

文章编号: 0254-5357(2009)02-0165-04

石墨炉原子吸收光谱法测定味精中痕量铅的不确定度评定

王玉功¹, 李国兵², 拉毛吉¹, 王建波¹

(1. 国土资源部兰州矿产资源监督检验中心, 甘肃 兰州 730050;

2. 湖南省地球物理地球化学勘查研究所, 湖南 邵阳 422002)

摘要:以石墨炉原子吸收光谱法测定味精中痕量铅为例,对测定结果的不确定度来源进行分析,对测定过程的主要不确定度分量进行合理评定,包括称量不确定度、体积不确定度、曲线拟合不确定度及测量重复性引入的不确定度。评估了铅含量的合成标准不确定度和扩展不确定度。对于铅含量为 0.025×10^{-6} 的味精样品,其扩展不确定度为 0.002×10^{-6} 。

关键词:不确定度评定; 石墨炉原子吸收光谱法; 痕量铅; 味精

中图分类号: O213.1; O657.31; O614.433 **文献标识码:** B

Uncertainty Evaluation of Determination Results for Trace Lead in Monosodium Glutamate by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

WANG Yu-gong¹, LI Guo-bing², LA Mao-ji¹, WANG Jian-bo¹

(1. Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,

The Ministry of Land and Resources, Lanzhou 730050, China;

2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Shaoyang 422002, China)

Abstract: The uncertainty measurement of the trace Pb in monosodium glutamate samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) was evaluated in this paper. The results showed that the main sources of the total uncertainty came from the fraction uncertainties of sample weighting, calibration curve fitting, the certified values of standard reference materials, the instrument stability and etc.. The total uncertainty for the determination of lead by GFAAS was combined and the expanding uncertainty was calculated with value of 0.002×10^{-6} for the monosodium glutamate sample with lead content of 0.025×10^{-6} .

Key words: uncertainty evaluation; graphite furnace atomic absorption spectrometry; trace lead; monosodium glutamate

铅是一种严重危害人类健康的重金属元素。味精中铅的含量是国家食品卫生标准的重要指标之一。当前对于味精中铅测定的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)、氢化物发生原子荧光光谱法^[1-4]。石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)用于铅的测定是很成熟的方法,已广泛用于土壤、水质、食

品的日常分析^[5-9]。对味精中铅准确测定并评价其不确定度具有极其重要的意义^[10]。

本文以GFAAS法测定味精中痕量铅为例,对测定结果的不确定度来源进行分析,包括样品称取量、试液定容体积、重复性、铅浓度的计算等因素对铅含量不确定度的影响,评估了各参数的标准不确定度、

收稿日期: 2008-06-10; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 王玉功(1973-),男,甘肃兰州市人,工程师,主要从事水质检测、岩石矿物分析。

E-mail: wangyugong586@sohu.com。

铅含量的合成标准不确定度和扩展不确定度^[11-19]。

1 测定方法

1.1 仪器及主要试剂

Solaar M6 型原子吸收分光光度计(美国 Thermo 公司),长寿命石墨管(ELC, 仪器配置,特殊涂层处理,本方法中使用 3000 次以上),FS95 自动进样系统,铅空心阴极灯。

HNO₃、HClO₄均为优级纯,水为二次蒸馏水。

1.2 测量过程

准确称取 1.000 g 样品于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL HNO₃、5 mL HClO₄,于电热板上加热溶解,蒸至湿盐状,取下,再加入 10 mL HNO₃-HClO₄混合酸(体积比为 4:1),继续加热溶解至溶液清亮,再蒸至湿盐状,加入 0.5 mL HNO₃,用水冲洗烧杯壁,加热溶解盐类,转入 50 mL 容量瓶中,冷却后加入 30 g/L 的 NH₄H₂PO₄溶液 5 mL,用水定容,与标准溶液共同进行 GFAAS 测定。

2 测量结果计算公式

测定味精中 Pb 含量的定量数学模型为:

$$w(\text{Pb}) = \frac{V_{50} \times \rho_0 \times 10^{-6}}{m_s \times 1000} \times k \quad (1)$$

式(1)中, V_{50} 为溶液定容体积(50 mL); ρ_0 为被测溶液中 Pb 的质量浓度($\mu\text{g/L}$); m_s 为试样称取质量(g); k 为稀释因子;1000 为由克换算为毫克的系数。

3 不确定度来源的识别及其分量评价

测量过程的不确定度主要来源于称量误差、器具误差、环境条件、人员素质、样品均匀性等方面。其中人员素质、样品均匀性等因素很难用技术文件的数据进行不确定度评价,它们的不确定度可以通过测量的重复性试验得以体现。

3.1 样品称量过程的不确定度

每一次样品称量都会有随机变化和天平校准带来的不确定度。天平校准本身有两个可能的不确定度来源:灵敏度和校准函数线性。称量是用同一台天平在很窄范围进行,因此灵敏度可以忽略。称量是在空气中进行的,不考虑浮力修正。

根据仪器检定证书,天平线性 $\pm 0.15 \text{ mg}$,重复性 $\pm 0.10 \text{ mg}$,假定为矩形分布,则其标准不确定度分别为 $0.15/\sqrt{3} = 0.087 \text{ mg}$ 和 $0.10/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mg}$ 。

上述分量应重复 2 次,产生的标准不确定度分别为:

$$u(m_1) = \sqrt{2 \times 0.087^2} = 0.123 \text{ mg}$$

$$u(m_2) = \sqrt{2 \times 0.058^2} = 0.082 \text{ mg}$$

因此得到样品称量引入的标准不确定度为:

$$u(m_s) = \sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_2)} = 0.148 \text{ mg}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(m_s)}{m_s} = \frac{0.148}{1.000 \times 10^3} = 1.48 \times 10^{-4}$$

3.2 体积的不确定度

容量瓶的体积不确定度主要来源有:体积校准的不确定度、温度以及体积的重复性引起的不确定度。

3.2.1 容量瓶体积校准的不确定度

50 mL 的 A 级容量瓶其容量允许误差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$,近似于三角分布($k = \sqrt{6}$),则容量瓶体积的允许误差引起的标准不确定度为:

$$u_1(V_{50}) = 0.05/\sqrt{6} = 0.020 \text{ mL}$$

3.2.2 温度引起的不确定度

液体的体积膨胀明显大于容量瓶(玻璃)体积膨胀,因此只考虑液体的体积膨胀。根据制造商提供的信息,容量瓶已在 20℃ 校准,实验室的温度在 $\pm 4^\circ\text{C}$ 变动。而水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} ,假设温度变化是矩形分布,则温度变化引起的标准不确定度为:

$$u_2(V_{50}) = 50 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}/\sqrt{3} = 0.024 \text{ mL}$$

3.2.3 定容体积重复性的不确定度

50 mL 容量进行 12 次重复用二次蒸馏水充满刻度和称量试验,测试结果进行温度校正后,计算标准不确定度为:

$$u_3(V_{50}) = 0.0011 \text{ mL}$$

容量瓶校准、温度及定容体积引起的合成标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u(V_{50}) &= \sqrt{u_1^2(V_{50}) + u_2^2(V_{50}) + u_3^2(V_{50})} \\ &= \sqrt{0.020^2 + 0.024^2 + 0.0011^2} \\ &= 0.031 \text{ mL} \end{aligned}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V_{50})}{V_{50}} = \frac{0.031}{50} = 0.00062$$

3.3 配制铅标准溶液的不确定度

Pb 标准溶液浓度的不确定度由 3 部分组成: Pb 标准储备溶液浓度的不确定度、定容体积和移取体积引起的不确定度。

3.3.1 铅标准储备溶液浓度的不确定度

$\rho_{\text{标}}(\text{Pb}) = 5.000 \text{ mg/L}$ [GBW(E)080399] 的标准储备溶液由国家地质实验测试中心提供,其不确定度为 0.020 mg/L 。

3.3.2 定容体积和移取体积的不确定度

定容体积和移取体积的不确定度是由 10 mL 移液管和 1000 mL 容量瓶引入的,其分量计算数据见表 1。

表 1 Pb 标准溶液各不确定度分量的计算
Table 1 Calculation of each fration of uncertainty related to Pb standard solution

名称	不确定度来源	不确定度分量	允许误差	分布模式	不确定度分量数值	合成不确定度数值
移液管 (10 mL)	校准	$u_1(V_{10})$	$\pm 0.020 \text{ mL}$	矩形分布	0.0115 mL	0.012 mL
	温度变化	$u_2(V_{10})$	$\pm 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$	正态分布	0.0032 mL	
	重复性	$u_3(V_{10})$			0.00045 mL	
容量瓶 (1000 mL)	校准	$u_1(V_{1000})$	$\pm 0.40 \text{ mL}$	矩形分布	0.23 mL	0.53 mL
	温度变化	$u_2(V_{1000})$	$\pm 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$	正态分布	0.32 mL	
	重复性	$u_3(V_{1000})$			0.36 mL	
标准溶液	证书	$u(\rho_{\text{标}})$				0.020 mg/L

配制 Pb 标准溶液引入的相对合成标准不确定度为:

$$\frac{u[\rho_{\text{g}}(U)]}{\rho_{\text{g}}(U)} = \sqrt{\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{1000})}{V_{1000}}\right]^2 + \left[\frac{u(\rho_{\text{标}})}{\rho_{\text{标}}}\right]^2}$$
$$= \sqrt{\left[\frac{0.012}{10}\right]^2 + \left[\frac{0.53}{1000}\right]^2 + 0.020^2} = 0.020$$

3.4 校准曲线拟合的不确定度

用 $\rho_{\text{标}}(\text{Pb}) = 5.000 \text{ mg/L}$ 的 Pb 标准储备溶液配制 6 个 Pb 标准溶液,其浓度 ρ_i 分别为 0.10 、 0.20 、 0.40 、 0.60 、 0.80 、 $1.00 \text{ }\mu\text{g/L}$ 。6 个 Pb 标准溶液分别测定 3 次,吸光度结果见表 2。

表 2 标准系列溶液测量的吸光度
Table 2 The absorbance of Pb in standard solutions

$\rho_i(\text{Pb})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	吸光度 A		
	第 1 次	第 2 次	第 3 次
0.10	0.007	0.006	0.008
0.20	0.014	0.015	0.014
0.40	0.027	0.025	0.026
0.60	0.041	0.042	0.040
0.80	0.053	0.055	0.054
1.00	0.066	0.067	0.067

校准曲线拟合方程为:

$$A_j = a + b\rho_i \tag{2}$$

式(2)中, A_j 为第 i 个校准标准溶液的第 j 次吸光度; a 为校准曲线截距; b 为曲线斜率; ρ_i 为第 i 个校准标准溶液的浓度。

利用表 2 中的测定数据,用线性最小二乘拟合回归方程为: $A = 0.0655\rho_i + 0.0008$,相关系数为 0.9996 。残余标准偏差 s 为^[5]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (a + b\rho_i)]^2}{n - 2}} = 0.0011 \tag{3}$$

$$s_{\text{xx}} = \sum_{j=1}^n (\rho_i - \bar{\rho}_i)^2 = 1.8252$$

测量标准溶液后立即测定 2 次样品溶液,用标准曲线溶液计算得到样品溶液的浓度 ρ_0 平均值是 $0.50 \text{ }\mu\text{g/L}$,则与线性最小二乘法拟合曲线程序有关的不确定度为^[5]:

$$u(\rho_0) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_0 - \bar{\rho}_i)^2}{s_{\text{xx}}}} \tag{4}$$

式中, s 为残余标准偏差, b 为拟合曲线的斜率; p 为测试样品溶液的次数; n 为测试校准溶液的次数; $\bar{\rho}_i$ 为不同标准溶液浓度的平均值($0.52 \text{ }\mu\text{g/L}$)。

代入数据,则:

$$u(\rho_0) = 0.016 \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{18} + \frac{(0.50 - 0.52)^2}{1.8252}}$$
$$= 0.012 \text{ }\mu\text{g/L}$$

校准曲线拟合的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(\rho_0)}{\rho_0} = \frac{0.012}{0.50} = 0.024$$

3.5 铅含量重复测定平均值的标准不确定度

M6 原子吸收分光光度计对味精中的 Pb 进行 10 次重复测定,测量值的不确定度主要来源于样品的称样量、被测溶液的定容体积、被测溶液中 Pb 的浓度。味精中的 Pb 含量测量结果($\mu\text{g/g}$)为 0.25 、 0.26 、 0.28 、 0.23 、 0.27 、 0.24 、 0.25 、 0.30 、 0.31 、 0.25 ,平均值($\bar{w}_s$)为 $0.026 \text{ }\mu\text{g/g}$,标准偏差(s)为 $0.002591 \text{ }\mu\text{g/g}$,测定数据呈正态分布,则 Pb 浓度的重复性测量引入的不确定度为:

$$u(\bar{w}_s) = s/\sqrt{n} = 0.002591/\sqrt{10}$$
$$= 0.00082 \text{ }\mu\text{g/g}$$

重复性引起的相对不确定度为:

$$\frac{u(\bar{w}_s)}{\bar{w}_s} = \frac{0.00082}{0.026} = 0.03154$$

3.6 回收率

回收率的不确定度已经在重复性中反映,对于回收率不再进行评定。

4 样品中铅含量的合成标准不确定度

测定味精样品中 Pb 的含量由式(1)计算:

$$w(\text{Pb}) = \frac{V_{30} \times \rho_0 \times 10^{-6}}{m_s \times 1000} \times k = \frac{50 \times 0.50 \times 10^{-6}}{1.000 \times 1000} \times 1$$

$$= 0.025 \times 10^{-6}$$

综合上述各不确定度的分量,得到合成相对标准不确定度为:

$$\frac{u_c(w)}{w(\text{Pb})} =$$

$$\sqrt{\left[\frac{u(m_s)}{m_s}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{30})}{V_{30}}\right]^2 + \left[\frac{u[\rho_0(U)]}{\rho_0(U)}\right]^2 + \left[\frac{u(\rho_0)}{\rho_0}\right]^2 + \left[\frac{u(\bar{u}_s)}{\bar{u}_s}\right]^2}$$

$$= \sqrt{0.000148^2 + 0.00062^2 + 0.020^2 + 0.024^2 + 0.03154^2}$$

$$= 0.0444$$

则样品中痕量 Pb 含量的合成标准不确定度为:

$$u_c(w) = 0.0444 \times 0.025 \times 10^{-6} = 0.00111 \times 10^{-6}$$

5 扩展不确定度

95% 置信概率下取包含因子 $k=2$, 则样品扩展不确定度为:

$$U(w) = k \times u_c(w) = 2 \times 0.00111 \times 10^{-6}$$

$$= 0.002 \times 10^{-6}$$

6 测量结果及不确定度的表示

由式(1)计算得到样品中 Pb 的含量为 0.025 $\mu\text{g/g}$, 味精样品中痕量 Pb 的含量测量结果可表示为:

$$w(\text{Pb}) = (0.025 \pm 0.002) \times 10^{-6} \quad (k=2)$$

7 结语

通过以上不确定度的分量量化可以看出, 石墨炉原子吸收光谱法测定味精中痕量铅的测量结果不确定度主要来源于重复性引起的不确定度, 其他部分的不确定度对测量结果的不确定度影响要小些。在实际工作中应对配制铅标准溶液、测量结果重复性和曲线拟合部分的各种因素进行严格控制, 尽量减小分析结果的不确定度, 提高分析质量。

8 参考文献

- [1] 石敏, 郝爱国, 朱丽遵. 鸡精和味精中铅、镉含量的测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(2): 317-318.
- [2] 黄明清. 味精中铅的石墨炉原子吸收分光光度直接测定法[J]. 预防医学情报杂志, 2005, 21(5): 634-635.
- [3] 杨定清, 雷绍荣, 谢永红, 黄惠兰, 王棚. 氢化物原子荧光法测定味精中铅[J]. 中国测试技术, 2006, 32(3): 124-125.
- [4] 刘耀珍. 氢化物发生原子吸收光谱法测定味精中铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 719, 758.
- [5] 胡平, 张宇, 钟明霞. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中痕量铜、铅、镉[J]. 云南环境科学, 2005, 24(3): 62-64.
- [6] GB/T 17141—1997, 土壤质量铅、镉的测定; 石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- [7] 王光明, 焦传英. 共沉淀预富集—火焰原子吸收法测定水中的铅和镉[J]. 光谱实验室, 2002, 19(5): 680-683.
- [8] 余志峰, 温幼松, 张旺强, 田凯, 毛振才. 石墨炉原子吸收法测定食品中痕量铅[J]. 分析测试技术与仪器, 2004, 10(3): 187-189.
- [9] 冯银凤, 黄诚, 周日东, 吴惠刚. 基体改进剂在石墨炉原子吸收法测定食品中铅的探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(4): 450, 472.
- [10] JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].
- [11] 曹宏燕. 分析测试中的测量不确定度及评定. 第二部分 测量不确定度评定的基本方法[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 84-87.
- [12] 陈爱萍, 陈志慧, 王苏明, 王烨. 氢醌滴定法测定金矿石中金的测量不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 360-364.
- [13] 王巧玲, 于明, 朱明达, 耿刚强, 宁国东. 火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中银含量的测量不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 477-480.
- [14] 吴葆存, 王烨, 王苏明. 电感耦合等离子体光谱法测定农业地质调查土壤样品中铈的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 365-368.
- [15] 慎乃齐, 孙进忠, 董贤哲. 土样含水率的测量不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 291-293.
- [16] 易海燕, 高寿泉, 陈淑怡. 石墨炉原子吸收法测定血中铅的不确定度分析[J]. 实用预防医学, 2005, 12(6): 194-195.
- [17] JJF 1135—2005, 化学分析测量不确定度评定[S].
- [18] 中国实验室认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002: 78.
- [19] 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: 中国计量出版社, 2000: 89.