

电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中铅的不确定度评定及方法改进

孙纓泽

(甘肃省分析测试中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要: [目的] 对电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中铅的不确定度进行评定, 并进行方法改进, 以提高检测结果的质量水平。[方法] 通过数学模型和试验操作过程, 对不确定度分量的来源进行分析并合成。[结果] 当茶叶中铅的含量为 0.346 mg/kg 时, 在 95% 置信水平下, 其扩展不确定度为 0.026 mg/kg, $k=2$ 。方法改进后相对合成标准不确定度从 0.038 降为 0.019, 扩展不确定度从 0.026 mg/kg 降为 0.013 mg/kg, 测量结果为 (0.341 ± 0.013) mg/kg, $k=2$, 不确定度下降明显。[结论] 校准曲线拟合和样品称量是该试验不确定度的主要来源。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 不确定度; 铅; 茶叶; 方法改进

Evaluation and improvement of method for uncertainty in the determination of lead in tea by ICP-MS

SUN Yingze

(Analysis and Research Center of Gansu Province, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: [Objective] To evaluate the uncertainty in the determination of lead in tea by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and to improve the method so as to enhance the quality of the analytical results. [Methods] Based on the mathematical model and the experimental procedure, the sources of uncertainty components were analyzed and combined. [Results] When the lead content in tea was 0.346 mg/kg, the expanded uncertainty was 0.026 mg/kg at a 95% confidence level ($k=2$). After method improvement, the combined relative standard uncertainty decreased from 0.038 to 0.019, and the expanded uncertainty decreased from 0.026 mg/kg to 0.013 mg/kg. The measurement result was (0.341 ± 0.013) mg/kg ($k=2$), indicating a significant reduction in uncertainty. [Conclusion] Calibration curve fitting and sample weighing are the main sources of uncertainty in this experiment.

Keywords: inductively coupled plasma-mass spectrometry; uncertainty; lead; tea; method improvement

茶叶是易富集重金属的作物之一^[1-2], 人体在长期的饮茶过程中可能存在摄入过量重金属的风险, 其中铅是一种重要的重金属污染物。过量铅的摄入会引起人体包括神经系统损伤、血液问题、肾功能障碍、生殖障碍等问题^[3-4]。GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》和 NY/T 288—2018《绿色食品 茶叶》对污染物的限量进行了规定, 其中铅的限量都为 5 mg/kg, 因此准确测定茶叶中铅的含量并及时掌握茶叶中铅的污

染情况, 对于茶叶品质保障和茶产业健康发展有着重要意义。

食品中铅的检测一般参照 GB 5009.12—2023《食品安全国家标准 食品中铅的测定》与 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》执行。前者规定了石墨炉原子吸收法与火焰原子吸收法, 后者规定了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)与电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES), 其中 ICP-MS 相较于原子吸收

基金项目: 甘肃省科技计划省属科研院所创新能力专项(编号: 25CXTA001); 甘肃省科技计划乡村振兴专项(编号: 25CXNA047)

通信作者: 孙纓泽(1987—), 男, 甘肃省分析测试中心助理研究员, 硕士。E-mail: 1064194558@qq.com

收稿日期: 2025-05-30 **改回日期:** 2026-03-03

引用格式: 孙纓泽. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中铅的不确定度评定及方法改进[J]. 食品与机械, 2026, 42(6): 53-59.

Citation: SUN Yingze. Evaluation and improvement of method for uncertainty in the determination of lead in tea by ICP-MS[J]. Food & Machinery, 2026, 42(6): 53-59.

法检测效率更高、线性范围更宽,相较于 ICP-OES 检出限更低,干扰更小,目前已被广泛地应用于食品、地质、环保等行业中微量元素的检测^[5-7]。

测量不确定度是根据所用到的信息,表征赋予被测量值分散性的非负参数^[8],是判定测量结果可靠程度的量化估计。在检测过程中一直伴随着系统误差和随机误差,因此被测值的“真值”不能完全得知,要科学地表达真值的存在区间就要进行测量不确定度的评定,并科学表达测量结果^[9-11],特别对于检测结果在方法检出限、方法定量限和标准限量值附近数据的判定尤为重要。研究拟以茶叶为研究对象,按 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行检测,参考 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》和 CNAS-GL006:2019《化学分析中不确定度的评估指南》进行不确定来源的分析和量化,并通过检测方法的改进,以减小不确定度主要影响因素的影响程度,为用电感耦合等离子体质谱法准确测量茶叶和食品中铅含量提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

65% 硝酸:优级纯,德国 Merck 公司;

铅元素标准物质:标准值 1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

绿茶标准物质(GBW10052a):中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所;

内标元素贮备液:标准值 10 $\mu\text{g/mL}$,美国安捷伦公司;

茶叶:绿色食品认证样品。

1.1.2 主要仪器设备

电感耦合等离子体质谱仪:7900 型,美国安捷伦公司;

微波消解仪:TANK40 型,上海新仪微波化学科技有限公司;

电子天平:ME 204/02 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

赶酸器:TK40 型,上海新仪微波化学科技有限公司;

超纯水机:Puerlab classic DI 型,英国 ELGA 公司。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 准确称取 0.25 g 样品,按微波消解仪的标准消解程序进行消解,最后定容至 25 mL。微波消解程序:5 min 加热到 120 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 5 min,再用 5 min 加热到 150 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min,最后用 5 min 加热到 190 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 20 min,同时全程做空白试验。另称取 10 份绿茶标准物质,其中 4 份加入 100 $\mu\text{g/L}$ 的铅标准溶液 0.5 mL,做加标回收试验。

1.2.2 标准系列溶液的配制 逐级稀释铅元素标准物质分别得到 10.0, 0.5, 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的铅标准中间液,再配制 0.0, 1.0, 5.0, 10.0, 30.0, 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的铅标准系列溶液,采用 Bi 为内标进行测定。

1.2.3 ICP-MS 工作条件 射频功率 1 550 W,等离子体气流量 15.0 L/min,载气流量 1.0 L/min,雾化室温度 2 $^{\circ}\text{C}$,氦气流量 5.0 mL/min。

1.2.4 数学模型与不确定度分量来源

(1) 数学模型:按式(1)计算样品中铅的含量。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1\,000}, \quad (1)$$

式中:

X ——样品中铅的含量,mg/kg;

ρ ——样品中铅的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 ——试剂空白中铅的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——样品消解液的定容体积,mL;

f ——稀释倍数;

m ——称取样品质量,g;

1 000——换算系数。

(2) 不确定度分量来源:根据数学模型和实际操作过程,绘制测量不确定度的因果关系图,如图 1 所示。茶叶中铅的不确定度分量主要有:样品称量,主要包括天平的允许误差及偏载误差;样品消解液的定容,包括玻璃量器校准及温度效应;标准溶液,主要包括标准物质与标准系列溶液配制;校准曲线拟合;样品消解过程,样品消解过程受试剂、试验条件、环境条件等因素影响,可能导致样品消解不完全或受到污染,是影响元素检测不确定度的因素^[12],可以通过加标回收率来评估;重复性测定,将试验过程中的称量、定容等重复性操作确定为一个分量。

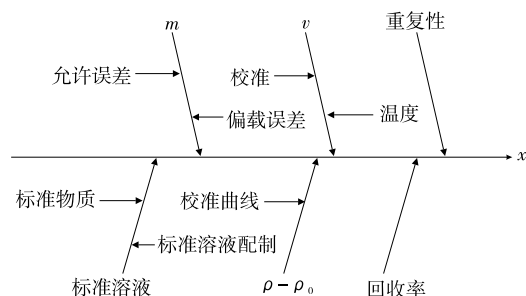


图 1 茶叶中铅测量不确定度评定因果关系图

Figure 1 Causality diagram of measurement uncertainty assessment of lead in tea

2 结果与分析

2.1 不确定度评定

2.1.1 样品称量引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$ 样品称量的不确定度分量主要有天平的允许误差与偏载误差,

按B类评定,均匀分布计算,包含因子 $k=\sqrt{3}$,称样时去皮称量(称量两次)。允许误差引入的标准不确定度 $u_1(m)$ 按式(2)进行计算,其中 α 为不确定度分量的最大误差, n 为使用次数($n=2$), $u_2(m)$ 参照 $u_1(m)$ 进行计算,不确定度评定结果见表1。则样品称量产生的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{\sqrt{u_1(m)^2 + u_2(m)^2}}{m} = \frac{\sqrt{0.0041^2 + 0.00082^2}}{0.25} =$$

0.017。

$$u_1(m) = \sqrt{n \times \left(\frac{\alpha}{k}\right)^2} \quad (2)$$

表1 样品称量引入的不确定度

Table 1 Uncertainty introduced by sample weighting

允许误差		偏载误差	
最大误差 α/g	标准不确定度 $u_1(m)/\text{g}$	最大误差 α/g	标准不确定度 $u_2(m)/\text{g}$
± 0.0005	0.0041	± 0.001	0.00082

2.1.2 样品消解液定容引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{25})$

样品消解液定容表现的不确定度分量包括玻璃量器校准和温度变化,按B类评定,玻璃量器校准按照三角分布计算, $k=\sqrt{6}$,温度效应按照均匀分布计算, $k=\sqrt{3}$ 。依据JJG 196—2006《常用玻璃量器》,25 mL单标线A级容量瓶的示值允许差为 ± 0.03 mL,玻璃量器校准产生的标准不确定度 $u(V_{\text{bi}})$ 参照式(2)进行计算($n=1$)。实验室温度控制在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 范围内,由温度控制不充分产生的标准不确定度 $u(T_1)$ 按式(3)进行计算($V=25$ mL),样品消解液定容产生的标准不确定度评定结果见表2,相对标准不确定

$$\text{度 } u_{\text{rel}}(V_{25}) = \frac{\sqrt{u(V_{\text{bi}})^2 + u(T_1)^2}}{V} = \frac{\sqrt{0.012^2 + 0.015^2}}{25} =$$

0.00077。

$$u(T_1) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times V \times 5}{k} \quad (3)$$

表2 样品消解液定容引入的不确定度

Table 2 Uncertainty introduced by constant digestion solution volume

玻璃量器校准		温度变化	
示值允许差 $\pm \Delta V_i/\text{mL}$	标准不确定度 $u(V_{\text{bi}})/\text{mL}$	温度误差 $/^\circ\text{C}$	标准不确定度 $u(T_1)/\text{mL}$
± 0.03	0.012	± 5	0.015

2.1.3 标准溶液引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(s)$ 通过逐级稀释将铅标准物质稀释至标准系列溶液浓度,该过程的不确定度分量主要由铅元素标准物质及标准系列溶液配制构成。

(1) 铅元素标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(s)$:标准物质证书显示其相对扩展不确定度为0.7%,

$$k=2, \text{则相对标准不确定度 } u_{\text{rel}}(s) = \frac{0.7\%}{2} = 0.00035。$$

(2) 配制标准系列溶液引入的相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(s)$:配制标准系列溶液包括玻璃量器校准和温度变化两个不确定度分量,按B类评定,分布模型参照2.1.2节进行选择。根据1.2.2节标液的配制方法,配制过程中用到的玻璃量器有1 mL分度吸量管、5 mL分度吸量管、10 mL分度吸量管和100 mL单标线容量瓶,所用玻璃量器均为A级,参照式(2)和式(3)对各玻璃量器进行不确定度的计算,结果见表3。

表3 配制标准系列溶液产生的不确定度

Table 3 Uncertainty during preparation of the standard series solutions

玻璃量器	使用次数	玻璃量器校准		温度变化		相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(s, v)$
		示值允许差 $\pm \Delta V_2/\text{mL}$	标准不确定度 $u(V_{\text{bi}})/\text{mL}$	温度误差 $/^\circ\text{C}$	标准不确定度 $u(T_2)/\text{mL}$	
1 mL吸量管	3	± 0.008	0.0033	± 5	0.000606	0.0058
5 mL吸量管	2	± 0.025	0.010	± 5	0.00303	0.0030
10 mL吸量管	3	± 0.05	0.020	± 5	0.00606	0.0036
100 mL容量瓶	8	± 0.1	0.041	± 5	0.0606	0.0021

$$u_{2\text{rel}}(s) = \sqrt{0.0058^2 + 0.0030^2 + 0.0036^2 + 0.0021^2} = 0.0077, \text{标准溶液产生的相对标准不确定度 } u_{\text{rel}}(s) = \sqrt{u_{1\text{rel}}(s)^2 + u_{2\text{rel}}(s)^2} = \sqrt{0.00035^2 + 0.0077^2} = 0.0077。$$

2.1.4 校准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$

校准曲线每个标准点测定2次,用最小二乘法拟合得到校准方程,标准不确定度 $u(c)$ 按式(4)和式(5)进行计算,标准曲线的拟合数据见表4。

$$u(c) = \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{c} - c_0)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - c_0)^2}}, \quad (4)$$

$$s_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{[y_i - (a + bc_i)]^2}{n - 2}}, \quad (5)$$

式中:

s_y ——校准曲线的残余标准偏差;

表 4 铅校准曲线的拟合数据
Table 4 Data of fitting calibration curve

$C_i/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	比率 y_i	$c_i - c_0$	$(c_i - c_0)^2$	$a + bc_i$	$[y_i - (a + bc_i)]^2$
0	0.000 5	-16	256	0.000 54	0.000 000 001 6
1	0.012 2	-15	225	0.012 04	0.000 000 025 6
5	0.059 2	-11	121	0.058 04	0.000 001 345 6
10	0.115 4	-6	36	0.115 54	0.000 000 019 6
30	0.341 1	14	196	0.345 54	0.000 019 713 6
50	0.580 5	34	1 156	0.575 54	0.000 024 601 6
标准曲线方程			$Y=0.011\ 5X+0.000\ 54$		
相关系数			$r=0.999\ 9$		

b ——校准曲线斜率;
 p ——样品测定次数, $p=6$;
 n ——校准曲线的质量浓度点数与其测定次数的乘积($n=6\times 2=12$);
 $\bar{c}$ ——被测样品溶液质量浓度的平均值, $\bar{c}=3.46\ \mu\text{g/L}$;
 c_i ——标准系列各点的质量浓度值, $\mu\text{g/L}$;
 c_0 ——标准系列各点质量浓度平均值, $c_0=19.17\ \mu\text{g/L}$;
 y_i ——仪器测定的比率值;
 a ——校准曲线截距。
经计算, s_y 为 0.002 1, $u(c)$ 为 0.11 $\mu\text{g/L}$,则校准曲线拟合

产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c)=\frac{u(c)}{\bar{c}}=\frac{0.11}{3.46}=0.032$ 。
2.1.5 样品消解过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{pre})$
回收率平均值的标准偏差 $S(R)$ 按贝塞尔公式(式(6))
计算,回收率的标准不确定度和相对标准不确定度按式(7)
和式(8)计算,同时根据 t 检验判断平均回收率是否与 1.0
有显著性差异,计算式如式(9)所示,评定结果见表 5。样
品消解产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{pre})=u_{\text{rel}}(\bar{R})=$
0.005 2。 $t>t(95,3)$,故平均回收率与 1.0 有显著性差异,
应乘以回收率校正因子($f_R=1/\bar{R}$)修正检测结果。

表 5 样品消解引入的不确定度
Table 5 Uncertainty introduced by sample digestion

回收率 $R/\%$	平均回收率 $\bar{R}/\%$	$S(R)/\%$	$u(\bar{R})$	$u_{\text{rel}}(\bar{R})$	$t(95,3)$	t 值
93.4, 92.5, 91.2, 91.7	92.2	0.96	0.004 8	0.005 2	2.79	16.2

$$S(R)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(R_i-\bar{R})^2}{n-1}}, \quad (6)$$
$$u(\bar{R})=S(R)/\sqrt{n}, \quad (7)$$
$$u_{\text{rel}}(\bar{R})=u(\bar{R})/\bar{R}, \quad (8)$$
$$t=\frac{1-\bar{R}}{u(\bar{R})}。 \quad (9)$$

2.1.6 重复性测定引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{rep})$
对茶叶样品进行 6 次独立测试,样品中铅含量的平均
值 $\bar{X}$ 为 0.346 mg/kg ,按 A 类评定, $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 参照式(6)~

式(8)进行计算,评定结果见表 6。
2.2 合成标准不确定度与扩展不确定度
相对合成标准不确定度

表 6 样品重复性测定引入的不确定度
Table 6 Uncertainty introduced by repeatability determination

测量值/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	平均值 $\bar{X}/$ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$S(x)$	$u(\text{rep})$	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$
0.349, 0.348, 0.339,	0.346	0.005 5	0.002 3	0.006 6
0.341, 0.354, 0.345				

$$u_{\text{crel}}(X)=\sqrt{u_{\text{rel}}(m)^2+u_{\text{rel}}(V_{25})^2+u_{\text{rel}}(s)^2+u_{\text{rel}}(c)^2+u_{\text{rel}}(\text{pre})^2+u_{\text{rel}}(\text{rep})^2}=$$
$$\sqrt{0.017^2+0.000\ 77^2+0.008\ 5^2+0.032^2+0.005\ 2^2+0.006\ 6^2}=0.038。$$

合成标准不确定度 $u_c(X)=\bar{X}\times u_{\text{crel}}(X)=0.346\times$
0.038=0.013 mg/kg ,取置信概率为 95%, $k=2$,则扩展不
确定度 $U=k\times u_c(X)=2\times 0.013=0.026\ \text{mg/kg}$ 。因
此,茶叶中铅的含量为 $(0.346\pm 0.026)\ \text{mg/kg}$, $k=2$ 。

2.3 方法改进及结果分析
如评定结果所示,茶叶中铅的不确定度分量大小排
序依次为校准曲线拟合、样品称量、标准溶液、重复性测
定、样品消解过程、样品消解液定容,校准曲线拟合与样

品称量对于试验不确定度的影响明显大于其他不确定度分量。针对每个不确定度分量的待改进之处,改变试验方案并进行讨论。

2.3.1 校准曲线拟合 配制浓度为0.0,1.0,3.0,5.0,8.0,10.0 $\mu\text{g/L}$ 的铅标准系列溶液后对样品进行测试,得到标准曲线方程为 $Y=0.0101X-0.00013$,相关系数 $r=0.9999$ 。改变标线范围后, $u_{\text{rel}}(c)$ 从0.032降为0.010,降低十分明显。

由式(4)及式(5)可知,在标准曲线不变的情况下,参数 s_y 、 b 和 c_0 都保持不变,当 n 与 p 也保持不变时,影响 $u(c)$ 和 $u_{\text{rel}}(c)$ 的只有样品浓度平均值 $\bar{c}$ 。图2为不同铅质量浓度 $\bar{c}$ 下 $u(c)$ 和 $u_{\text{rel}}(c)$ 的变化,可见随着 $\bar{c}$ 的增大, $u(c)$ 和 $u_{\text{rel}}(c)$ 都呈先降低后增大的趋势。 $u(c)$ 在标线中间质量浓度20 $\mu\text{g/L}$ 左右达到最低,且随着 $\bar{c}$ 的增高而增大的速度加快, $u_{\text{rel}}(c)$ 在标线的高量值质量浓度42 $\mu\text{g/L}$ 左右达到最低,但其变化从标线中间浓度范围开始逐渐变小。由于不确定度的合成是对于相对标准不确定度的合成,要降低不确定度应优先使 $u_{\text{rel}}(c)$ 最低,即使样品浓度靠近标准曲线浓度的高量值范围,但校正曲线中央的精密度优于校正曲线两端的精密度,测定值偏离校准曲线中心点越远,其分析信号偏离校正曲线期望值的程度越大^[13-14],因此样品浓度越接近校准曲线中心点,所得的数据更能得到保证,从而可以获得较为可靠的 $\bar{c}$ 与铅含量平均值 $\bar{X}$ 。且 $u_{\text{rel}}(c)$ 在标线的中间范围和高量值范围非常接近,所以配制浓度范围合适的标准曲线,尽量使样品浓度靠近标准曲线的中间范围,才是降低线性拟合不确定度来源的更好方法。

图2也表明按照国标方法进行测定时,样品质量浓度平均值 $\bar{c}$ 处于标准曲线的低量值范围,导致 $u_{\text{rel}}(c)$ 较高,校准曲线拟合成为试验不确定度的最主要来源。方法改进后,虽然提高了标准曲线的精准度,使残余标准偏差 s_y 明显降低, $\bar{c}$ 位于标准曲线的中间范围,大大降低了标准不确定度 $u(c)$,但 $\bar{c}$ 升高幅度不大, $u_{\text{rel}}(c)$ 依旧偏高,校准曲线拟合成为仅次于称样质量的次要不确定度来源。

2.3.2 样品称量 准确称取0.35 g样品进行消解,按照相同的微波消解程序进行消解, $u_{\text{rel}}(m)$ 从0.017降为0.012。由式(1)可知,在不改变称样天平及称量次数的情况下,天平自身引入的标准不确定度 $u_1(m)$ 和 $u_2(m)$ 都不发生变化,只有称样质量 m 会影响相对标准不确定度,即增大样品称样量可降低 $u_{\text{rel}}(m)$ 。茶叶是基体较为复杂且有机物含量较高的样品,过大的称样质量会增加消解难度并可

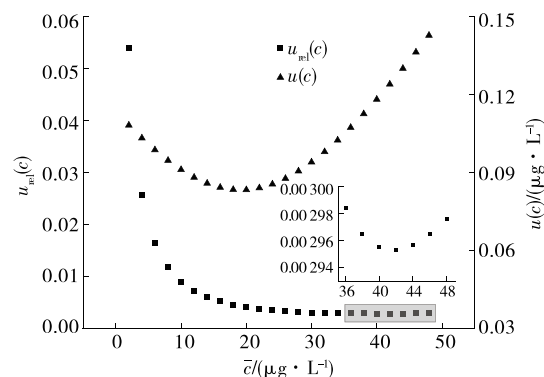


图2 不同铅质量浓度下的 $u(c)$ 和 $u_{\text{rel}}(c)$

Figure 2 $u(c)$ and $u_{\text{rel}}(c)$ under different lead concentrations

能增加其他不确定度来源所占权重,故将称样质量适当增加至0.35 g进行消解,样品经消解后呈淡黄色,底部无明显残渣,表明样品基本消解完全,满足测试要求。因茶叶称取了较小质量,称样质量带来的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$ 较高,方法改进后,由于 $u_{\text{rel}}(m)$ 相比 $u_{\text{rel}}(c)$ 降低的幅度较小,称样质量成为了最大的不确定度来源。

2.3.3 标准溶液 改变标准系列浓度范围后,因不需要配制500 $\mu\text{g/L}$ 的铅标准中间液,10 mL吸量管与100 mL容量瓶的使用次数减少, $u_{\text{rel}}(s)$ 降低但变化不是十分明显。因各容量玻璃量器的使用次数在方法改进前后没有发生太大变化,故 $u_{\text{rel}}(s)$ 控制在一定的较低范围。需要注意的是不同容量玻璃量器的示值允许差不同,在溶液配制过程中要尽量降低使用小容量玻璃量器的次数,选择级别较高的玻璃量器,并减少标准中间液的配制个数,可有效降低不确定度。

2.3.4 重复性测定 改变重复测量数目,将试验中样品重复性测定数目 n 从6个增加到10个,并在同样的仪器条件和参数下进行测定,评定结果见表7, $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 从0.006 6降为0.004 4。由式(6)~式(8)可知,增大样品重复测量数目 n 可以降低不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{rep})$,减小来自随机误差的影响,且茶叶样品消解较完全,在利用ICP-MS进行测量时,铅元素受到的质谱及非质谱干扰程度较低,使所得平均值 $\bar{X}$ 更接近最终估计值,提高了评定的可靠性。从方法改进前后重复性测定的比较还可以看出,由于平均值 $\bar{X}$ 都表现出较低的分散性,标准偏差 $S(x)$ 都较低, $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 也随之变低。

2.3.5 样品消解过程 同重复性评定,增加样品数目 n 可降低不确定度,故在6份绿茶标准物质中加入100 $\mu\text{g/L}$ 的

表7 方法改进后样品重复性测定评定结果

Table 7 Results of repeatability determination after method improvement

测量值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值 $\bar{X}$ /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$S(x)$	$u(\text{rep})$	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$
0.344,0.342,0.337,0.336,0.341,0.348,0.346,0.335,0.336,0.345	0.341	0.004 7	0.001 5	0.004 4

铅标准溶液 0.5 mL, 做加标回收试验。将加标样品份数从 4 份增加至 6 份时, 不确定度评定结果见表 8, $u_{\text{rel}}(\text{pre})$ 为 0.004 3, 但相对标准不确定度在改进前后无明显差异。 $t > t(95, 5)$, 平均回收率与 1.0 有显著性差异, 应用回收率校正因子修正检测结果。由于样品消解较完全, 铅元素受到的干扰程度较低, 方法改进前后平均加标回收率 $\bar{R}$ 都较好, 且表现出较低的分散性, 故标准偏差 $S(R)$ 较低, $u_{\text{rel}}(\text{pre})$ 也处于较低范围。

2.3.6 样品消解液定容 以大容量容量瓶进行定容可以降低由样品定容带来的相对标准不确定度, 但会改变校准曲线拟合引入的不确定度。如果样品定容至

50 mL, 经计算样品定容产生的相对标准不确定度为 0.000 72, 与定容至 25 mL 的相比变化不大, 但校准曲线拟合产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$ 由 0.010 增加至 0.024, 变化较大, 综合考虑消解液定容体积仍选择 25 mL。样品消解液定容引入的相对标准不确定度较小, 甚至可以忽略不计。

通过以上方法改进, 相对合成标准不确定度 $u_{\text{crel}}(X)$ 从 0.038 降为 0.019, 合成标准不确定度 $u_c(X)$ 从 0.013 mg/kg 降为 0.006 5 mg/kg, 扩展不确定度从 0.026 mg/kg 降为 0.013 mg/kg, 测量结果为 (0.341 ± 0.013) mg/kg, $k=2$ 。方法改进前后的评定结果对比见表 9。

表 8 方法改进后样品消解引入的不确定度

Table 8 Uncertainty introduced by sample digestion after method improvement

回收率 $R/\%$	平均回收率 $\bar{R}/\%$	$S(R)/\%$	$u(\bar{R})$	$u_{\text{rel}}(\bar{R})$	$t(95, 5)$	t 值
91.3, 90.1, 89.6, 90.9, 90.6, 92.3	90.5	0.95	0.003 9	0.004 3	2.45	24.4

表 9 方法改进前后的对比

Table 9 Comparison before and after method improvement

试验方法	校准曲线拟合	样品称量	标准溶液配制	重复性测定		
方法改进前	标液系列 0, 1, 5, 10, 30, 50 $\mu\text{g/L}$, $p=6$, $\bar{c}=3.46 \mu\text{g/L}$, $c_0=19.17 \mu\text{g/L}$, $s_y=0.002\ 1$, $u(c)=0.11 \mu\text{g/L}$, $u_{\text{rel}}(c)=0.032$	$m=0.25 \text{ g}$, $u_{\text{rel}}(m)=0.017$	使用 1 mL 吸量管 3 次, 5 mL 吸量管 2 次, 10 mL 吸量管 3 次, 100 mL 容量瓶 8 次, $u_{2\text{rel}}(s)=0.007\ 7$, $u_{\text{rel}}(s)=0.008\ 5$	$\bar{X}=0.346 \text{ mg/kg}$, $p=6$, $u_{\text{rel}}(\text{rep})=0.006\ 6$		
方法改进后	标液系列 0, 1, 3, 5, 8, 10 $\mu\text{g/L}$, $p=10$, $\bar{c}=4.77 \mu\text{g/L}$, $c_0=4.5 \mu\text{g/L}$, $s_y=0.001\ 2$, $u(c)=0.050 \mu\text{g/L}$, $u_{\text{rel}}(c)=0.010$	$m=0.35 \text{ g}$, $u_{\text{rel}}(m)=0.012$	使用 1 mL 吸量管 3 次, 5 mL 吸量管 2 次, 10 mL 吸量管 1 次, 100 mL 容量瓶 7 次, $u_{2\text{rel}}(s)=0.007\ 1$, $u_{\text{rel}}(s)=0.007\ 9$	$\bar{X}=0.341 \text{ mg/kg}$, $p=10$, $u_{\text{rel}}(\text{rep})=0.004\ 4$		
试验方法	样品消解过程	样品消解液定容	$u_{\text{crel}}(X)$	$u_{\text{c}}(X)$	$U/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$X/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
方法改进前	$n=4$, $u_{\text{rel}}(\text{pre})=0.005\ 2$	$v=25 \text{ mL}$, $u_{\text{rel}}(V_{25})=0.000\ 77$	0.038	0.013	0.026	0.346 ± 0.026
方法改进后	$n=6$, $u_{\text{rel}}(\text{pre})=0.004\ 3$	$v=25 \text{ mL}$, $u_{\text{rel}}(V_{25})=0.000\ 77$	0.019	0.006\ 5	0.013	0.341 ± 0.013

3 结论

按照国家标准利用电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中铅的含量, 并对其不确定度进行了评定。结果显示, 茶叶中铅的含量为 0.346 mg/kg 时, 扩展不确定度为 0.026 mg/kg, 测量结果为 (0.346 ± 0.026) mg/kg, $k=2$ 。通过改变标准曲线浓度范围, 在确保能完全消解样品前提下适当加大称样量等主要改进措施后, 相对合成标准不确定度从 0.038 降为 0.019, 扩展不确定度从 0.026 mg/kg 降为 0.013 mg/kg, 测量结果为 (0.341 ± 0.013) mg/kg, $k=2$, 不确定度下降明显。茶叶样品由于只能称取较小质量进行消解, 方法改进前后校准曲线拟合和样品称量始终是最大的两个不确定度分量, 是试验不确定度的主要来源。

该研究主要对数学模型参数及试验操作过程中主要影响因素进行了不确定度评定, 未讨论样品均匀性、试剂

纯度等其他因素。由于很难得到样品中目标组分含量的不均匀性数据, 且相关研究表明按照严格的样品制备程序得到的样品, 其均匀性带来的不确定度对合成不确定度的贡献很小^[15], 故未予评定。试验采用优级纯试剂, 硝酸纯度、浓度以及试剂的铅空白值引入的不确定度都较小, 国标方法推荐使用优级纯及以上级别试剂, 因此当使用级别较低的分析纯、化学纯等试剂时还需进行不确定度评定。

参考文献

[1] 韩伟, 王成文, 彭敏, 等. 川南山区土壤与农作物重金属特征及成因[J]. 环境科学, 2021, 42(5): 2 480-2 489.
HAN W, WANG C W, PENG M, et al. Characteristics and origins of heavy metals in soil and crops in mountain area of southern Sichuan[J]. Environmental Science, 2021, 42(5): 2 480-2 489.

- [2] 姚晶晶, 崔文文, 王明锐, 等. 湖北典型地区茶叶—土壤重金属相关性研究[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1 282-1 286.
YAO J J, CUI W W, WANG M R, et al. Correlation of heavy metal pollution in tea and soils in typical areas of Hubei[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(12): 1 282-1 286.
- [3] 刘志东, 刘念, 农骐郢, 等. 铅中毒患者驱铅治疗效果的影响因素[J]. 环境化学, 2023, 42(10): 3 310-3 316.
LIU Z D, LIU N, NONG Q Y, et al. Factors on the effect of lead-elimination treatment in lead-poisoned patients[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(10): 3 310-3 316.
- [4] 顾明华, 吕玲, 章敏华, 等. 上海市 2012—2017 年非传统严重铅污染行业作业人员血铅水平及影响因素[J]. 环境与职业医学, 2018, 35(9): 816-820.
GU M H, LÜ L, ZHANG M H, et al. Blood lead levels and related risk factors among workers in non-traditional industries with heavy lead pollution in Shanghai in 2012—2017[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2018, 35(9): 816-820.
- [5] 彭树翔, 李文博. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定辣椒果肉和种子中金属元素污染物含量分布[J]. 食品科技, 2023, 48(7): 280-285.
PENG S X, LI W B. Determination of the distribution of pollution elements in chili pulp and seeds by microwave digestion-Inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2023, 48(7): 280-285.
- [6] 王书勤, 金艳妮, 赵娜娜, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定花岗伟晶岩中稀土和稀散元素[J]. 冶金分析, 2023, 43(12): 25-32.
WANG S Q, JIN Y N, ZHAO N N, et al. Determination of rare earth and scattered elements in granite pegmatite by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(12): 25-32.
- [7] 闫六英, 王晓娟, 赵迎丽, 等. 超声水浸提—电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中汞的含量[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(9): 1 197-1 203.
YAN L Y, WANG X J, ZHAO Y L, et al. Determination of mercury content in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with ultrasonic aqua regia leaching[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(9): 1 197-1 203.
- [8] 国家市场监督管理总局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Evaluation and expression of uncertainty in measurement: JJF 1059.1—2012 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [9] 张雪梅, 孔祥吉, 田丰. 高效液相色谱—串联质谱法测定饮用水中季铵盐类消毒剂的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2024, 40(6): 77-82, 89.
ZHANG X M, KONG X J, TIAN F. Evaluation of uncertainty in determination of two quaternary ammonium salt disinfectants in drinking water by high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2024, 40(6): 77-82, 89.
- [10] 周灵, 万春艳. ICP-MS测定食品中镉的不确定度评定[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(16): 142-144, 148.
ZHOU L, WAN C Y. Evaluation of uncertainty in the determination of cadmium in food by ICP-MS[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2020, 59(16): 142-144, 148.
- [11] 程明焱, 刘和连. 电感耦合等离子体质谱法测定食用植物油中重金属元素的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(4): 1 456-1 462.
CHENG M Y, LIU H L. Uncertainty evaluation of determination of the heavy metals content in edible vegetable oil by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(4): 1 456-1 462.
- [12] 戴礼洪, 姜红新, 李军幸, 等. 湿法消解—电感耦合等离子体质谱法测定大米中镉的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2022, 31(2): 82-87.
DAI L H, JIANG H X, LI J X, et al. Uncertainty evaluation of determination of cadmium in rice by wet digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022, 31(2): 82-87.
- [13] 邓勃. 关于校正曲线建立和应用中一些问题的探讨[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 1-7.
DENG B. The discussion on some problems with construction and application of calibration curve[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(3): 1-7.
- [14] 高瑞峰, 高孟朝, 凌睿, 等. ICP-MS测定淀粉铝含量的不确定度评定及改进方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(4): 1 211-1 216.
GAO R F, GAO M C, LING R, et al. Improving analytical methods by uncertainty evaluation with the case of determination of aluminum in starch products by ICP-MS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(4): 1 211-1 216.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 基于样品消解的金属组分分析: GB/T 35657—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Guideline for verification and validation of chemical analysis method and internal quality control—metal component analysis based on sample digestion: GB/T 35657—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.