

原子吸收分光光度计法测定圆白菜中镉含量的 不确定度

胡春*, 张静, 王蓉, 石文伟
(宁夏农业勘查设计院质检中心, 银川 750002)

摘要: **目的** 评定原子吸收分光光度计法(atomic absorption spectroscopy, AAS)测定圆白菜中的镉含量的不确定度。**方法** 依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》, 分析整个检测过程中所产生的不确定度来源, 计算合成不确定度。**结果** 计算出圆白菜中镉的含量为 0.036 mg/kg, 扩展不确定度为 0.0046 mg/kg (包含因子 $k=2$)。**结论** 可通过控制标准曲线校准过程和加强对仪器的维护保养等措施来减小原子吸收分光光度法测定圆白菜中镉含量的不确定度, 保证实验数据的可靠性, 为检测报告提供有力依据。

关键词: 不确定度; 镉; 圆白菜; 原子吸收分光光度计法

Uncertainty evaluation of determination of cadmium in cabbage by atomic absorption spectroscopy

HU Chun*, ZHANG Jing, WANG Rong, SHI Wen-Wei

(The Quality Inspection Center of Ningxia Agricultural Institute of Survey and Design, Yinchuan 750002, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of cadmium in cabbage by atomic absorption spectroscopy (AAS). **Methods** According to JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of uncertainty in measurement*, the sources of uncertainty in the whole process were analyzed, and the synthetic uncertainty was calculated. **Results** The content of cadmium in cabbage was 0.036 mg/kg, and the expanded uncertainty was 0.0046 mg/kg (coverage factor, $k=2$). **Conclusion** The control of calibration process of standard curve and the maintenance of analytical instruments and other measures can reduce the uncertainty of determination of cadmium content in cabbage by atomic absorption spectroscopy, so as to ensure the reliability of the experimental data and provide the evidence for the measurement report.

KEY WORDS: uncertainty; cadmium; cabbage; atomic absorption spectroscopy

1 引言

由于测量不完善和人们的认识不足, 所得的被测量值具有分散性, 即每次测得的结果都不是同一值。测量不确定度是对被测量值的不能肯定的程度, 只有包含赋予被测量的值及与该值相关的不确定度的测量结果才是完整

有意义的^[1-8]。在定量分析中, 测量不确定度能够合理评定测量值的置信度和准确性^[9,10], 为评价检验结果提供科学依据。

镉是生物蓄积性很强的有毒金属元素^[11], 具有致癌致畸性, 对人体肝、肾有一定的危害。近年来, 镉污染对人体健康的危害逐渐受到越来越多人的关注。目前, 许多

*通讯作者: 胡春, 硕士, 助理农业工程师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。E-mail: huchun19872006@126.com

*Corresponding author: HU Chun, Master, Agriculture Assistant Engineer, the Quality Inspection Center of Ningxia Agricultural Institute of Survey and Design, No.165, Xinchangxi Road, Jingfeng District, Yinchuan 750002, China. E-mail: huchun19872006@126.com

研究^[12-15]均采用原子吸收分光光度法对食品中的金属元素进行了测定, 马小宁等^[16]利用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定了圆白菜中的金属元素。原子吸收分光光度法和 ICP-MS 法均适合于食品中镉含量的测定, 但 ICP-MS 仪器价格昂贵, 因此, 原子吸收分光光度法更具普遍性和实用性。

本文依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[17]中的相关规定, 建立了石墨炉原子吸收分光光度计法测定圆白菜中镉不确定度的评定方法。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

Z-5000 原子吸收分光光度计(日本日立公司); 微波消解仪(奥地利安东帕公司); MES614 电子天平(德国赛多利斯公司)。

镉标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, GSB 04-1721-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); HNO_3 (优级纯, 北京化工); 圆白菜(地球物理地球化学勘查研究院); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

根据元素分析要求, 所有玻璃仪器均需用 20% 的硝酸溶液浸泡过夜。

2.2 样品前处理

准确称取 0.3 g 圆白菜样品, 加入适量的硝酸经微波消解完全后, 将消化液赶酸浓缩至约 0.5 mL 左右, 用少量的超纯水加热溶解, 将溶液转入 10 mL 比色管中, 并用超纯水少量多次反复洗涤消解管, 合并洗液并定容至刻度, 摇匀备用; 同时作试剂空白。

2.3 标准溶液制备

吸取 0.5 mL 镉标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 用 0.5 mol/L 硝酸溶液稀释至刻度, 混匀, 即浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的镉标准溶液。再吸取 0.5 mL 镉标准液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 50 mL 容量瓶中, 用 0.5 mol/L 硝酸溶液稀释至刻度, 混匀, 即质量浓度为 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的镉标准溶液。

2.4 工作曲线绘制

吸取 0.0、0.1、0.2、0.4、0.6、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 镉标准溶液(0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 分别置于 100 mL 容量瓶中, 用 0.5 mol/L 硝酸溶液定容并混匀, 分别得到浓度为 0.00、0.10、0.20、0.40、0.60、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的镉标准溶液。

2.5 样品的测量

将待测溶液及不同系列浓度的镉标准溶液置于原子吸收分光光度计自动进样器样杯中, 在扣除背景吸收的情况下, 按照预先设定的程序分别进行测定, 绘制浓度-吸光

度曲线, 计算样品圆白菜中镉的含量。

2.6 仪器分析条件

选择 Z-5000 原子吸收分光光度计进行镉的测定, 最佳工作参数如下: 干燥 80~140 $^{\circ}\text{C}$, 40 s; 灰化 300 $^{\circ}\text{C}$, 20 s; 原子化 1500 $^{\circ}\text{C}$, 5 s; 波长 228.8 nm; 灯电流 7.0 mA; 负高压 510 V; 狭缝 1.3 nm; 选择 25%磷酸二氢铵作为基体改进剂。

3 结果与讨论

3.1 数学模型

圆白菜中镉的含量(mg/kg)的计算公式:

$$X = \frac{c \times V \times f}{m \times 1000}$$

其中: X -样品中镉的含量(mg/kg);

c -待测样品中镉的含量($\mu\text{g}/\text{L}$), 已扣除空白;

V -为样品消解液体积(mL);

f -稀释倍数;

m -样品质量(g)。

3.2 不确定度的来源分析

分析上述实验过程, 总结出本实验不确定度的主要来源有以下 7 个方面: 质量 m 的不确定度 U_{rel1} ; 定容体积 V 的不确定度 U_{rel2} ; 镉标准溶液的不确定度 U_{rel3} ; 镉标准溶液配制过程中引入的不确定度 U_{rel4} ; 标准溶液浓度 c 的不确定度(即标准曲线产生的 A 类不确定度) U_{rel5} ; 重复测量引入的不确定度 U_{rel6} ; 实验分析仪器设备的不确定度 U_{rel7} 。

3.3 不确定度分量来源的计算

3.3.1 质量 m 的不确定度 U_{rel1} ;

依据 JJG1036-2008《电子天平计量检定规程》^[18], 经检定合格, 实验室所使用的万分之一电子天平的可读性为 0.1 mg, 按照矩形分布得出 $K = \sqrt{3}$, $U_{\text{可读}} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577$, 样

品称量通常有天平清零和实际称量 2 次操作, 分量应计算 2 次, 故 $U_{\text{称量}} = \sqrt{2 \times 0.0577^2} = 0.0816$, 本次实验称取的圆白菜样品的平均质量约 0.3040 g, 计算出质量的相对标准不确定度

$$U_{rel1} = 0.0816 \times 10^{-3} / 0.3040 = 0.000268.$$

3.3.2 定容体积 V 的不确定度 U_{rel2}

依据 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[19], 经检定合格, A 级 10 mL 比色管在 20 $^{\circ}\text{C}$ 的最大允许误差为 ± 0.020 , 按三角分布处理, $K = \sqrt{6}$, $U(V_{10}) = \frac{0.020}{\sqrt{6}} =$

0.00816。综合考虑实验室全年的室温变化, 一般都在 (20 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 范围内变化, 按照矩形分布, $K = \sqrt{3}$, 另外, 还

需考虑水的膨胀系数引入的不确定度, 由于水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$, 故由温度造成的不确定度 $U_{\text{温度}} = \frac{10 \times 5 \pm 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00606$ 。则定容体积 V 的相对标准不

$$\text{确定度 } U_{rel2} = \frac{\sqrt{0.00816^2 + 0.00606^2}}{10} = 0.00102$$

3.3.3 镉标准溶液的不确定度 U_{rel3}

由标准物质证书可知, $1000 \mu\text{g/mL}$ 溶液本身的相对扩展不确定度为 $0.7\%(K=2)$, 则其相对标准不确定度 $U_{rel3} = 0.007/2 = 0.0035$

3.3.4 镉标准溶液配制过程中引入的不确定度 U_{rel4}

标准储备液的配制要经过 2 次稀释得到 $0.10 \mu\text{g/mL}$ 的镉标准溶液, 整个配制过程中, 所使用的量具按照 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[12]的要求, $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时均有相应的最大允差, 按矩形分布考虑, $k = \sqrt{3}$, 计算各量具对应的相对不确定分量见表 1。

表 1 量具校准引起的不确定度
Table 1 The uncertainty of gage calibration

玻璃量具(A 级)	体积(mL)	最大允差(mL)	标准不确定度
刻度吸管	0.5	0.005	0.00289
容量瓶	50.0	0.050	0.0289

另外, 还需考虑温度对标准储备液配制的影响, 一般温度控制 $(20 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$ 范围内。水的体积膨胀系数为

$2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$, 同样上述量具使用温度与校正温度不同引起的标准不确定度为: $U_{\text{温度}}(0.5) = \frac{0.5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000303$,

$$U_{\text{温度}}(50.0) = \frac{50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0303$$
。其相对标准不确定

$$\text{度 } U_{rel \text{ 温度}}(0.5) = \frac{\sqrt{0.00289^2 + 0.000303^2}}{0.5} = 0.00581, U_{rel \text{ 温度}}$$

$$(50.0) = \frac{\sqrt{0.0289^2 + 0.0303^2}}{50} = 0.000837$$
。

所以镉标准溶液配制过程中温度引入的不确定度为

$$U_{rel4} = \sqrt{2 \times 0.00581^2 + 2 \times 0.000837^2} = 0.00830$$

3.3.5 标准溶液浓度 c 的不确定度(即标准曲线产生的 A 类不确定度) U_{rel5}

标准溶液浓度的不确定度是由 10 种标准系列浓度与吸光度拟合的曲线求得时所产生的, 每个标准浓度测量 3 次吸光度值, 测量的结果如表 2 所示。

$$\text{利用贝塞尔公式计算残差: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}}$$

式中: y_i : 第 i 个校准标准溶液所测的吸光度

x_i : 第 i 个校准标准溶液的浓度

a : 截距, $a=0.0146$

b : 斜率, $b=0.0942$

n : 为镉标准溶液的总测量次数, $n=30$;

表 2 镉标准溶液浓度与吸光度
Table 2 The concentration and absorbance of cadmium standard solution

镉浓度系列($\mu\text{g/L}$)	吸光度值			平均吸光度值
	1	2	3	
0.00	0.0031	0.0023	0.0049	0.0034
0.10	0.0139	0.0134	0.0142	0.0138
0.20	0.0289	0.0288	0.0248	0.0275
0.40	0.0472	0.0529	0.0493	0.0498
0.60	0.0755	0.0796	0.0689	0.0747
1.00	0.1151	0.1176	0.1102	0.1143
2.00	0.2277	0.2310	0.2148	0.2245
3.00	0.3131	0.3177	0.3108	0.3139
4.00	0.3948	0.4159	0.4011	0.40399
5.00	0.4583	0.4518	0.4601	0.45679
回归方程	$Y=0.0937X+0.015$	$Y=0.0946X+0.017$	$Y=0.0945X+0.0119$	$Y=0.0942X+0.0146$
	平均浓度 1.63	平均吸光度值 0.1682		

计算求得残差标准差 $S=0.0154$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n \prod (c_i - \bar{c})^2 = 87.00$$

p 为待测样品的测量次数, $p = 10$; 消化液中镉的浓度 $c_0=1.0934 \mu\text{g/L}$, 以该浓度计算。

$$u_{\text{曲线}} = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{s_{xx}}} = 0.0604$$

故相对不确定度 $U_{rel5}=u_{\text{曲线}}/c_0 = 0.0553$

3.3.6 重复测量引入的不确定度 U_{rel6}

相同实验条件下重复测定样品 10 次, 数据见表 3。

表 3 镉的测定结果
Table 3 Determination results of sample solution

测定次数	称样量(g)	消化液浓度 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 (mg/kg)
1	0.3010	1.0744	0.036
2	0.3024	1.0776	0.036
3	0.3010	1.0680	0.035
4	0.3047	1.0851	0.036
5	0.3040	1.0840	0.036
6	0.3060	1.1096	0.036
7	0.3054	1.1075	0.036
8	0.3049	1.1032	0.036
9	0.3042	1.1139	0.037
10	0.3063	1.1107	0.036
均值	0.3040	1.0934	0.036
标准偏差 S		0.000471	
标准不确定度 U_6		0.000149	
相对标准不确定度 U_{rel6}		0.00413	

3.3.7 实验分析仪器设备的不确定度 U_{rel7}

Z-5000 原子吸收分光光度计的检定证书提供精密度

(relative standard deviation, RSD)为 2% ($k=2$), 即仪器的相对标准不确定度为 $U_{\text{仪器1}}=0.02/2=0.01$; 测量重复性为 1.1%, 按矩形分布考虑, 相对标准不确定度线 $U_{\text{仪器2}}=0.011/\sqrt{3}=0.00635$; 线性误差为 4.6%, 同样按矩形分布换算成相对标准不确定度线 $U_{\text{仪器3}}=0.046/\sqrt{3}=0.0266$, 则石墨炉原子吸收分光光度计的相对标准不确定度 $U_{rel7}=\sqrt{0.01^2+0.00635^2+0.0266^2}=0.0291$ 。

3.4 合成标准不确定度 $U_{\text{合成rel}}$ 的计算

在本实验中, 影响样品圆白菜中镉测定结果不确定度的几个主要分量见表 4。

$$U_{rel} = \sqrt{\sum u_{irel}^2} = 0.0633$$

$$U_{\text{合成rel}} = \bar{X} \times U_{rel} = 0.036 \text{ mg/kg} \times 0.0633 = 0.0023 \text{ mg/kg}$$

3.5 扩展不确定度 U 的计算

本次实验测定为正态分布, 取包含因子 $k=2$ (95%置信水平), 则用 Z-5000 石墨炉原子吸收分光光度计测定圆白菜中镉含量的扩展不确定度 $U=2 \times U_{\text{合成rel}}=2 \times 0.0023 \text{ mg/kg}=0.0046 \text{ mg/kg}$, 最终结果可表示为 $(0.036 \pm 0.0046) \text{ mg/kg}$ 。

3.6 不确定度报告

本次实验测得样品圆白菜中镉的含量为 0.036 mg/kg , 同时计算得出其合成标准不确定度为 0.0023 mg/kg , 扩展不确定度为 0.0046 mg/kg 。

4 结论与讨论

通过分析不确定来源, 评估了石墨炉原子吸收分光光度计测定圆白菜中镉含量的不确定度。结果表明, 影响测量不确定度的主要因素是标准溶液浓度所引入的不确定度; 其次是石墨炉原子吸收分光光度计本身所带来的不确定度; 然后是标准储备液稀释配制过程、样品重复测量、标准溶液以及消解液定容体积所产生的不确定度; 样品称量对不确定度的影响非常小, 完全可以忽略。

表 4 不确定度主要分量一览表
Table 4 Table of uncertainty degree component list

分量类别	不确定度来源	评价类型	量值	标准不确定度分量 U_{irel}	对合成不确定度的贡献
U_{rel1}	样品质量	矩形分布	0.3040 g	0.000268	III
U_{rel2}	定容体积	三角分布	10 mL	0.00102	II
U_{rel3}	标准溶液	-----	-----	0.00350	II
U_{rel4}	标准溶液配制	矩形分布	-----	0.00830	II
U_{rel5}	标准曲线	-----	-----	0.0553	I
U_{rel6}	重复测量	正态分布	0.036 mg/kg	0.00413	II
U_{rel7}	仪器设备	矩形分布	-----	0.0291	I

因此,在实际测量应用中,首先可通过增加测量次数(标准溶液和样品)及自动进样器进样体积的重现性来降低标准曲线校准时所产生的不确定度;其次加强所用仪器的维护保养,保证其稳定性和分析数据的重现性,以降低仪器本身所引入的不确定度;最后还要注意标准储备液的稀释配制以及样品的重复测量等步骤,以最大限度的减少测量结果的不确定度,保证实验数据的可靠性。

参考文献

- [1] 张成梯. 测量不确定度评定中的若干问题[J]. 中国测试技术, 2007, 33(5): 24-28.
Zhang CT. Some questions on evaluation of measuring uncertainty [J]. China Meas Test Technol, 2007, 33(5): 24-28.
- [2] 张颖琦, 刘志学. 原子吸收分光光度法测定水中镍含量的不确定度评定[J]. 职业与健康, 2013, 29(2): 171-174, 178.
Zhang YQ, Liu ZX. Uncertainty evaluation for determination of nickel in water by atomic absorption spectrometry [J]. Occup Health, 2013, 29(2): 171-174, 178.
- [3] 刘淑晨, 刘丽, 夏海清. 石墨炉原子吸收分光光度法测定海蟹中镉的不确定度[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(s1): 4-6.
Liu SC, Liu L, Xia HQ. Analysis on uncertainty of determination of cadmium in crabs by GFAAS [J]. Chin J Food Hyg, 2015, 27(s1): 4-6.
- [4] 刘枫, 丁传良, 狄娜娅, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定米面粉中镉含量不确定度的评定[J]. 微量元素与健康研究, 2012, 29(6): 54-57.
Liu F, Ding CL, Di NY, *et al.* Graphite furnace atomic absorption spectrophotometric method for the determination of cadmium in rice flour content uncertainty evaluation [J]. Stud Trace Elem Health, 2012, 29(6): 54-57.
- [5] 陈晓, 刘剑虹, 张可冬, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定自制阳性猪肉中铅的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2963-2967.
Chen X, Liu JH, Zhang KD, *et al.* Uncertainty analysis of plumbum determination for homemade positive pork by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(7): 2963-2967.
- [6] Rory S, Michelle J, Tor E, *et al.* The uncertainty of truth [J]. Emerg Med Australas, 2015, 27(1): 2-4.
- [7] Inês C, Sandra G, Ana SM, *et al.* Experimental approaches for the estimation of uncertainty in analysis of trace inorganic contaminants in food stuffs by ICP-MS [J]. Food Chem, 2013, 141(1): 604-611.
- [8] 范文嘉, 董兵, 朱英. 火焰原子吸收分光光度法测定化妆品中铅含量的不确定度评估[J]. 环境卫生学杂志, 2012, 2(3): 137-140.
Fan WJ, Dong B, Zhu Y. Evaluation on the uncertainty of lead analysis in cosmetics by flame atomic absorption spectrometry [J]. J Environ Hygi, 2012, 2(3): 137-140.
- [9] 李洁, 蔡烁佳, 林慧菁. 石墨炉原子吸收分光光度法测定金银花中铅的不确定度分析[J]. 广东药学院学报, 2010, 26(3): 283-286.
Li J, Cai SJ, Lin HJ. Uncertainty evaluation of plumbum determination for

flos lonicerae japonicae by graphite furnace atomic absorption spectrometric method [J]. J Guangdong Pharm Univ, 2010, 26(3): 283-286.

- [10] 杜丽娜, 余若桢, 王海燕, 等. 重金属镉污染及其毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(2): 167-174.
Du LN, Yu RZ, Wang HY, *et al.* Pollution and toxicity of cadmium: A review of recent studies [J]. J Environ Health, 2013, 30(2): 167-174.
- [11] 董喆, 李梦怡, 张会亮, 等. 原子吸收法测定泡菜中铅含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 1011-1017.
Dong Z, Li MY, Zhang HL, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of lead in pickled vegetables by atomic absorption spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 1011-1017.
- [12] 那斯琴高娃, 常建军, 宋晓东. 原子吸收光谱法测定乳品中铅的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 551-554.
Nasi QGW, Chang JJ, Song XD. Determination of lead uncertainty in dairy by atomic absorption spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(2): 551-554.
- [13] Li DC, Yao JZ. Determination of major metals contents in engine lubricating oil based on atomic absorption spectroscopy [J]. Adv Mater Res, 2012, (496): 472-475.
- [14] 李海星, 段亚军, 马海军, 等. 原子吸收光谱法检测含乳饮料中铜的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(1): 286-289.
Li HX, Duan YJ, Ma HJ, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of copper in milk beverage by atomic absorption spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(1): 286-289.
- [15] 马小宁, 熊伟. 湿法消化 ICP-MS 法与微波消解 ICP-MS 法测定圆白菜标准物质中铅、镉、砷的比较[J]. 现代科学仪器, 2012, (5): 126-128.
Ma XN, Xiong W. Uncertainty evaluation for Determination comparison of Pb, Cd, and As in standard materials of cabbage by ICP-MS with wet digestion and microwave digestion [J]. Mod Sci Instrum, 2012, (5): 126-128.
- [16] JJF 1059. 1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059. 1-2012 Evaluation and expression of uncertainty measurement [S].
- [17] JJG1036-2008. 电子天平检定规程[S].
JJG1036-2008 Verification regulation for electronic balance [S].
- [18] JJG 196-2006. 常用玻璃量器检定规程[S].
JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



胡 春, 硕士, 助理农业工程师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。
E-mail: huchun19872006@126.com