

电感耦合等离子体质谱法测定荷花花粉和油菜花粉中镉含量的不确定度评定

李尔春*, 刘越, 张潇, 李卓, 王涛, 张亚锋

(西安市食品药品检验所, 西安 710054)

摘要: 目的 评定荷花花粉和油菜花粉样品中镉含量可能产生的不确定度, 以提高测量结果的准确性。**方法** 采用NexIon 350X型电感耦合等离子体质谱仪对2种蜂花粉中镉的含量进行测定, 建立实验过程的数学模型, 对主要影响测量不确定度的样品称量、标准溶液的配制、标准曲线的拟合、测量的重复性等因素进行分析, 并对各不确定度分量、合成标准不确定度以及扩展不确定度进行计算。**结果** 荷花花粉中镉含量测定结果不确定度为: $U=(0.166\pm 0.010)$ mg/kg, $k=2$; 油菜花粉中镉含量测定结果不确定度为: $U=(0.0599\pm 0.0033)$ mg/kg, $k=2$ 。

结论 影响测定荷花花粉和油菜花粉中镉含量的不确定度的主要来源为标准溶液稀释和样品重复性试验。电感耦合等离子体质谱法测定荷花花粉和油菜花粉中镉含量是可靠的。

关键词: 荷花花粉; 油菜花粉; 电感耦合等离子体质谱法; 不确定度; 镉

Evaluation of the measurement uncertainty for determination of cadmium in 2 kinds of bee pollens (lotus pollen & rape pollen) by inductively coupled plasma mass spectrometry

LI Er-Chun*, LIU Yue, ZHANG Xiao, LI Zhuo, WANG Tao, ZHANG Ya-Feng

(Xi'an Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: Objective To assess the uncertainty of cadmium content in lotus pollen and rape pollen samples, in order to improve the accuracy of the measurement results. **Methods** The analysis of uncertainty evaluations for determination of cadmium in 2 kinds of bee pollens was carried on NexIon 350X ICP-MS. The mathematical model of uncertainty evaluation was established. The major sources which affect uncertainty evaluations were attributed, such as sample weighing, standard solution preparation, calibration curve fitting, and repeatability of measurement. Finally, combined standard uncertainty as well as expanded uncertainty was calculated. **Results** The uncertainty of determination of cadmium content in 2 kinds of bee pollens were (0.166 ± 0.010) mg/kg ($k=2$) in lotus pollen and (0.0599 ± 0.0033) mg/kg ($k=2$) in rape pollen, respectively. **Conclusion** The most important factors of uncertainty for determination of cadmium in 2 kinds of bee pollens are standard solution dilution and sample repeatability tests. Inductively coupled plasma mass spectrometry is reliable for determination of the cadmium in 2 kinds of bee pollens.

KEY WORDS: lotus pollen; rape pollen; inductively coupled plasma-mass spectrometry; uncertainty; cadmium

*通讯作者: 李尔春, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、药品检验。Email: 120810605@qq.com

*Corresponding author: LI Er-Chun, Master, Engineer, Xi'an Institute for Food and Drug Control, No.26, Yanta Road, Xi'an 710054, China. E-mail: 120810605@qq.com

1 引言

花粉是花的雄性配子体,一般在蜜蜂蜂房内收集获得。在 GB/T 30359-2013《中华人民共和国国家标准 蜂花粉》^[1]中将蜂花粉定义为,主要是由工蜂采集单一或两种以上植物的花粉后,用唾液和花蜜混合后形成的混合物。蜂花粉含有丰富的多糖、类胡萝卜素类等物质^[2],具有极大的利用价值。蜂花粉中富含人体必须的常量和微量元素,具有重要的生理功能及潜在的医疗和营养价值^[3],包括:抗氧化活性^[4-8]、抗肿瘤^[9]、抗过敏^[10,11]、护肝作用^[12]等。因此,花粉被广泛的应用于医药、食品、化妆品等行业。然而其中重金属镉属于蓄积性毒物,可以通过食物链传递、富集和放大^[13-17],在人体内富集过量会引发骨骼变形、背痛、肾损伤等疾病^[18]。为了保证食品、药品的安全性,如何准确测定花粉中的镉含量日益重要。

电感耦合等离子体质谱仪是 20 世纪 80 年代发展起来的无机元素和同位素分析测试技术,它是独特的接口技术将电感耦合等离子体的高温电离特性与质谱计灵敏快速扫描的优点相结合形成的一种高灵敏度分析技术。该技术具有很低的检出限、基体效应小、能同时测定许多元素、动态线性范围宽及能快速测定同位素比值等特点,可极大地方便蜂花粉中痕量重金属含量的测定。利用电感耦合等离子体质谱仪本身所具有的灵敏度高、分辨率好和准确度佳的特点,进行蜂花粉中镉含量的测定研究具有重要的现实意义。

近年来,随着测量不确定度理论的发展,测量不确定度的应用越来越广泛和深入,国内外先后发布了《化学测量领域不确定度评定指南》^[19]、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[20]等一系列标准,使得测量不确定度评估成为检测实验室一项必要和重要的工作。本研究参照 GB 5009.268-2016 国家标准《食品中多元素的测定》^[21],尝试在方法中引入不确定度,采用 NexIon 350X 型电感耦合等离子体质谱法测定荷花花粉和油菜花粉样品中镉(Cd)的含量,分析荷花花粉和油菜花粉样品在整个实验过程中可能存在的不确定度,评估测定过程中可能产生的不确定度分量,计算出了最终的合成标准不确定度和扩展不确定度,比较直观地分析比较了 2 种蜂花粉所出具检测报告时的准确度和风险系数,为后续利用该方法进行检测时提供有效依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

NexIon 350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); ETHOS-One 微波消解仪(意大利 MILESTONE 公司); BSA124-CW 电子分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]。

镉标准物质溶液[批号 GBW(E)080119, 15061, 100 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院]; 锆标准物质溶液(批号 GSB 04-1728-2004, 174042, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 市售荷花花粉(批号: 20180522, 规格: 250 g/瓶, 陕西老蜂农生物科技有限公司); 市售油菜花粉(批号: 20180703, 规格: 250 g/瓶, 陕西老蜂农生物科技有限公司); 硝酸(分析纯, 美国默克公司); 过氧化氢(分析纯, 国药集团)。实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

2.2 试验方法

2.2.1 标准溶液的配制

1 $\mu\text{g/mL}$ 的镉标准中间溶液: 用 1 mL 单标线移液管精密吸取 1.00 mL 浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的镉标准溶液, 置于 100 mL 容量瓶中, 用 2% 的 HNO_3 溶液定容至刻度, 得到质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的镉标准中间溶液。

100 ng/mL 的镉标准使用溶液: 用 10 mL 单标线移液管精密吸取 10.00 mL 浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的镉标准中间溶液, 置于 100 mL 容量瓶中, 用 2% 的 HNO_3 溶液定容至刻度, 得到质量浓度为 100 ng/mL 的镉标准使用溶液。

镉标准系列溶液: 分别用 1 mL 刻度移液管吸取浓度为 100 ng/mL 的镉标准使用溶液 0.50、1.00 mL; 用 2 mL 的刻度移液管吸取浓度为 100 ng/mL 的镉标准使用溶液 1.50、2.00 mL; 用 5 mL 的刻度移液管吸取浓度为 100 ng/mL 的镉标准使用溶液 3.00 mL, 置于 5 个不同的 100 mL 容量瓶中, 得到浓度分别为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 ng/mL 的镉标准系列溶液。

2.2.2 样品前处理

精密称取经干燥的蜂花粉 0.5 g 左右, 置消解罐内, 加 8 mL HNO_3 和 2 mL H_2O_2 , 使用微波消解仪对样品进行微波消解, 按照仪器操作要求进行程序升温(见表 1), 消解完毕, 待消解罐冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 消化液呈无色或淡黄色, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上, 于 140 $^\circ\text{C}$ 加热 90 min 赶酸, 至近干, 用水冲洗消解罐, 至少 3 次, 将溶液转移至 50 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度; 同时做试剂空白试验。

2.2.3 仪器条件

仪器调谐采用 1% HNO_3 中 1 $\mu\text{g/L}$ 的 Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb, U 作为调谐溶液。仪器点火稳定后, 通过 X-Y 轴旋钮调节炬管最佳位置, 并改变等离子体条件, 用调谐元素优化仪器参数, 仪器最佳参数见表 2。通过锆内标液(20 ng/mL)作为内标, 符合仪器要求后, 将试剂空白、标准系列溶液、样品溶液分别引入仪器, 绘制标准曲线, 根据回归方程分别计算各元素的质量体积浓度。内标溶液通过三通阀与样品在线混合后注入电感耦合等离子体质谱仪中。

2.2.4 镉含量测量不确定度数学模型

镉含量计算公式为: $W_{\text{Cd}} = \frac{C \times V}{m} \times 10^{-3}$

式中: W_{Cd} 为试样中镉元素的含量, 单位为 mg/kg; C 为试样

表 1 微波消解条件
Table 1 Condition of microwave digestion

阶段	保持时间/min	功率/W	温度/°C
阶段 1	15	1800	130
阶段 2	5	1800	130
阶段 3	15	1800	180
阶段 4	20	1800	180

表 2 NexIon 350X 型电感耦合等离子体质谱仪操作条件
Table 2 Operating conditions for NexIon 350X ICP-MS

仪器参数	数值
射频功率	1200 W
雾化器气流速	0.80 L/min
辅助气流速	1.20 L/min
等离子体气体流速	18.00 L/min
模拟电压	-1787 V
脉冲电压	900 V
数据采集方式	跳峰
扫描次数	20 次
读取次数	1 次
重复次数	3
驻留时间	25 ms
积分时间	1000 ms
质量数	Cd ^{110.9040} 、Ge ^{73.9219}

注: 环境条件: 温度(20±5) °C, 相对湿度 ≤60%。

溶液中镉元素的质量浓度, 单位为 ng/mL; V 为样品消解后的定容体积, 单位为 mL; m 为样品的称样量, 单位为 g。

2.2.5 不确定度的来源及其分析

由实验过程和数学模型可以看出, 主要步骤包括样品称重、定容、标准系列溶液的配制等过程。因此, 采用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定蜂花粉中镉的不确定度来源有以下几个方面: 样品称重引入的不确定度、样品定容引入的不确定度、标准储备液、标准系列溶液稀释、标准曲线拟合引入的不确定, 样品重复性测定引入的不确定度。

3 结果与分析

3.1 样品制备引入的不确定度计算

3.1.1 样品称量引入的不确定度

样品称重采用万分之一的电子天平, 其测量不确定度分量应包括天平最大示值误差 u_{m1} 、重复性 u_{m2} 、分辨力

u_{m3} 及偏载 u_{m4} 等的影响。此外, 环境温度、大气浮力、重力加速度可忽略不计。根据计量检定证书结果, 对其各分量的标准不确定度进行计算, 结果见表 3。

表 3 电子天平($d=0.1$ mg)称量各分量的标准不确定度评定
Table 3 Standard uncertainty of each component for electronic balance ($d=0.1$ mg) measurement

分量	最大允差 /mg	k 值	计算公式	标准不确定度/g
示值 u_{m1}	±0.5	$\sqrt{3}$	$\frac{0.5 \text{ mg} \times 10^{-3}}{\sqrt{3}}$	0.00029
重复性 u_{m2}	1.0	$\sqrt{3}$	$\frac{1.0 \text{ mg} \times 10^{-3}}{\sqrt{3}}$	0.00058
分辨力 u_{m3}	0.1	$\sqrt{3}$	$\frac{0.1 \text{ mg} \times 10^{-3}}{\sqrt{3}}$	0.000058
偏载 u_{m4}	±0.5	$\sqrt{3}$	$\frac{0.5 \text{ mg} \times 10^{-3}}{\sqrt{3}}$	0.00029

称取样品经差量法连续 2 次称量, 因此以上 4 项合成标准不确定度为:

$$u_m = \sqrt{2 \times [(u_{m1})^2 + (u_{m2})^2 + (u_{m3})^2 + (u_{m4})^2]} \\ = \sqrt{2 \times (0.00029)^2 + (0.00058)^2 + (0.000058)^2 + (0.00029)^2} \\ = 0.0010 \text{ g}$$

荷花花粉样品称样量分别为: 0.4515、0.4545、0.4518、0.4513、0.4510、0.4540、0.4532、0.4563、0.4528、0.4530、0.4539 g, 平均值为 0.45 g;

油菜花粉样品称样量分别为: 0.4575、0.4525、0.4527、0.4532、0.4539、0.4553、0.4535、0.4520、0.4542、0.4538、0.4532, 平均值为 0.45 g;

则合成称量引入的相对标准不确定度:

$$u_{rel,m(\text{荷花})} = u_{rel,m(\text{油菜})} = 0.0010/0.45 = 0.0022。$$

3.1.2 样品定容过程引入的不确定度

样品消解液定容至 50 mL 容量瓶(A 级)的过程中, 其不确定度包括: 容量瓶允许误差引入的不确定度、温度效应的不确定度。

容量瓶允许误差引入的不确定度。实验室所采用的 50 mL 的容量瓶允许误差为 0.05 mL, 采用三角分布计算, 由此产生的不确定度 $u_{v1} = 0.05/\sqrt{6} = 0.020$ mL。

温度效应引入的不确定度实验过程中, 温度变化 ±5 °C, 对水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。假设温度变化是矩形分布, 则由温度效应引入的不确定度 $u_{v2} = 2.1 \times 10^{-4} \times 50 \times 5/\sqrt{3} = 0.030$ mL。

因此, 样品定容过程中产生的相对标准不确定度:

$$u_{rel,v(\text{荷花})} = u_{rel,v(\text{油菜})} = \frac{\sqrt{[u_{v1}]^2 + [u_{v2}]^2}}{V} = \frac{\sqrt{[(0.020)^2 + (0.030)^2]}}{50} \\ = 0.00072。$$

3.2 配制标准溶液引入的不确定度计算

3.2.1 标准储备液引入的相对标准不确定度

镉元素标准物质溶液(100 μg/mL)由标准物质证书中查得,混合标准溶液中镉的扩展不确定度均不确定度为 0.08,包含因子 $k=2$,则由标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel,b(荷花)}=u_{rel,b(油菜)}=0.08/2=0.004$ 。

3.2.2 标准溶液稀释过程中引入的不确定度

该项不确定度主要来源包括:量器允许误差引入的标准不确定度 $u_{v1,标}$,温度误差引入的标准不确定度 $u_{v2,标}$ 。

温度误差引入的标准不确定度 $u_{v2,标}$,根据 JJG 196-2006^[22],量器在 20 °C 校准。设室内温度变化为 (20±5) °C,水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$,按均匀分布考虑,结果见表 4。

$u_{v1,标}$ =允许误差/ k 值

$u_{v2,标}$ =吸取体积×温度变化差值×膨胀系数/ k 值

以上 2 项合成得到移液管不确定度

$$u_{v合} = \sqrt{(u_{v1,标})^2 + (u_{v2,标})^2}$$

合成相对不确定度按下式计算:

$u_{rel v合}=u_{v合}/V$,式中 V 为移液体积。

镉系列混合标准溶液制备过程中,A 类 1 mL 单标线移液管 2 次,1 mL 刻度吸量管 1 次,A 类 2 mL 单标线移液管 1 次,2 mL 刻度吸管 1 次,5 mL 刻度吸管 1 次,10 mL 刻

度吸管 1 次,使用了 100 mL 单标线容量瓶 7 次。

由各量具引入的相对合成标准不确定度为:

$$u_{rel,标(荷花)}=u_{rel,标(油菜)}= \sqrt{2 \times (0.0040)^2 + (0.092)^2 + (0.0021)^2 + (0.0033)^2 + (0.0033)^2 + (0.00093)^2 + 7 \times (0.00046)^2} = 0.092。$$

3.2.3 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度

将浓度为 100 ng/mL 的镉标准使用液分别稀释成浓度为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 ng/mL 的镉系列标准溶液,由于标准曲线拟合时已考虑 X 轴上标准溶液稀释引入的不确定度远小于 Y 轴上引入的不确定度,可忽略不计。测得每个浓度的响应信号与内标响应信号的比值,对该数据进行拟合得曲线方程: $Y=0.025343X+0.000198$, $r^2=0.999816$,斜率 $b=0.025343$,截距 $a=0.000198$ 。计算结果见表 5。

对标准工作溶液进行测量,测得净响应值,采用标准校正对净响应值-质量浓度 $c(\text{ng/mL})$ 进行线性拟合。由工作曲线变动引起质量浓度 c 的标准不确定度 $u(\text{标曲})$ 的计算公式为:

$$u_{(标曲)} = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}$$

其中 $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (a + bc_i)]^2}{n-2}}$; $\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$;

表 4 各量具相对标准不确定度评定结果
Table 4 Relative standard uncertainty of each volumetric glassware

量器类型/(移液体积)	允差/mL	k 值	$u_{v1,标}/\text{mL}$	$u_{v2,标}/\text{mL}$	$u_{v合}/\text{mL}$	容量/mL (次数)	$u_{rel v合}$
A 类 1 mL 单标线移液管/(1.0)	±0.007	$\sqrt{3}$	0.0040	0.00061	0.0040	1.0, (1)	0.0040
1 mL 刻度吸量管/(0.5)	±0.008	$\sqrt{3}$	0.0046	0.00030	0.0046	0.5, (1)	0.092
A 类 2 mL 单标线移液管/(2.0)	±0.010	$\sqrt{6}$	0.0041	0.00086	0.0042	2.0, (1)	0.0021
2 mL 刻度吸管/(1.5)	±0.012	$\sqrt{6}$	0.0049	0.00064	0.0049	1.5, (1)	0.0033
5 mL 刻度吸管/(3.0)	±0.025	$\sqrt{6}$	0.010	0.0013	0.010	3.0, (1)	0.0033
10 mL 刻度吸管/(10.0)	±0.020	$\sqrt{6}$	0.0082	0.0043	0.0093	10.0, (1)	0.00093
A 类 100 mL 单标线容量瓶	±0.10	$\sqrt{6}$	0.041	0.020	0.046	100, (7)	0.00046

表 5 标准系列溶液校准结果
Table 5 Results of calibration for standard solutions

浓度 $C_i/(\mu\text{g/mL})$	响应值 $A_i(\text{cps})$	测量总次数 n	标液浓度平均值 c	$c_0(\text{荷花花粉})$	$c_0(\text{油菜花粉})$	标准差 S	标准曲线
0.0	0.000026						
0.5	0.012432						
1.0	0.026082	6	1.333	0.542	1.499	0.00042	$Y=0.025343X+0.000198, r^2=0.999816$
1.5	0.038501						
2.0	0.050983						
3.0	0.075911						

式中, S 为残差标准偏差, A_i 为第 i 个标准溶液的响应值; c_i 为第 i 个标准溶液的浓度(ng/mL); b 为标准曲线的斜率; a 为标准曲线的截距; P 为测试样品的次数; n 为测试标准溶液的的次数; c_0 为样品中镉的浓度(ng/mL); \bar{c} 为不同标准溶液的浓度的平均值(n 次)。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (0.000198 + 0.025343c_i)]^2}{6-2}} = 0.00042;$$

$$\bar{c} = 1.333 \text{ ng/mL}; c_{0 \text{ 油菜}} = 0.542 \text{ ng/mL}; c_{0 \text{ 荷花}} = 1.499 \text{ ng/mL}。$$

$$u_{c1} = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{11} + \frac{1}{6} + \frac{(c_0 - 1.333)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - 1.333)^2}}$$

油菜花粉:

$$u_{\text{油菜},c} = \frac{0.00042}{0.025343} \sqrt{\frac{1}{11} + \frac{1}{6} + \frac{(0.542 - 1.333)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - 1.333)^2}} = 0.010;$$

荷花花粉:

$$u_{\text{荷花},c} = \frac{0.00042}{0.025343} \sqrt{\frac{1}{11} + \frac{1}{6} + \frac{(1.499 - 1.333)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - 1.333)^2}} = 0.0085;$$

因此, 样品中标准曲线拟合引入的相对标准不确定度分别为:

$$\text{油菜花粉: } u_{\text{rel}, \text{油菜},c} = u_{\text{油菜},c} / c_0 = 0.010 / 0.542 = 0.018;$$

$$\text{荷花花粉: } u_{\text{rel}, \text{荷花},c} = u_{\text{荷花},c} / c_0 = 0.0085 / 1.499 = 0.0057。$$

3.3 样品重复性引入的不确定度计算

对待测样品, 随机称取 11 份进行独立测量, 对于测定结果的重复性所产生的不确定度的计算, 只需计算出其相对的标准偏差即可, 11 组检测所得结果的标准偏差及重

复性所产生的不确定度, 测定结果如表 6。

3.4 相对合成标准不确定度的计算

测量不确定度各分量的分析结果见表 7。

被测样品相对标准不确定度合成公式按下式计算, 计算合成相对标准不确定度为:

$$u_r = \sqrt{(u_{\text{rel},m})^2 + (u_{\text{rel},v})^2 + (u_{\text{rel},b})^2 + (u_{\text{rel},\text{标}})^2 + (u_{\text{rel},c})^2 + (u_{\text{rel},f})^2}$$

$$u_{r,\text{荷花}} = \sqrt{(0.0022)^2 + (0.00072)^2 + (0.004)^2 + (0.092)^2 + (0.018)^2 + (0.038)^2} = 0.10;$$

$$u_{r,\text{油菜}} = \sqrt{(0.0022)^2 + (0.00072)^2 + (0.004)^2 + (0.092)^2 + (0.0057)^2 + (0.019)^2} = 0.094。$$

3.5 相对标准扩展不确定度的计算

根据 11 次独立样品的实验结果, 样品中 Cd 的含量分别为 \bar{c} 荷花=0.166 mg/kg、 \bar{c} 油菜=0.0599 mg/kg, 其平均

表 7 各分量相对标准不确定度一览表
Table 7 Relative standard uncertainty of each component

分量	不确定度来源	数值	
		荷花花粉	油菜花粉
$U_{\text{rel},m}$	样品称量	0.0022	0.0022
$U_{\text{rel},v}$	样品定容	0.00072	0.00072
$U_{\text{rel},b}$	标准储备液	0.004	0.004
$U_{\text{rel},\text{标}}$	标准溶液稀释	0.092	0.092
$U_{\text{rel},c}$	标准曲线拟合	0.018	0.0057
$U_{\text{rel},f}$	样品重复性	0.038	0.019

表 6 样品重复性测定结果($n=11$)
Table 6 Results of sample repeatability ($n=11$)

序号	荷花花粉测量值/(mg/kg)	平均值	标准偏差/%	$u_{\text{r},\text{荷花}}$	序号	油菜花粉测量值/(mg/kg)	平均值	标准偏差/%	$u_{\text{r},\text{油菜}}$
1	0.160				1	0.0580			
2	0.157				2	0.0620			
3	0.165				3	0.0595			
4	0.170				4	0.0596			
5	0.168				5	0.0595			
6	0.171	0.166	0.0064	0.038	6	0.0586	0.0599	0.0011	0.019
7	0.176				7	0.0601			
8	0.164				8	0.0598			
9	0.170				9	0.0587			
10	0.155				10	0.0608			
11	0.164				11	0.0608			

含量的相对标准不确定度分别为:

$$u_{r,(\text{荷花})} = u_{r, \text{荷花}} / \sqrt{11} = 0.10 / \sqrt{11} = 0.030;$$

$$u_{r,(\text{油菜})} = u_{r, \text{油菜}} / \sqrt{11} = 0.094 / \sqrt{11} = 0.028。$$

取置信概率为 95%, 包含因子 $k=2$, 则样品的相对标准扩展不确定度为:

$$U_{r, [\text{荷花}]} = k \times u_{r,(\text{荷花})} = 2 \times 0.030 = 0.060;$$

$$U_{r, [\text{油菜}]} = k \times u_{r,(\text{油菜})} = 2 \times 0.028 = 0.056。$$

3.6 标准扩展不确定度的计算

标准扩展不确定度为:

$$U_{\text{荷花}} = \bar{c}_{\text{荷花}} \times U_{r, [\text{荷花}]} = 0.166 \times 0.060 = 0.010 \text{ mg/kg};$$

$$U_{\text{油菜}} = \bar{c}_{\text{油菜}} \times U_{r, [\text{油菜}]} = 0.0599 \times 0.056 = 0.0033 \text{ mg/kg}。$$

3.7 不确定度报告

荷花花粉中镉含量测定结果不确定度为:

$$U = (0.166 \pm 0.010) \text{ mg/kg}, k=2;$$

油菜花粉中镉含量测定结果不确定度为:

$$U = (0.0599 \pm 0.0033) \text{ mg/kg}, k=2。$$

4 结论与讨论

通过上述不确定度分量分析可知, 电感耦合等离子体质谱法测定荷花花粉和油菜花粉中镉含量的不确定度时, 荷花花粉中镉含量测定结果不确定度为: $U = (0.166 \pm 0.010) \text{ mg/kg}$, $k=2$; 油菜花粉中镉含量测定结果不确定度为: $U = (0.0599 \pm 0.003) \text{ mg/kg}$, $k=2$ 。二者的不确定度主要来源于标准溶液稀释引入的不确定度和样品重复性引入的不确定度, 因此, 在检测中, 标准溶液的稀释应注意合理的稀释倍数和移液管、容量瓶的使用。在影响不确定度的几个分量中, 样品的称量和定容体积、标准储备溶液和标准曲线拟合引入的相对标准不确定度较小。利用电感耦合等离子体质谱法测定荷花花粉和油菜花粉中镉的含量, 结果是可靠的。

参考文献

- [1] GB/T 30359-2013 中华人民共和国国家标准 蜂花粉[S].
GB/T 30359-2013 National standard of the People's Republic of China-Bee pollen [S].
- [2] Li QQ, Wang K, Marcucci MC, *et al.* Nutrient-rich bee pollen: A treasure trove of active natural metabolite [J]. *J Funct Foods*, 2018, (49): 472-484.
- [3] Nogueira C, Iglesias A, Feás X, *et al.* Commercial bee pollen with different geographical origins: A comprehensive approach [J]. *Int J Mol Sci*, 2012, 13(9): 11173-11187.
- [4] José AGS, Melo ILPD, Granato D, *et al.* Impact of origin on bioactive compounds and nutritional composition of bee pollen from southern Brazil: A screening study [J]. *Food Res Intl*, 2015, 11(77): 82-91.
- [5] Xesús F, Vázquez-Tato MP, Estevinho L, *et al.* Organic bee pollen: Botanical origin, nutritional value, bioactive compounds, antioxidant activity and microbiological quality [J]. *Molecules*, 2012, 17(7): 8359-8377.
- [6] Tie YJ, Saravanakumar K, Wang MH. *In vitro* and *in vivo* antioxidant properties of water and methanol extracts of linden bee pollen [J]. *Biocatal Agric Biotechnol*, 2018, (13): 186-189.
- [7] Ananias P, Rodrigues S, Teixeira A, *et al.* Biological activities of commercial bee pollens: Antimicrobial, antimutagenic, antioxidant and anti-inflammatory [J]. *Food Chem Toxicol*, 2014, (63): 233-239.
- [8] Margarida M, Moreira L, Feas X, *et al.* Honeybee-collected pollen from five Portuguese natural parks: Palynological origin, phenolic content, antioxidant properties and antimicrobial activity [J]. *Food Chem Toxicol*, 2011, 49(5): 1096-1101.
- [9] Zhang X, Habib FK, Ross M, *et al.* Isolation and characterization of a cyclic hydroxamic acid from a pollen extract, which inhibits cancerous cell growth in vitro [J]. *J Med Chem*, 1995, 38(4): 735-738.
- [10] Mcnamara KB, Pien L. Exercise-induced anaphylaxis associated with the use of bee pollen [J]. *Ann Allergy Asthma Immunol*, 2019, 122(1): 118-119.
- [11] Medeiros KCP, Figueiredo CAV, Figueiredo TB, *et al.* Anti-allergic effect of bee pollen phenolic extract and myricetin in ovalbumin-sensitized mice [J]. *J Ethnopharmacol*, 2008, 119(1): 41-46.
- [12] Huang HB, Shen ZH, Geng QQ, *et al.* Protective effect of schisandra chinensis bee pollen extract on liver and kidney injury induced by cisplatin in rats [J]. *Biomed Pharmacother*, 2017, (95): 1765-1776.
- [13] 段明革, 马会国, 郎明林. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中微量铅和镉[J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, (11): 1350-1351.
Duan MG, Ma HG, Lang ML. Determination of trace lead and cadmium in vegetables by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2006, (11): 1350-1351.
- [14] 陆龙根. 植物类中药材中砷 镉和铅的含量及安全性评价[J]. *微量元素与健康研究*, 2003, 20(1): 51-52.
Lu LG. Content and safety evaluation of arsenic, cadmium and lead in herbal medicines [J]. *Stud Trace Elem Health*, 2003, 20(1): 51-52.
- [15] 张萍, 卢俊杰. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蜂花粉中铅、镉和铜[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(3): 1416-1419.
Zhang P, Lu JJ. Determination of Pb, Cd and Cu in bee pollen by GFAAS with microwave digestion [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2012, 29(3): 1416-1419.
- [16] 王哲, 王文波. 微波消解 ICP-MS 测定蜂花粉中 5 种有害元素的含量[J]. *高师理科学刊*, 2015, (7): 46-48.
Wang Z, Wang WB. Determination of five harmful elements in bee pollen by microwave digestion ICP-MS [J]. *J Sci Norm Univ*, 2015, (7): 46-48.
- [17] 陈舒畅, 杨伟光, 刘婕. 石墨炉原子吸收法测定食品中镉的不确定度评估[J]. *粮食与饲料工业*, 2011, (10): 60-62.
Chen SC, Yang WG, Liu J. Evaluation of measurement uncertainty of cadmium in foods by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Cereal Feed Ind*, 2011, (10): 60-62.
- [18] 何燕, 曹丽玲, 王可, 等. ICP-AES 法分析蜂花粉中 10 种金属元素及含量调查[J]. *医学动物防制*, 2011, 3(27): 255-259.
He Y, Cao LL, Wang K, *et al.* Analysis on 10 metallic elements and contents in bee pollens by ICP-AES [J]. *J Med Pest Control*, 2011, 3(27): 255-259.
- [19] CNAS-GL 06-2006 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL 06-2006 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].

[20] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].

JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].

[21] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].

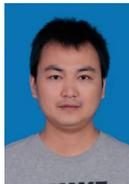
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multiple elements in food [S].

[22] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].

JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



李尔春, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、药品检验。

E-mail: 120810605@qq.com