茶叶样品 8 份, 分别向其中的 2 份中加入浓度为 10 ng/mL 的标准溶液 1 mL, 消解赶酸后定容到 10 mL; 2 份中加入浓度为 300 ng/mL 的标准溶液 1 mL, 消解赶酸后定容到 25.0 mL; 2 份中加入浓度为 1.0 μ g/mL 的标准溶液 1 mL, 消解赶酸后定容到 50.0 mL。剩下的 2 份作为对照, 消解赶酸后定容到 25.0 mL。经检验, 3 个浓度的样品加标回收率见表 5。

表5 样品加标回收实验结果
Table 5 Results of sample standard addition recovery

加标梯度(mg/kg)	0.05	1.50	5.00
2次测定均值(mg/kg)	1.446	2.939	6.275
回收率(%)	92.0	102.6	97.5

从表 5 可以看出, 3 个浓度梯度的样品加标回收率均满足 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[18] 要求。

4 结 论

通过以上结果可以得出, 该分析使用的检验方法准确可靠, 制备的茶叶样品量值稳定, 均匀性、稳定性均符合要求, 基本能满足日常检验内部质控需要。对于检验检测机构而言, 检验质量是为客户提供服务承诺的前提, 是衡量实验室管理能力的标尺, 是实验室生存的保证; 在市场经济化环境下, 也是检验检测机构占领市场的重要手段。可以说检测质量控制就是实验室的生命线, 因此检验检测机构必须严把内部质量控制关。实验室内部质量控制的方式有很多种, 涉及到检验全过程的方方面面, 就内部质控物质而言, 我们可以尝试在条件成熟的情况下, 自行制备混合均匀、性质稳定的茶叶作为实验室中铅的内部控制样, 并积累经验, 逐步推广到其他产品和其他项目上, 以达到

在节约成本的基础上有效开展内部质量控制的目的,这对实验室的内部质量控制具有积极意义。

参考文献

- [1] 杨田, 王文瑞. 食品中铅污染与人体健康[J]. 世界最新医学信息文摘, 2014, 14(7): 44-46.
Yang T, Wang WR. Lead pollution in food and the relation to human health [J]. World Latest Med Inf, 2014, 14(7): 44-46.
- [2] 曹梦思, 陈锦瑶, 张立实. 铅的心血管系统毒性研究进展[J]. 卫生研究, 2014, 43(6): 1051-1056.
Cao MS, Chen JY, Zhang LS. Lead toxicity research progress of the cardiovascular system [J]. J Hyg Res, 2014, 43(6): 1051-1056.
- [3] 马静, 魏益民, 郭波莉, 等. 铅对人体和动物毒性作用[J]. 中国公共卫生, 2009, 25(3): 369-370.
Ma J, Wei YM, Guo BL, et al. Lead toxicity to human and animals [J]. China's Pub Health, 2009, 25(3): 369-370.
- [4] 王桂芳, 郭会越, 邹建芳, 等. 铅的神经毒性及其生物标志物的研究进展[J]. 工业卫生与职业病, 2012, (4): 252-255.
Wang GF, Guo HY, Zou JF, et al. Lead neurotoxicity and its research progress of biological markers [J]. Ind Health Occup Dis, 2012, (4): 252-255.
- [5] 马莉华, 唐晓红. 浅谈铅与儿童健康[J]. 中华医学实践杂志, 2007, 6(1): 18-20.
Ma LH, Tang XH. Introduction to lead and children's health [J]. Chin J Pra Med, 2007, 6(1): 18-20.
- [6] 姜楠, 姜英雁. 铅对孕产妇及婴幼儿的影响[J]. 世界元素医学, 2011, (1): 12-15.
Jiang N, Jiang YY. The influence of lead on maternal and infant [J]. World Elem Med, 2011, (1): 12-15.
- [7] 魏万倩, 阎春生, 连素琴. 某铅锌矿区儿童发铅水平及对健康影响的调查[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19(3): 22-26.
Wei WQ, Yan CS, Lian SQ. Investigation of children's hair lead level and its effect of healthy in a lead-zinc mine [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2012, 19(3): 22-26.
- [8] 刘俊晓, 王孟丽, 王战会. 铅污染区学龄前儿童血铅暴露水平及其对儿童体格发育的影响[J]. 河南科技大学学报(医学版), 2016, 34(1): 60-62.
Liu JX, Wang ML, Wang ZH. Association between blood lead levels in children and their physical development in a lead-contaminated area [J]. J Henan Univ Sci Technol (Med Sci Ed) 2016, 34(1): 60-62.
- [9] 潘尚霞, 马慧敏, 林立丰, 等. 环境铅镉联合暴露对儿童智力及神经行为的影响[J]. 华南预防医学, 2017, 43(5): 412-417.
Pan SX, Ma HM, Lin LF, et al. Effect of environmental lead and cadmium co-exposure on children's intelligence and psychomotor function [J]. South China J Prev Med, 2017, 43(5): 412-417.
- [10] 黄杰周. 食品中重金属铅污染状况及检测技术分析[J]. 微量元素与健康研究, 2017, 34(4): 54-55.
Huang JZ. Pollution condition and detection technology analysis of heavy

metal lead in food [J]. Study Trace Elem Health, 2017, 34(4): 54-55.

- [11] 赵静, 孙海娟, 冯叙桥. 食品中重金属铅污染状况及其检测技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(9): 122-127.
Zhao J, Sun HJ, Feng XQ. Research progress on the pollution of heavy metals lead and its detection technology in food [J]. Food Ferment Ind, 2014, 40(9): 122-127.
- [12] 姜艳. 化学实验室内部质量控制的技术方法[J]. 上海计量测试, 2017, (5): 59-61.
Jiang Y. Chemical laboratory technology and methods of the internal quality control [J]. Shanghai Meas Test, 2017, (5): 59-61.
- [13] 李岩. 食品检验结果的影响因素及其提高检验结果准确性和有效性的措施[J]. 中国卫生产业, 2017, 14(2): 67-68.
Li Y. The influence factors of food inspection results and increase the accuracy and effectiveness of the inspection measures [J]. Chin health Ind, 2017, 14(2): 67-68.
- [14] 郑卫东, 胡丹, 郑海峰. 数理统计技术在化学分析实验室内部质量控制中的运用[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(3): 950-953.
Zheng WD, Hu D, Zheng HF. Application of mathematical statistics technology on internal quality control in chemical analysis laboratory [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(3): 950-953.
- [15] 刘弘伟. 化学检测实验室内部质量控制的实施及评价[J]. 一重技术, 2017, (3): 72-78.
Liu HW. Implementation and evaluation of internal quality control for chemical laboratories [J]. Cfhi Technol, 2017, (3): 72-78.
- [16] GB 5009.12-2017 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].
GB 5009.12-2017 National food safety standards-Determination of lead in foods [S].
- [17] CNAS-GL03: 2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S].
CNAS-GL03: 2006 Guidance on evaluating the homogeneity and stability of samples used for proficiency testing [S].
- [18] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories- chemical testing of food [S].

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



刘 赛, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: 709355205@qq.com



黄忠意, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: 670743882@qq.com