

电感耦合等离子体质谱法测定糖果中铅含量的 不确定度评定

谷满屯, 康蕊, 符郁馥, 林志藩, 周玉玲*

(海南省食品检验检测中心, 海口 570100)

摘要: **目的** 评定电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定糖果中铅含量的不确定度。**方法** 按照 CNAS-GL006-2019《化学分析中不确定度的评估指南》及 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》的要求和方法, 全面系统地分析整个实验过程中的不确定度因素, 计算各个不确定度分量及扩展不确定度。**结果** 糖果中铅含量为 0.077 mg/kg, 置信概率为 95%时, 测定结果中合成不确定度为 0.0054 mg/kg, 扩展不确定度为 0.011 mg/kg ($k=2$)。**结论** 标准曲线的拟合及测量重复性是糖果中铅含量测量不确定度的主要来源。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 糖果; 铅; 不确定度; 标准曲线; 测量重复性

Uncertainty evaluation of determination of lead in candy by inductively coupled plasma-mass spectrometry

GU Man-Tun, KANG Rui, FU Yu-Fu, LIN Zhi-Fan, ZHOU Yu-Ling*

(Hainan Institute for Food Control, Haikou 570100, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of lead in candy by inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS). **Methods** According to CNAS-GL006-2019 *Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis* and JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of uncertainty in measurement*, the factors of the uncertainty in the process of the whole experiment was systematically analyzed, the results of the uncertainty and the expanded uncertainty were calculated. **Results** When the lead content in candy was 0.077 mg/kg and the confidence probability was 95%, the combined standard uncertainty was 0.0054 mg/kg, and the expanded uncertainty was 0.011 mg/kg ($k=2$). **Conclusion** The fitting linear regression equation for standard curve and measurement repeatability are predominant sources of uncertainty of measurement results for lead in candy.

KEY WORDS: inductively coupled plasma-mass spectrometry; candy; lead; uncertainty; standard curve; measurement repeatability

1 引言

随着科学和工农业快速的发展, 铅等重金属元素不断污染生活环境, 并通过生物富集、食品生产设备、食品包装、

食品加工过程等污染食品^[1]。糖果作为我国传统零食, 潜力市场份额持续扩张, 近五年一直保持 8%~12%的同比增长率, 已经成为我国休闲食品的支柱性产业之一^[2]。而在糖果生产过程中, 也存在着因生产设备、外表包装以及使用劣质添

*通讯作者: 周玉玲, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 823801169@qq.com

*Corresponding author: ZHOU Yu-Ling, Senior Engineer, Hainan Institute for Food Control, Haikou 570100, China. E-mail: 823801169@qq.com

加剂等污染方式导致铅等重金属的积累^[3]。近年来, 屡有监管部门报出糖果制品中铅等重金属超标的问题。人类长期大量食用铅含量超标的糖果等食品易导致铅在体内蓄积, 进而可引起人体内造血、肾脏、神经及生育系统损伤, 极大地危害人体健康^[4]。

目前糖果中铅的检测方法主要有原子吸收光谱法^[5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法^[7]等。因检测时间短、灵敏度高、检测限低等优点, 电感耦合等离子体质谱法常广泛用于糖果中铅的测量。

近年来, 随着测量不确定度理论体系的发展, 测量不确定度得到越来越深入及广泛地运用, 其被作为评定测量水平的指标以及评定测量结果的依据^[8], 是测量质量的重要标志。而对有毒有害物质的测量不确定度评定更是测量分析中必不可少的内容, 越来越受到检验人员的重视。如张梅超等^[9]对 ICP-MS 法测定扇贝中铅等金属元素测量结果的不确定度进行了评定; 陈晓敏等^[10]对 ICP-MS 法测定肉制品中总砷测量结果的不确定度进行了评定。而目前, 对 ICP-MS 法测定糖果中铅含量的测量不确定度却鲜有报道。

本研究依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[11]和 CNAS-GL006-2019《化学分析中不确定度的评估指南》^[12], 对糖果中铅含量测量的不确定度进行评定, 对影响测量结果的主要因素进行了分析, 以提供科学可信的测量结果, 并为同类检测的测量不确定度的评定提供参考。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 实验仪器

PE350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); MARS 微波消解仪(美国培安公司); XS204 电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); HM100 刀式研磨仪(北京格瑞德曼仪器设备有限公司)。

2.1.2 试剂与样品

硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 铅单元素标准溶液(编号 GSB 04-1742-2004, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

糖果(椰子味硬质糖果, 购于海口旺旺超市);

2.2 实验方法

按照 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[13]中第一法电感耦合等离子体法进行测定。

2.2.1 标准溶液配制

精密吸取铅标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)1.00 mL, 置于 10 mL 容量瓶中, 用 5%(V:V, 下文同)硝酸溶液稀释至刻度线, 得到 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液; 再精密吸取 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液 1.00 mL, 置于 10 mL 容量瓶中, 用 5%硝酸溶液定容得到 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液; 再精密吸取 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液

5.00 mL, 用 5%硝酸溶液定容至 100 mL 容量瓶中, 得到 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准使用液。分别吸取铅标准使用液 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、1.6、2.0 mL 置于 50 mL 容量瓶中, 用 5%硝酸溶液定容。此标准工作液浓度为 0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0、16.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.2.2 样品制备

均匀取样, 经高速粉碎机粉碎均匀。称样量约 0.5 g(精确至 0.1 mg), 加入 8 mL 硝酸, 于赶酸器 100 $^{\circ}\text{C}$ 预消解 0.5 h 后, 冷却加盖, 依照微波消解仪使用程序进行消解。冷却后取出排气, 置赶酸器中赶酸至 1 mL 左右, 用水定容至 25 mL, 混匀后经 ICP-MS 测定。

2.2.3 测定

仪器条件: 射频功率: 1550 W; 载气流量: 0.80 L/min; 辅助气流量: 0.40 L/min; 等离子体气流量: 15 L/min; 测定模式: He 模式; 重复次数: 3 次。

测定: 仪器经调谐通过后, 将铋(209 Bi)作为内标元素, 依次将标准溶液和样品溶液上样处理, 以浓度为横坐标, 以待测元素铅的质谱信号与内标元素质谱信号的强度比为纵坐标, 绘制成线性回归方程和相关系数, 并从曲线中得到样品中铅的质量浓度。

2.2.4 计算模型

糖果中铅含量按下式计算:

$$X = \frac{C \times V \times f}{m \times 1000}$$

式中:

X——糖果中铅的含量, mg/kg;

C——试样溶液中铅元素质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

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;

1000——换算系数。

3 结果与分析

3.1 不确定度来源分析

由上述实验方法和计算模型得知, 实验测量过程中主要步骤为样品称重、样品消化、样品消解液定容、铅元素标准曲线的配制、仪器测量分析等。因此本实验相关的不确定度主要有以下分量: ①样品重复测量引入的不确定度; ②样品称量引入的不确定度; ③试样消解液定容引入的不确定度; ④试样浓度测量引入的不确定度(包括标准曲线拟合引入的不确定度和标准溶液配制引入的不确定度)。本实验不确定度的鱼骨图如图 1 所示。因本实验中样液未经稀释, 故不用考虑稀释倍数引入的不确定度。

3.2 各不确定度分量计算

3.2.1 样品重复测量引入的不确定度

本实验对同一样品进行 6 次($n=6$)重复性独立测试, 测

试结果见表 1, 糖果中铅含量测量结果的平均值 $\bar{X} = 0.0761 \text{ mg/kg}$ 。属 A 类不确定度, 采用极差法^[11]求不确定度。经查得, 6 次测量次数时, 极差系数为 2.53。因极差 $R=0.0813-0.0721=0.0092 \text{ mg/kg}$, 故因重复性引入的标准

不确定度为: $u(r)=R/(2.53 \times \sqrt{n})=0.00148 \text{ mg/kg}$; 则相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(r)=u(r)/\bar{X}=0.00148/0.0761=0.0195$ 。样品重复测量的不确定度为合成重复性不确定度, 因此其它分量不再考虑重复性^[12]。

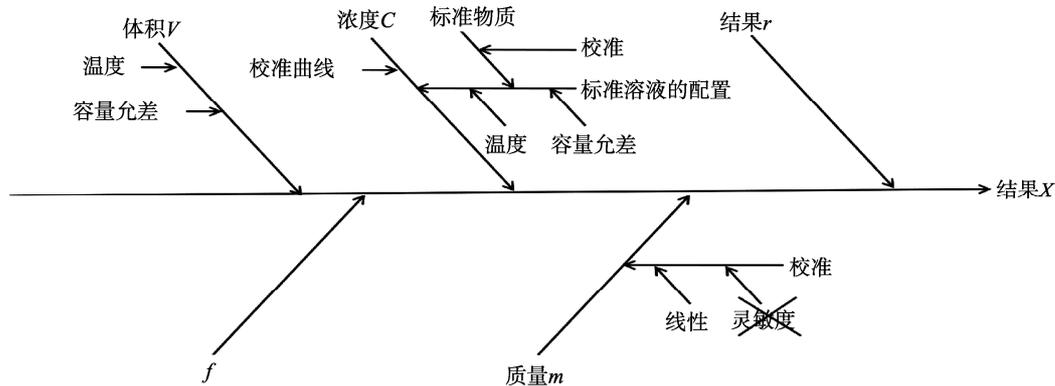


图 1 不确定度来源因果图

Fig.1 Causal diagram of the source of uncertainty

表 1 糖果中铅含量
Table 1 Content of lead in candy

序号	称样量/g	测得铅浓度/($\mu\text{g/L}$)	糖果中铅含量/(mg/kg)
1	0.5012	1.5379	0.0767
2	0.5034	1.4526	0.0721
3	0.5127	1.6227	0.0791
4	0.5073	1.5298	0.0754
5	0.4987	1.4374	0.0721
6	0.5066	1.6470	0.0813

3.2.2 样品称量引入的不确定度

样品称量引入的不确定度主要来源为天平校准产生的不确定度。而天平校准又有两个不确定度分量, 分别为校准函数的线性及灵敏度, 因称量使用的天平为同一台, 且称量范围很小, 则灵敏度引入的不确定度可忽略不计^[12]。

经查天平说明书, 其线性为 $\pm 0.2 \text{ mg}$, 该数值是天平托盘上的实际重量与天平读数的最大差值, 属矩形分布, 因此, 天平不确定度的线性分量为 $0.2 \text{ mg}/\sqrt{3}=0.115 \text{ mg}$ 。即样品称量引入的标准不确定度 $u(m)=0.115 \text{ mg}$, 故相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)=0.115 \text{ mg} \times 10^{-3}/0.5012 \text{ g}=0.000229$ 。

3.2.3 试样消化液定容引入的不确定度

试样消化液使用 25 mL 容量瓶(A 级, 以下所用玻璃量器均为 A 级)进行定容。

(1) 容量瓶允差引入的不确定度: 25 mL 容量瓶最大容量允许差为 $\pm 0.03 \text{ mL}$, 因在一个有效的生产过程中标值比极端值可能性更高^[12], 故假设三角形分布更加合理, 则校准引入的标准不确定度 $u(V_1)$ 为 $0.03 \text{ mL}/\sqrt{6}=0.0122 \text{ mL}$ 。

(2) 温度引入的不确定度: 本实验室温度在 $-4 \sim +4 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间波动。由于容量瓶的体积膨胀明显要小于液体的体积膨胀, 因此不再考虑前者。稀酸的体积膨胀系数由水的替代, 由于水的体积膨胀系数是 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 故带来的体积变化为 $\pm(2.1 \times 10^{-4} \times 4 \times 25) \text{ mL} = \pm 0.021 \text{ mL}$, 属矩形分布, 则温度引入的标准不确定度 $u(V_2)$ 为 $0.021 \text{ mL}/\sqrt{3}=0.0121 \text{ mL}$ 。

2 种分量合成得到试液定容引入的标准不确定度:

$$u(V)=\sqrt{u(V_1)^2+u(V_2)^2}=0.0172 \text{ mL}$$

则试液定容的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V)=\frac{0.0172}{25}=0.000688$$

3.2.4 铅浓度测量引入的不确定度

本实验试样中铅浓度测量引入的不确定度主要有标准曲线拟合和标准工作溶液配制而产生的两种不确定度分量。

(1) 标准曲线拟合引入的不确定度: 采用外标法定量, 由标准工作溶液浓度点及被测溶液强度值与内标溶液强度值的比值来作标准曲线的拟合。

测量 8 个标准工作溶液, 每个点各 3 次, 结果见表 2。

根据最小二乘法得到拟合曲线: $Ra=0.0257 \times C-0.0024$, 其中斜率 $B_1=0.0257$, 截距 $B_0=-0.0024$, 相关线性系数 $r^2=0.9999$ 。对 C_0 进行 3 次平行测量, 得到浓度为 $1.5379 \mu\text{g/L}$ 。则 C_0 的拟合曲线标准不确定度按下式计算:

$$u(\text{拟})=\frac{S_R}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}}$$

式中: $u(\text{拟})$ ——标准曲线拟合测得 C_0 时引入的不确定度;

p ——样品溶液测定的次数, $p=3$;

n ——标准溶液测定的总次数, $n=8 \times 3=24$;

C_0 ——样品溶液中铅元素测得浓度, $C_0=1.5379 \mu\text{g/L}$;

\bar{C} ——拟合曲线中各铅浓度点的平均值,

$$\bar{C} = \frac{\sum_{j=1}^{24} C_j}{24} = 7.625 \mu\text{g/L} (n \text{ 次测试});$$

C_j ——拟合曲线中各铅浓度点的值, 单位 $\mu\text{g/L}$;

B_1 ——拟合曲线的斜率, $B_1=0.0257$ 。

表2 标准工作溶液各浓度点的强度比值
Table 2 Ratios of standard working solution

浓度点 $C/(\mu\text{g/L})$	强度比值(\bar{Ra})(重复测试)			平均值 (\bar{Ra})
	1	2	3	
0.00	0.0004	0.0007	0.0007	0.0006
1.00	0.020	0.025	0.024	0.023
2.00	0.045	0.050	0.049	0.048
4.00	0.096	0.101	0.100	0.099
8.00	0.199	0.203	0.201	0.201
10.0	0.252	0.260	0.259	0.257
16.0	0.401	0.415	0.411	0.409
20.0	0.504	0.518	0.517	0.513

从标准曲线求得的 Ra 与相应的 Ra_j 测得值之差, 按下式求出残余标准偏差 S_R 。

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [Ra_j - (B_0 + B_1 C_j)]^2}{n-2}} = 0.00420$$

式中: B_0 ——拟合曲线的截距, $B_0 = -0.0024$ 。

则根据式上述 2 个计算式, 计算得标准曲线拟合引入的标准不确定度为 $u(\text{拟})=0.104 \mu\text{g/L}$;

其相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(\text{拟})=u(\text{拟})/C_0=0.0676$ 。

(2) 标准溶液的配制过程引入的不确定度: 铅标准物质溶液按照 GB 5009.268-2016 的要求进行逐级稀释成铅标准使用液, 再配制出标准曲线各浓度点。标曲配制过程引入的不确定度包含铅标准物质及各稀释步骤产生的不确定度分量。

1) 铅标准物质引入的不确定度: 根据铅标准物质的标准物质证书得知, 其标准值为 $1000 \mu\text{g/mL}$, 扩展不确定度为 $1 \mu\text{g/mL}$ (包含因子为 2), 故铅标准物质的合成标准不确定度为 $u(1000)=1/2=0.500 \mu\text{g/mL}$, 其相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(1000)=0.500/1000=0.500 \times 10^{-3}$ 。

2) 配置成 $100 \mu\text{g/mL}$ 铅标准溶液引入的不确定度:

① 1.00 mL 单标线移液管引入的不确定度

1° 允差: 1.00 mL 单标线移液管最大容量允差为 $\pm 0.007 \text{ mL}$ ^[14], 按三角形分布, 得标准不确定度为 $0.007/\sqrt{6}=0.00286 \text{ mL}$ 。

2° 温度: 室温波动为 $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$, 属矩形分布, 标准不确定

度为 $1 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 4.85 \times 10^{-4} \text{ mL}$ 。

则 1.00 mL 移液管引入的标准不确定度为 $\sqrt{0.00286^2 + (4.85 \times 10^{-4})^2} = 0.00290 \text{ mL}$, 其相对标准不确定度为 $0.00290/1.00=0.00290$ 。

② 10 mL 容量瓶引入的不确定度

1° 允差: 10 mL 容量瓶最大容量允差为 $\pm 0.02 \text{ mL}$, 三角形分布, 故标准不确定度为 $0.02/\sqrt{6}=0.00816 \text{ mL}$ 。

2° 温度: 同理, 温度产生的体积变化为 $\pm(10 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.0084 \text{ mL}$, 矩形分布, 得标准不确定度为 $0.0084/\sqrt{3}=0.00485 \text{ mL}$ 。

则 10 mL 容量瓶引入的标准不确定度为 $\sqrt{0.00816^2 + 0.00485^2} = 0.00949 \text{ mL}$, 其相对标准不确定度为 $0.00949/10=0.000949$ 。

由①、②可知, 配制成 $100 \mu\text{g/mL}$ 铅标准溶液的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(100) = \sqrt{0.00290^2 + 0.000949^2} = 0.00305$ 。

3) 配制成 $10 \mu\text{g/mL}$ 铅标准溶液引入的不确定度:

由 2) 可知, 同理配制成 $10 \mu\text{g/mL}$ 铅标准溶液的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(10) = \sqrt{0.00131^2 + 0.000949^2} = 0.00305$ 。

4) 配制成 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 铅标准溶液引入的不确定度:

① 5.00 mL 单标线移液管引入的不确定度

1° 允差: 5.00 mL 单标线移液管的最大容量允差为 $\pm 0.015 \text{ mL}$, 三角形分布, 故其标准不确定度为 $0.015/\sqrt{6}=0.00612 \text{ mL}$ 。

2° 温度: 室温波动为 $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$, 属矩形分布, 标准不确定度为 $5 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.00242 \text{ mL}$ 。

则 5.00 mL 移液管引入的标准不确定度为 $\sqrt{0.00612^2 + 0.00242^2} = 0.00658 \text{ mL}$, 其相对标准不确定度为 $0.00658/5.00=0.00132$ 。

② 100 mL 容量瓶引入的不确定度

1° 允差: 100 mL 容量瓶最大容量允差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 按三角形分布, 故其标准不确定度为 $0.10/\sqrt{6}=0.0408 \text{ mL}$ 。

2° 温度: 温度引起的体积变化为 $\pm(100 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.084 \text{ mL}$, 矩形分布, 则标准不确定度为 $0.084/\sqrt{3}=0.0485 \text{ mL}$ 。

则 100 mL 容量瓶引入的标准不确定度为 $\sqrt{0.0408^2 + 0.0485^2} = 0.0634 \text{ mL}$, 其相对标准不确定度为 $0.0634/100=0.000634$ 。

由①、②可知, 由 $10 \mu\text{g/mL}$ 铅标准贮备液配制成 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 铅标准使用液的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(0.5) = \sqrt{0.00132^2 + 0.000634^2} = 0.00146$

5) 由铅标准使用液配置成 $1.00 \mu\text{g/L}$ 铅标准溶液引入的不确定度:

① $100 \mu\text{L}$ 移液器引入的不确定度

1°允差: 根据 Brand 公司提供的移液枪说明书, 查得 100 μL 移液器的允差为 $\pm 0.6 \mu\text{L}$, 根据了解仪器厂家得知, 更适合三角形分布^[12], 得标准不确定度 $0.6/\sqrt{6}=0.245 \mu\text{L}$ 。

2°温度: 室温波动为 $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$, 属矩形分布, 标准不确定度为 $0.1 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}/\sqrt{3} \times 1000=0.0485 \mu\text{L}$ 。

则 100 μL 移液器引入的标准不确定度为 $\sqrt{0.245^2 + 0.0485^2}=0.250 \mu\text{L}$, 其相对标准不确定度为 $0.250/100=0.00250$ 。

②50 mL 容量瓶的不确定度

1°允差: 50 mL 容量瓶的最大容量允差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 按三角形分布, 则标准不确定度为 $0.05/\sqrt{6}=0.0204 \text{ mL}$ 。

2°温度: 温度引起的体积变化为 $\pm(50 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4})=\pm 0.042 \text{ mL}$, 属矩形分布, 则标准不确定度为 $0.042/\sqrt{3}=0.0242 \text{ mL}$ 。

则 50 mL 容量瓶引入的标准不确定度为 $\sqrt{0.0204^2 + 0.0242^2}=0.0317 \text{ mL}$, 其相对标准不确定度为 $0.0317/50=0.000634$ 。

由①、②可知, 铅标准使用液配置成 1.00 $\mu\text{g/L}$ 铅标准溶液的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(1 \times 10^{-3}) = \sqrt{0.00250^2 + 0.000634^2} = 0.00258。$$

综上 1)~5)可知, 由 1000 $\mu\text{g/mL}$ 铅标准物质配制 1.00 $\mu\text{g/L}$ 铅工作溶液过程中引入的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(\text{std1}) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}(1000)^2 + u_{\text{rel}}(100)^2 + u_{\text{rel}}(10)^2}{+u_{\text{rel}}(0.5)^2 + u_{\text{rel}}(1 \times 10^{-3})^2}}$$

$$= \sqrt{\frac{(0.500 \times 10^{-3})^2 + 0.00305^2}{+0.00305^2 + 0.00146^2 + 0.00258^2}} = 0.00526。$$

同理求得其它系列标准浓度点各相对标准不确定度, 结果见表 3。计算时取最大相对标准不确定度值, 即配制 4.00 $\mu\text{g/L}$ 铅标准溶液时引入的相对标准不确定度: 0.00619, 即为标准溶液配制过程引入的相对不确定度, 记为 $u(\text{std3})$ 。

表 3 标准工作溶液系列的相对标准不确定度
Table 3 Relative standard uncertainty of standard working solution

编号	浓度/ $(\mu\text{g/L})$	相对标准不确定度
Std0	0.00	0.00000
Std1	1.00	0.00526
Std2	2.00	0.00526
Std3	4.00	0.00619
Std4	8.00	0.00526
Std5	10.0	0.00526
Std6	16.0	0.00568
Std7	20.0	0.00568

综上(1)、(2)可知, 由试样溶液中铅元素浓度 C 引起的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{u_{\text{rel}}(\text{拟})^2 + u_{\text{rel}}(\text{std3})^2} = \sqrt{0.0676^2 + 0.00619^2} = 0.0679$$

从标准曲线拟合以及溶液配制过程引入的相对标准不确定度大小比较可知, 溶液配制过程引入的不确定度分量可以忽略不计。

3.3 合成标准不确定度

故综上所述: ICP-MS 法测定糖果中铅含量的合成相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}(r)^2 + u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(C)^2} = 0.0706$ 。

实验测得糖果中铅的含量为 0.0767 mg/kg , 则糖果中铅含量的标准不确定度为: $u_x = u_{\text{rel}}(X) \times X = 0.0706 \times 0.0767 = 0.0054 \text{ mg/kg}$ 。

3.4 扩展不确定度

取置信水平为 95%, 扩展因子 $k=2$, 计算得到扩展不确定度 $U = u_x \times k = 0.0054 \times 2 = 0.0108 \text{ mg/kg}$, 修约为 0.011 mg/kg 。

3.5 测量不确定度报告

故本实验测得糖果中铅含量结果为 (0.077 ± 0.011) mg/kg , 取置信水平 $P=95\%$, 扩展因子 $k=2$ 。

3.6 各不确定度分量相关结果

根据上述结果, 列出各不确定分量相关信息, 见表 4。

表 4 各不确定度分量相关结果

Table 4 The correlation results of each uncertainty component

分量类别	来源	评定方法	相对标准不确定度 u_{rel}	各分量对总的标准不确定度结果影响的大小 $ u(y, x_i) $ (mg/kg)
r	测量重复性	A 类	0.0195	0.00150
m	样品称量	B 类	0.000229	0.0000176
V	试样定容	B 类	0.000688	0.0000528
C	试样浓度	B 类	0.0679	0.00520

注: $|u(y, x_i)|$ 的大小计算方式参照 CNAS-GL006-2019 化学分析中不确定度的评估指南。

4 结论

从表 4 可知, 对合成不确定度结果影响最大的为样液铅元素浓度测定引入的不确定度, 即主要为标准曲线拟合引入的不确定度; 其次即为测量重复性引入的不确定度, 与陈光^[15]等报道评定 ICP-MS 法测量肉制品中铅含量的不确定度结论相似。由以上得知, ICP-MS 法测定糖果中铅含

量的不确定度主要来源为仪器测量时标准曲线的拟合、重复测量, 而样品称量、试样定容以及标准溶液的配制过程引入的不确定度可忽略不计。因此, 在今后的测量过程中, 应严格控制影响标准曲线拟合以及测量重复性的因素, 如标准曲线线性系数 r^2 值应满足 0.995 以上, 样品浓度值应尽量落在标曲中间点附近, 样品消解后溶液应澄清透明等, 并不断提升检验人员的操作水平及熟练程度, 以此减少测量结果的不确定度, 保证测量结果的可靠性。

参考文献

- [1] 曹秀珍, 曾婧. 我国食品中铅污染状况及其危害[J]. 公共卫生与预防医学, 2014, 25(6): 77-79.
Cao XZ, Zeng J. The pollution situation and harm of lead in food in China [J]. J Publ Health Prev Med, 2014, 25(6): 77-79.
- [2] 古明亮, 刘学彬, 王建, 等. 四川省糖果产业发展现状及对策[J]. 现代食品, 2018, (19): 9-12.
Gu ML, Liu XB, Wang J, et al. Development status and countermeasure of candy industry in Sichuan province [J]. Mod Food, 2018, (19): 9-12.
- [3] 李婷, 侯晓东. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定胶基糖果中重金属铬的含量[J]. 食品科技, 2012, (11): 315-318.
Li T, Hou XD. Inductively coupled plasma-atomic emissions spectrometric(ICP-AES) determination of chromium in chewing gum with microwave digestion [J]. Food Sci Technol, 2012, (11): 315-318.
- [4] 游勇, 鞠荣. 重金属对食品的污染及其危害[J]. 环境, 2007, (2): 102-103.
You Y, Ju R. The pollution and harm of food by heavy metals [J]. Environ, 2007, (2): 102-103.
- [5] 赵志昆, 杨银萍, 韩敬. 化学改进剂在口香糖铅、铜和砷原子吸收光谱法测定中的应用[J]. 安徽农学通报, 2006, 12(1): 23-24.
Zhao ZK, Yang YP, Han J. Application of chemical improvers in the determination of lead copper and arsenic in chewing gum by atomic absorption spectroscopy [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2006, 12(1): 23-24.
- [6] 黄露, 邓书健, 刘天鹏, 等. 电感耦合等离子体质谱测定包装硬质糖果中铅、砷、铝、铬、镉含量[J]. 现代农业科技, 2017, (7): 252-253.
Huang L, Deng SJ, Liu TP, et al. Determination of lead, arsenic, aluminum, chromium and cadmium in packing hard candy by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Mod Agric Sci Technol, 2017, (7): 252-253.
- [7] 王义惠, 宋晓春, 穆晓伟, 等. 国产 ICP-AES 测定糖果和豆奶粉中的微量金属元素[J]. 广州化工, 2011, (9): 136-138.
Wang YH, Song XC, Mu XW, et al. Determination of trace metal elements in candy and soy milk powder by domestic ICP-AES [J]. Guangzhou Chem Ind, 2011, (9): 136-138.
- [8] 王欣美, 王柯, 季申. ICP-MS 法测定中药中铜、砷、镉、汞、铅含量的不确定度评定[J]. 齐鲁药事, 2012, 31(3): 136-140.

Wang XM, Wang K, Ji S. Evaluation of uncertainty for the determination of Cu, As, Cd, Hg, Pb in TCM by ICP-MS [J]. Qilu Pharm Aff, 2012, 31(3): 136-140.

- [9] 张梅超, 慕金雨, 王妍, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定扇贝中铅、砷、镉含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5884-5888.
Zhang MC, Mu JY, Wang Y, et al. Uncertainty evaluation for determination of lead, arsenic and cadmium in scallop by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(17): 5884-5888.
- [10] 陈晓敏, 陈科, 熊含鸿, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定肉制品中总砷的确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 2986-2992.
Chen XM, Chen K, Xiong HH, et al. Evaluation of uncertainty for determination of total arsenic in meat products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(12): 2986-2992.
- [11] JJF 1059.1-2012 测量不确定度的评定与表示[S].
JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [12] CNAS-GL 006-2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL 006-2019 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [13] 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].
- [14] JJF 196-2006 常用玻璃量器[S].
JJF 196-2006 Working glass container [S].
- [15] 陈光, 林立. ICP-MS 法测定肉制品中铅含量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2010, 26(1): 57-60.
Chen G, Lin L. Evaluation on uncertainty of measurement result for lead in meat products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Mach, 2010, 26(1): 57-60.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介

谷满屯, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: gumantunde163@163.com

周玉玲, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 823801169@qq.com