

电感耦合等离子体质谱法测定有机肥中 铅含量的不确定度评定

李绍仙*, 车 涛, 刘新月, 张晓花, 胡圆圆, 杨云忠

(普洱市质量技术监督综合检测中心, 普洱 665000)

摘 要: **目的** 评定电感耦合等离子体质谱法测定有机肥中铅含量的不确定度。**方法** 分析采用电感耦合等离子体质谱法测定有机肥中的铅含量中的影响因素, 包括测定精密度、前处理、标准溶液的配制、标准曲线拟合等, 计算各不确定度分量及扩展不确定度。**结果** 在置信区间为 95% 的范围内, 当有机肥样品所测铅浓度为 0.782 mg/L 时, 最终计算扩展不确定度为 0.0172 mg/L($k=2$)。**结论** 本方法适用于电感耦合等离子体质谱仪法测定有机肥中铅浓度的不确定度评定。

关键词: 有机肥; 铅; 不确定度

Uncertainty evaluation of determination of lead in organic fertilizer by inductively coupled plasma mass spectrometry

LI Shao-Xian*, CHE Tao, LIU Xin-Yue, ZHANG Xiao-Hua, HU Yuan-Yuan, YANG Yun-Zhong

(Pu'er Comprehensive Technical Testing Center, Pu'er 665000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of lead in organic fertilizer by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** The factors affecting the determination of lead content in organic fertilizers by inductively coupled plasma mass spectrometry were analyzed, including determination precision, pretreatment, preparation of standard solution, standard curve fitting, etc. The results of the uncertainty and the expanded uncertainty were calculated. **Results** Under the 95% confidence interval, When the lead concentration of organic fertilizer sample was 0.782 mg/L, the final calculated expanded uncertainty was 0.0172 mg/L($k=2$). **Conclusion** This method is suitable for the uncertainty evaluation of the determination of lead in organic fertilizers by inductively coupled plasma mass spectrometry.

KEY WORDS: organic fertilizer; lead; uncertainty

1 引 言

随着城市化水平的提高, 人类在日常饮食方面越来越注重健康, 有机无公害食品风靡全球, 而这大都归功于

有机肥。有机肥养分全面, 能够提供作物生长所需的营养物质、提高作物产量与品质^[1,2]。不仅如此, 有机肥还能够提高食品中 VC 及可溶性糖含量, 降低作物硝酸盐含量, 调节作物酸度, 提高作物氮、磷、钾含量^[3]。有机肥的施

基金项目: 云南省科学技术厅基础研究青年项目(2017FD228)

Fund: Supported by Yunnan Provincial Science and Technology Department, Basic Research Program for Youth (2017FD228)

*通讯作者: 李绍仙, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1213556933@qq.com

*Corresponding author: LI Shao-Xian, Assistant Engineer, Pu'er Comprehensive technical Testing Center, Pu'er 66500, China. E-mail: 1213556933@qq.com

用与食品的品质及产量密不可分,且能够改良土壤的理化性质、为作物提供大量有机和无机营养成分、保水培肥,但有机肥中重金属会富集于土壤中,铅便是有机肥中比较常见的一种重金属^[4]。富集于土壤中的铅可以通过生物链富集到人体,从而对人类的健康造成影响^[5,6]。铅污染问题在我国已日趋严峻,严重影响到食品的安全,因此,有机肥中重金属铅的含量检测是大众较关心的问题。

目前,有机肥中铅的检测方法主要有火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)^[7]、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-OES)^[8,9]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[10-13],因电感耦合等离子体质谱法检测有机肥中铅含量时,具有检测时间短、灵敏度高、检测限低等优点,被广泛应用,所以本研究采用此法测定有机肥中铅的含量。

在测定有机肥中铅的含量时,由于测量误差的存在,需对被测量值结果正确性的可疑程度进行评价,因此测量的水平和质量用不确定度来评价,以此表征测量结果的分散性^[14]。不确定度^[15-17]是评定测量水平的重要指标,是判定测量结果可靠程度的依据,对分析方法的评估更具有科学性。

随着科技发展,实验室检测能力得到提高,资质认定评审准则中也将不确定度评定作为实验室对检测数据客观真实性评价的方法之一^[18]。而目前关于有机肥中铅含量的不确定度评定相对较少,因此本研究对电感耦合等离子体质谱法测定有机肥中铅含量的不确定度评定,为提高实验室分析有机肥中重金属的准确性提供参考。

2 材料与方 法

2.1 实验仪器及试剂

NexION300 电感耦合等离子体质谱仪(美国铂金埃尔默公司); T 型混合器(美国铂金埃尔默公司); CEM 微波快速消解仪(美国 CEM 公司); VB24UP 赶酸仪(北京东航科仪仪器有限公司); BSA2243 分析天平(德国 Satorius 公司); 微量可调移液枪(德国 Eppendorf 公司); Millipore 型超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

盐酸(优级纯,重庆创导化工有限公司); 硝酸(色谱纯,美国 JT baker 公司); 过氧化氢(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司); 铅、铋标准溶液(浓度为 1000 μg/mL,电子材料分析测试中心)。

样品(肥料店采购的有机肥)。

2.2 实验前样品处理

采用四分法在分析天平上准确称取 5 g 已风干达恒重的有机肥样品于聚四氟乙烯微波消解管中,加入 6 mL 硝

酸,使其静置 2 h 后拧紧消解管盖子,放入微波消解仪中进行消解。消解结束后取出消解管,待管内液体温度将至 100 °C 以下后,用移液枪往消解管中加入 2 mL 过氧化氢,并轻轻摇匀,直至消解管内不产生气泡。再将消解管放入赶酸仪中进行赶酸,赶至消解管中溶液体积小于 1 mL,再将其转移至 100 mL 容量瓶中定容,摇匀后放置等待分析。

2.3 测量过程

通过对空白和 5、10、20、40、60、100 mg/L 系列已知浓度标准溶液的测定,建立响应值 y 和浓度 x 的标准曲线回归方程,然后利用建立的回归方程来确定被测量样品的实际值。

2.4 不确定度数学模型的建立

有机肥样品中铅的浓度由仪器响应值 y 与浓度 x 拟合的回归方程 $y=ax+b$ 来定量,所以被测量值 x 的数学模型是:

$$x = \frac{y-b}{a}$$

其中: a —拟合后曲线的斜率; b —拟合后曲线的截距。

3 结果与分析

3.1 测量不确定度来源分析

经分析,该方法测量不确定度来源为:温度的影响 u_t 、样品消解后定容体积的影响 u_v 、天平校准产生的影响 u_1 、称量样品引入的影响 u_m 、测量重复性引起影响 u_r 、标准品引入的影响 u_f 、工作曲线拟合引入影响 u_L 。

3.2 样品前处理引入的相对标准不确定度分量

3.2.1 温度的影响

由于液体和容量器皿受温度变化会导致其体积膨胀或收缩,而产生了溶液体积变化的不确定度。液体体积的膨胀系数(水: $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$)显著大于容量器皿的体积膨胀系数(硼硅酸盐玻璃: $1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$),因此在统计时一般只考虑液体膨胀系数,可忽略温度对器皿本身造成的体积变化的影响。

本实验配制溶液时的环境温度为 26 °C,使用时环境温度在 24 ~ 28 °C 内变化,温差 ± 2 °C,对定容至 100 mL 溶液的体积变化为: $100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2 = \pm 0.063$ mL。

按矩形(均匀)分布统计,包含因子为 $\sqrt{3}$,其标准不确定度 u_t 和相对标准不确定度 $u_{t,rel}$ 为:

$$u_t = \frac{0.063}{\sqrt{3}} = 0.0364 \text{ mL}$$

$$u_{t,rel} = \frac{u_t}{100} = 0.0004$$

3.2.2 样品前处理体积定容的影响

(1)实验样品消解后定容中体积引起的不确定度来源之一为 100 mL 容量瓶本身引起的不确定度,容量瓶本身

引入不确定度服从三角分布, 包含因子为 $\sqrt{6}$, 通过查阅 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》^[19] 知 A 级 100 mL 容量瓶体积允许误差为 ± 0.10 mL, 容量瓶引入的标准不确定度 u_v :

$$u_{v1} = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.0408 \text{ mL}$$

实验样品消解后定容中体积引起的不确定度来源之二为充满液体至容量瓶刻度的估读误差, 经验值为 0.03 mL, 按均匀分布, 标准不确定度为:

$$u_{v2} = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.0170 \text{ mL}$$

因此, 其相对标准不确定度 $u_{v,rel}$ 为:

$$u_{v,rel} = \frac{\sqrt{u_{v1}^2 + u_{v2}^2}}{100} = 0.0004$$

3.2.3 实验中称量样品引入的影响

样品称量的不确定度主要来自 2 个方面, (1)天平校准时的不确定度, (2)样品称量时的不确定度。

(1)天平校准产生的不确定度

校准天平的计量证书上标明在 0 ~ 20 g 范围内测量误差为 ± 0.1 mg, 按均匀分布统计, 其标准不确定度为: $0.1/\sqrt{3} = 0.058$ mg, 称取物质时一般二次独立称量, 其标准不确定度为: $\sqrt{0.058^2 \times 2} = 0.082$ mg

因此天平校准产生的相对标准不确定度 $u_{1,rel}$ 为:

$$u_{1,rel} = \frac{\sqrt{0.058^2 + 0.082^2}}{0.1 \times 1000} = 0.1 \times 10^{-5}$$

(2) 称量样品引入的不确定度

称量样品 5 g 引起的不确定度, 主要来源为天平, 该

方法称样所采用是万分之一分析天平, 最大允许误差为 ± 0.2 mg, 包含因子取 $\sqrt{3}$, 电子天平称样引入的标准不确定度 u_m 及相对标准不确定度 $u_{m,rel}$ 为:

$$u_m = \frac{0.2}{\sqrt{3}} = 0.1155 \text{ (mg)}$$

$$u_{m,rel} = \frac{u_m}{m} = \frac{0.1155}{5000} = 0.231 \times 10^{-4}$$

3.2.4 测量重复性引入的影响

按照 2.2 步骤操作对有机肥进行样品前处理, 并对该样品待测液进行 7 次重复测量, 结果如表 1 所示, 根据测量数据分别计算测量样品重复性测量引起的标准不确定 u_r 和相对标准不确定度 $u_{r,rel}$ 。

$$\bar{x} = \frac{x_1 + \dots + x_7}{p} = 0.782 \text{ (mg/L)}$$

$$u_r = \frac{S(\bar{x})}{\sqrt{p}} = \frac{0.00261}{\sqrt{7}} = 0.000986$$

$$u_{r,rel} = \frac{u_r}{\bar{x}} = \frac{0.000986}{0.782} = 0.001261$$

3.3 标准溶液引入的影响

根据标准溶液证书给出的信息, Pb 标准储备液浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$, 其扩展不确定度为 4 $\mu\text{g/mL}$, 标准溶液引入的相对标准不确定度 $u_{f,rel}$ 为 0.001261。

3.4 工作曲线拟合引入的影响

电感耦合等离子体质谱仪对 6 个不同浓度的标准曲线溶液进行测定, 每个浓度重复测定 3 次, 根据最小二乘法原理对所测的浓度点均值进行曲线线性拟合, 拟合曲线方程为: $Y = 12223X + 6197$, $r^2 = 0.9999$ 。系列标准溶液测定结果见表 2。

表 1 有机肥样品重复测试结果

Table 1 Repeated test results of organic fertilizer samples

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	\bar{x}
浓度/(mg/L)	0.781	0.785	0.780	0.779	0.783	0.781	0.786	0.782

表 2 标准曲线数据

Table 2 Data of Standard curve

浓度/(mg/L)	强度					
	y_1	y_2	y_3	y_i	$b+ax_i$	$y_i - (b+ax_i)^2$
5	67312	67298	67230	67280	67312	
10	128427	127987	128301	128238	128427	
20	250657	258901	251203	253587	250657	
40	495117	494875	499943	496645	495117	11807029
60	739577	738795	737904	738759	739577	
100	1228497	1226704	1229013	1228071	1228497	

标准工作溶液响应信号残差的标准差 s_{xx} :

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 6520.833(\text{mg/mL}^2)$$

标准曲线标准偏差 S_y :

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [y_j - (b + ax_j)]^2}{n-2}} = 859.03$$

对有机肥样品重复测定 7 次, 得有机肥样品中铅的含量平均值为 0.782 mg/L, 则由标准工作曲线拟合引入的标准不确定度 u_L 为:

$$u_L = \frac{s_y}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c-c_0)^2}{s_{xx}}} = 0.0085$$

上述式中 b 为回归系数, $b=6197$; P 为有机肥样品测试次数, $P=7$; n 为标准溶液测试次数, $n=18$; c 为有机肥样品所测铅浓度的平均值, $c=0.782$ mg/L; c_0 为标准工作曲线浓度的平均值, $c_0=39.17$ mg/L;

则相对标准不确定度 $u_{L,rel}$:

$$u_{L,rel} = \frac{u_L}{c} = 0.0109$$

3.5 合成相对标准不确定度

综合以上分析, 由温度引入、实验前处理溶液定容引入、天平校准引入、实验前处理中样品称量引入、测量样品重复性引入、标准工作溶液引入、标准工作曲线拟合引入的相对标准不确定度见表 3, 可得出合成相对标准不确定度为:

$$u_{rel} = \sqrt{u_{t,rel}^2 + u_{v,rel}^2 + u_{l,rel}^2 + u_{m,rel}^2 + u_{r,rel}^2 + u_{f,rel}^2 + u_{L,rel}^2} = 0.0110$$

表 3 整个测定过程中各相对标准不确定度分量

Table 3 Relative standard uncertainty components in the whole determination process

项目	不确定度来源	相对标准不确定度分量
$u_{t,rel}$	温度的影响	0.0004
$u_{v,rel}$	前处理溶液定容的影响	0.0004
$u_{l,rel}$	天平校准产生的影响	0.1×10^{-5}
$u_{m,rel}$	前处理中样品称样的影响	0.231×10^{-4}
$u_{r,rel}$	测量样品重复性的影响	0.001261
$u_{f,rel}$	标准溶液引入的影响	0.001261
$u_{L,rel}$	标准工作曲线拟合引入的影响	0.0109

3.6 扩展不确定度及报告

当有机肥样品所测铅浓度的平均值 $c=0.782$ mg/L 时, 合成标准不确定度为:

$$u_c = c \times u_{rel} = 0.0086$$

当置信概率为 95% 时, 包含因子取 $k=2$, 扩展不确定度为:

$$U = k \times u_c = 0.0172 \text{ mg/L}$$

4 结论

电感耦合等离子体质谱法测定有机肥中铅含量的实验中, 对有机肥重复测定 7 次, 铅含量的平均值约为 0.782 mg/L, 其扩展不确定度为 0.0172 mg/L。因此电感耦合等离子体质谱法测定有机肥中铅含量为 (0.782 ± 0.0172) mg/L。

该方法测量不确定度来源为温度的影响、样品消解后定容体积的影响、天平校准产生的影响、称量样品引入的影响、测量重复性引起影响、标准溶液引入的影响、工作曲线拟合引入影响。从相对标准不确定的值看出, 工作曲线拟合引入的不确定度最大, 为 0.0109 mg/L。因此在实际操作中, 应尽量减少标准品称量、定容等误差对标准曲线绘制的影响。检测人员还应注意操作的每个细节, 选用经检定校准合格且允差小的量具, 减少人为带来的误差。为了保证检测结果的准确性, 除应按照仪器的操作规程操作外, 还应定期对仪器进行维护保养和期间核查。

参考文献

- [1] Granatstein D. North American trends for organic tree fruit production [J]. Compact Fruit Tree, 2002, 35(3): 83-87.
- [2] Bending GD, Turner MK, Jones JE, et al. Interactions between crop residue and soil organic matter quality and the functional diversity of soil microbial communities [J]. Soil Biol Biochem, 2002, 34(98): 1073-1082.
- [3] 金慧, 吴景贵, 李江楠, 等. 有机肥对作物品质影响的研究进展[C]. 全国功能性肥料研究开发暨新产品、新工艺、新设备交流研讨会, 2014. Jin H, Wu JG, Li JN, et al. Research progress on the effect of organic fertilizer on crop quality [C]. National Functional Fertilizer Research and Development and New Products, New Processes, New Equipment Exchange Seminar, 2014.
- [4] 覃丽霞, 马军伟, 孙万春, 等. 浙江省畜禽有机肥重金属及养分含量特征研究[J]. 浙江农业学报, 2015, 27(4): 604-610. Tan LX, Ma JW, Sun WC, et al. Characteristics of heavy metal and nutrient contents in livestock manure in Zhejiang province [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2015, 27(4): 604-610.
- [5] Huang ZY, Li J, Cao YL, et al. Behaviors of exogenous Pb in P-based amended soil investigated with isotopic labeling method coupled with Tessier approach [J]. Geoderma, 2016, 264: 126-131.
- [6] 霍霞. 蔬菜中重金属铅污染现状及对策[J]. 六盘水师范学院学报, 2009, 21(3): 27-31. Huo X. The heavy metal Pb lead pollution studies in the vegetables [J]. Liupanshui Teachers Coll, 2009, 21(3): 27-31.

- [7] 陶美娟, 陈忠颖, 鄢国强. 火焰原子吸收光谱法测定铜合金中铅含量的不确定度评估[C]. 中国机械工程学会年会暨甘肃省学术年会, 2008. Tao MJ, Chen ZY, Yan GQ. Evaluation of uncertainty for the determination of lead in copper alloys by flame atomic absorption spectroscopy [C]. The annual meeting of the Mechanical Engineering and the Annual Conference of Gansu Province, 2008.
- [8] 谢文君. 电感耦合等离子体发射光谱法测量结果的不确定度评定[J]. 标准科学, 2009, (5): 80–83. Xie WJ. Evaluation of uncertainty of measurement results by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Stand Sci, 2009, (5): 80–83
- [9] 黄杏娇, 曹小勇, 黄文清. ICP-AES 法测定 Pt950 首饰中 Pd 含量的不确定度评定[J]. 宝石和宝石学杂志, 2017, 19(1): 45–48. Huang XJ, Cao XY, Huang WQ. Evaluation of uncertainty for determination of Pd in Pt950 jewelry by ICP-AES [J]. J Gemmol Gemmol, 2017, 19(1): 45–48.
- [10] 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.
- [11] 吴坚, 宋海燕, 陈靡然, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定糕点中铝含量的不确定度评定[J]. 质谱学报, 2013, 34(6): 367–372. Wu J, Song HY, Chen FR, *et al.* Evaluation of uncertainty for the determination of aluminum in pastry by Inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2013, 34(6): 367–372.
- [12] 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, (1): 62–65. Chen G, Lin L. Evaluation of uncertainty for determination of lead in meat products by ICP-MS [J]. Food Mach, 2010, (1): 62–65.
- [13] 祝红蕾, 宋永庆. ICP-MS 法测定粉条中铝含量的不确定度评定[J]. 安徽化工, 2019, 45(2): 122–124. Zhu HL, Song YQ. Evaluation of uncertainty for determination of aluminum in noodle by ICP-MS [J]. Anhui Chem Ind, 2019, 45(2): 122–124.
- [14] ISO. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) [M]. Geneva: Switzerland, 1995.
- [15] 舒平, 张蕾, 狄家卫, 等. ICP-OES 测定有机肥中 5 种元素含量的不确定度评定[J]. 上海农业学报, 2017, (2): 120–124. Shu P, Zhang L, Di JW, *et al.* Evaluation of uncertainty of determination of five elements in organic fertilizer by ICP-OES [J]. Acta Agric Shanghai, 2017, (2): 120–124.
- [16] 陈妍, 鲍晓瑾, 朱洪亮, 等. 食品中甜蜜素检测不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2017, (12): 210–213. Chen Y, Bao XJ, Zhu HL, *et al.* Evaluation of uncertainty in the detection of sodium cyclamate in food [J]. Chin Food Addit, 2017, (12): 210–213.
- [17] 陈建宁, 王延花, 毛富仁. 微波消解-ICP 法测定土壤中重金属元素的不确定度评定[J]. 中国环境监测, 2014, (2): 134–139. Chen JN, Wang YH, Mao FR. Uncertainty evaluation of determination of heavy metals in soil by microwave digestion ICP method [J]. Environ Monit Chin, 2014, (2): 134–139
- [18] CNAS-GL 06 化学分析中不确定度的评估指南[S]. CNAS-GL 06 Guidelines for the evaluation of uncertainty in chemical analysis [S].
- [19] JJG 196-2006 玻璃仪器检定规程[S]. JJG 196-2006 Verification regulation of glassware [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



李绍仙, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 1213556933@qq.com