

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中铝含量的不确定度分析

唐磊\*, 匡必玲

(成都市成华区疾病预防控制中心, 成都 610000)

**摘要:** **目的** 评定分析电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-AES)测定茶叶中铝含量的不确定度。**方法** 检测茶叶样品中铝含量, 根据 GB/T 27025-2008《检测和校准实验室能力的通用要求》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》中的方法要求对各不确定度分量和合成不确定度进行计算和分析。**结果** 茶叶样品中铝含量为 825.2 mg/kg, 测量结果的合成不确定度为 40 mg/kg, 当  $k=2$  置信区间为 95%时, 其扩展不确定度为 80 mg/kg。**结论** 茶叶中铝含量测定中影响不确定度的主要因素是曲线拟合引入的不确定度。

**关键词:** 电感耦合等离子体发射光谱法; 茶叶; 铝; 不确定度; 评定

## Uncertainty analysis of determination of aluminum in tea by inductively coupled plasma emission spectrometry

TANG Lei\*, KUANG Bi-Ling

(Chenghua District Chengdu Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610000, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the uncertainty for the determination of aluminum content in tea by inductively coupled plasma emission spectrometry. **Methods** The aluminum content in tea samples was measured, and the uncertainty components and composite uncertainty were calculated and analyzed according to the method requirements of GB/T 27025-2008 *General requirements for the ability of testing and calibration laboratories* and JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of measurement uncertainty*. **Results** The content of aluminum in tea samples was 825.2 mg/kg, and the synthetic uncertainty of measurement results was 40 mg/kg. When the confidence interval of  $k=2$  was 95%, the expanded uncertainty was 80 mg/kg. **Conclusion** The main factor affecting the uncertainty in the determination of aluminum content in tea is the uncertainty introduced by curve fitting.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma emission spectrometry; tea; aluminum; uncertainty; evaluate

## 1 引言

茶的饮用在我国有悠久的历史, 其富含的黄酮类、酚酸类化合物对多种慢性疾病有预防和辅助治疗作用<sup>[1-4]</sup>。然而茶叶中铝含量普遍很高, 可达 500~2000 mg/kg<sup>[5-9]</sup>, 过量的铝会对人体的神经、骨骼等多系

统造成毒副作用<sup>[10-12]</sup>, 联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)规定成年人每周允许摄入铝(tolerable weekly intake, PTWI)为 7 mg/kg (BW)<sup>[13]</sup>。因此对茶叶中铝含量的检测研究显得尤为必要。检测结果的完整性和可靠性需要包括不确定度报告<sup>[14]</sup>, 目前关于电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中铝含量的不确定度分析

\*通讯作者: 唐磊, 主管检验技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 249324171@qq.com

\*Corresponding author: TANG Lei, Technician, Chenghua District Chengdu Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610000, China. E-mail: 249324171@qq.com

较少且不全面, 本文将根据 GB/T 27025-2008《检测和校准实验室能力的通用要求》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》中的方法要求对各不确定度分量和合成不确定度进行计算并系统的剖析实验中的关键元素, 为提高检测水平提供参考依据。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器和试剂

optima 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司); MDS-2002A 型微波消解仪(上海新仪微波化学仪器公司); ALC-110.4 型万分之一电子天平(北京赛多利斯仪器公司); chorus 型超纯水机(英国埃尔格公司)。

硝酸(GR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 过氧化氢(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 铝标准溶液(100 mg/L, 中国计量院)。

散装绿茶: 购于当地某超市。

### 2.2 实验方法

从某超市购得 1 kg 散装绿茶, 依据 GB/T 5009.1-2003《食品卫生检验方法: 理化部分 总则》<sup>[15]</sup>中 8.4 的要求均

匀取样 0.4000 g(精确至 0.0001 g)于微波消解罐中, 加入 8 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢后依照微波消解仪茶叶消解方法消解, 冷却取出后赶酸, 最终用水定容至 50 mL, 混匀后使用电感耦合等离子体发射光谱仪在蠕动流量 1.5 mL/min, 波长 396.153 nm, 观测峰点数为 7 的条件下测定其光谱强度, 与标准系列(0、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00 mg/L)比较定量。

### 2.3 数学模型

$$\text{茶叶样品中铝含量按下式计算: } X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m}$$

式中:  $X$ —试样中待测元素含量, mg/kg;  $\rho$ —试样溶液中被测元素浓度, mg/L;  $\rho_0$ —试样空白中被测元素浓度, mg/L;  $V$ —试样消化液定容体积, mL;  $f$ —试样稀释倍数;  $m$ —试样称取质量, g。

## 3 结果与分析

### 3.1 测量不确定度分量来源分析

按照茶叶中铝的数学计算模型, 考虑各主要影响因素, 绘制测量不确定度因果图, 如图 1 所示。



图 1 测量不确定度评定因果图

Fig.1 Causality map of measurement uncertainty assessment

### 3.2 各分量的评定

#### 3.2.1 样品称量引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}(m)}$

本次实验依据 GB/T 5009.1-2003 中 8.4 的要求取样, 样品均匀性的不确定度可以忽略不计。查证天平的检定证书知其最大允许误差为 0.1 mg, 服从均匀分布, 由此引起的标准不确定度为  $u_{m1} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mg}$ 。天平分度值为

0.1 mg, 区间半宽度为 0.05 mg, 服从均匀分布, 由此引起的标准不确定度为:  $u_{m2} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mg}$ 。求得样品称量

引入的标准不确定度为:

$$u_m = \sqrt{u_{m1}^2 + u_{m2}^2} = 0.065 \text{ mg}, \text{ 相对标准不确定度为:}$$

$$u_{\text{rel}(m)} = \frac{u_m}{m} = \frac{0.065}{400} = 0.00016$$

#### 3.2.2 消解定容及稀释引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}(\text{定+稀})}$

样品经消解定容至 50 mL 经测定发现结果超出线性

范围, 需用 10 mL 刻度吸管和 100 mL 容量瓶进行 10 倍稀释测定。在此过程当中引入的不确定度由 10 mL 刻度吸管、50 mL 容量瓶和 100 mL 容量瓶的体积允许引入标准不确定度  $u_A$ 、读数引入标准不确定度  $u_B$  和温度变化引入标准不确定度  $u_C$  组成:

(1)容量瓶的体积允许引入标准不确定度  $u_A$

由 JJG 196-2006<sup>[16]</sup>知 10 mL 刻度吸管、50 mL 容量瓶和 100 mL 容量瓶的允差分别为  $\pm 0.05$ 、 $\pm 0.05$  和  $\pm 0.1$  mL, 按照均匀分布考虑。

$$u_{A(k10)} = \frac{a}{k} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}; \quad u_{A(r50)} = \frac{a}{k} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL};$$

$$u_{A(r100)} = \frac{a}{k} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mL}。$$

(2)读数引入标准不确定度  $u_B$

对 3 个器皿用纯水进行 10 次定容和称量, 测定水温 20.0 °C, 结果见表 1。

$$u_{B(k10)} = s(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0.00667 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0.0021 \text{ mL} ;$$

$$u_{B(r50)} = s(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0.0821 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0.026 \text{ mL} ;$$

$$u_{B(r100)} = s(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0.0164 \text{ mL}}{\sqrt{10}} = 0.0052 \text{ mL} .$$

(3) 温度变化引入标准不确定度  $u_C$

$$u_{C(k10)} = \frac{a}{k} = \frac{V \times \text{水膨胀系数} \times \Delta T}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 0.0048 \text{ mL} ,$$

同理计算得:  $u_{C(r50)} = 0.024 \text{ mL}$ 、 $u_{C(r100)} = 0.048 \text{ mL}$ 。

由 3.2.2(1)、(2)、(3)得:

$$u_{\text{rel}(k10)} = \frac{\sqrt{u_{A(V50)}^2 + u_{B(V50)}^2 + u_{C(V50)}^2}}{10} = 0.0029 ;$$

$$u_{\text{rel}(V10)} = \frac{\sqrt{u_{A(V10)}^2 + u_{B(V10)}^2 + u_{C(V10)}^2}}{50} = 0.00092 ;$$

$$u_{\text{rel}(V100)} = \frac{\sqrt{u_{A(V100)}^2 + u_{B(V100)}^2 + u_{C(V100)}^2}}{100} = 0.00076 ;$$

$$u_{\text{rel}(定+稀)} = \sqrt{U_{\text{rel}(r50)}^2 + U_{\text{rel}(k10)}^2 + U_{\text{rel}(r100)}^2} = 0.0032 .$$

### 3.2.3 标准系列配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}(\text{标})}$

由储备液的不确定度  $u_{\text{rel}(\text{储})}$  和稀释配制过程当中引

入的不确定度  $u_{\text{rel}(\text{配})}$  组成。

(1)  $u_{\text{rel}(\text{储})}$

铝标准溶液由中国计量院提供, 浓度 100 mg/L, 扩展不确定度为 1 mg/L( $k=2$ )。所以  $u_{\text{rel}(\text{储})} = \frac{1}{2 \times 1000} = 0.0005$ 。

(2)  $u_{\text{rel}(\text{配})}$

标准系列由 2 mL 刻度吸管分别吸取 0、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 标准储备液至 100 mL 容量瓶中, 95% 硝酸定容配制。  $U_{\text{rel}(\text{配})}$  由 2 mL 刻度吸管和 100 mL 容量瓶的  $u_A$ 、 $u_B$  和  $u_C$  组成(测量过程与 3.2.2 相同):

$$u_{\text{rel}(k2)} = \frac{\sqrt{u_{A(k2)}^2 + u_{B(k2)}^2 + u_{C(k2)}^2}}{2} = 0.0037 ,$$

$$u_{\text{rel}(r100)} = \frac{\sqrt{u_{A(r100)}^2 + u_{B(r100)}^2 + u_{C(r100)}^2}}{100} = 0.00076 .$$

由于使用了 2 mL 刻度吸管和 100 mL 容量瓶各 5 次,

则  $U_{\text{rel}(\text{配})} = \sqrt{5U_{\text{rel}(V2)}^2 + 5U_{\text{rel}(V100)}^2} = 0.0085$ 。

由 3.2.3(1) 和 3.2.3(2) 计算得 :

$$U_{\text{rel}(\text{标})} = \sqrt{U_{\text{rel}(\text{储})}^2 + U_{\text{rel}(\text{配})}^2} = 0.0085 .$$

### 3.2.4 曲线拟合引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}(\text{拟})}$

对标准系列进行测量, 每个标准点测量 3 次, 结果取平均值, 测量数据见表 2。

表 1 定容重复性试验  
Table 1 Constant volume repeatability test

序号	10 mL 刻度吸管		50 mL 容量瓶		100 mL 容量瓶	
	重量/g	容积/mL	重量/g	容积/mL	重量/g	容积/mL
1	10.0001	10.00	50.002	50.00	99.720	99.97
2	9.9993	10.00	50.036	50.02	99.710	99.96
3	9.9892	9.99	49.892	49.90	99.710	99.96
4	9.9965	10.00	49.894	49.90	99.701	99.95
5	9.9977	10.00	50.101	50.10	99.740	99.99
6	10.0025	10.00	50.053	50.06	99.679	99.93
7	9.9906	9.99	49.918	49.92	99.709	99.96
8	10.0084	10.01	49.967	49.95	99.691	99.94
9	10.0031	10.00	49.926	49.90	99.701	99.95
10	10.0060	10.01	50.082	50.10	99.769	99.96
均值	-----	2.00	-----	49.985	-----	99.957
标准偏差 $s(x_i)$	-----	0.00667	-----	0.0821	-----	0.0164

表 2 校准系列测定结果  
Table 2 Calibration series test results

浓度/(mg/L)	0.00	0.10	0.50	1.00	1.50	2.00
光谱强度	0	104568.2	613169.4	1103632.8	1629753.6	2203789.9

$Y=1091719.0X+14524.5, r=0.9995$

计算标准曲线的残差标准偏差:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n-2}} = 31238.67$$

样品溶液测定光谱强度为 729873.1, 代入标准曲线计算得浓度为 0.66 mg/L。计算得:

$$u_{\text{拟}} = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} = 0.031 \text{ mg/L}$$

$$u_{\text{rel(拟)}} = \frac{u_{\text{拟}}}{0.66} = 0.047$$

### 3.2.5 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel(重)}}$

在条件不变的情况下, 独立检测茶叶样品 6 次, 测得结果分别为 826.3、824.6、827.2、823.4、825.1、824.9 mg/kg, 平均值为 825.2 mg/kg。

单次测量的标准不确定度:

$$u_{\text{重}} = s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 1.3 \text{ mg/kg}$$

算术平均值的标准不确定度:

$$u_{\text{重}} = \frac{u_{\text{重}}}{\sqrt{n}} = 0.53 \text{ mg/kg}, \text{ 所以 } u_{\text{rel(重)}} = \frac{u_{\text{重}}}{x} = 0.00064$$

### 3.3 合成不确定度 $u_x$

各分量来源及相对标准不确定度值见表 3。

表 3 各分量来源及相对标准不确定度值  
Table 3 Source of each component and relative standard uncertainty value

分量	来源	相对标准不确定度
$u_{\text{rel}(m)}$	样品称量引入	0.00016
$u_{\text{rel(定+稀)}}$	消解定容及稀释引入	0.0032
$u_{\text{rel(标)}}$	标准曲线配制过程中引入	0.0085
$u_{\text{rel(拟)}}$	曲线拟合引入	0.047
$u_{\text{rel(重)}}$	测量重复性引入	0.00064

依照测量方法和数学模型分析, 各分量估计值不存

在相关性, 按不确定度传播率, 则  $u_x$  表示为:

$$u_x = \bar{x} \times u_{\text{rel}(x)} = \bar{x} \times \sqrt{u_{\text{rel}(m)}^2 + u_{\text{rel(定+稀)}}^2 + u_{\text{rel(标)}}^2 + u_{\text{rel(拟)}}^2 + u_{\text{rel(重)}}^2} = 825.2 \times 0.048 = 40 \text{ mg/kg}$$

### 3.4 扩展不确定度 $U_x$

取包含因子  $k=2$ , 扩展不确定度为:  
 $U_x = k \times u_x = 2 \times 40 = 80 \text{ mg/kg}$

### 3.5 结果报告

对茶叶样品中铝含量进行 6 次独立重复测量的平均值为  $(825.2 \pm 80) \text{ mg/kg} (k=2)$ 。

## 4 小 结

当称量 0.4 g 样品, 使用微波消解前处理、电感耦合等离子体发射光谱仪测量茶叶中铝含量的结果是  $(825.2 \pm 80) \text{ mg/kg} (k=2)$ 。本文分析并计算了实验过程当中的不确定度来源, 得知曲线拟合引入的不确定度是影响不确定度的主要因素。因此可以考虑一方面增加标准系列的点数, 另一方面重复测定标准点取平均值的方式使样品溶液浓度更接近真实值, 从而减小误差。

### 参考文献

- [1] 许利嘉, 肖伟, 刘勇, 等. 再论茶文化的起源、发展与功能定位[J]. 中国现代中药, 2012, 14(10): 68-70.  
Xu LJ, Xiao W, Liu Y, et al. Discussion again on the origin, development and function of tea culture [J]. Mod Chin Med, 2012, 14(10): 68-70.
- [2] 陈勋, 贾尚智, 闵彩云, 等. 茶叶的抗癌作用研究进展[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(2): 221-225.  
Chen X, Jia SZ, Min CY, et al. Research progress of tea anticancer effects [J]. Hubei Agric Sci, 2011, 50(2): 221-225.
- [3] 李宁, 韩驰, 陈君石. 茶生物利用率和抗癌作用及其机制的研究进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2001, 28(6): 363-368.  
Li N, Han C, Chen JS. Research progress in bioavailability, anticancer effect and mechanism of tea [J]. Foreign Med Sci (Sec Hyg), 2001, 28(6): 363-368.
- [4] 李春美, 谢笔钧. 茶多酚防癌抗癌作用及其机理研究进展[J]. 中药材, 1999, (3): 51-54.  
Li CM, Xie BJ. Research progress of the anticancer effect and mechanism of tea polyphenols [J]. Chin Herb Med, 1999, (3): 51-54.
- [5] 张捷莉, 王春光, 苑蕾, 等. 几种茶叶中铝含量的测定[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 688-690.  
Zhang JL, Wang CG, Yuan L, et al. Determination of aluminum content in

- several kinds of tea [J]. Food Sci, 2006, 27(12): 688–690.
- [6] Gao HJ, Zhao Q. Localization of fluoride and aluminum in subcellular fractions of tealeaves and roots [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(10): 2313–2319.
- [7] 孙云, 郑金凯. 乌龙茶中铝含量的分析[J]. 福建茶叶, 1994, 1(1): 15–18.  
Sun Y, Zheng JK. Analysis of aluminum content in Oolong tea [J]. Fujian Tea, 1994, 1(1): 15–18.
- [8] 陈吉. 利用 ICP-AES 对 12 种茶叶水中铝元素含量的定量分析[J]. 科学技术创新, 2018, (12): 54–55.  
Chen J. Quantitative analysis of aluminum in 12 kinds of tea water by ICP-AES [J]. Sci Technol Innova, 2018, (12): 54–55.
- [9] 吴志丹, 江福英, 张磊. 茶树品种及采摘时期对茶叶铝含量的影响[J]. 茶叶学报, 2016, 57(1): 13–17.  
Wu ZD, Jiang FY, Zhang L. Effect of tea varieties and picking time on aluminum content in tea [J]. J Tea, 2016, 57(1): 13–17.
- [10] 陈伟萍, 倪铭炯. 铝对身体影响及防止铝摄入过量的研究[J]. 食品安全导刊, 2015, 123(33): 91.  
Chen WP, Ni MJ. Study on the influence of aluminum on the body and the prevention of excessive aluminum intake [J]. Chin Food Saf Magaz, 2015, 123(33): 91.
- [11] 杜鹏. 铝的过量摄入对人体影响分析研究[J]. 中国卫生产业, 2018, 15(13): 150–151.  
Du P. Analysis of the influence of excessive aluminum intake on human body [J]. Chin Health Ind, 2018, 15(13): 150–151.
- [12] 陈建军, 杨双喜, 杨庆荣, 等. 铝对人类健康的影响及相关食品安全问题研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(7): 1326–1329.  
Chen JJ, Yang SX, Yang QR, et al. The influence of aluminum on human health and the research progress of food safety [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(7): 1326–1329.
- [13] FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants (Thirty-third Report of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series. No 776 [Z].
- [14] Chen Y, Zhao Y, Wang H M, et al. Measurement uncertainty assessment for determination of allura red in puffed food by HPLC [J]. Curr Med Sci, 2018, 38(2): 324–328.
- [15] GB/T 5009.1-2003 食品卫生检验方法: 理化部分 总则[S].  
GB/T 5009.1-2003 Food hygiene inspection methods: general principles for physical and chemical parts [S].
- [16] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].  
JJG 196-2006 Verification regulation of commonly used glass gauges [S].

(责任编辑: 于梦娇)

### 作者简介



唐 磊, 主管检验技师, 主要研究方向为理化检验。

E-mail: 249324171@qq.com