

石墨炉原子吸收法测定面粉中镉 不确定度的评定

范会平¹, 姬建生², 符 锋², 高敬铭², 赵雨雨¹

(1. 河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002;

2. 河南省粮油饲料产品质量监督检验站, 河南 郑州 450008)

摘 要: 通过对石墨炉原子吸收光谱法检测面粉中镉含量的不确定度进行评定, 对数学模型中各个参数进行不确定度来源分析, 分别对 A 类不确定度和 B 类不确定度进行评定。按照国际通用方法对各不确定度分量合成和扩展, 得到石墨炉原子吸收法测定面粉中镉的不确定度评定。结果表明: 石墨炉原子吸收法测定面粉中镉含量的不确定度的主要来源是体积分量和标准曲线绘制。

关键词: 不确定度; 镉; 石墨炉原子吸收法

Uncertainty Evaluation for Cadmium Determination in Flour by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

FAN Hui-ping¹, JI Jian-sheng², FU Feng², GAO Jing-ming², ZHAO Yu-yu¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Station for Supervision and Inspection of Grain, Oil and Feed Product Quality, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: The content of cadmium in flour was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), and the sources of uncertainty were evaluated. Each parameter in mathematic model was analyzed to evaluate the type A and type B uncertainties in the method. To obtain the uncertainty evaluation, each uncertainty component was synthesized and extended by the current international method. The results showed that the major source of the uncertainty in the method was the sample solution volume and the standard curve.

Key words: uncertainty; cadmium; graphite furnace atomic absorption spectrometry

中图分类号: TS211.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)18-0243-03

镉是环境中普遍存在的金属元素, 广泛分布在岩石、沉积物和土壤之中, 环境中镉的污染可以通过食物链而影响人体健康^[1], 因而无论在环境的质量监测中还是食品中重金属检测中, 镉的检测均已经成为必检项目^[2]。镉含量的检测方法有很多, 常用的有溶剂萃取原子吸收法、镉试剂比色法、石墨炉原子吸收法、原子荧光光谱法等, 其原理和灵敏度各不相同, 由于粮食中含量较低, 因此其中镉含量测定常采用操作相对较为简单、灵敏度较高且检出限较低的石墨炉原子吸收法^[3-4]。

不确定度是指由于测量误差的存在, 因而对被测量值的不能肯定的程度, 它反映了检测结果的可信赖程度^[5-6]。在报告物理量的测量结果时, 给出相应的不确定度, 一方面便于使用它的人评定其可靠性, 另一方面也增强了测量结果之间的可比性^[7-8]。本实验通过对石墨炉原子吸收法检测面粉中镉含量^[9]的不确定度进行评定, 以确定

该法在实验过程中不确定度的主要来源, 以便为日常的实际检测工作提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

面粉 河南省粮油饲料产品质量监督检验站。

镉标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$) 中国计量科学研究院。

AA800 原子吸收光谱仪 美国 Perkin Elmer 公司;
ELF11/14B 马弗炉、AX120 型干燥箱 英国 Carbolite 公司;
JK-SY 可调式电炉 北京华兴大众仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 不确定度的评定

参照席德熊^[10]的不确定度评定方法、步骤和测量不确定度要求的实施指南^[11]进行操作: ①简述实验方案和

收稿日期: 2011-06-17

作者简介: 范会平(1972—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为农产品加工与贮藏工程。E-mail: fanhuiping1972@hotmail.com

实验过程;②建立数学模型;③根据数学模型列出各不确定度分量的来源;④各分量标准不确定度的评定;⑤计算合成不确定度;⑥各不确定度分量汇总;⑦扩展不确定度的确定。

1.2.2 面粉中镉的测定

称取 1.0000g 试样于石英坩埚中,先小火在可调式电炉上炭化至无烟,移入马弗炉 500℃灰化 8h,冷却。用 0.5mol/L 硝酸溶液将灰分溶解,用滴管将试样消化液洗入 25.00mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤石英坩埚,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀待测。仪器条件为原子吸收仪灰化温度 450℃、原子化温度 1600℃、进样量 20μL、波长 228.8nm、扣背景方式为塞曼效应。

2 结果与分析

2.1 数学模型建立

镉含量计算公式为:

$$C = \frac{Y \times V}{m \times 1000}$$

式中: C 为试样中的镉含量/(mg/kg); Y 为由标准曲线得到样品溶液中的镉含量/(ng/mL); V 为样品溶液定容体积/mL; m 为样品质量/g。

2.2 不确定度来源分析

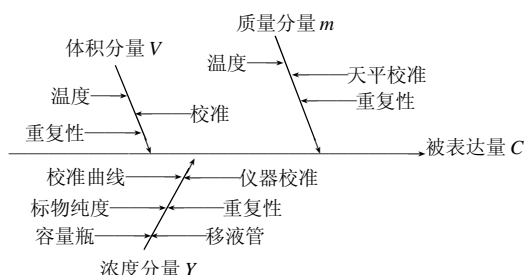


图1 石墨炉原子吸收法测定面粉中镉的不确定度来源

Fig.1 Sources of uncertainty in the determination of cadmium in flour by GFAAS

根据测定的具体操作过程和数学模型分析,面粉中镉测定的不确定度主要来源于以下几个方面:①对分量 m : 试样质量 m 的不确定度来源包括天平校准、示值偏差、温度等;②对分量 V : 定容体积 V 的不确定度来源包括容量瓶的校准、示值偏差、温度等;③对分量 Y : 其不确定度来源包括直线回归、测量的重复性、标准溶液的不确定度、移液管的不确定度、容量瓶的不确定度等;④试样的均匀性: 由于试样是非常细的固体粉末,其均匀性很好,所以试样均匀性引起的不确定度可以忽略;⑤测量过程严格按照国标方法规定的操作进行,因此没有额外的不确定度引入;⑥在测定过程

中,有些操作引起的不确定度没有数学模型,不能够量化计算,如炭化时间、灰化时间等,在此这些因素引起的不确定度很难定量的评价,因此不予讨论。

为了更加直观地表示不确定度的来源,故采用因果图分析法^[12]分析不确定度的来源,如图1所示。

2.3 标准不确定度的评定

参照文献[13]进行评定。

2.3.1 质量分量 m

1)校准: 经查万分之一天平的检定证书,其校准不确定度为 $\pm 0.0001\text{g}$,按矩形分布,其标准不确定度为:

$$u(m)_1 = 0.0001/\sqrt{3} = 0.000058(\text{g})。$$

2)重复性: 对质量为 1.0100g 的同一样品在万分之一天平上重复读数 10 次,其标准偏差为 0.000002(g)。

3)温度: 因为测量温度是在校准温度下测量的,所以温度引起的不确定度可以忽略。

所以质量分量的不确定度为:

$$u(m) = \sqrt{0.000058^2 + 0.000002^2} = 0.000061(\text{g})$$

2.3.2 体积分量 V

1)由校准证书查得 B 级 25.00mL 容量瓶的允许差 $\pm 0.10\text{mL}$,按矩形分布,因此其标准不确定度为: $u(V)_1 = 0.10/\sqrt{3} = 0.058(\text{mL})。$

2)重复性: 对 25.00mL 容量瓶充满 10 次并称量,其标准偏差为 0.02mL,可直接作为标准不确定度: $u(V)_2 = 0.02(\text{mL})。$

3)温度: 因为环境温度与检定温度 20℃相比有 $\pm 4^\circ\text{C}$ 的偏差,水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}\text{mL}/^\circ\text{C}$,所以温度产生的扩展不确定度为 $25.00 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.021(\text{mL})。$ 标准不确定度为: $u(V)_3 = 0.021/\sqrt{3} = 0.012(\text{mL})。$

体积的 3 种分量合成标准不确定度为: $u(V) = [u(V)_1^2 + u(V)_2^2 + u(V)_3^2]^{1/2} = (0.010/3 + 0.0004 + 0.00014)^{1/2} = 0.062(\text{mL})。$

2.3.3 分量 Y

1)标准储备液引入的不确定度: 镉标准储备液购于国家标准物质研究中心,质量浓度为 1000ng/mL,其扩展不确定度 $U = 2\%$ 、 $k = 2$, $u(Y)_1 = 0.02 \div 2 = 0.01。$

2)校准曲线通过作标准系列的回归标准曲线,其相关系数 $r = 0.9982$,用 100ng/mL 镉标准溶液配制 5 种标准溶液,其质量浓度分别为 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00ng/mL,响应值结果见表 2。使用线性最小二乘法拟合曲线程序的前提是假定横坐标的量(质量浓度)的不确定度远小于纵坐标的量的不确定度,因此通常测定质量浓度的不确定度计算程序仅仅与响应值的不确定度有关,而与校准溶液不确定度无关,也不与从同一溶液中逐次稀释产生必然的相关性。本例中校准标准溶液的不确定度足够小,可以忽略不计。

表1 标准溶液质量浓度及响应值

Table 1 Concentrations and instrumental responses of standard solutions

质量浓度/(ng/mL)	响应值A(吸光度)	残差(吸光度)
0.00	— 0.0003	—
	0.0002	—
	0.0001	—
	0.0519	0.00563
0.50	0.0490	0.00273
	0.0505	0.00423
	0.0882	0.0071
	0.0852	0.0041
1.00	0.0862	0.0051
	0.2350	0.0151
	0.2239	0.0040
	0.2259	0.0060
3.00	0.2350	0.0151
	0.2239	0.0040
	0.2259	0.0060
	0.2350	0.0151
5.00	0.2239	0.0040
	0.2259	0.0060
	0.2350	0.0151
	0.2239	0.0040

表2 标准溶液计算响应值

Table 2 Predicted instrumental responses of standard solutions

质量浓度/(ng/mL)	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00
计算响应值A(吸光度)	0.01154	0.04627	0.081	0.2199	0.3588

由表1可得其标准曲线为 $A = 0.06946C + 0.01154$ 。相关系数 $r = 0.9982$ ，残差 $v_i = A_i - (0.06946C + 0.01154)$ ；残差 v_i 的平方和 $[v^2] = 9.57 \times 10^{-4}$ ；残差 v_i 的实验标准差 $s = [v^2] \div (n - 2)]^{1/2} = 8.58 \times 10^{-3}$ ；校准溶液的平均质量浓度 $Y = (0 + 0.50 + 1.00 + 3.00 + 5.00) \div 5 = 1.90(\text{ng/mL})$ ；样品的平均质量浓度 $Y_0 = 3.070\text{ng/mL}$ ， $S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = 16.39$ 。

校准曲线产生的不确定度为：

$$u(Y)_2 = S \div B \times [1/p + 1/n + (C_0 - C)^2 \div S_{xx}]^{1/2}$$

式中： S 为残差标准差； B 为校准曲线斜率； p 为测 C_0 的次数； n 为测校准的次数； C 为校准溶液的平均质量浓度； S_{xx} 为标准系列各个点与平均值之差的平方和。

最终确定 $u(Y)_2 = (8.58 \times 10^{-3} \div 0.06946) \times [1/8 + 1/15 + (3.070 - 1.90)^2 \div 16.39]^{1/2} = 0.065$ 。

3)重复性：对一样品进行重复测量8次，其结果为3.052、3.066、3.068、3.039、3.093、3.090、3.073、3.078ng/mL，8次测定结果的平均值为3.070ng/mL，其标准偏差为 $s = 0.018\text{ng/mL}$ ，标准不确定度为： $u(Y)_3 = 0.018 \div \sqrt{8}(\text{ng/mL})$ 。

4)移液管：移液管的不确定度 $u(Y)_4$ 在此可以忽略不计。

5)容量瓶：容量瓶产生的不确定度 $u(Y)_5$ 在此可以忽略不计。

分量 Y 的合成不确定度为： $u(Y) = [u(Y)_1^2 + u(Y)_2^2 + u(Y)_3^2]^{1/2} = [0.01^2 + 0.065^2 + (0.018 \div \sqrt{8})^2]^{1/2} = 0.066$ 。

2.4 合成不确定度

各不确定度分量和相关信息见表3。

表3 不确定度一览表

Table 3 List of uncertainty components

不确定度来源	x 值	标准不确定度 $u(x)$
质量分量 m	校准	—
	重复性	1.0100g
	温度	—
体积分量 V	校准	—
	重复性	25.00mL
	温度	24℃
浓度分量 Y	标准溶液	—
	标准曲线	—
	重复性	3.070ng/mL
	移液管	—
	容量瓶	—

合成相对标准不确定度为：

$$u_r(C)^2 = [u(C) \div C]^2 = [u(m) \div m]^2 + [u(V) \div V]^2 + [u(Y) \div Y]^2 = (0.000061 \div 1.0100)^2 + (0.062 \div 25.00)^2 + (0.066 \div 3.070)^2 = 4.68 \times 10^{-4}$$

$$u_r(C) = 2.16 \times 10^{-2}$$

合成标准不确定度为：

$$u(C) = C \times u_r(C) = 0.076 \times 2.16 \times 10^{-2} = 0.00164(\text{mg/kg})$$

2.5 扩展不确定度

参照扩展不确定度中包含因子的确定方法^[14]。因被测量可能值按正态分布估计，置信水平为95%，所以包含因子取 $k=2$ ， $U = k \times u(C) = 2 \times 0.00164 = 0.00328(\text{mg/kg})$ 。

2.6 不确定度的报告与表示

样品中镉的含量 $C = 0.0760\text{mg/kg}$ ，扩展不确定度 $U = 0.0033\text{mg/kg}(k=2)$ 。说明该实验方法所得实验数据可信度较高。

3 结 论

原子吸收法测定面粉中镉的含量为 $C = 0.0760\text{mg/kg}$ ，扩展不确定度 $U = 0.0033\text{mg/kg}(k=2)$ ，其不确定度的主要来源是体积分量和标准曲线绘制。

参考文献：

- [1] 袁秀金, 黄宏志, 罗勇, 等. 湿式消解法石墨炉原子吸收光谱法测定大米中镉含量[J]. 广东农业科学, 2010, 37(8): 240-241.
- [2] 肖学彬, 何学超, 熊升伟, 等. 石墨炉原子吸收法测定粮食中的镉[J]. 粮食储藏, 2007, 36(4): 46-48.
- [3] 纪伟东, 任志秋, 王玉军, 等. 石墨炉原子吸收法测定大米和面粉中的镉[J]. 黑龙江粮食, 2010(4): 35-37.
- [4] 张红艳, 帕尔哈提, 肖英, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定花椒中的镉[J]. 现代仪器, 2010(6): 40-41.
- [5] 臧慕文. 分测试不确定度的评定与表示(I)[J]. 分析实验室, 2005, 24(11): 74-79.
- [6] 蒋孝雄. 原子荧光光度计测砷检出限测量结果的不确定度的分析[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(12): 10-12.
- [7] 蔡秋, 朱明. 高效液相色谱法测定茶饮料中苯甲酸结果不确定度评定[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 277-280.
- [8] 姜诚, 张平. 用原子荧光法测定银耳中汞的不确定度[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 493-496.
- [9] GB/T 5009.15—2003 食品中镉的测定[S].
- [10] 席德熊. 校准实验室测量不确定度评定步骤和表示[J]. 现代计量测试, 2002, 10(1): 59-61.
- [11] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL05:2006 测量不确定度要求的实施指南[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.
- [12] 王宁, 李倩. 因果图在不确定度评定中的应用[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(8): 47-48.
- [13] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 国家计量出版社, 2005.
- [14] 钱善华, 葛世荣, 吴兆宏. 扩展不确定度中包含因子的确定方法[J]. 中国计量学院学报, 2005, 16(2): 112-115.