

原子吸收法测定乳粉中钙含量测量 结果不确定度评定

其其格*, 高娃, 乌尼尔, 满都呼, 常建军, 宋晓东
(内蒙古蒙牛乳业集团股份有限公司, 呼和浩特 011500)

摘要: **目的** 对原子吸收法测定乳粉中钙含量测量结果不确定度进行评定, 确保检测结果准确可靠。**方法** 按照测量不确定度评定的通用规则, 建立了数学模型, 并分析了方法中的不确定度分量及其来源, 计算了各分量的不确定度, 最后计算检测结果的合成标准不确定度。**结果** 钙含量 (8806.92 ± 780.30) mg/kg。**结论** 不确定度主要来源于测量重复性、消化回收率、稀释过程三个方面。

关键词: 原子吸收法; 不确定度; 钙含量

Evaluation of the measurement uncertainty for the determination of calcium using atomic absorption spectrometry

QI Qi-Ge*, GAO Wa, WU Ni-Er, MAN Du-Hu, CHANG Jian-Jun, SONG Xiao-Dong
(Inner Mongolia Mengniu Dairy Industrial Co.Ltd., Hohhot 011500, China)

ABSTRACT: Objective The uncertainty of the detection results of calcium using atomic absorption spectrometry has been evaluated, which ensure the detection results accurate and reliable. **Methods** According to general rule of evaluation of the measurement uncertainty, mathematical model was established and the measurement uncertainty for the determination of calcium using atomic absorption spectrometry was analysed. Finally, combined standard uncertainty of detection results was calculated. **Results** The content of calcium was 8806.92 ± 780.30 mg/kg. **Conclusion** Relative standard uncertainty caused by repeatability, digestion recoveries and dilution were the main factors for the determination of calcium using atomic absorption spectrometry.

KEY WORDS: atomic absorption spectrometry; uncertainty; calcium content

1 引言

测量不确定度在检测、校准和合格评定中具有重要作用, 在化学测试工作中, 由于种种原因, 分析结果往往带有误差, 而不能得到真值。为评价测定结果的质量, 需要进行不确定度的评定^[1]。不确定度越小,

结果与真值越近^[2]。其质量越高, 使用价值越大, 为此我们对火焰原子吸收法测定乳粉中钙含量测量结果的不确定度进行评定, 目的在于识别和分析不确定度的来源^[3], 并对其进行量化, 最终建立原子吸收法测定乳粉中钙含量测量结果的不确定度的模型^[4]。

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2010ZD06)

Fund: Support by Inner Mongolia Natural Science Foundation(2010ZD06)

*通讯作者: 其其格, 硕士, 分析员, 高级工程师, 主要研究方向为食品仪器分析检测。Email: qiqige@mengniu.cn

*Corresponding author: QI Qi-Ge, Master, Analysts, Senior Engineer, Research Directions Food Instrument Analysis and Detection, Inner Mongolia Mengniu Dairy Industrial Co.Ltd., Hohhot 011500, China. E-mail: qiqige@mengniu.cn

2 材料方法

2.1 实验材料

原子吸收分光光度计(钙空心阴极灯)、马弗炉、浓硝酸(优级纯)北京化工厂购买、钙标准溶液(1.0 mg/mL)国家标物中心购买、钙标准使用液:(50 μg/mL)氧化镧(50 g/L)国药^[5]。

2.2 原子吸收法测定乳粉中钙含量测定方法的原理和方法概要

2.2.1 原子吸收法测定乳粉中钙含量测定方法的原理^[5]

试样经干灰化后,用 20%盐酸溶解,并定容到一定体积。吸取适量样液于火焰原子化器中原子化,在选定的仪器条件下,钙吸收波长为 422.7 nm 的共振线,其吸光度与钙含量成正比。

2.2.2 原子吸收法测定乳粉中钙含量方法概要

2.2.2.1 样品制备

将样品充分混合后随机称取约 1 g(精确至 0.0001 g),在电热板上炭化,再移入马弗炉中灰化。用 20%的盐酸 5 mL(优级纯)溶解并用超纯水定容至 50 mL,再吸取 1.00 mL 到 50 mL 容量瓶中,加 1.00 mL 镧溶液用超纯水定容。同时处理空白试样。

钙含量及不确定度的数学模型样品中钙含量按公式(1)计算

$$y = c_0 \times V \times A / m \quad (1)$$

式中: y : 样品中钙质量分数, mg/kg

c_0 : 样品测定液扣除试剂空白后钙的质量浓度, μg/mL

V : 样品消化后的定容量, mL

m : 样品质量, g

A : 样液稀释倍数

2.2.2.2 标准溶液制备

分别准确吸取 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL 钙标准使用液(50 μg/mL)于 50 mL 容量瓶中,加 1 mL 镧溶液用超纯水定容,混匀,备用。

2.2.2.3 比较定量

配置好的标准溶液放置在原子吸收分光光度计上绘制标准曲线图,然后再检测处理好的样品。待测溶液与标准溶液进行比较定量^[6]。

2.2.2.4 实验条件和引用数据:本法钙的加标回收率为 90%~105%。

3 原子吸收法测定钙方法的不确定度来源

按照式(1),不确定度来源有下面 10 项要素:

①测量重复性 u_0 (8.1);

② c_0 的标准不确定度 u_1 (8.2)(即校准曲线校准产生的 A 类不确定度);

③ V 的标准不确定度 u_2 (8.3);

④ m 的标准不确定度 u_3 (8.4);

⑤钙标准储备液的标准不确定度 u_4 (8.5)

⑥稀释过程引入的标准不确定度 u_5 (8.6);

⑦取样引入的标准不确定度 u_6 (8.7);

⑧消化回收率引入的标准不确定度 u_7 (8.8);

⑨试剂空白导致的标准不确定度 u_8 (8.9);

⑩样液稀释倍数的标准不确定度 u_9 (8.10)。

3.1 测量重复性 u_0

在重复性条件下,对奶粉样品进行 10 次测量^[7],10 次测量数据(单位 mg/kg)为:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9063.0	8343.0	8784.1	9092.6	8720.8	8645.3	9008.2	8845.1	8907.1	8660.0
$u(y)=s(y)/10^{1/2}=228.53/10^{1/2}=72.274$, $u(y)_{\text{rel}}=72.274/8806.92=0.008206$									

3.2 c_0 的标准不确定度 u_1

制备 5 个钙标准溶液 c , 每个浓度用火焰 AAS 测 2 次,得到相应的吸光度 A ,用最小二乘法拟合,获得直线方程 $A=a+b \times c$ 。以及线性相关系数^[8] r ,列于表 1。

本例对样品测定液测量 10 次($p=10$);其平均吸光度 A_0 为 0.2263;

代入直线方程得样品质量浓度 $c_0=3.5188$ μg/mL。

c_0 的标准不确定度 $u_1=(s_1/b) \times [1/n + 1/p + (c_0 - \bar{c})^2 / s_{cc}]^{1/2} = 0.000117$ μg/mL。

式中: $s_1 = \{ \sum [A_i - (a + b \times c_i)]^2 / (n-2) \}^{1/2} = 0.0000132$ μg/mL;

$b = \sum [(c_i - \bar{c}) \times (A_i - \bar{A})] / \sum (c_i - \bar{c})^2 = 1.0471 / 16.4 = 0.064$ μg/mL;

$a = A^- - b \times c^- = 0.1355 - 0.064 \times 2.1 = 0.0011$;
 $c^- = \sum c_i / n = 2.1 \mu\text{g/mL}$; $n=10$; $p=10$;
 $c_0 - c^- = 3.5188 - 2.1000 = -1.4188 \mu\text{g/mL}$;
 $s_{cc} = \sum (c_i - c^-)^2 = 16.4 (\mu\text{g/mL})^2$;
 那么, $u_{1\text{rel}} = 0.000117 / 3.5188 = 0.000033$ 。

表1 钙标准溶液浓度 c 和吸光度 A 以及最小二乘法拟合直线

Table 1 Calcium standard solution concentration c and absorbance A and least-squares fitting a straight line

c_i $\mu\text{g/mL}$	A_1	A_2
0.5	0.0331	0.0328
1.0	0.0661	0.0662
2.0	0.1305	0.1296
3.0	0.1897	0.1906
4.0	0.2575	0.2593

$A = a + b \times c = 0.0058 + 0.056 \times c$; $r = 0.9998$

3.3 V 的标准不确定度 u_2

3.3.1 证书提供 50 mL 的 A 级容量瓶示值误差为 0.02 mL

矩形分布, $k=3^{1/2}$, $u(V_1) = 0.02 / 3^{1/2} = 0.012 \text{ mL}$;

3.3.2 温度影响

定容时容量瓶及溶液的温度与校准温度(20℃)不同。与液体相比,容量瓶的体积变化可忽略。实验室全年温度控制在 $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, 矩形分布^[9], 水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 则标准不确定度分量 $u(V_2) = (50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}) / 3^{1/2} = 0.030 \text{ mL}$

3.3.3 结果判定误差可忽略

合成 V 的两个分量 $u(V_1)$ 和 $u(V_2)$ 得 V 的标准不确定度 $u_2 = (0.012^2 + 0.030^2)^{1/2} = 0.0323$ 那么 $u_{2\text{rel}} = 0.0323 \text{ mL} / 50 \text{ mL} = 0.0006 \text{ mL}$

3.4 m 的标准不确定度 u_3

天平的 MPE 为 $\pm 0.002 \text{ g}$, 矩形分布, $k=3^{1/2}$, 两次称量获得样品质量(空瓶质量 m_1 和样品质量 m_2), $u_3 = 0.002 \times 2^{1/2} / 3^{1/2} = 0.0016 \text{ g}$, 那 $u_{3\text{rel}} = 0.0016 \text{ g} / 1.00 \text{ g} = 0.0016$ 。

3.5 钙标准储备液的标准不确定度 u_4

钙标准储备液的相对扩展不确定度为 0.5%, $k=2$, $u_4 = 0.005 / 2 = 0.0025$, 那么 $u_{4\text{rel}} = 0.0025 / 1000 \mu\text{g/mL} = 0.0000025$ 。

3.6 稀释过程引入的标准不确定度 u_5

证书提供 1 000 μL 刻度吸管的示值误差为 ± 0.008 , 假定为矩形分布, $k=3^{1/2}$, $u_5 = 1000 \mu\text{L} \times 0.008 / 3^{1/2} = 4.62 \mu\text{L}$, 那么 $u_{5\text{rel}} = 4.62 \mu\text{L} / 1000 \mu\text{L} = 0.00462$ 。

3.7 取样引入的标准不确定度 u_6

按 GB5413.21-2010《婴幼儿配方食品乳粉中钙的测定》规定,将奶粉充分混匀后随机取样,可认为样品均匀,取样不确定度可忽略。

3.8 消化回收率引入的标准不确定度 u_7

从资料 1 可知,本法钙的加标回收率为(90~105)%, 上界为 105%, 下界为 90%, 半宽为(105~90)% / 2 = 7.5%。它服从矩形分布, $u_7 = u_{7\text{rel}} = 7.5\% / 3^{1/2} = 0.0433$ 。

表2 评估 c_0 的标准不确定度 u_1 所需计算数据

Table 2 The required data of assessment the c_0 of standard uncertainty u_1 calculation

序号	c_i	A_i	$c_i - c^-$	$A_i - A^-$	$(c_i - c^-)(A_i - A^-)$	$(c_i - c^-)^2$	$[A_i - (a + b \times c_i)]^2$
1	0.5	0.0331	-1.6	-0.1024	0.1638	2.56	0.0000 ²
2	0.5	0.0328	-1.6	-0.1027	0.1643	2.56	0.0003 ²
3	1.0	0.0661	-1.1	-0.0694	0.0763	1.21	0.0010 ²
4	1.0	0.0662	-1.1	-0.0693	0.0762	1.21	0.0011 ²
5	2.0	0.1305	-0.1	-0.0050	0.0005	0.01	0.0014 ²
6	2.0	0.1296	-0.1	-0.0059	0.0006	0.01	0.0005 ²
7	3.0	0.1897	0.9	0.0542	0.0488	0.81	0.0034 ²
8	3.0	0.1906	0.9	0.0551	0.0496	0.81	0.0025 ²
9	4.0	0.2575	1.9	0.1220	0.2318	3.61	0.0004 ²
10	4.0	0.2593	1.9	0.1238	0.2352	3.61	0.0022 ²
和	21	1.355	0	0	1.0471	16.4	0.00003732
均	2.1	0.1355					

表 3 各不确定度分量值
Table 3 The uncertainty component values

不确定度分量 u_i	u_i 的量值	y_i 或 x_i 的量值	$u_{rel} [=u_i/(y_i \text{ 或 } x_i)]$		
u_0	测量重复性	72.274	8806.92	0.008206	1
u_1	标准溶液浓度	0.000117 $\mu\text{g/mL}$	3.5188 $\mu\text{g/mL}$	0.000033	2
u_2	定容体积	0.0323 mL	50 mL	0.0006	3
u_3	样品质量	0.0016 g	1.00 g	0.0016	4
u_4	标准储备液	0.0016	1000 $\mu\text{g/mL}$	0.0000016	5
u_5	稀释过程	4.62 μL	1000 μL	0.00462	6
u_7	消化回收率	0.0433	1	0.0433	8
U_9	样液稀释倍数	0.014 mL	50 mL	0.0003	10

3.9 试剂空白导致的标准不确定度 u_8

使用优级纯盐酸, 符合 GB5413.21-2010 的要求, 因此扣除空白导致的钙的微小变化产生的影响可忽略。

3.10 样液稀释倍数的标准不确定度 u_9

3.10.1 证书提供 50 mL 容量瓶的示值误差 $\Delta = 0.02$ mL

假定为矩形分布, $k=3^{1/2}$, $u(V_1)=0.02/3^{1/2}=0.01155$

3.10.2 温度影响

定容时容量瓶及溶液的温度与校准温度(20 $^{\circ}\text{C}$)不同。与液体相比, 容量瓶的体积变化可忽略。实验室全年温度控制在 20 $^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$, 矩形分布, 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} $^{\circ}\text{C}$, 则

标准不确定度分量 $u(V_2)=(50\times 5\times 2.1\times 10^{-4})/3^{1/2} = 0.0085$ mL。

3.10.3 结果判定误差

合成 V 的两个分量 $u(V_1)$ 和 $u(V_2)$ 得 u_9 的标准不确定度 $u_9 = (0.011552+0.00852)1/2 = 0.014$ mL, 那么 $u_{9rel} = 0.014$ mL/50 mL=0.0003。

4 合成标准不确定度 $u_c(y)$

$$u_{crel} = [\sum u_{irel}^2(y)]^{1/2} = 0.0443$$

$$u_c = u_{crel} \times 8806.92 = 390.15 \text{ mg/kg}$$

$$K=2, U=K \times u_c(y) = 2 \times 390.15 = 780.30 \text{ mg/kg (包含因子为 2、置信水平约 95\%)}$$

5 报 告

按照 GB5413.21-2010 标准 AAS 方法测定, 钙含量: (8806.92 ± 780.30) mg/kg。

参考文献

- [1] JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示.
JJF1059-1999 Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement.
- [2] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
JJF1135-2005 Chemical analysis of Measurement Uncertainty [S].
- [3] Angeles Herrador M, Gonzalez AG. Evaluation of measurement uncertainty in analytical assays by means of Monte-Carlo simulation [J]. Talanta, 2004, 64(4): 415-422.
- [4] GB5413.21-2010 食品安全国家标准婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定[S].
GB5413.21-2010 National food safety standard Determination of calcium, iron, zinc, sodium, potassium, magnesium, copper and manganese in foods for infants and young children, milk and milk products[S].
- [5] 国家质量技术监督局计量司组. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2005.
State Bureau of Quality and Technical Supervision Measurement Department group measured the most Uncertainty Evaluation Guide to the Expression [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2005.
- [6] 杨桂菊. 气相色谱法测定食品中苯甲酸的不确定度评定[J]. 中国酿造, 2004, (2): 23-25.
Yang GJ. Assessing the Uncertainty Degree of Detecting Benzoic Acid in Food with Gas Chromatography [J]. China Brew, 2004, (2): 23-25.
- [7] 封蓉芳, 陈军, 缪英. 离子色谱法测定饮用水中氯化物的不确定度评定[J]. 福建分析测试. 2011, 20(04): 34-36.
Feng RF, Chen J, Liao Y *et al.* Uncertainty Evaluation of the Determination of Chloride Ion Concentration in Drinking Water by Ion Chromatogram(IC) [J]. Fujian Anal Test, 2011, 20(04): 34-36.

[8] 张飞, 刘建坤. 积分安培离子色谱法测定地下水中碘化物的不确定度评定[J]. 资源调查与环境. 2011, 32(03): 230-234.

Zhang F, Liu JK. Evaluation of uncertainty for determining iodide in groundwater by ion chromatography with integrated amperometric detection[J]. Resour Surv Environ, 2011, 32(03): 230-234.

[9] 袁建, 王亚平, 许春雪, 等. 对电感耦合等离子体质谱法测定的地下水中 Tl 元素不确定度的评定[J]. 地质通报. 2012, 31(04): 625-630.

Yuan J, Wang YP, Xu CX, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of thallium in groundwater samples by inductively

coupled plasma-mass spectrometry [J]. Geol Bull China, 2012, 31(04): 625-630.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



其其格, 硕士, 分析员, 高级工程师, 主要研究方向为食品仪器分析检测。E-mail: qiqige@mengniu.cn

“食品安全追溯信息系统”专题约稿

“食品安全追溯信息系统”是指运用规模化养殖技术、计算机技术、自动识别技术等现代化技术, 来完成对食品从生产源头到销售终端安全控制与追溯体系的建立, 从而满足人们对安全食品的需求。《中华人民共和国食品安全法》明确了食品安全追溯的要点, 规定企业在食品生产环节、加工环节、流通环节都要有能够实现追溯所要记录的内容, 强化了“从农田到餐桌”的全程监管。“食品安全追溯信息系统”在2008年北京奥运会期间已成功应用。目前, 食品安全追溯系统正逐步走进普通市民的生活。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品安全追溯信息系统”专题, 围绕食品安全追溯信息系统的功能、构建、应用、管理等问题展开讨论, 计划在2013年下半年出版。编辑部特向各位专家诚征惠稿, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在2013年6月30日前通过网站或Email投稿。我们将快速处理并优先发表专题论文。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部