

实验技术与方法

石墨炉原子吸收分光光度法测定海蟹中镉的不确定度

刘淑晨, 刘丽, 夏海青

(廊坊市疾病预防控制中心理化检验科, 河北 廊坊 065000)

摘要:目的 根据测量不确定度的评定理论, 分析石墨炉原子吸收分光光度法测定海蟹中镉的不确定度来源。方法 以 GB/T 5009.15—2003《食品中镉的测定》为检验依据对海蟹中的镉含量进行定量分析, 以 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》为依据对测量过程中的不确定度因素进行评估。结果 石墨炉原子吸收分光光度法测定海蟹中镉的质量比可表示为 $w = (172 \pm 16) \mu\text{g}/\text{kg}, k = 2$ 。结论 通过推导计算, 给出了扩展不确定度, 为石墨炉原子吸收光度法测量重金属元素的质量控制提供了理论依据。

关键词: 测量不确定度; 镉; 石墨炉原子吸收分光光度法; 海蟹; 食品污染物; 重金属

中图分类号: R155; O614.24⁺2 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2015)S-0004-03

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.S.002

Analysis on uncertainty of determination of cadmium in crabs by GFAAS

LIU Shu-chen, LIU Li, XIA Hai-qing

(Langfang Centers for Disease Control and Prevention, Hebei Langfang 065000, China)

Abstract: Objective According to the evaluation of uncertainty in measurement theory, using graphite furnace atomic absorption spectrophotometric method for the determination of cadmium in crabs, for example, analyzes the sources of uncertainty of the entire testing process. Method GB/T 5009.15-2003 determination of cadmium in food for examination according to quantitative analysis of the content of cadmium in crabs, JJF 1059-1999 the evaluation and expression of uncertainty in measurement for evaluation based on a factor of uncertainty in measurement for evaluation and synthesis.

Results Determination of cadmium in crabs by GFAAS can be expressed as $w_{\text{Cd}} = (172 \pm 16) \mu\text{g}/\text{kg}, k = 2$.

Conclusion By calculation, the expanded uncertainty is given for measurements of heavy metals by GFAAS provides a theoretical basis of quality control.

Key words: Measurement; uncertainty; cadmium; graphite furnace atomic absorption spectrophotometer; crabs; food contaminants; heavy metal

在定量分析中, 测量结果的质量是量度测量结果可信程度的最重要的依据, 测量不确定度就是对测量结果质量的定量表征。测量结果的可靠性很大程度上取决于其不确定度的大小, 所以, 测量结果表述必须同时包含赋予被测量的值及与该值相关的测量不确定度, 才是完整并有意义的。不确定度的含义是指由于测量误差的存在, 对被测量值的不能肯定的程度。反过来, 也表明该结果的可信赖程度。合理评定测量结果的不确定度不仅是与国际接轨的需求, 也是实验室认可准则提出的要求。同时, 通过评定测量不确定度可以分析影响测量结果的主要因素、评价分析测试方法, 从而提高分析测试结果的质量。本文参考相关文献^[1-2], 根据《测

量不确定度评定与表示》^[3]和《原子吸收光谱法测量结果不确定度评定规范》^[4]对石墨炉原子吸收分光光度法测定海蟹中镉的不确定度进行了分析。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Z-2000 原子吸收分光光度计(日立公司)、微波消解仪(美国 CEM 公司)、万分之一天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司)、 HNO_3 (默克公司)、高纯水、镉标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心, GSB 04-1721-2004, 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

1.2 方法

1.2.1 样品制备

依据 GB/T 5009.15—2003《食品中镉的测定》^[5]方法, 准确称取 0.5 g 处理均匀的海蟹样品, 经微波消解完全后, 赶酸浓缩至约 0.5 ml, 用纯水定容至 50 ml, 待分析检测。

收稿日期: 2014-08-29

作者简介: 刘淑晨 女 主管检验师 研究方向为理化检验

E-mail: liushuc0670@sina.com

1.2.2 标准溶液制备

移取 1.00 ml 镉标准溶液于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1:99, V/V)定容至刻度混匀,此溶液 1 ml 含 10.00 μg 镉。移取 1.00 ml 镉标准液(10 μg/ml)于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1:99, V/V)定容至刻度混匀,此溶液 1 ml 含 0.10 μg 镉。

1.2.3 工作曲线绘制

吸取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 ml 镉标准溶液(0.10 μg/ml),分别置于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(5:995, V/V)稀释至刻度,混匀,分别得到质量浓度为 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 μg/L 的镉溶液,与试样溶液同时操作,测量吸光度。

1.2.4 海蟹中镉含量(质量比)的数学模型

$$w = \frac{\rho_{Cd} \times V}{m}$$

式中: w 为海蟹中镉的质量比(μg/kg), ρ_{Cd} 为消解液中镉的质量浓度(μg/L), V 为消解液体积(ml), m 为样品质量(g)。

2 结果

按镉的质量比与输入量的函数关系式,镉含量的不确定度来源于测量重复性,消解溶液浓度、体积及称量的不确定度,其中消解液溶液浓度的不确定度包括工作曲线的变动性、标准溶液及分取的不确定度等。

2.1 测量重复性的不确定度分量

样品重复测量 4 次结果分别为 171、171、173、172 μg/kg, 均值 \bar{x} 为 172 μg/kg, 标准偏差 s 为 0.958, 其标准不确定度 $u(s)$ 和相对标准不确定度 $u_{rel}(s)$ 分别为:

$$u(s) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.958}{\sqrt{4}} = 0.479$$

$$u_{rel}(s) = \frac{u(s)}{\bar{x}} = \frac{0.479}{172} = 0.0028$$

2.2 镉质量浓度 ρ_{Cd} 的不确定度

镉质量浓度 ρ_{Cd} 的不确定度由 2 个部分组成: 其一是当由 6 种标准溶液的质量浓度-吸光度拟合的直线求得镉质量浓度 ρ_{Cd} 时所产生的不确定度; 其二是由标准贮备液配制 6 个标准浓度系列时所产生的对镉质量浓度 ρ_{Cd} 的测量带来的不确定度。

2.2.1 由工作曲线的变动性产生的不确定度

由工作曲线的变动性产生的不确定度见表 1。

按下式计算工作曲线的不确定度:

$$u(\rho_0)_1 = \frac{S_R}{K_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_x - \rho)^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \rho)^2}}$$

称取 4 份样品, 每份样品溶液测量 1 次, 消解液

表 1 工作曲线的测量参数和数据处理结果

Table 1 Measuring parameters of working curve and data processing

序号	标准溶液质量浓度 $\rho/(\mu\text{g/L})$	吸光度 A	$\hat{A}(K_1\rho_i + K_0)$	$A - \hat{A}$	$\bar{\rho} - \rho$
1	0	0.002 1	0.009 3	-0.007 2	-1.75
		0.002 2		-0.007 1	
2	0.500	0.030 8	0.036 3	-0.005 5	-1.25
		0.032 2		-0.004 1	
3	1.000	0.033 0	0.063 2	-0.003 3	-0.75
		0.071 8		0.008 6	
4	2.000	0.070 7	0.117 1	0.007 5	0.25
		0.069 8		0.006 6	
5	3.000	0.125 6	0.171 0	0.008 5	1.25
		0.123 3		0.006 2	
6	4.000	0.129 7	0.224 9	0.012 6	2.25
		0.175 1		0.004 1	
		0.175 8		0.004 8	
		0.172 3		0.001 3	
		0.218 6		-0.006 3	
		0.215 7		-0.009 2	
		0.216 0		-0.008 9	

注: $A = K_1\rho + K_0, K_1 = 0.0539, K_0 = 0.0093, r = 0.995$

中镉平均浓度为 1.895 μg/L。式中: $p = 4, n = 18,$

$$\rho_x = 1.895, \bar{\rho} = 1.75, S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (k_1\rho_i + k_0)]^2}{n-2}} = 0.0075,$$

$$u(\rho_0)_1 = \frac{0.0075}{0.0539} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{18} + \frac{(1.895 - 1.75)^2}{11.875}} = 0.078,$$

$$\text{故相对不确定度 } u_{rel}(\rho_0)_1 = \frac{0.078}{1.895} = 0.041.$$

2.2.2 由标准贮备液配制 6 个标准浓度系列时所产生的对 ρ_0 的测量带来的不确定度

因溶液配制稀释和移取温度一致, 故不考虑温度对体积的影响。

① 1 000 μg/ml 标准溶液本身的不确定度 0.7%, 给出不确定度的包含因子为 2, 因此

$$u_{rel}(\rho_0)_{2-1} = \frac{0.007}{2} = 0.0035$$

② 配制 10.00 μg/ml 镉标准溶液的不确定度分量, 根据 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》^[6] 100 ml 的 A 级容量瓶的容量允差为 ±0.10,

按三角分布处理 $u(V_{100})_1 = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.041,$ 容量瓶

稀释的重复性约 0.10, 按均匀分布计算得:

$$u(V_{100})_2 = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058,$$

$$u(V_{100}) = \sqrt{0.041^2 + 0.058^2} = 0.071,$$

$$u_{rel}(V_{100}) = \frac{0.071}{100} = 0.00071$$

1 ml A 级单线标移液管允许差 ± 0.007 , 按三角分布处理 $u(V_1)_1 = \frac{0.007}{\sqrt{6}} = 0.029$, 移液管移取溶液的重复性误差约为 0.010, 按均匀分布处理得:

$$u(V_1)_2 = \frac{0.010}{\sqrt{6}} = 0.0058$$

$$u(V_1) = \sqrt{0.0029^2 + 0.0058^2} = 0.0065$$

$$u_{rel}(V_1) = \frac{0.0065}{1} = 0.0065$$

$$u_{rel}(\rho_0)_{2-2} = \sqrt{0.00071^2 + 0.0065^2} = 0.0065$$

$$u_{rel}(\rho_0)_{2-4} = \sqrt{\frac{0^2 + 0.0082^2 + 0.0061^2 + 0.0050^2 + 0.0067^2 + 0.0050^2}{6}} = 0.0058$$

因此, 由工作曲线标准溶液引起的不确定度为:

$$u_{rel}(\rho_0)_2 = \sqrt{0.0035^2 + 0.0065^2 + 0.0065^2 + 0.0058^2} = 0.012$$

$$u_{rel}(\rho_0) = \sqrt{0.041^2 + 0.012^2} = 0.043$$

2.2.3 消解液 V_{50} (50 ml A 级单线标容量瓶) 的不确定度

50 ml A 级单线标容量瓶的允许差 ± 0.05 按三角分布处理, $u(V_{50})_1 = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.020$

容量瓶的稀释重复性约为 0.10 按均匀分布计算:

$$u(V_{50}) = \sqrt{0.02^2 + 0.058^2} = 0.061$$

$$u_{rel}(V_{50}) = \frac{0.061}{50} = 0.0012$$

2.2.4 称样量 m 的不确定度

称取 0.5000 g 样品用万分之一天平, 其允许差为 ± 0.1 mg, 需称量 2 次, 按均匀分布处理。称量的变动性已包括在测量重复性误差中, 不再评定。故

$$u(m) = \sqrt{\left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2} = 0.082$$

$$u_{rel}(m) = \frac{0.082}{500} = 0.00016$$

2.3 合成标准不确定度及扩展不确定度

$$u_{rel}(w_{Cd}) = \sqrt{0.0028^2 + 0.043^2 + 0.0012^2 + 0.00016^2} = 0.044$$

$$u(w_{Cd}) = 0.044 \times 172 = 7.6$$

取包含因子 $K=2$, 则扩展不确定度 $U = 7.6 \times 2 \approx 16$ 。

③配制 100 $\mu\text{g/L}$ 镉标准溶液的不确定度分量同上处理得: $u_{rel}(\rho_0)_{2-3} = 0.0065$

④工作曲线分取标准溶液体积不确定度分量

0.5、1、2、5 ml 的 B 级分度吸量管允许差分别为 ± 0.010 、 ± 0.015 、 ± 0.025 、 ± 0.050 。以三角分布处理标准曲线各标准点标准不确定度分别为 0、0.0041、0.0061、0.01、0.02、0.02, 相对不确定度分别为 0、0.0082、0.0061、0.0050、0.0067、0.0050。按均方根计算分取标准溶液体积的相对标准不确定度:

3 小结

海蟹中镉含量按照质量比可表示为 $w = w_{Cd} = (172 \pm 16) (\mu\text{g/kg})$, $k=2$ 。

从上述结果可知, 海蟹中镉含量的不确定度主要源于测量过程重复性的不确定度、工作曲线配制及其变动性产生的不确定度。样品称量和消解液定容体积等对其影响较小, 如果使用检定合格的分析天平和玻璃量器可以忽略不计。所以准确配制的标准工作溶液, 确保仪器性能并将仪器调至测量最佳状态, 多次重复测量可大大降低样品分析的误差。

参考文献

- [1] 胡建英. 饮料中咖啡因测定结果的不确定度评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22(2): 136-138.
- [2] 张桂华, 熊新平, 罗建平, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测大米中镉含量的不确定度分析[J]. 实用预防医学, 2014, 21(1): 107-108.
- [3] 国家质量技术监督局. JJ F1059—1999 测量不确定度的评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [4] 中国金属学会分析测试分会. GSM 01010103—2006 原子吸收光谱法测量结果不确定度评定规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.15—2003 食品卫生检验方法 理化部分(一)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196—2006 中华人民共和国计量检定规程 常用玻璃量器[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.