

茶粉中锡能力验证样品制备及其定值分析

冼贤尊, 蔡展帆, 张佩霞, 黎佩锦, 高 齐, 陈 科*

广东省食品检验所(广东省酒类检测中心), 广东 广州

收稿日期: 2025年9月11日; 录用日期: 2025年10月9日; 发布日期: 2025年10月21日

摘 要

采用空白红茶粉基质中加入不同浓度锡的方式自主研制质控样品, 依据CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》, 按照GB 5009.16-2023《食品安全国家标准食品中锡的测定》电感耦合等离子体发射光谱法对能力验证样品的均匀性和稳定性进行评价, 并通过实验数据汇总确定能力验证样品的参考值范围。结果表明自主研制的2种浓度质控样均匀性良好, 在常温下储存70 d及运输前后稳定性良好。2个浓度的能力验证样品最终参考结果为29.1 mg/kg, 53.5 mg/kg。通过本方法制得的能力验证样品可适用于日常工作的质量控制、能力验证、盲样考核等领域, 且制备方式具有可复制性。

关键词

锡, 能力验证样品, 均匀性, 稳定性, 定值

Preparation and Certified Value Analysis of Tin Proficiency Testing Samples in Tea Powder

Xianzun Xian, Zhanfan Cai, Peixia Zhang, Peijin Li, Qi Gao, Ke Chen*

Guangdong Institute of Food Inspection (Guangdong Inspection Center of Wine and Spirits), Guangzhou Guangdong

Received: September 11, 2025; accepted: October 9, 2025; published: October 21, 2025

Abstract

Quality control samples were independently developed by adding tin at different concentrations to a blank black tea powder matrix. The homogeneity and stability of the proficiency testing samples were evaluated in accordance with CNAS-GL003:2018 Guidelines for the Evaluation of Homogeneity and

*通讯作者。

文章引用: 冼贤尊, 蔡展帆, 张佩霞, 黎佩锦, 高齐, 陈科. 茶粉中锡能力验证样品制备及其定值分析[J]. 食品与营养科学, 2025, 14(6): 729-735. DOI: 10.12677/hjfn.2025.146079

Stability of Proficiency Testing Samples and using the inductively coupled plasma optical emission spectrometry specified in GB 5009.16-2023 National Food Safety Standard—Determination of Tin in Foods. The reference value ranges of the proficiency testing samples were determined by summarizing the experimental data. The results showed that the two self-developed quality control samples with different concentrations had good homogeneity, and maintained good stability after 70 days of storage at room temperature as well as before and after transportation. The final reference results for the two concentrations of proficiency testing samples were 29.1 mg/kg and 53.5 mg/kg, respectively. The proficiency testing samples prepared by this method can be applied in fields such as daily quality control, proficiency testing, and blind sample assessment, and the preparation method is replicable.

Keywords

Tin, Proficiency Testing Samples, Homogeneity, Stability, Certified Value

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锡是一种低熔点的金属元素,具有光泽,不易氧化变色[1]。1988年FAO/WHO提出锡的每周暂定允许摄入量(PTWI)为14 mg/kg(以体重计)[2]。食品中锡的存在可能通过自然来源或者包装材料污染,镀锡板被广泛用于制作各种食品和饮料的包装容器罐[3][4],但包装材料中的锡受温度、酸度、硝酸盐类等影响,发生腐蚀并迁移于食品中[5]-[7]。锡具有一定的神经毒性和遗传毒性,过量的锡摄入会导致中毒,造成腹泻、头晕、胸闷,严重可引发胃肠道不适[8]。我国《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762-2022)对采用镀锡薄板容器包装的食品中锡的限量作出明确的规定,其中饮料的锡限量为150 mg/kg,婴幼儿配方食品、婴幼儿辅助食品的锡限量为50 mg/kg,其他食品的锡限量为250 mg/kg [9]。

相较其他重金属污染物(铅、砷、汞、镉等),以锡为检测特性量的食品领域能力验证计划相对较少。国外常见的锡能力验证样品有英国食品分析能力验证计划(FAPAS, Food Analysis Performance Assessment Scheme)的婴儿配方食品、番茄酱、蔬菜泥等,英国政府化学家实验室(LGC, Laboratory of the Government Chemist)能力验证计划的橙汁、软饮料等,德国能力测试和标准物质检测局(DRRR, Deutsches Referenzbüro für Ringversuche und Referenzmaterialien GmbH)能力验证计划的醋栗汁;国内常见的锡能力验证样品有中国质量检验检测科学研究院测试评价中心(原中国检验检疫科学研究院测试评价中心)能力验证计划的婴幼儿配方乳粉、奶粉等,大连中食国实检测技术有限公司能力验证计划的番茄酱罐头。可见,食品领域常见的锡能力验证样品集中在婴幼儿食品、蔬菜、果汁等少数几种基质。本研究提供一种茶粉中锡能力验证研制方法,后续定值后可作为质控样品,对于日常检验的质量控制具有重要意义。同时,此方法操作简单且成品均匀性稳定性良好,对于制备食品中重金属能力验证样品具有指导意义。

2. 材料与方法

2.1. 材料与试剂

制备能力验证样品的原料为速溶红茶粉。

盐酸(优级纯,广州化学试剂厂)、硝酸($\geq 65\%$,德国CNW公司)、五水合四氯化锡(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),实验室用水为Milli-Q超纯水。

2.2. 仪器与设备

Agilent 5110 电感耦合等离子体光谱仪(美国 Agilent 公司); JYL-C010 多功能粉碎机(九阳股份有限公司); DP43C 真空干燥箱(日本雅马拓公司); GM200 刀式研磨仪(德国 Retsch 公司); Ethos Up 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); VB24Plus 赶酸器(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

2.3. 实验方法

2.3.1. 锡能力验证样品的制备

本试验以茶粉为基质，四氯化锡溶液为加标物质，制备两种浓度水平的锡能力验证样品。将低浓度水平预设约 30 mg/kg，高浓度水平约 55 mg/kg。具体制备流程如图 1 所示。

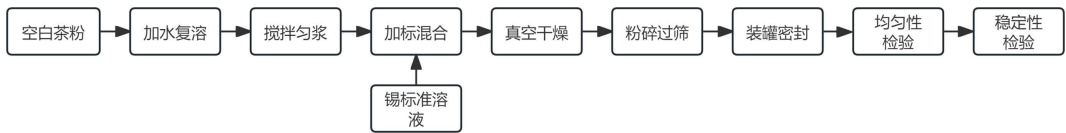


Figure 1. Preparation process of tin proficiency testing samples in tea powder
图 1. 茶粉中锡能力验证样品的制备流程

1) 基质的挑选与制备

在同一批次茶粉中随机取样，低浓度组与高浓度组各倒入 1.5 kg 茶粉于搅拌杯中。

2) 加标混合

称取 1 g 水合四氯化锡，加水定容到 50 mL，配成锡标准溶液 10.52 mg/mL，以 Sn 计，在基质样品复溶后搅拌均匀浆的过程中，低、高浓度组分别加入 4.23、8.06 mL 锡标准溶液 10.52 mg/mL，以 4500 r/min，120 s 间歇一次，搅拌 20 min，避免茶粉未充分溶解凝结成团。

3) 真空干燥

将搅匀后的茶汤倒入在托盘中，置于真空干燥箱中，在真空度 80 kpa、温度 60℃ 的条件下烘干，至茶汤基本干燥，不见明显水分。

4) 粉碎过筛

将干燥好的能力验证样品直接倒入粉碎机中进行混合粉碎，再用刀式研磨仪反复研磨，重复上述操作数次，至样品能通过 60 目筛。

5) 装罐密封

封装前需对过筛后样品进行烘干，至茶粉完全干燥，再用塑料瓶装罐，每瓶分装 10 g，装盖密封。

2.3.2. 能力验证样品均匀性和稳定性试验

采用 GB 5009.16-2023《食品安全国家标准食品中锡的测定》第三法对茶粉中锡含量进行检测，由电感耦合等离子体光谱仪采用标准曲线法测定[10]。其中，微波消解程序见表 1，电感耦合等离子光谱仪工作参数见表 2。

Table 1. Reference conditions for microwave digestion
表 1. 微波消解参考条件

步骤	控制温度/℃	升温时间/min	恒温时间/min
1	130	7	2
2	165	6	6
3	180	15	15

Table 2. Operational reference conditions for ICP-MS
表 2. 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件

参数	设定值
波长	189.92 nm
观测方式	轴向
射频功率	1.2 KW
等离子体气流量	12 L/min
雾化气流量	0.7 L/min
辅助气流量	1.1 L/min
重复次数	2~3 次

2.3.3. 锡能力验证样品的均匀性评估

依据 CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》要求，随机称取锡能力验证样品 10 份(n = 10)，每份样品重复测定 2 次，采用单因子方差分析法对数据进行统计分析，计算出统计量 F，在显著性水平 $\alpha = 0.05$ 下，通过查表找出临界值 $F_{0.05}(f_1, f_2)$ 两者间进行比较，对样品均匀性进行评估分析[11]。

2.3.4. 锡能力验证样品的稳定性评估

依据 CNAS-GL003:2018 要求，需考察能力验证样品的时间稳定性和运输稳定性。两种浓度随机各抽取 3 瓶，储存时间间隔分为：0 d、7 d、15 d、70 d，运输间隔分为运输前与运输后，每个样品平行测定 2 次取平均值，采用 2 个平均值之间的一致性 t 值检验法评定样品的稳定性。

3. 结果与分析

3.1. 锡能力验证样品的均匀性

茶粉中锡均匀性检测结果见表 3，测量结果采用单因子方差统计分析法(F 检验)计算，分析结果见表 4。当计算得到的方差分析 F 值 $< F_{0.05}(f_1, f_2)$ ，则判定所制备的样品均匀。

Table 3. Test results of tin homogeneity in tea powder
表 3. 茶粉中锡均匀性检测结果

低浓度组				高浓度组			
样品编号	测定值 1 (mg/kg)	测定值 2 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	样品编号	测定值 1 (mg/kg)	测定值 2 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)
L1	29.2	28.7	29.0	H1	53.4	54.2	53.8
L2	28.9	29.4	29.2	H2	54.5	53.8	54.2
L3	28.9	29.0	28.9	H3	53.5	54.0	53.8
L4	30.4	30.1	30.3	H4	54.3	54.1	54.2
L5	30.5	29.7	30.1	H5	53.1	53.6	53.3
L6	28.2	29.7	29.0	H6	53.3	53.4	53.3
L7	30.3	29.9	30.1	H7	53.2	54.3	53.8
L8	28.7	29.4	29.1	H8	54.1	53.9	54.0
L9	29.7	29.1	29.4	H9	53.7	54.5	54.1
L10	28.8	29.8	29.3	H10	53.2	53.7	53.5

Table 4. Results of analysis of variance
表 4. 方差分析结果

方差来源	低浓度组均匀性			高浓度组均匀性		
	平方和 SS	自由度 f	均方 MS	平方和 SS	自由度 f	均方 MS
组间	4.8505	9	0.5390	1.8945	9	0.2105
组内	2.7283	10	0.2728	1.9757	10	0.1976
F		1.9754			1.0655	
F0.05 (9, 10)		3.0204			3.0204	

组内自由度为 10，组间自由度为 9，通过分析计算，低浓度组的 F 值为 1.9754，高浓度组的 F 值为 1.0655，均小于临界值 $F_{0.05}(9, 10) = 3.0204$ ，表明加标的锡元素在茶粉基质中均匀分散，样品之间没有明显差异，较为均匀。

3.2. 锡能力验证样品的稳定性

3.2.1. 储存时间稳定性

将不同浓度的能力验证样品放置 7、15、70 天，观察样品的稳定性，储存时间稳定性结果如表 5。

Table 5. Results of storage time stability
表 5. 储存时间稳定性结果

浓度水平	储存时间(d)		测定结果(mg/kg)					t 值	t 临界值
低浓度	0	28.0	29.3	28.9	27.4	28.5	29.8	0.024	2.228
	7	28.0	27.1	30.5	29.8	27.1	29.3		
	15	29.2	29.3	30.3	30.7	28.7	29.4		
	70	28.2	27.9	27.7	27.7	29.0	30.9		
高浓度	0	53.1	53.2	53.1	53.4	54.8	52.9	0.722	
	7	53.3	55.3	54.2	53.5	52.2	55.1		
	15	52.6	55.2	53.9	54.0	55.0	54.8		
	70	54.7	53.4	54.3	52.9	56.3	53.1		

由 t 检验：双样本等方差假设检验法可以看出，统计量 t 值均大于 t 临界值($\alpha = 0.05$)，表明样品在室温下放置 7、15、70 天，结果变化不大，稳定性良好。

3.2.2. 运输稳定性

将不同浓度的能力验证样品测试运输前、运输后运输稳定性能，运输稳定性结果如表 6。

Table 6. Results of transportation stability
表 6. 运输稳定性结果

浓度水平	储存时间	测定结果(mg/kg)						t 值	t 临界值
低浓度	运输前	29.2	29.3	30.3	30.7	28.7	29.4	1.864	2.228
	运输后	28.1	29.1	28.5	29.7	29.4	28.5		
高浓度	运输前	52.6	55.2	53.9	54.0	55.0	54.8	0.257	
	运输后	55.3	53.5	51.7	54.8	53.6	55.4		

由 t 检验：双样本等方差假设检验法可以看出，统计量 t 值均大于 t 临界值($\alpha=0.05$)，表明样品在运输前后结果变化不明显，稳定性良好。

3.3. 锡能力验证样定值分析

本研究通过自主制备 2 个浓度锡能力验证样品，经均匀性和稳定性验证结果满足 CNAS-GL003:2018 相关要求，每种浓度水平选取 20 家实验室，均采用 GB 5009.16-2023 标准方法测定样品锡含量，汇总各浓度数据，结果见表 7。

Table 7. Tin proficiency testing sample data of various laboratories
表 7. 各实验室锡能力验证样品数据

实验室代码	样品编号	报送结果 (mg/kg)	实验室代码	样品编号	报送结果 (mg/kg)
Lab01	25-E1089	52.1	Lab23	25-E1143	28.5
Lab02	25-E1090	52.4	Lab24	25-E1183	29.4
Lab03	25-E1099	52.3	Lab25	25-E1135	28.4
Lab04	25-E1059	52.1	Lab26	25-E1186	29.0
Lab05	25-E1018	52.2	Lab27	25-E1167	28.8
Lab06	25-E1077	52.9	Lab28	25-E1196	28.8
Lab07	25-E1041	52.2	Lab29	25-E1170	31.4
Lab08	25-E1079	52.3	Lab30	25-E1191	29.3
Lab09	25-E1048	52.6	Lab31	25-E1197	31.4
Lab10	25-E1035	53.1	Lab32	25-E1161	28.5
Lab11	25-E1042	52.7	Lab33	25-E1139	29.5
Lab12	25-E1008	52.6	Lab34	25-E1121	30.1
Lab13	25-E1007	52.6	Lab35	25-E1115	28.6
Lab14	25-E1055	52.0	Lab36	25-E1166	26.9
Lab15	25-E1054	52.4	Lab37	25-E1169	29.3
Lab16	25-E1026	52.7	Lab38	25-E1174	28.7
Lab17	25-E1020	53.3	Lab39	25-E1133	30.2
Lab18	25-E1046	53.2	Lab40	25-E1119	29.2
Lab19	25-E1010	52.6	Lab41	25-E1145	30.2
Lab20	25-E1011	52.8	Lab43	25-E-1122	29.6

本次能力验证计划按照 GB/T 28043-2019《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》的要求，采用稳健统计技术处理检测结果和评价结果。

对参加者的检测结果， z' 值计算方式如下：

$$z'_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}}$$

式中： x_i 为参加者检验结果； x_{pt} 为指定值； σ_{pt} 为能力评定标准差； $u(x_{pt})$ 为指定值的不确定度。

最后通过比对均匀性、稳定性以及各实验室数据，2 个浓度的能力验证样品最终参考结果为 29.3 mg/kg，52.6 mg/kg。

4. 总结与应用

能力验证样是连接实验规范性与科学严谨性的关键纽带，是质量控制体系不可或缺的“标尺”。通过以上结果，本研究建立了一套锡能力验证样的制备体系，以茶粉为基质，在复溶匀浆过程中添加锡标准物质，并通过真空干燥法制备能力验证样品。整套流程操作简单，无需大型机械。做出的成品与真实样品相似度极高，经验证，能力验证样品均匀性与稳定性良好，在常温下能够稳定保存，可应用于日常检验的质量控制、检验员能力考核、仪器间精度比较等领域。

基金项目

动植物源性食品基质中锡检测能力验证样品研制及应用研究(2024CS03)。

参考文献

- [1] 陈东, 李倩, 巩俐彤, 等. 微波消解-原子荧光光度计测定食品中总锡[J]. 首都公共卫生, 2023, 17(02): 120-124.
- [2] 陈纠, 吴诗华, 郭晓婧, 等. 锡及其无机化合物的毒性及测定方法研究进展[J]. 环境与职业医学, 2016, 33(1): 65-68, 76.
- [3] 柳长福. 镀锡板在食品饮料包装材料中的竞争优势[J]. 钢铁研究, 2007(4): 48-50.
- [4] 张大宝. 食品级镀锡板表面质量控制[J]. 河北冶金, 2020(1): 38-40.
- [5] 王剑飞, 李梦迪, 李春江, 等. 可迁移重金属的迁移试验预处理方法影响因素——基于锡制食品容器工具[J]. 工业技术创新, 2018, 5(2): 1-4.
- [6] 王剑飞, 李春江, 刘胤璇. 锡茶罐中锡的迁移行为分析[J]. 理化检验(化学分册), 2021, 57(1): 15-19.
- [7] 王章薇, 游波. 食品包装涂层用树脂对镀锡板基材附着性能的影响[J]. 涂料工业, 2021, 51(12): 7-13.
- [8] 金波. 中药材中五种有毒有害重金属分析体系的建立及污染状况研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京协和医学院, 2011.
- [9] 食品安全国家标准. GB 2762-2022 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [10] 食品安全国家标准. GB 5009.16-2023 食品中锡的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [11] CNAS-GL003: 2018 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》[S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2018.