

电感耦合等离子体质谱法测定大米中总砷、镉和铅含量的不确定度评估

胡桂霞*, 曹美萍, 张燕峰

(上海市松江食品药品检验所, 上海 201600)

摘要: 目的 评估电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定大米中总砷、镉和铅含量的不确定度。**方法** 依据 GB 5009.268—2016, 利用电感耦合等离子体质谱法测定大米中总砷、镉和铅含量, 按照 CANS-GL 006: 2018 的评估方法, 建立测量结果的不确定度评估模型, 分析不确定度来源, 计算不确定度分量并合成。**结果** 大米中总砷、镉和铅含量分别为 0.0913、0.0793、0.0265 mg/kg, 扩展不确定度分别为 0.00828、0.00484、0.00322 mg/kg ($k=2$)。**结论** 影响总砷、镉和铅不确定度的主要因素为标准曲线拟合, 其次为标准溶液配制过程, 而重复测定、加标回收和样品制备可忽略不计。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 不确定度; 大米; 总砷; 镉; 铅

Uncertainty evaluation for determination of total arsenic, cadmium and lead content in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry

HU Gui-Xia*, CAO Mei-Ping, ZHANG Yan-Feng

(Shanghai Songjiang Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201600, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of total arsenic, cadmium and lead in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** According to GB 5009.268—2016, the contents of total arsenic, cadmium and lead in rice were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. According to the CANS-GL 006: 2018, a mathematical model for uncertainty evaluation was established, the source of uncertainty was analyzed, and the component of uncertainty was quantified and synthesized. **Results** The content of the total arsenic, cadmium and lead in rice were 0.0913, 0.0793 and 0.0265 mg/kg, respectively, and the expanded uncertainties were 0.00828, 0.00484 and 0.00322 mg/kg ($k=2$). **Conclusion** The main factor influencing the uncertainty of total arsenic, cadmium and lead is the standard curve fitting, followed by the standard solution preparation process, while repeatability, recovery rate experiment and sample preparation are negligible.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; uncertainty; rice; total arsenic; cadmium; lead

*通信作者: 胡桂霞, 硕士, 主要研究方向为食品检测质量与安全。E-mail: xia19860302@163.com

*Corresponding author: HU Gui-Xia, Master, Shanghai Songjiang Institute for Food and Drug Control, No.1506, West of Ledu Road, Songjiang District, Shanghai 201600, China. E-mail: xia19860302@163.com

0 引言

大米是地球上最重要的食物来源,大米质量安全关系着全球约 50%人类的口粮安全,因此大米的质量安全是粮食安全最重要的部分。但是,随着环境污染、化肥、农药的过度使用,农田土壤、水源中金属的含量急剧上升,大米种植环境遭受重金属污染,严重威胁着人们的身体健康^[1-2]。近年来,屡次曝光的“毒大米”事件,引起消费者对大米质量安全的担忧^[3]。其中,生物毒性相对显著的砷、镉和铅含量是大米质量安全控制的重要污染指标^[4]。电感耦合等离子体质谱仪因具有灵敏度高、检出限低、检测速度快、多元素同时测定等优点而成为发展最快的无机超痕量和痕量分析技术^[5-6]。

痕量分析对于结果的准确度具有较高的要求,而实际的检测工作中,基体效应、前处理损失、称量、定容体积、加标回收、仪器的不确定度、测量方法的估计、测量环境的变化等影响因素给测量结果带来一定的误差^[7-8]。因此,为了更加科学合理的表述电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)的测量结果,更能反映重金属含量的真实值,可建立数学模型对检测过程产生的不确定度进行评定^[9-10]。《化学分析中不确定度的评估指南》和《化学分析测量不确定度评定》对不确定度进行了规范^[11-12]。同时,实验室认可准则提出要求,在分析检测过程中,需要建立并应用不确定度评估程序^[13-14]。因此,在食品检测中对测量结果的不确定度进行评定具有重要的意义^[15-16]。

关于 ICP-MS 测定食品重金属元素含量的不确定度评估已有报道^[17-22],且均对其影响因素进行了初步分析,但是同时测定大米中总砷、镉和铅含量的不确定度评估报道鲜少。GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[23]是利用 ICP-MS 同时测定食品中多元素,为评估该标准具体实施中的不确定度,本研究以微波消解法对大米样品进行前处理,参考上述相关不确定度评估指南,分析 GB 5009.268—2016 中 ICP-MS 方法检测过程中的不确定度影响因素,并对不确定度进行评估,以选择合适的质控手段以降低总体不确定度,提高测量结果的可信度和准确度,为科学评估不确定度提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

大米购于当地市场。

金属混合标准溶液及内标混合溶液(均为 10 μg/mL,美国安捷伦公司);浓硝酸(65%,电子级,江苏晶瑞化学股份有限公司);超纯水(电阻率 > 18.2 MΩ·cm)。

8800 型电感耦合等离子质谱仪(美国安捷伦公司);Mars 6 微波消解仪(美国 CEM 公司);SECURA 224-1CN 型电子天平(德国 Sartorius 公司);Milli-Q 超纯水机(美国默克密理博公司);JYL-C020 粉碎机(杭州九阳生活电器有限公司);移液管和容量瓶均为 A 级器具;器具按照国家检定规程要求进行检定^[24-25]。

1.2 实验方法

1.2.1 标准曲线配制

用移液管吸取 10 μg/mL 砷、镉和铅混合标准溶液 5.00 mL 置 50 mL 容量瓶中,用 5%硝酸溶液稀释至刻度,即得混合标准中间液(1.00 μg/mL)。分别吸取 2.50 mL 的混合标准中间液(1.00 μg/mL)至 50 mL 容量瓶中,用 5%HNO₃ 溶液稀释至刻度,配制成含砷、镉和铅浓度为 50.0 ng/mL 的标准系列溶液,分别吸取浓度为 50.0 ng/mL 的标准溶液 0.500、1.00、1.50、3.00、5.00 mL 至 50 mL 容量瓶中,用 5%HNO₃ 溶液稀释至刻度,配制成含砷、镉和铅浓度为 0.500、1.00、1.50、3.00 和 5.00 ng/mL 的标准系列溶液。同时,取含锗、铟和铋浓度为 100 μg/mL 内标溶液 1.00 mL,置 100 mL 容量瓶中,用 5%HNO₃ 稀释至刻度,混匀得 1.00 μg/mL 内标使用液。

1.2.2 样品制备

准确称取 11 份 0.5000 g 大米样品粉末,置于消解罐中,加入 6 mL 浓硝酸,放置过夜后,放入 MARS 高通量密闭微波消解仪,采用程序升温法进行微波消解。消解后得到澄清透明的溶液,于 100 °C 赶酸 30 min,用超纯水转移样品,定容至 50 mL,混匀备用,采用同样方法做空白试样。

1.2.3 ICP-MS 检测

ICP-MS 仪器测定参数:射频功率 1500 W,等离子体流量 15.0 L/min,载气流量 0.8 L/min,辅助气流量 0.8 L/min,采集模式为双模式(脉冲/模拟),Ni 采样锥和 Ni 截取锥,蠕动泵转速为 0.3 r/s^[26]。

测定前,对仪器进行调谐,采用在线加入内标消除基体效应,运用碰撞反应池技术消除多原子分子干扰。当内标元素的相对标准偏差大于 5%或者信号漂移超出 80%~120%时,需要对样品重新测定,且每个样品重复测定 3 次。以标准溶液中待测元素和内标元素响应值强度的比率 Y 为纵坐标,元素浓度 C 为横坐标,对样品的含量进行全定量分析,从标准曲线上计算相应的浓度。

1.3 计算公式

测量数学模型见公式(1)。

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \quad \text{式(1)}$$

式中: X 试样中元素的含量,mg/kg; C 由标准曲线测得的供试品溶液中元素的浓度 ng/mL; C_0 由标准曲线测得的空白液中元素的浓度,ng/mL; V 试样消化液总体积,mL; m 待测样品的质量,g;1000—换算系数。

2 结果与分析

2.1 不确定度来源分析

本实验分为样品前处理、仪器检测 and 数据处理三部分, 根据检测方法分析不确定度来源^[27-28], 如图 1 所示: 样品制备包含称量和定容两部分, 不确定度由天平和容量瓶共同引入, 以 $u_{\text{rel}}(M)$ 表示; 包含微波消解、赶酸、转移等前处理过程的不确定度由损耗引入, 用 $u_{\text{rel}}(R)$ 表示; 标准溶液配制过程由标准物质、天平、移液管和容量瓶共同引入, 以 $u_{\text{rel}}(S)$ 表示; 标准曲线拟合引入的不确定度用 $u_{\text{rel}}(Y)$ 表示; 测量重复性引入的不确定度用 $u_{\text{rel}}(x)$ 表示。

2.2 不确定度评定

能够用统计学方法对在规定条件下测量得到的量值进行测量不确定度的评定即为 A 类评定, 对 n 次独立重复测量得到的测量值进行统计分析获得试验标准偏差 s , 用测量平均值作为估计值, 被测量值的 A 类评定通用公式为^[27]:

$$u(x) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} / \sqrt{n} \quad \text{式(2)}$$

$$u_{\text{rel}}(x) = \frac{u(x)}{\text{测量平均值}} \quad \text{式(3)}$$

公式(2)和(3)中 $u(x)$ 为在重复性条件或重现性条件下对同一被测量独立重复观测 n 次, 得到 n 个测量值 $x_i (i=1, 2, 3, \dots, n)$, 被重复测量 x 的 A 类标准不确定度, 即贝塞尔公式。 $u_{\text{rel}}(x)$ 为相对标准不确定度。

根据有关信息估计的先验概率分布得到的标准偏差

估计值的方法为 B 类评定。B 类评定的方法是根据有关的信息或经验, 判断被测量值的可能区间, 假设被测量值的概率分布, 根据概率分布 p 确定 k , 则 B 类评定的标准不确定度计算见公式(4), a 为被测量可能值区间的半宽度; $u_{\text{rel}}(x)$ 计算参考公式(3):

$$u(x) = \frac{a}{k} \quad \text{式(4)}$$

2.2.1 样品制备过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(M)$

(1) 样品称量引起的不确定度分量 $u_{\text{rel}}(m)$:

根据天平检定规程^[25], 实验室称样用天平经检定为 1 级合格, 最小量程为 0.1 mg, 差量法称取样品质量, 11 份样品称量的均值为 0.4238 g, 消解罐和样品称样量在 50~200 g。

天平检定分度值 $e=1$ mg, 天平允许最大误差为 ± 1.0 mg, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 天平允差引入的不确定度为:

$$u_{m1} = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 0.0005774。$$

天平实际分度值 $d = 0.1$ mg, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 天平分辨率引入的不确定度为:

$$u_{m2} = \frac{0.1 \times 10^{-3}}{2 \times \sqrt{3}} = 0.00002887。$$

合并该两项分量, 并重复计算两次产生的相对标准不确定度, 天平称量中天平允差和天平分辨率引起的相对标准不确定度^[27-28]为:

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{\sqrt{(u_{m1}^2 + u_{m2}^2) \times 2}}{0.4238} = 0.001929。$$

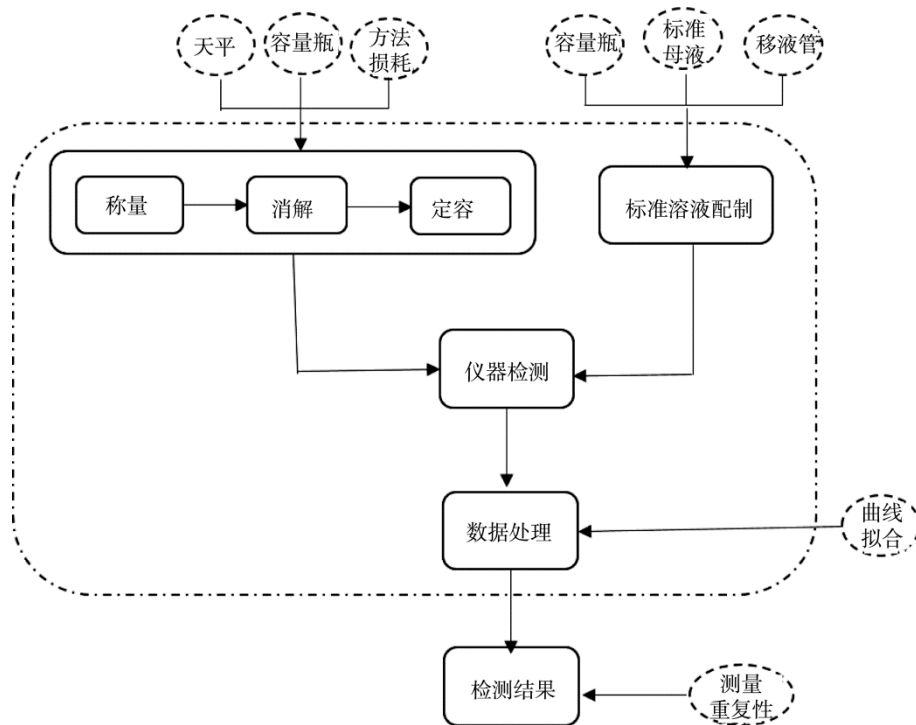


图 1 ICP-MS 测定大米中总砷、镉和铅的方法和不确定度来源

Fig.1 Total arsenic, cadmium and lead determination in rice by ICP-MS and the sources of uncertainty

(2)样品消化液定容引起的不确定度 $u_{rel}(V)$

采用 50 mL 容量瓶定容, 根据玻璃量器检定证书和 JJG 196—2006 《常用玻璃量器检定规程》^[24]介绍 A 级玻璃量器的允差 ± 0.05 mL, 按均匀分布($k = \sqrt{3}$)评定, 校准引起的不确定度 $u_{校准} = 0.02887$ 。

温度: 实验室温度在 (20 ± 2) °C 之间变化, 查得水的膨胀系数为 $(\alpha) = 2.1 \times 10^{-4}$ °C⁻¹, 按均匀分布计算不确定度:

$$u_t = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 2 \times 50}{\sqrt{3}} = 0.002970。$$

因此, 考虑到温度的影响, 定容体积为 50.00 mL, 样品消化液定容引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V) = \frac{\sqrt{u_t^2 + u_{校准}^2}}{50.00} = 0.0005804。$$

所以样品制备相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(M) = \sqrt{u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(V)^2} = 0.002014。$$

2.2.2 标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(S)$

标准母液逐步稀释至工作浓度, 包含标准物质和逐步稀释引入的不确定度, 标准物质数值是否准确及工作液配制过程对不确定度带来一定的影响。配制标液使用的器

具越多, 不确定度越大, 尽量较少溶液稀释步骤以降低测量不确定度。

(1)标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(S)_1$

根据标准母液出具证书, 总砷、镉和铅的相对扩展不确定度为 0.5% ($k=2$), 其相对标准不确定度为:

$$u_{rel, As}(S)_1 = u_{rel, Cd}(S)_1 = u_{rel, Pb}(S)_1 = \frac{0.5\%}{2} = 0.0025。$$

(2)逐步稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(S)_2$

标准曲线溶液逐步稀释过程需要使用到下述移液管和容量瓶, 根据各玻璃量器检定证书和 JJG 196—2006 常用玻璃量器检定规程, 介绍 A 级玻璃量器的允差, 概率分布均匀按 $k = \sqrt{3}$ 计算。

实验室温度在 (20 ± 2) °C 之间, 查得水的膨胀系数为 $(\alpha) = 2.1 \times 10^{-4}$ °C⁻¹, 按均匀分布($k = \sqrt{3}$)计算不确定度:

$$u_t = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 2}{\sqrt{3}} = 2.425 \times 10^{-4}。$$

所以单次使用玻璃量器引起的相对标准不确定度见公式(5), 其中 V 为使用器具的实际体积:

$$u_{rel} = \frac{\sqrt{(u_t)^2 + u^2}}{V} \quad \text{式(5)}$$

标准曲线配制量具引起的相对标准不确定度如表 1。

表 1 标准曲线配制量具引起的相对标准不确定度
Table 1 Relative standard uncertainty caused by standard curve preparation of measuring tools

标定容量/	使用次数	容量允差	标准不确定度	移取或定容体积 V/mL	相对标准不确定度 u_{rel} (单次)
1 mL 分度吸量管	1	± 0.008	0.0046	0.5	$u_{rel1} = 9.2 \times 10^{-3}$
1 mL 分度吸量管	1		0.0046	1.0	$u_{rel2} = 4.6 \times 10^{-3}$
5 mL 分度吸量管	1		0.0144	1.5	$u_{rel3} = 9.6 \times 10^{-3}$
5 mL 分度吸量管	1	± 0.025	0.0144	2.5	$u_{rel4} = 5.8 \times 10^{-3}$
5 mL 分度吸量管	1		0.0144	3	$u_{rel5} = 4.8 \times 10^{-3}$
5 mL 分度吸量管	2		0.0144	5	$u_{rel6} = 2.9 \times 10^{-3}$
50 mL 容量瓶	7	± 0.05	0.029	50	$u_{rel7} = 5.8 \times 10^{-4}$

标准曲线配制引起的相对标准不确定度分量见表 1, 考虑使用次数后, 合成标准溶液配制引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(S)_2 = \sqrt{\frac{u_{rel1}^2 + u_{rel2}^2 + u_{rel3}^2 + u_{rel4}^2 + u_{rel5}^2 + 2 \times u_{rel6}^2 + 7 \times u_{rel7}^2}{u_{rel5}^2 + 2 \times u_{rel6}^2 + 7 \times u_{rel7}^2}} = 0.017。$$

因此, 标准溶液配制引入的相对标准不确定度合成:

$$u_{rel, Pb}(S) = u_{rel, Cd}(S) = u_{rel, As}(S) = \sqrt{u_{rel}(S)_1^2 + u_{rel}(S)_2^2} = 0.017。$$

2.2.3 加标回收引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$

回收率是常用的一种准确度评价试验, 用加标回收率计算检测过程如样品称量、消解、定容和测量过程中基体干扰等导致金属元素损失或者污染, 引入的不确定度用

加标回收表示。平行称取样品 6 份($n=6$), 加入标准母液, 前处理方法同样品一致。回收率引入的不确定度为公式(6), 其中 s 为 6 份加标回收率的标准偏差, R 为对应元素的平均回收率, 其相对标准不确定度计算结果见表 2:

$$u_{rel}(R) = \frac{s}{\bar{R}} \div R \quad \text{式(6)}$$

表 2 加标回收不确定度计算
Table 2 Calculation of uncertainty of recovery rates

元素	标准偏差 s	回收率平均值 $R/\%$	$u_{rel}(R)$
总砷	1.79	100.37	0.00728
镉	1.63	98.64	0.00675
铅	0.70	98.99	0.00289

2.2.4 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(Y)$

标准工作液包含 5 个浓度点(0.500、1.00、1.50、3.00、5.00 ng/mL), 采用在线内标法, 由 ICP-MS 检测, 每个点测 3 个平行, 得到对应的质谱强度 CPS 作为分母, 与内标质谱强度 CPS 的比值为 $Y(CPS_{As}/CPS_{Ge})$ 、 $Y(CPS_{Cd}/CPS_{In})$ 和 $Y(CPS_{Pb}/CPS_{Bi})$ 以标液工作浓度为横坐标, 以 Y 为纵坐标, 最小二乘法拟合得到线性方程($Y=aC+b$)及相关系数 r , 其中总砷、镉和铅的线性方程分别为 $Y=0.0078*C+3.2211\times 10^{-5}$, $Y=0.0024*C+2.5318\times 10^{-6}$ 和 $Y=0.0198*C+1.7539\times 10^{-4}$, 相关系数 r 均为 1.0000, $\sum(C_i - \bar{C})^2$ 为 13.3。引入的不确定度按公式(7)~公式(9)计算^[27]:

$$u_s = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_{\text{样}} - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad \text{式(7)}$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (Y_i - Y)^2} \quad \text{式(8)}$$

$$u_{rel, As}(Y) = \frac{u_{As}}{\bar{C}_{\text{样}}} \quad \text{式(9)}$$

式(7)中: s 为标准系列响应值残差的标准偏差; b 为标曲斜率; a 为标准曲线截距; p 为被测样品平行测定次数, 11; n 为标液重复测定次数, 15(每个标准溶液重复测定 3 次); $\bar{C}_{\text{样}}$ 为被测样品浓度(n 个)的平均值, ng/mL; \bar{C} 为拟合曲线各点理论浓度的平均值, ng/mL。

式(8)中 Y 为元素的离子计数与相应内标的计数比值; 式(9)中分母为该元素 11 份样品的浓度均值, ng/mL。

标准曲线拟合引入的相对标准不确定度结果见表 3。标准曲线拟合引入的不确定度分量对不确定度贡献最大, 分别为 90.2%、78.7%和 92.9%。作为对比, 另外配制了 2 个系列的标准曲线, 其浓度范围分别为 1.00~20.0 ng/mL 和 5.00~100 ng/mL, 随着标准曲线质量浓度提高, 标准曲线线性方程和校准后元素含量变化不大, 但是不确定度增加较为明显。相比于标准曲线 1 拟合, 标准曲线 3 拟合引入的不确定度分量是其 10~50 倍(见表 4), 主要原因是公式(8)中 s 显著增大导致。因此, 可结合 ICP-MS 的灵敏度与待测样品中样液的浓度, 选择合适的标准曲线, 以减少标准曲线拟合引入的不确定度分量。

表 3 标准曲线拟合引入的不确定度

Table 3 Uncertainty introduced by standard curve fitting

元素	S	u_s	$\bar{C}_{\text{样}}/(\text{ng/mL})$	u_{rel}
As	0.0004437	0.03169	0.77416	0.04093
Cd	0.00006720	0.01616	0.67230	0.02404
Pb	0.0003855	0.01305	0.23093	0.05651

表 4 不同标准曲线拟合引入的不确定度对比

Table 4 Comparison of uncertainty introduced by different standard curve fitting

元素	u_{rel} (曲线 1)	u_{rel} (曲线 2)	u_{rel} (曲线 3)
As	0.04093	0.1333	0.5007
Cd	0.02404	0.2078	1.162
Pb	0.05651	0.3836	1.409

2.2.5 样品测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(x)$

检测过程中, 会受到许多随机因素的影响, 在制样均匀的前提下, 如检测设备的稳定性、操作人员的熟练程度等, 因此需要重复测量。本实验按照 1.2.2 方法平行制备 11 份样品待测液, 重复测定结果见表 5, 样品测量重复性测定引入的不确定度为 A 类评定, 计算参考公式(2)和公式(3), 其中 $n=11$ 。

表 5 11 份样品中元素含量的重复测量结果

Table 5 Repeated measurement results of element content in 11 rice samples

样品	称样量/mg	元素含量 $X/(\text{mg/kg})$		
		总砷	镉	铅
平均值 \bar{x}	0.4238	0.0913	0.0793	0.0265
标准偏差 S	0.01201	0.001895	0.001082	0.001251

重复测量引入相对标准不确定度分量: 总砷、镉和铅分别为 0.006258、0.004113 和 0.01423。

从结果看, 重复性测量引入的不确定度分量相对较小, 这跟定期维护保养仪器的进样管、内标管、雾化器、矩管、采样锥和透镜和每次使用均调谐优化仪器参数等有关, 如果重复测定的不确定度较大, 需要对仪器进行保养以提高仪器稳定性, 在测数据时增加重复检测次数, 亦可达到减少样品重复测量引入的不确定度。

2.3 不确定度分量

大米样品中总砷、镉和铅相对标准不确定度分量见表 6, 合成按照公式(10)计算, 设定包含因子为 2, 得到合成后的相对标准不确定度和扩展不确定度见表 7:

$$u_{rel} = \sqrt{\frac{u_{rel}(M)^2 + u_{rel}(S)^2 + u_{rel}(R)^2 + u_{rel}(Y)^2 + u_{rel}(x)^2}{u_{rel}(R)^2 + u_{rel}(Y)^2 + u_{rel}(x)^2}} \quad \text{式(10)}$$

表 6 检测过程的相对不确定分量
Table 6 Relative uncertainty components of detection process

序号	分量来源	不确定度分量	总砷(As)	镉(Cd)	铅(Pb)
1	样品制备	$u_{rel}(M)$		0.002014	
2	标曲溶液	$u_{rel}(S)$		0.017	
3	加标回收	$u_{rel}(R)$	0.00728	0.00675	0.00289
4	标曲拟合	$u_{rel}(Y)$	0.04093	0.02404	0.05651
5	测量重复性	$u_{rel}(x)$	0.006258	0.004113	0.01423

表 7 大米中总砷、镉和铅的标准不确定度结果
Table 7 Uncertainty results of total arsenic, cadmium and lead in rice

项目	总砷(As)	镉(Cd)	铅(Pb)
合成相对不确定度	0.04539	0.03055	0.06080
元素平均含量/(mg/kg)	0.0913	0.0793	0.0265
标准不确定度	0.00414	0.00242	0.00161
扩展不确定度	0.00828	0.00484	0.00322
相对扩展不确定度/%	9.1	6.1	12.2

3 结 论

本研究参考 GB 5009.268—2016 国家标准, 基于实验室给出的数据, 对 ICP-MS 同时测定大米中总砷、镉和铅含量的不确定来源和建立的数学模型进行分析, 并根据数据分析因果, 通过对重复测量、标准曲线拟合、加标回收率、标准物质配制和样品制备的相对不确定度进行计算表征检测过程的不确定度, 并通过其对总体不确定度的贡献, 找到影响不确定度的主要因素, 即标准曲线拟合。通过对标准曲线拟合进行分析, 发现在保证仪器灵敏度的基础上, 尽可能选择合适的标准曲线范围, 以降低该不确定度分量, 提高检测结果的置信度和准确度。

参考文献

[1] 王利红, 尹西翔, 李赛钰, 等. 重金属污染与水稻食用安全探讨[J]. 现代农业科技, 2010, (22): 291-292.
WANG LH, YIN XX, LI SJ, *et al.* Discussion on heavy metal pollution and edible safety of rice [J]. Mod Agric Sci Technol, 2010, (22): 291-292.

[2] 董良潇. 浙江省农田土壤和农作物重金属污染评价[D]. 温州: 温州大学, 2017.
DONG LX. Accessment of heavy metal pollution in farmland soil and agriculture production in Zhejiang province [D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2017.

[3] 刘斌, 黎天勇, 蔡扬尧. “镉大米”的现状、危害及修复方法简述[J]. 现代食品, 2018, (21): 86-89.
LIU B, LI TY, CAI YX. Brief introduction to status, hazards and repair methods of cadmium rice [J]. Mod Food, 2018, (21): 86-89.

[4] 石春红, 曹美萍, 胡桂霞. 松江区消费环节大米重金属污染状况及安全评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 7240-7244.
SHI CH, CAO MP, HU GX. Contamination status and safety assessment of heavy metals in rice consumed in Songjiang district [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(21): 7240-7244.

[5] 张高强. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定大米中 27 种元素的含量[J]. 粮食与饲料工业, 2016, 12(11): 14-17.
ZHANG GQ. Simultaneous determination of 27 elements in rice by ICP-MS with microwave digestion [J]. Cereal Feed Ind, 2016, 12(11): 14-17.

[6] 蒋金花, 周安丽, 徐新忠, 等. ICP-MS 测定枸杞中的 22 种无机元素[J]. 食品工业, 2020, 41(2): 333-338.
JIANG JH, ZHOU AL, XU XZ, *et al.* Determination of 22 inorganic elements in *Lycium barbarum* L. by ICP-MS [J]. Food Ind, 2020, 41(2): 333-338.

[7] 赵军. 食品检验检测的质量控制及细节问题分析[J]. 食品安全导刊, 2019, (11): 34-35.
ZHAO J. Quality control and detail analysis of food inspection and testing [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, (11): 34-35.

[8] 王海丰. 食品检验检测的质量控制及细节问题分析[J]. 中国食品, 2018, (10): 150-151.
WANG HF. Quality control and detail analysis of food inspection and testing [J]. Chin Food, 2018, (10): 150-151.

[9] 李赵平. 电感耦合等离子体质谱法测定食用植物油中铅、总砷含量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2020, 29(2): 118-122.
LI ZP. Uncertainty evaluation in determination of lead and arsenic in edible vegetable oil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chem Anal Meter, 2020, 29(2): 118-122.

[10] 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.
- [11] CNAS—GL006—2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS—GL006—2019 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [12] JJF 1135—2005 化学分析测量不确定度评定[S].
JJF 1135—2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].
- [13] CNAS—CL01: 2018 检测和校准实验室能力认可准则[S].
CNAS—CL01: 2018 Accreditation criteria for the competence of testing and calibration laboratories [S].
- [14] OHSEKI T, LEE K, ISHIKAWA H, *et al.* An introduction to uncertainty in measurement using the GUM (guide to the expression of uncertainty in measurement) [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [15] JESPER K. The guide to expression of uncertainty in measurement approach for estimating uncertainty [J]. *Clin Chem*, 2003, (11): 11.
- [16] 翟洪稳, 范素芳, 王娟, 等. 测量不确定度在食品检验中的应用及进展[J]. 食品科学: 1-14. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200514.1031.028.html>.
- ZHAI HW, FAN SF, WANG J, *et al.* Application and progress of measurement uncertainty in food inspection and detection [J]. *Food Sci*, 1-14. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200514.1031.028.html>.
- [17] 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不确定度评定[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 determination of total arsenic in meat products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(12): 2986-2992.
- [18] 陈利平, 张宏雨, 刘敏, 等. 原子荧光法测定苹果中总汞和总砷含量不确定度评定[J]. 食品工业科技, 2020, 41(1): 213-218.
- CHEN LP, ZHANG HY, LIU M, *et al.* Evaluating uncertainty in determination of total arsenic and total mercury in apple by atomic fluorescence spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(1): 213-218.
- [19] 李建荣, 张学玲, 陈兵兵, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法研究标准曲线质量浓度范围对虾油中无机砷测量不确定度评定的影响[J]. 中国油脂, 2020, 45(4): 138-144.
- LI JR, ZHANG XL, CHEN BB, *et al.* Influence of mass concentration range of standard curve on uncertainty of determination of inorganic arsenic in krill oil by HPLC-ICP-MS [J]. *Chin Oils Fats*, 2020, 45(4): 138-144.
- [20] TUNÇ DÖ. A case study for measurement uncertainty of heavy metal analysis in drinking water with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Anal Methods*, 2016, 8(25): 5087-5094.
- [21] ALIMONTI A, FORTE G, SPEZIA S, *et al.* Uncertainty of inductively coupled plasma mass spectrometry based measurements: an application to the analysis of urinary barium, cesium, antimony and tungsten [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19(21): 3131-3138.
- [22] FUJIWARA M, KOKI H, NAKO N, *et al.* Evaluation of measurement uncertainty in the elemental analysis of sintered silicon carbide using laser ablation in liquid—inductively coupled plasma mass spectrometry with external calibration and isotope dilution [J]. *Accred Qual Assur*, 2019, 24(5): 329-339.
- [23] 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 multi-elements in foods [S].
- [24] JJG 196—2006 常用玻璃量器检定规程[S].
JJG 196—2006 Verification regulation of working glass container [S].
- [25] JJG 1036—2008 电子天平检定规程[S].
JJG 1036—2008 Verification regulation of electronic balance [S].
- [26] 石春红, 曹美萍, 胡桂霞. 基于矿物元素指纹图谱技术的松江大米产地溯源[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 1-12.
- SHI CH, CAO MP, HU GX. Geographical origin traceability of songjiang rice based on mineral elements fingerprints [J]. *Food Sci*, 2020, 41(16): 1-12.
- [27] 梁馨予, 庞桂娇. 电感耦合等离子体质谱法测定辣椒镉含量中不确定度的评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23): 8952-8957.
- LIANG XY, PANG GJ. Evaluation of uncertainty for the determination of cadmium in peppers by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(23): 8952-8957.
- [28] 张建辉, 张继红, 张丽, 等. ICP-MS法和石墨炉原子吸收法测定大米中镉含量不确定度评估的比较[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 185-189.
- ZHANG JH, ZHANG JH, ZHANG L, *et al.* Comparativestudy of uncertainty evaluation for the determination of cadmium content in rice by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Food Sci*, 2016, 37(18): 185-189.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



胡桂霞, 硕士, 主要研究方向为食品检测质量与安全。

E-mail: xia19860302@163.com