

原子吸收法测定大米粉中镉的不确定度评定

王新建, 黄 涛, 秦娜娜

(乌鲁木齐市疾病预防控制中心, 新疆 乌鲁木齐 830026)

摘 要:目的 采用无火焰原子吸收法对大米粉中的镉进行测定。方法 分析测量不确定的主要来源,在整个分析测定过程:称量、容量器具的体积、标准物质、直线回归方程、重复性测定和仪器示值误差等是不确定度的主要来源。结果 按照 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》的规定进行评定,舍弃贡献小,可以忽略不计的不确定度分量,最终计算给出扩展不确定度为:K=2, U=48 $\mu\text{g/kg}$, $C_{\text{Cd}}=(300.01\pm 48.00)\mu\text{g/kg}$ 。结论 该结果更加客观和接近真值,降低了检测机构的检测风险。

关键词:原子吸收法;不确定度;镉;大米粉

中图分类号:R714.22

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1006-1959.2018.16.016

文章编号:1006-1959(2018)16-0059-04

Evaluation of Uncertainty in Determination of Cadmium in Rice Flour by Atomic Absorption Method

WANG Xin-jian, HUANG Tao, QIN Na-na

(Urumqi Center for Disease Control and Prevention, Urumqi 830026, Xinjiang, China)

Abstract: Objective To determine the cadmium in rice flour by flame atomic absorption spectrometry. Methods Analyze the main sources of measurement uncertainty. Throughout the analysis and measurement process: weighing, volume of volumetric instruments, reference materials, linear regression equations, repeatability measurements and instrumental indication errors are the main sources of uncertainty. Results According to JJF 1059.1-2012 "Measurement Uncertainty Evaluation and Representation", the contribution is small, the negligible uncertainty component is discarded, and the final calculation gives the extended uncertainty as: K=2, U=48 $\mu\text{g/kg}$, $C_{\text{Cd}}=(300.01\pm 48.00)\mu\text{g/kg}$. Conclusion The result is more objective and close to the true value, which reduces the detection risk of the testing organization.

Key words: Atomic absorption method; Uncertainty; Cadmium; Rice flour

测量不确定度表征合理地赋予被测量之值的分散性,与测量结果相联系的参数,由多个分量组成^[1]。其中一些分量可用测定结果的统计分布估算,并用实验标准差表征;另一些分量则可用基于经验或其他信息的假定概率分布估算,也可用标准差表征^[2]。不确定度的评定是对检测数据客观真实性的评价,是国家资质认定评审准则对检验检测机构的要求^[3]。食品中镉的测定主要有原子吸收法、电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)等,但对于不确定度的评定的能力却普遍较为薄弱。随着科学技术的不断发展,对外开放的不断深入,检验检测机构资质认定评审准则和国家实验室认可规则均对检测项目的不确定度评定提出了要求,因此,检测项目的不确定度的评定就显得尤为紧迫。本文以大米粉中镉的原子吸收法测定为例阐述不确定度评定方法。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂 PE800 型原子吸收光谱仪(美国 PE 公司);微波消解仪(德国利曼公司);AE240 型电子天平(瑞士梅特勒公司);硝酸(分析纯,德国默克);

作者简介:王新建(1973.8-),男,河南鄢陵人,本科,副主任检验技师,研究方向:理化检验光谱分析

高氯酸(分析纯,国药集团)。镉标准储备液(国家标准物中心)。

1.2 原子吸收测定镉的实验条件 测定波长 228.8 nm,干燥温度 130 $^{\circ}\text{C}$,50 s,灰化温度 400 $^{\circ}\text{C}$,10 s,原子化温度 1600 $^{\circ}\text{C}$,5 s,清洗温度 2100 $^{\circ}\text{C}$,5 s,加基体改进剂。

1.3 标准曲线和样品的测定 称取 0.5 g 大米粉于消解罐中,加入 5 ml 硝酸于 110 $^{\circ}\text{C}$ 预消解 30 min,然后补加硝酸和加过氧化氢各 2 ml,微波消解(180 $^{\circ}\text{C}$,30 min),冷却后将消解液转移至 50 ml 容量瓶中,定容,上机测试。

2 大米粉中镉测定不确定度评定

2.1 找出测定中有影响的测量不确定度来源

2.1.1 方法依据: GB/T5009.15-2010。

2.1.2 称取 437-X2 大米粉 6 份, 称取量均为 0.5069 g,于坩埚中,在电炉上加热炭化至无烟,移入马弗炉 500 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 6 h,冷却,各加 1 ml 混合酸在电炉上加热溶解残渣,用 1%硝酸定容至 25 ml 容量瓶中,上机备用。另外,用 1 ml 移液管吸取镉标准储备液(100 $\mu\text{g/ml}$,国家标准物质研究中心购置)1.00 ml 定容 100 ml 容量瓶中,相当于 1 $\mu\text{g/ml}$ 镉含量,再用

1 ml 移液管吸取 1 $\mu\text{g/ml}$ 镉标准溶液 1.00 ml 置于 100 ml 容量瓶中,混匀,相当于镉含量为:10 ng/ml,上机备用。样品相当于镉含量由直线回归计算。

根据上述方法简述中得知,不确定度来源有:称量、容量器具的体积、标准物质、直线回归方程、重复性测定和仪器示值误差等。

2.2 建立数学模型

$$u_{\text{rel}}(C_{\text{cd}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_0) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(A_1) + u_{\text{rel}}^2(A_2) + u_{\text{rel}}^2(A_3)} \quad [2]$$

注: $u_{\text{rel}}(C_0)$ -标准曲线方程合成引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(m)$ -称量引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(V)$ -测定中容量器具的体积引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(A_1)$ -仪器示值引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(A_2)$ -标准物质引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(A_3)$ -样品重复性测定引入的相对标准不确定度

2.4 计算各相对标准不确定度的分量

相对标准不确定度的计算公式:

2.4.1 $u_{\text{rel}}(C_0)$ 根据线性最小二乘法拟合曲线程序的

$$u_{\text{rel}}(C_0) = \frac{S_{y/x}}{bc_0} \sqrt{\frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2} + \frac{1}{n} + \frac{1}{p}} \quad \text{其中 } S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y - \hat{y})^2}{n-2}}$$

注: a -截距, b -斜率; P -测试 C_0 的次数; y -仪器各点的响应值; n -每个浓度点测量次数(如每个浓度进行 3 次测量,5 个浓度点 $3 \times 5 = 15$ 次); C_0 -由回归方程计算出样品相当于该物质的含量; \bar{c} -不同校准标准溶液浓度点的平均值; c_j -校准标准溶液中某一浓度值; \hat{y} -回归直线计算值,即 $y = bc_j + a$

镉标准曲线的测定的数据和标准曲线剩余标准差的计算数据,见表 1、表 2、表 3。

表 1 镉标准曲线的测定数据

浓度 (ng/ml)	0.00	1.00	2.50	5.00	10.00
吸光值 (y)	0.0030	0.0785	0.1839	0.3567	0.5645
$y - y_0$	/	0.0755	0.1819	0.3537	0.5615

注: $r=0.9999$, $a=0.0000$, $b=0.07573$, 以上为 4 个浓度点,每个浓度点测量一次

表 2 镉标准曲线剩余标准差的计算数据

浓度 (ng/ml)	吸光值 (y)	吸光值回归计 (\hat{y})	$(y - \hat{y})^2$
1.00	0.0755	0.0998	5.90×10^{-4}
2.50	0.1819	0.1798	4.41×10^{-6}
5.00	0.3537	0.3132	1.64×10^{-3}
10.0	0.5615	0.5799	3.39×10^{-4}
$\sum_{i=1}^3 (y - \hat{y})^2$	/	/	2.57×10^{-3}

表 3 镉标准回归曲线剩余标准差计算数据

样品标准曲线的含量值 (ng/ml)	标准曲线的点 (ng/ml) c_j	$c_j^2 - 2c_jc + c^2$
6.506	1.00	13.14
6.660		
5.903	2.50	4.12
5.985		
5.673	5.00	0.14
5.796		
/	10.0	28.89
/		
4.049	4.625	46.29

注:表中样品查标准曲线含量值为减去空白值的结果

回归曲线的剩余标准偏差: $S_{y/x}=0.036$ 换算为相对标准不确定度为: $u_{rel}(c_0)=0.076$ 。

2.4.2 $u_{rel}(m)$ 称量的重复性和容量体积引入的重复性操作的因素,在样品重复性测定中考虑了,以下计算中不予考虑。所以,鉴定证书给出的重复性误差可不必考虑。只考虑检定证书提供天平最大允许误差 0.001 g ,按均匀分布,标准不确定度为: $u=0.0008$ (分量计算两次,去皮、净重两个因素)换算为相对标准不确定度为: $u_{rel}(m)=0.0016$ (0.5069 为样品称克数)。

2.4.3 $u_{rel}(v)$ 容量器具的体积引入的不确定度主要有两个方面:标准溶液的稀释过程:用 1 ml 移液管吸取 1.00 ml 储备液定容 100 ml ,相当于镉标准应用液 $1\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。样品消解后,定容至 25 ml 瓶中。

下面分别进行分量的计算:① 1 ml 移液管引入三个不确定度来源:允差: $(1\pm 0.007)\text{ ml}$,由检定证书提供,按三角分布,标准不确定度为: $u_1=2.9\times 10^{-3}\text{ ml}$;温度:假设差 $3\text{ }^\circ\text{C}$,按 95% 置信概率时体积区间变化: $3\text{ }^\circ\text{C}\times 2.1\times 10^{-4}/^\circ\text{C}\times 1\text{ ml}=6.3\times 10^{-3}$;标准不确定度为: $3.2\times 10^{-3}\text{ ml}$;对 1 ml 移液管充满刻度重复 10 次测量,标准偏差: $S=u=0.0026\text{ ml}$;合并三项(u_1 、 u_2 、 u_3)得: $u_c=5.1\times 10^{-3}\text{ ml}$ 。换算为相对标准不确定度: $u_{rel}(1)=5.1\times 10^{-3}$ 。②同理 100 ml 容量瓶相对标准不确定

度: $u_{rel}(2)=5.8\times 10^{-4}$ 。③同理 25 ml 容量瓶相对标准不确定度: $u_{rel}(3)=2.1\times 10^{-3}$ 。④样品消解后定容至 25 ml 容量瓶引入两个不确定度来源:由于容量体积引入的重复性操作的因素,在样品重复性测定中考虑了,在以下计算中不予考虑。

相对标准不确定度: $u_{rel}(4)=1.8\times 10^{-3}$

合成 $u_{rel}(1)-u_{rel}(4)$ 得 $u_{rel}(v)=1.8\times 10^{-3}$

2.4.4 $u_{rel}(A_1)$ 仪器示值的最大允许误差为 0.31% (检定证书提供),按均匀分布。

相对标准不确定度为: $u_{rel}(A_1)=1.8\times 10^{-3}$

2.4.5 $u_{rel}(A_2)$ 镉标准储备溶液($100\text{ }\mu\text{g/ml}$)由国家标准物质中心购买,由证书中查得相对标准不确定度为 0.8% ,按均匀分布。

相对标准不确定度为: $u_{rel}(A_2)=4.7\times 10^{-3}$

2.4.6 $u_{rel}(A_3)$ 称取大米粉 6 份,均为 0.5069 g ,重复测定 6 次,见表 4。

2.5 合成各相对标准不确定度 $u_c(y)$ 合成 $u_{rel}(c)-u_{rel}(A_3)$ 各相对不确定度分量得: $u_{rel}=0.081$;大米粉中镉含量 $C_{cd}=0.300\text{ mg/kg}$,合成标准不确定度为: $u_c(C_{cd})=0.024\text{ mg/kg}$,根据上述相对标准不确定度分量的计算结果,列出大米粉中镉含量测量不确定度的量值汇总。由表 5 看出,在以上标准不确定度分量中贡献最大的是标准曲线的回归计算,其次为重复性测定。

表 4 大米粉镉含量的 6 次测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	均值	S
浓度(ng/ml)	6.506	6.660	5.903	5.985	5.673	5.796	6.087	/
结果(mg/kg)	0.321	0.328	0.291	0.295	0.280	0.286	0.300	0.020

注:用贝塞尔公式计算标准不确定度为: $u_{rel}(A_3)=0.008$,相对标准不确定度为: $u_{rel}(A_3)=0.027$

表 5 大米粉中镉含量的不确定度量值汇总

不确定度来源	数值(x)	标准不确定度 u_x	相对标准不确定 u_x/\bar{x}
称量	0.5069	0.0008 g	0.0016
容量瓶	25 ml	0.052 ml	1.1×10^{-3}
容量瓶	100 ml	0.058 ml	5.8×10^{-4}
移液管	1 ml	$5.1\times 10^{-3}\text{ ml}$	5.1×10^{-3}
刻度吸管	5 ml	$1.4\times 10^{-4}\text{ ml}$	2.8×10^{-5}
标准曲线回归计算	4.049 ng/ml	0.036	0.076
重复性测定	33 mg/kg	0.025 mg/kg	0.019
仪器示值	/	/	1.8×10^{-3}

2.6 扩展不确定度计算 选包含因子 $K=2$,扩展不确定度为: $U=48\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

2.7 报告结果 $K=2$, $U=48\text{ }\mu\text{g/kg}$, $C_{cd}=(300.01\pm 48.00)\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

3 讨论

采用无火焰原子吸收分光光度计测定大米粉中

的镉,作者实验室的仪器及其他实验环境和实验条件,当大米粉中的镉含量在 $300\text{ }\mu\text{g/kg}$ 左右时,通过对数学模型中各因素进行不确定度的分析,并根据 JJ1059 进行计算和合成,得出扩展不确定度为: $K=2$, $U=48\text{ }\mu\text{g/kg}$;通过计算、合成、分析可以看出各标准

(下转第 65 页)

(上接第 61 页)

不确定度分量中贡献最大的是标准曲线的回归计算,其次为重复性测定,其他因素可以忽略不计,在今后的检测工作中要特别注意这两个因素的控制,以便得到更为准确真实的检测结果,最大限度减少实验室的检测风险,更好地为客户或检测对象服务。

参考文献:

[1]China National Accreditation Board for Laboratories.Guide to

the Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis[M].Beijing: China Metrology Publishing House,2002.

[2]高瑞峰,高孟朝,凌睿,等.ICP-MS 测定淀粉铝含量不确定度评定及改进方法[J].光谱学与光谱分析,2016,36(4):1211-1216.

[3]Ellison SRL,Williams A,Silva RBD,et al.Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement(QUAM)[M].2012.

收稿日期:2018-5-7;修回日期:2018-5-18

编辑/李桦