

电感耦合等离子体质谱法对花生中镉测量的不确定度评定

刘同英, 武善风*, 张立东
(临沂出入境检验检疫局, 山东 临沂 276034)

摘 要: 目的: 利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定花生中镉的标准方法, 评定相应的测量结果的不确定度。方法: 建立数学模型; 通过对测定过程中不确定度分量来源的分析, 计算各不确定度分量, 最后计算出合成标准不确定度和扩展不确定度, 以测量不确定度的形式对测量结果进行表述。结果: 花生样品中镉含量为 $(162 \pm 5) \mu\text{g}/\text{kg}$, $k=2$, 符合国家限量标准; 本实验方法测量不确定度的主要来源有 4 个方面, 按引入的不确定度分量贡献大小排序, 依次为方法重复性、标准溶液校准、定容体积、称样量。结论: 本评定方法适用于微波消解电感耦合等离子体质谱仪法测量食品中元素含量的不确定度评定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱仪; 镉; 不确定度; 花生; 校准

Uncertainty Evaluation for the Determination of Cadmium in Peanuts by ICP-MS

LIU Tong-ying, WU Shan-feng*, ZHANG Li-dong
(Linyi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, China)

Abstract: Objective: To establish a determination method of cadmium in peanuts by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) and evaluate the uncertainty of determination results. Methods: A mathematic model was established by analyzing the uncertainty sources from different parts. The final uncertainty degree was calculated by standard uncertainty and extended uncertainty during measurements. Results: The cadmium content in peanuts was determined to be $(162 \pm 5) \mu\text{g}/\text{kg}$ with a k value of 2, which met the national standard. The major uncertainty was attributed to four sources such as repeatability of measurement, calibration of standard solution, volume and sampling. Conclusion: This method is applicable to the evaluation of uncertainty during component determination in foods by ICP-MS.

Key words: inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS); cadmium; uncertainty evaluation; peanut; calibration

中图分类号: O65

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)14-0285-04

镉是一种剧毒的重金属元素, 人体摄入少量镉, 即可对肾、肝、肺、睾丸、脑、骨骼、免疫、神经系统等造成一系列损伤^[1]。镉还对人体具有致癌、致畸、致突变作用, 联合国环境规划署在 1984 年提出的具有全球意义的 12 种有害物质中, 镉被列为首位。随着现代工农业的迅速发展, 镉污染问题日益严重, 加之花生对镉元素有强烈的富集作用^[2], 许多国家对花生的镉含量制订了越来越苛刻的限量要求。选用一种快捷而稳定的检测方法检测花生中镉的含量, 继而对测定结果进行正确的不确定度评定, 对于提高检测结果的准确度、确保食品安全具有重大而深远的意义^[3]。本实验采

用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对花生镉含量进行测定, 并参考相关文献^[4-9]对测定过程中各种因素引起的测量不确定度进行评定。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

红皮“海花”花生, 去壳, 充分粉碎混匀。

硝酸(优级纯) 德国 Merck 公司; 超纯水。

7500cx 电感耦合等离子体质谱仪 美国安捷伦公司; MWS-3+ 微波消解仪 德国利曼公司; Milli-Q 超纯水仪 密理博公司; 电子天平(感量 0.1mg)。

收稿日期: 2010-10-10

作者简介: 刘同英(1966—), 女, 高级兽医师, 本科, 主要从事进出口食品检测研究。E-mail: ltongying@163.com

* 通信作者: 武善风(1969—), 女, 工程师, 大专, 主要从事食品中元素检测研究。E-mail: 3066900@163.com

1.2 测定方法

准确称取 0.5000g 粉碎的花生试样, 加入 5.0mL 硝酸浸泡过夜, 微波消解条件下分解样品, 消解程序见表 1。待反应罐自然冷却到室温后, 将消解液转移入 25mL 容量瓶中, 以去离子水定容到刻度。用 ICP-MS 上机检测。ICP-MS 仪器条件为: 功率 1200W, 冷却气 15mL/min, 反应气 0.75mL/min, 辅助气 0.46mL/min, 提液速度 1mL/min, 采样深度 7mm, 氦气模式, 内标法定量(内标元素 In112)。按照仪器说明书操作, 调谐, 灵敏度达到要求后进样检测。

表 1 微波消解程序
Table 1 Program of microwave digestion

步骤	1	2	3	4
温度/℃	150	170	190	100
升温时间/min	3	3	3	3
保持时间/min	4	10	15	10

1.3 数学模型的建立

根据上述测定方法, 可知与花生中镉含量有关的量值分别为: 样品称取量、最终样液定容体积及方法的回收率。分析各影响因素与花生中镉含量的乘除关系, 可得其测量数学模型为: $X = \frac{C \times V}{m} \times f_{\text{rec}}$ 。式中: X 为试样中镉含量^[4](以湿基计)/(μg/g); C 为最终样液中镉的质量浓度/(μg/mL), 由仪器工作站直接计算出; V 为最终样液定容体积/mL; m 为样品质量/g; f_{rec} 为回收率校正因子, 等于回收率的倒数。

2 分析不确定度来源

根据实验方法和数学模型分析, 测量的不确定度主要来源于标准溶液的配制、标准曲线的拟合(仪器响应)、样品的称量、样品溶液的定容、方法回收率及各种随机效应带来的不确定度^[5]。

3 不确定度的评定

3.1 由标准溶液校准过程引入的不确定度

此不确定度主要由标准储备液质量浓度的不确定度、配制标准中间液和标准溶液引入的体积不确定度、ICP-MS 进样量及响应不稳定性带来的不确定度等组成。由于每次用 ICP-MS 上机测量样品溶液前后都用标准溶液进行校准, 由仪器进样量及仪器响应不稳定性带来的不确定度很小, 可以一并在后面由随机效应引起的不确定度中计算。

3.1.1 由标准储备液质量浓度引入的不确定度

镉标准储备液购于国家标准品中心, 质量浓度为 (1000 ± 2)mg/mL, 假设为正态分布, 标准储备液质

量浓度的标准不确定度和相对标准不确定度分别为:

$$u(C_{\text{Stock}}) = 2/1.96 = 1.02 \text{ mg/mL}, \quad u(C_{\text{Stock}})/C_{\text{Stock}} = 1.02/1000 = 0.0010.$$

3.1.2 由配制标准中间液和标准溶液引入的体积不确定度

实验所用移液管及容量瓶等量具, 每年及购进后都经过实验人员校准, 达到 A 级要求。按照 JJG 196—2006《常用玻璃量具鉴定规程》^[6], 用最大允差计算不确定度。

标准溶液配制过程: 用 1mL 移液管准确吸取 1000mg/mL 的镉标准储备液 1.00mL 至 100mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸定容至刻度, 配成 10mg/mL 标准中间液。再用 1mL 移液管吸取此标准中间液 1.00mL 至 100mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸定容至刻度, 配成 100μg/mL 的标准中间液。由 100μg/mL 标准中间液进一步配制 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00μg/mL 系列标准溶液, 各标准溶液浓度及所用量具见表 2。

表 2 系列标准溶液配制表
Table 2 Recipes of a series of standard solutions

标样溶液质量浓度 ρ /(μg/mL)	移取体积/mL	移取量具	定容体积/mL	定容容器
1.00	1.00	1mL 大肚移液管		
2.00	2.00	2mL 大肚移液管		
3.00	3.00	5mL 刻度吸管	100	100mL 容量瓶
4.00	4.00	5mL 刻度吸管		
5.00	5.00	5mL 大肚移液管		

配制标准中间液及系列标准溶液的相关玻璃量具及不确定度见表 3。

表 3 玻璃量器校准引入的标准不确定度
Table 3 Standard uncertainty introduced by glass container calibration

玻璃量器	最大允差/mL	标准不确定度/mL	相对标准不确定度
1mL 大肚移液管	0.007	0.0041	0.0041
2mL 大肚移液管	0.010	0.0058	0.0029
5mL 大肚移液管	0.015	0.0087	0.0017
5mL 刻度吸管	0.025	0.0144	/
100mL 容量瓶	0.10	0.058	0.00058

3.1.2.1 镉标准中间液引入的体积不确定度

配制 10mg/mL 和 100μg/mL 镉标准中间液引入的体积不确定度, 是由 1mL 移液管和 100mL 容量瓶引入的。1mL A 级移液管的最大允许误差为 0.007mL, 按均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 则其体积标准不确定度为 $0.007/\sqrt{3} = 0.0041\text{mL}$; 相对标准不确定度为 $0.0041/1 = 0.0041$ 。由于实验室温度控制较好, 温差波动不超过 ±3℃, 水在 20℃ 时的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}\text{mL/℃}$, 由温度变化引起的体

积相对标准不确定度为: $3 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.00036$, 其总体积相对标准不确定度为: $\sqrt{(0.0041)^2 + (0.00036)^2} = 0.0041$, 可见, 对于小体积的量具, 可以忽略差引起的体积变化。同理, 100mL 容量瓶校准引入的标准不确定度为 $0.10 / \sqrt{3} = 0.058\text{mL}$, 相对标准不确定度为 0.00058; 则其总体积相对标准不确定度为: $\sqrt{(0.00058)^2 + (0.00036)^2} = 0.00068$ 。所以, 经两次稀释定容配制 100 $\mu\text{g/mL}$ 镉标准中间液所引入的体积相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_{\text{中间}}) = \sqrt{(0.0041)^2 + (0.00068)^2 + (0.0041)^2 + (0.00068)^2} = 0.0059$ 。

3.1.2.2 配制系列标准溶液引入的体积不确定度

配制系列标准溶液引入的体积不确定度, 来源于 1、2、5mL 单标移液管、5mL 吸管和 100mL 容量瓶。5mL 吸管的允许误差为 0.025mL, 则其标准不确定度为 $0.025 / \sqrt{3} = 0.0144\text{mL}$ 。对系列标准溶液体积不确定度的分析见表 4。

表 4 系列标准溶液体积不确定度

Table 4 Uncertainty of a series of calibration solutions

系列标准溶液质量 浓度 $\rho / (\mu\text{g/mL})$	相对标准不确定度 $u(V)/V$
1.00	$\sqrt{(0.0041)^2 + (0.00068)^2 + (0.0059)^2} = 0.0072$
2.00	$\sqrt{(0.0029)^2 + (0.00068)^2 + (0.0059)^2} = 0.0066$
3.00	$\sqrt{(0.0144/3)^2 + (0.00068)^2 + (0.0059)^2} = 0.0076$
4.00	$\sqrt{(0.0144/4)^2 + (0.00068)^2 + (0.0059)^2} = 0.0069$
5.00	$\sqrt{(0.0017)^2 + (0.00068)^2 + (0.0059)^2} = 0.0062$

计算时取最大不确定度值, 即 3.00 $\mu\text{g/mL}$ 镉标准溶液的相对标准不确定度值 0.0076, 作为标准溶液由体积引入的相对标准不确定度。

所以, 校准过程引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\text{cal}) = \sqrt{\frac{u(C_{\text{stock}})}{C_{\text{stock}}} + \frac{u(V_{\text{cal}})}{V_{\text{cal}}}} = \sqrt{0.0010^2 + 0.0076^2} = 0.0077$$

3.2 样品质量引入的不确定度

电子天平的检定证书给出的最大允许误差为 $\pm 0.0004\text{g}$, 按均匀分布^[7], $k = \sqrt{3}$, 标准不确定度为 $0.0004 / \sqrt{3} = 0.00023\text{g}$ 。通常使用天平称取样品时需经两次独立称量(一次去皮, 一次净质量), 因此天平校准的标准不确定度为 $\sqrt{0.00023^2 \times 2} = 0.00033\text{g}$ 。称取 0.5000g 样品的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(m) = 0.00033 / 0.5000 = 0.00066$ 。

3.3 定容体积引入的不确定度

定容容器是 25mL 容量瓶, A 级最大允差为 0.03mL, $k = \sqrt{3}$, 则标准不确定度为 $0.03 / \sqrt{3} = 0.018\text{mL}$, 相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{(0.018/25)^2 + (0.00036)^2} = 0.00080$ 。

3.4 随机效应引入的不确定度

包括样品均匀性、称样、微波消解、转移定容、

仪器进样量和仪器响应的重复性等, 由于整个过程较为复杂, 单个因素进行不确定度评定较为困难。对待测样品在选定的条件下重复测量 6 次, 所得结果及标准偏差、相对标准偏差等见表 5。

表 5 样品重复测定结果

Table 5 Repeatability of determination results

项目	测定结果 $/(\mu\text{g/kg})$						平均值 / ($\mu\text{g/kg}$)	标准偏差 / ($\mu\text{g/kg}$)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6			
数值	158	161	163	155	169	165	162	5.0	3.1

标准不确定度采用平均值的标准偏差, 则方法重复性即随机效应引入的标准不确定度和相对标准不确定度分别为: $u(X_{\text{Rep}}) = S_{\text{Rep}} / \sqrt{n} = 5.0 / \sqrt{6} = 2.04$, $u_{\text{rel}}(X_{\text{Rep}}) = u(X_{\text{Rep}}) / \bar{X} = 2.04 / 162 = 0.0126$ 。

3.5 方法回收率的影响

方法回收率采用 150 $\mu\text{g/mL}$ 水平 6 次样品添加回收的相关数据计算。添加回收率测定结果见表 6。平均回收率 99.7%, 与 100% 无显著性差异, 说明不必采用 f_{rec} 修正结果。

表 6 方法回收率实验结果

Table 6 Recovery rates for cadmium

添加量 / ($\mu\text{g/kg}$)	回收值 $/(\mu\text{g/kg})$						平均值 / ($\mu\text{g/kg}$)	平均回收 率 /%	RSD/%
	1	2	3	4	5	6			
150	148	151	153	146	150	149	149.5	99.7	1.6

4 不确定度的合成

将上述各项不确定度分量进行合成, 检测结果的总合成相对不确定度为^[8]: $u_{\text{rel}}\bar{X} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\text{cal}) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(X_{\text{rep}})} = \sqrt{0.0077^2 + 0.0017^2 + 0.0008^2 + 0.0126^2} = 0.0149$ 。

合成标准不确定度为: $u_c(\bar{X}) = \bar{X} \times u_{\text{rel}}(\bar{X}) = 162 \times 0.0149 = 2.4 \mu\text{g/kg}$ 。取置信水平为 95%, 包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度: $U = k \times u_c(\bar{X}) = 2 \times 2.4 \approx 5 \mu\text{g/kg}$ 。

5 测定结果

该花生样品中镉的含量(以湿基计)为: $\bar{X} = (162 \pm 5) \mu\text{g/kg}$, $k=2$ 。即在 95% 的置信区间内, 该花生样品中镉元素的含量在 157 $\mu\text{g/kg}$ 至 167 $\mu\text{g/kg}$ 之间。该检测结果符合国家标准 GB 2762—2005《食品中污染物限量》^[9] 0.5mg/kg 的限量要求, 但尚未达到农业行业标准 NY/T420—2000《绿色食品花生(果、仁)》^[10] 0.1mg/kg 的标准, 该花生样品不是绿色食品。

6 讨论

从以上计算分析看,本实验方法测量不确定度的主要来源有4个方面,按引入的不确定度分量贡献大小排序,依次为方法重复性、标准溶液校准、定容体积、称样量。在样品的测试过程中,应该尽量使用相同的器具,购买国家标准物质中心生产的合格的标准储备液,选用精度高、经计量检定的移液管和容量瓶配制标准溶液,以提高检测准确度,确保方法的良好重现性。另外,样品质量所引入的不确定度也较大,这是由于用ICP-MS上机检测样品的稀释倍数较大,样品称样量小所造成。可见,对于称样量小的测定,必须选用精密度高的天平准确称量。同时,分析测试人员在定量分析中应熟练操作,注意避免可能对测量结果产生较大影响的各种随机因素干扰,使测试结果更加准确。

本评定方法适用于微波消解电感耦合等离子体质谱仪法测量食品中元素含量的不确定度评定。

参考文献:

- [1] 江素红,王普生,吴耀波. 2004—2006年汕头市食品中镉污染调查[J]. 中国热带医学, 2007, 7(6): 1012-1013.
- [2] 李铭红,李侠,宋瑞生. 受污农田中农作物对重金属镉的富集特征研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(3): 675-679.
- [3] 王斗文. 分析实验室质量和能力要求[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 131.
- [4] 陆美斌,王步军. 分光光度法测定食品中二氧化钛的不确定度评定[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 206-209.
- [5] 宋稳成,刘光学,单炜力,等. 牛蒡中硫线磷残留量测定不确定度评定[J]. 中国计量, 2009(6): 78-79.
- [6] 张丽萍,马晓贝,朱洪,等. 荧光法测定茶叶铝含量及不确定度评定[J]. 福建分析测试, 2009, 18(2): 67-70.
- [7] 刘婷琳,张浩原,黄赛花. 姜黄素分光光度法测定土壤有效硼的不确定度评定[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 1118-1121.
- [8] 蒋永祥,叶丽. 茶叶中多种有机磷农药残留量测定不确定度的评定[J]. 分析试验室, 2006(12): 54-57.
- [9] 罗惠明,任春华,许业莉,等. 茶叶中硫丹、菊酯类农药残留量测定不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2004(1): 32-34.
- [10] 蒋和平. 常用测量不确定度估算方法[J]. 上海计量测试, 1998(6): 33-36.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196—2006 常用玻璃量具鉴定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [12] 国家质量技术监督局. JJF 1059—1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [13] 刘智敏. 测量不确定度手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1987: 289-291.
- [14] 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2005 食品污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [15] 中华人民共和国农业部. NY/T 420—2000 绿色食品花生(果、仁)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.