

## 对进口咖啡豆中铅测定质量控制初探

高峰 闫军 林远辉 金雨琴

(北京出入境检验检疫局技术中心 北京 100026)

**摘要** 本文通过对进口咖啡豆中铅的测定,初步进行实验室内质量控制分析——即在一个周期内(30天)连续对进口咖啡豆中的铅元素含量进行测定,系统地对分析方法、仪器设备、试剂、操作者等因素进行研究,其方法的检出限为 $0.27\mu\text{g}/\text{mL}$ ,回收率为 $111\%\sim 117\%$ 。通过绘制进口咖啡豆中铅的质量控制图,其结果是在授控范围内。

**关键词** 原子吸收光谱法 质量控制 咖啡豆 铅

## 前言

原子吸收分光光度计(AAS)以其选择性强、干扰少、准确度高和分析快速等特点,现在已广泛应用于食品、化妆品、冶金、化工、机械等领域。为加强实验室数据的管理,本实验依据实验室质量控制技术分别对分析方法、仪器设备、试剂、操作者等因素进行了研究,本文应用原子吸收分光光度计法对进口咖啡豆样品中铅元素进行实验内的质量控制分析,经过一个周期(30天)连续对进口咖啡豆中的铅元素含量进行了测定。并将实验结果通过绘制成质控图,其结果是满意的,数据是授控的。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器与试剂

仪器:AA6501F 原子吸收仪日本岛津公司。

试剂:铅标准溶液 $1000\mu\text{g}/\text{mL}$ (GBW08619 国家标准物质中心提供);国家一级标准物质茶叶(GBW07605 国家标准物质中心提供);浓硝酸(BV-III北京化学试剂研究所提供)、高氯酸(分析纯);混合酸:硝酸+高氯酸(9+1);水为二次蒸馏水。

## 1.2 实验方法

1.2.1 样品预处理 准确称取试样 $0.50\sim 1.00\text{g}$ 于锥形瓶中,放数粒玻璃珠,加 $10\text{mL}$ 混合酸,加盖浸泡过夜。次日,在电热板上加热消解,若酸量不足,可适量补加,直至冒白烟,消化液呈无色透明或略黄色,放冷,用水少量多次洗涤锥形瓶,转移至 $10\text{mL}$ 比色管中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

仪器测定条件 岛津AA6501F:波长 $283.3\text{nm}$ ,灯电流 $5\text{mA}$ ,狭缝 $0.5\text{nm}$ ,升温程序(见表1)。

1.2.2 工作曲线的绘制 吸取铅标准储备液( $1000\mu\text{g}/\text{mL}$ ),用 $0.5\text{mol/L}$ 硝酸逐级稀释至标准使

表1 石墨炉升温过程

温度(°C)	时间(s)	气体流量(L/min)	升温方式	测定开关	积分方式
80	15	1.0	斜坡	关	
130	20	1.0	斜坡	关	
350	20	1.0	斜坡	关	
600	25	1.0	平台	关	
1300	3	0.0H	平台	开	峰高
1500	2	1.0	平台	关	

用液 $1.0\mu\text{g}/\text{mL}$ 。取 $100\text{mL}$ 容量瓶7支,依次精确加入铅标准使用液( $1.0\mu\text{g}/\text{mL}$ ) $0.0\text{mL}$ , $0.1\text{mL}$ , $0.3\text{mL}$ , $0.5\text{mL}$ , $0.7\text{mL}$ , $1.0\text{mL}$ ,各相当于铅浓度 $0.00\text{ng}/\text{mL}$ , $1.00\text{ng}/\text{mL}$ , $3.00\text{ng}/\text{mL}$ , $5.00\text{ng}/\text{mL}$ , $7.00\text{ng}/\text{mL}$ , $10.00\text{ng}/\text{mL}$ 用 $0.5\text{mol/L}$ 硝酸定容至刻度,摇匀待用。

## 2 结果讨论

## 2.1 建立标准曲线

标准曲线一般应取 $n$ 个不同浓度( $C_1, C_2, C_3, C_4, \dots$ )及其相对应的吸收值来绘制。本次实验对标准曲线浓度范围进行探讨,考虑到样品的含量高低不同,选择两套不同浓度的标准曲线,即 $0.00\text{ng}/\text{mL}$ , $5.00\text{ng}/\text{mL}$ , $10.00\text{ng}/\text{mL}$ , $20.00\text{ng}/\text{mL}$ , $30.00\text{ng}/\text{mL}$ , $40.00\text{ng}/\text{mL}$ ;  $0.00\text{ng}/\text{mL}$ , $1.00\text{ng}/\text{mL}$ , $3.00\text{ng}/\text{mL}$ , $5.00\text{ng}/\text{mL}$ , $7.00\text{ng}/\text{mL}$ , $10.00\text{ng}/\text{mL}$ ,根据咖啡豆的铅元素含量范围,本实验选用 $0.00, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00\text{ng}/\text{mL}$ 的标准曲线。标准曲线的绘制是根据标准曲线回归方程( $Y=mX+b$ )进行绘制的,并且在实验中确保 $r\geq 0.995$ 以上即可(见图1,2)。

## 2.2 检出限实验

检出限:根据IUPAC的推荐,在光谱分析中,检出限是指能产生一个确证在试样中存在被测组分的分析信号所需要的该组分的最小含量或最小浓度。在

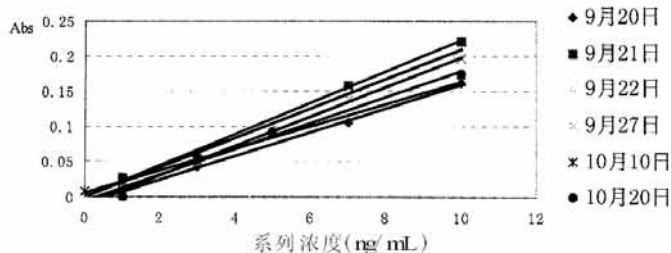


图1 低浓度系列工作曲线

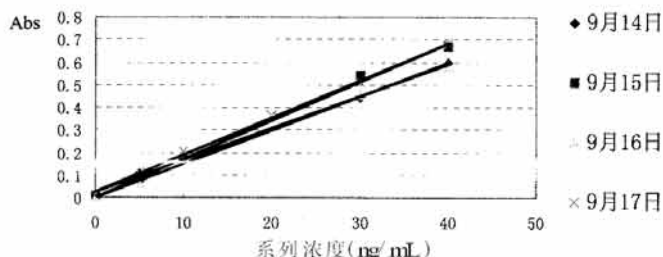


图2 高浓度系列工作曲线

测定误差遵从正态分布的条件下,检出限指能用该分析方法以给定置信度(通常取置信度99.7%)检出被测组分的最小量或最小浓度。可由最小测定标准溶液的试验信号值与空白噪声获得。

在仪器工作状态下,分别连续测定标准空白和铅的标准溶液(见表1,2)。

表1 铅空白实验结果

次数	吸光度值(A)
1	0.0209
2	0.0191
3	0.0222
4	0.0187
5	0.0248
6	0.0204
7	0.0223
8	0.0110
9	0.0194
10	0.0205
11	0.0205
标准偏差(S)	0.003442

表2 铅标准液的实验结果

次数	铅吸光度值(A)
1	0.0899
2	0.0850
3	0.0898
4	0.0839
5	0.0417
6	0.0898
7	0.0870
8	0.0854
平均值(X)	0.0878

根据公式(1)计算结果:检出限=0.27ng/mL

### 2.3 准确度实验

准确度:准确度是指测定值与真实值之间符合的程度。本实验中准确度的衡量是选用以样品加标回收率和国家一级标准物质来验证本方法的准确度。

标准物质实验:在本实验中我们同时测定国家一级标准物质茶叶(GBW07605)同时测定作为本实验内控手段之一,其实验结果(见表4)。

表4 茶叶实验结果(μg/g)

茶叶真实值	4.2~4.6						
茶叶测定值	4.60	4.34	4.51	4.60	4.49	4.35	4.59
平均值(X)	4.50						

样品加标回收率实验:在试样中添加已知标准物质的最为真值,用最终加标结果测定值减去样品本底值计算回收率。本实验中选择加标量为4ng/mL,其实验结果(见表3)。

表3 咖啡豆回收率实验

编号	加标量 (ng/mL)	咖啡本底值 (ng/mL)	实际测定数值 (ng/mL)	回收率 (%)
1	4	1.9275	6.3866	111.1
2	4	2.2240	6.8858	116.5
3	4	2.7610	7.4335	116.8

### 2.4 绘制质量控制图

控制图是假设分析数据大致按正态分布,  $N(\mu, \sigma^2)$ , 在  $\pm 3\sigma$  误差限内的覆盖域为99.73%, 在该区间之外的概率为0.27%, 而超出一侧, 即大于  $\mu + 3\sigma$  的数据, 或者  $\mu - 3\sigma$  的数据, 出现的概率为  $0.27\%/2 = 0.135\% \approx 1\%$ 。

质量控制图在实验室中可应用于内部管理。在分析未知样品时,每次要加入15%~20%(至少作一次)管理样的常规分析,以建立实验室内部(或个人)质量管理的连续程序。所谓管理样即自己制备的标准样,其标准值只有自己认可,未经权威机构批准。在积累一定数据后绘制质量控制图,通过质量控制图来自我校对,以校正实验误差,进行实验室内部质量管理。

计算公式:

$$\text{上(下)控制线} = \mu \pm 3\sigma \quad (4)$$

$$\text{上(下)警告线} = \mu \pm 2\sigma \quad (5)$$

注:  $\mu$ :总平均值

$\sigma$ :实验数据总标准偏差

本方法是测定质控样品,而且至少是平行双样,每天进行测定质控样品。经过9天积累9批数据后,计算双样均值、总平均值、标准差和平均极差,绘制均数控制图和均数极差控制图(见表5、图1)。

表 5 咖啡豆实验数据( $\mu\text{g/g}$ )

日期	9月15日	9月16日	9月17日	9月20日	9月21日	9月22日	9月27日	10月10日	10月20日
编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.20	0.21	0.18	0.19	0.22	0.20	0.22	0.21	0.22
2	0.22	0.22	0.15	0.19	0.24	0.22	0.20	0.15	0.19
3	0.23	0.18	0.19	0.19	0.24	0.15	0.24	0.18	0.15
平均值( $\bar{X}$ )	0.22	0.20	0.17	0.19	0.23	0.19	0.22	0.18	0.19
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.015	0.021	0.021	0	0.012	0.014	0.02	0.03	0.021
相对标准 偏差(%)	7.0	10.2	12.0	0	4.9	18.9	9.1	16.7	18.41

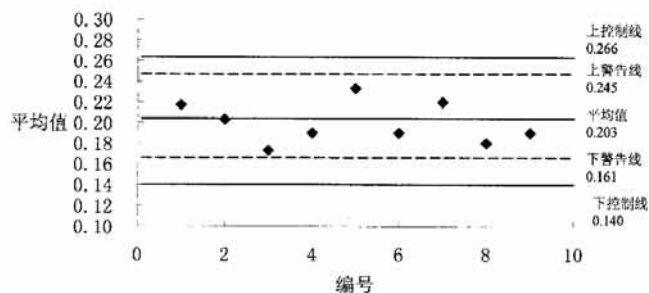


图 1 咖啡豆中铅实验数据平均值(每天)质量控制图

一般实验质控图制按下列规定检验分析过程是否处于控制状态:(1)“控制”状态:点位于中心线上下警告限之内的区域。(2)可能存在“失控”状态:点落在上下控制限的区域。说明分析质量变劣,要进行检查。并应采取响应的校正措施。(3)“失控”状态:点落在上下控制限的区域之外。检查原因,重新测定该批样品。(4)当发现连续 7 点逐渐上升或下降,处在  $\mu \pm 3\sigma$  范围,说明存在明显的系统误差,有失控的可能性。如果各点很分散,偶然一次超过  $\mu \pm 3\sigma$  范围时,表明是实验参数的变化或人为操作因素,是随机误差。(5)补充规则:在点子基本上随机排列的情况下,符合下列各条可认为分析过程处于控制状态。a 连续 25 点全部都在界限之内;b 连续 35 点,在界限外的点不超过 1 点;c 连续 100 点,在

界限外的点不超过 2 点;当然,对于界外点,也需要找出异常原因。

中心线一侧点子连续出现,属以下情况的,判断有异常:a 连续 11 点中,至少 10 点;b 连续 14 点中,至少 12 点中;c 连续 17 点中,至少 14 点;d 连续 20 点中,至少 16 点。

所有点都过于集中在中心线附近,判断有异常。

通过绘制本实验的质控图,可以看出实验数据均遵循同一正态分布,均匀分布在中心值两旁,处于“控制”状态。通过上述评价,本实验测定咖啡豆中铅元素是在受控制之中。

### 3 小结

本实验测定进口咖啡豆中铅的检出限、回收率、精密度和相对标准偏差;通过对进口咖啡豆铅的测定结果绘制质控图,从而证明本实验在前处理以及人员仪器操作、调试等环节中均符合实验室的分析要求。

#### 参考文献

- 1 潘秀荣. 分析化学准确度的保证和评价,北京:中国计量出版社;
- 2 唐英章. 现代食品安全检测技术,中国检验检疫科学研究院,北京:科学出版社;
- 3 食品中铅的测定 GB T5009.12-2003 中华人民共和国国家标准

## An initial study of the quality control (QC) in determination of lead in imported coffee bean by atomic absorption spectrum (AAS)

Gao Feng Yan Jun Lin Yuanhui Jin Yuqin

(The technical center of Bei Jing Entry - Exit Inspection and Quarantine 100026)

**Abstract** An initial study of the Quality control (QC) in determination of lead in imported coffee bean by Atomic Absorption Spectrum (AAS) is discussed in this paper. The scheme of the QC programme was continuously detecting elemental lead in imported coffee bean in one period (30days), and further more systematically studying additional factors as for analytical method, equipment and facility, chemicals and operators, etc. The limit of quantity as  $0.00027\mu\text{g/mL}$ , recovery of method was  $111\% \sim 117\%$ . The final conclusion was that the results of the measurement was under control judging by quality control chart.

**Key words** Coffee bean Lead Quality control Atomic absorption spectrum (AAS)