

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

陈晓*, 刘剑虹, 张可冬, 娄婧婧, 张晓文

(广州市体育科学研究所, 广州 510620)

摘要: **目的** 评估用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, 以找出影响不确定度的因素, 为评价检验结果提供科学依据。 **方法** 建立猪肉中铅含量不确定度的数学模型, 分析不确定度来源, 并进行不确定度的评定。 **结果** 自制阳性猪肉中铅的含量为 0.236 mg/kg, 扩展不确定度为 0.026 mg/kg(包含因子 $k=2$), 影响不确定度的主要因素是标准曲线线性拟合和分析仪器。 **结论** 可通过控制标准曲线校准过程和加强对分析仪器的保养维护, 来降低石墨炉原子吸收分光光度法测定猪肉中铅含量的不确定度。

关键词: 原子吸收分光光度法; 自制阳性猪肉; 铅; 不确定度

Uncertainty analysis of plumbum determination for homemade positive pork by graphite furnace atomic absorption spectrometry

CHEN Xiao*, LIU Jian-Hong, ZHANG Ke-Dong, LOU Jing-Jing, ZHANG Xiao-Wen

(Guangzhou Institute of Sports Science, Guangzhou 510620, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the uncertainty in the determination of plumbum in homemade positive pork by graphite furnace atomic absorption spectrometry to provide the evidence for the measurement evaluation. **Methods** Graphite furnace atomic absorption spectrometry was used to determine the content of plumbum in pork. The determination process was analyzed to identify the source of uncertainty and the combined uncertainty was calculated. **Results** The content of plumbum in homemade positive pork was 0.236 mg/kg, and the expanded uncertainty was 0.026 mg/kg ($k=2$). The main factors of the uncertainty were standard curve linear fitting and analytical instruments. **Conclusion** The control of preparation of standard curve and the maintenance of analytical instruments can reduce the uncertainty of plumbum content in pork by graphite furnace atomic absorption spectrometry.

KEY WORDS: graphite furnace atomic absorption spectrometry; homemade positive pork; plumbum; uncertainty

1 引言

铅是一种对人体有严重危害的重金属, 它作用于人体的各个系统和器官, 其危害主要包括以下几个方面: 铅对人体的神经系统有损害作用, 会使神经发生变性阻碍神

经冲动的传递; 铅影响人的消化系统, 对肝脏的损害十分大, 会造成肝硬化或肝坏死; 铅对骨骼造血系统产生破坏作用, 由于铅抑制相关酶的活性, 从而降低血红素, 使红细胞内的钠、钾、水损失, 造成中毒性贫血; 铅对免疫系统的危害也很大, 会使白细胞减小, 包细胞的吞噬作用下

*通讯作者: 陈晓, 助理研究员, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: chenxiao198525@126.com

*Corresponding author: CHEN Xiao, Research Assistant, Guangzhou Institute of Sports Science, Guangzhou, 510620, China. E-mail: chenxiao198525@126.com

降,从而降低机体的免疫功能^[1-4]。根据 GB 2762-2012《食品中污染物限量》^[5],规定肉类(内脏除外)的铅限量指标为 0.2 mg/kg。食品中铅的含量检测,属于痕量分析,从样品称量到检测结果的实验操作过程都至关重要,因此准确测定食品中铅的含量具有重要的意义。

食品中铅含量的检测方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)^[6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7,8]、石墨炉原子吸收光谱法^[9,10]、火焰原子吸收光谱法^[11]、氢化物发生-原子荧光光谱法^[12,13]和双硫脲比色法^[14]等。其中石墨炉原子吸收法和 ICP-MS 法灵敏度高,更适用于食品中铅含量的测定,但是 ICP-MS 仪器价格昂贵,石墨炉原子吸收法更具普遍及现实性。本文采用石墨炉原子吸收光谱法测定自制阳性猪肉中铅的含量,并对整个测定过程的不确定度^[15]进行评估,以找出影响不确定度的因素,从而提高铅含量检测结果的准确性。

2 材料与方 法

2.1 材料与试剂

铅标准溶液(1000 μg/mL, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院); 硝酸(优级纯, 美国默克公司); 阳性猪肉(实验室制备)。

2.2 仪器与设备

Z-2000 石墨炉原子吸收光谱仪(日本日立公司); BSA224S 电子分析天平(德国塞多利斯公司); DHG-9053A 电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣公司); 高压消解罐(滨海正红公司); EH20A 电热板(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

2.3 样品前处理

依据 GB 5009.12-2010《食品中铅的测定》进行测定,过程如下:(1)样品处理:称取 0.5 g 猪肉于压力消解罐中,加入优级纯硝酸 5 mL,盖好内盖,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱,于 120 °C 加热 3~4 h,在箱中自然冷却至室温,将消解液蒸至约 2 mL,用滴管将试样消化液洗入 10 mL 容量瓶中,用超纯水少量多次洗涤消解罐,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

2.4 标准溶液的制备

标准储备液配制:准确吸取 1.0 mL 1000 μg/mL 标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 0.5 mol/L 硝酸溶液稀释至刻度,再稀释 10 倍,得到 1000 ng/mL 铅标准储备液。分别吸取标准储备液 0、1.0、2.0、5.0、10.0 mL 至 100 mL 容量瓶,用 0.5 mol/L 硝酸溶液定容,得到 0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL 的铅标准溶液。

2.5 仪器分析条件

选择 Z-2000 原子吸收光谱仪进行铅的测定,最佳工作参数如下:干燥(dry) 120 °C 30 s;灰化(ash) 600 °C 20 s;

原子化(atomize) 2400 °C 5 s;清洗(clean) 2700 °C 4 s。灯电流 7.5 mA,波长 283.3 nm,狭缝 1.3 nm,氩气流量 30 mL/min,进样量 20 μL,选择磷酸二氢铵溶液(10 g/L)作为基体改进剂。

3 结果与讨论

3.1 数学模型

由于空白由仪器工作软件自动扣除,所以当结果以 mg/kg 表示时,

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

其中, X 为样品中铅的含量(mg/kg)

C 为样品消化液中铅的含量(ng/mL)

V 为样品稀释总体积(mL)

m 为样品的量(g)

3.2 不确定度的来源分析

由上述实验过程分析,本实验主要不确定度因素如下:(1)样品称量所带来的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(m)$ (B 类);(2)样品定容引起的体积不确定度 $\mu_{\text{rel}}(V)$ (B 类);(3)标准溶液配制引起的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(c)$ (B 类);(4)线性拟合曲线测量样品时带来的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(s)$ (A 类);(5)样品测定的重复性带来的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(r)$ (A 类);(6)分析仪器设备的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(d)$ (B 类)。

3.3 各不确定度分量的计算

3.3.1 样品称量所带来的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(m)$ (B 类)

采用检定合格的天平进行称量,样品称量采用去皮回零后再称量样品,由天平说明书可知,该天平称重的主要不确定度来源为:可读性、重复性、温度变化造成的灵敏度偏移及由天平校准产生的不确定度分量:天平的灵敏度及其线性。其中由于天平称量时间较短,温度变化可忽略,故由温度变化造成的灵敏度漂移可忽略。

由说明书可知,天平的可读性为 0.1 mg,根据矩形分布,该项不确定度 $\mu_{\text{可读}} = \frac{0.1}{2 \times \sqrt{3}} = 0.0289$ mg,该天平的重复性(标准偏差)为 0.1 mg,故 $\mu_{\text{重复}} = 0.1$ mg,该天平的线性允差为 ± 0.2 mg,该不确定度为矩形分布, $\mu_{\text{线性}} = \frac{0.2}{\sqrt{3}} = 0.115$ mg,单次称量的标准不确定度 $\mu(m) = \sqrt{0.0289^2 + 0.1^2 + 0.115^2} = 0.155$ mg。

相对标准不确定度为 $\mu_{\text{rel}}(m) = 0.155 \times 10^{-3} / 0.5052 = 0.000307$ 。

3.3.2 样品定容产生的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(V)$ (B 类)

样品溶液定容使用了一个 10 mL 的容量瓶,为 A 级,20 °C 时 10 mL A 级容量瓶的允差为 ± 0.020 mL,按三角分布,属于 B 类不确定度,所以 $\mu_{\text{容量}} = \frac{0.02}{\sqrt{6}} = 0.00816$ mL。

容量瓶使用温度和检定温度不一致带来的不确定度, 实验室温度一般在 20 ± 5 °C 范围内变化, 因水的膨胀系数远大于容量瓶的体积膨胀系数, 故只考虑水的膨胀带来的不确定度, 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 所以 $\mu_{\text{温度}} = \frac{10 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00606$ mL。

所以样品定容产生的相对标准不确定度 $\mu_{\text{rel}}(V) = \sqrt{0.00816^2 + 0.00606^2} / 10 = 0.00102$ 。

3.3.3 标准溶液配制的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(c)$ (B 类)

配制标准溶液的铅标准溶液含量的不确定度: 由标准品证书可知, 该标准品含量的不确定度为 0.4%, 标准溶液浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$, 所以 $\mu_{\text{标准}} = \frac{0.4\%}{\sqrt{3}} = 0.00231$ 。

标准储备液的配制需要用到 2 个 100 mL 容量瓶, 1 根 1.0 mL 和 1 根 10.0 mL 的吸管, 为 A 级, 20 °C 时 100 mL 的 A 级容量瓶的允差为 ± 0.10 mL, 1.0 mL 移液管的 A 级允差为 ± 0.007 mL, 10 mL 移液管的 A 级允差为 ± 0.02 mL, 按三角分布, 属于 B 类不确定度。另外由标准储备液配制标准曲线测定用标准溶液的不确定度将在最小二乘法曲线拟和时涵盖, 故在这里不单独考虑。所以 100 mL 容量瓶, 1 根 1.0 mL 和 1 根 10.0 mL 的吸管体积标准不确定度分别为 $\mu_{\text{容量}(100 \text{ mL})} = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.0408$ mL, $\mu_{\text{容量}(1 \text{ mL})} = \frac{0.007}{\sqrt{6}} = 0.00286$ mL, $\mu_{\text{容量}(10 \text{ mL})} = \frac{0.02}{\sqrt{6}} = 0.00816$ mL。

温度波动对标准溶液配制带来的不确定度, 同样, 由标准储备液配制成标准使用液的过程的不确定度可以认为在最小二乘法曲线拟和时已涵盖, 不予考虑, 仅考虑配制标准储备液时温度波动的影响。实验室温度控制一般在 20 ± 5 °C 范围内, 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 故 100 mL 容量瓶, 1 根 1.0 mL 和 1 根 10.0 mL 的吸管使用温度与校正温度不同引起的标准

不确定度分别为 $\mu_{\text{温度}(100 \text{ mL})} = \frac{100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0606$ mL,

$\mu_{\text{温度}(1.0 \text{ mL})} = \frac{1.0 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000606$ mL, $\mu_{\text{温度}(10.0 \text{ mL})} =$

$\frac{10.0 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00606$ mL。

100 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度 $\mu_{\text{rel}}(100 \text{ mL}) = \sqrt{0.0408^2 + 0.0606^2} / 100 = 0.00196$, 1.0 mL 吸管引入的

相对标准不确定度 $\mu_{\text{rel}}(1.0 \text{ mL}) = \sqrt{0.00286^2 + 0.000606^2} / 1.0 = 0.00292$,

$\mu_{\text{rel}}(10.0 \text{ mL}) = \sqrt{0.00816^2 + 0.00606^2} / 10.0 = 0.00102$

所以标准溶液配制的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(c) = \sqrt{2 \times 0.00196^2 + 0.00292^2 + 0.00102^2 + 0.00231^2} = 0.00475$ 。

3.3.4 线性拟合曲线测量样品时带来的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(s)$ (A 类)

表 1 中, origin 拟合校准曲线得到回归方程 $A_j = B_1 C_j + B_0$,

线性系数 $r=0.9973$, $B_1=0.001770$, $B_0=0.01677$ 。

式中: A_j : 第 i 个校准标准溶液的第 j 次吸光度

C_i : 第 i 个校准标准溶液的浓度

B_1 : 斜率

B_0 : 截距

$$\text{则, 残差标准偏差 } S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot C_j)]^2}{n-2}} = 0.00589$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{c})^2 = 24400$$

测量消化液中铅的含量, 浓度 $C_0=11.92$ ng/mL, 以该浓度计算。

$$\mu_5 = u(c_0) = \left(\frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \right) / \bar{c} = \left(\frac{0.00589}{0.001770} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{15} + \frac{(11.92 - 36)^2}{24400}} \right) / 36 = 0.0469$$

式中: B_1 : 斜率

P : 测试 C_0 的次数

n : 测试校准溶液的次数

C_0 : 消化液中铅的浓度

\bar{c} : 不同校准标准溶液的平均值

表 1 铅标准曲线拟合原始记录表
Table 1 Original record sheet of standard curve fitting

标准溶液编号	浓度(ng/mL)	吸收值	平均吸收值
标准 1-1		0.01141	
标准 1	标准 1-2	0	0.00843
	标准 1-3		0.00908
	标准 2-1		0.03786
标准 2	标准 2-2	10.0	0.03600
	标准 2-3		0.03548
	标准 3-1		0.05231
标准 3	标准 3-2	20.0	0.05848
	标准 3-3		0.05510
	标准 4-1		0.11707
标准 4	标准 4-2	50.0	0.11385
	标准 4-3		0.09693
	标准 5-1		0.18903
标准 5	标准 5-2	100.0	0.18796
	标准 5-3		0.18565

3.3.5 样品测定的重复性带来的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(r)$ (A 类)

平行测量 6 份, 测量覆盖本方法的全过程, 数据如表 2。

表2 猪肉中铅的测定结果
Table 2 Determination results of sample solution

测定次数	样品重量(g)	消化液中含铅量(ng/mL)	样品中铅含量(mg/kg)
1	0.5010	12.50	0.250
2	0.5062	11.40	0.225
3	0.5090	12.43	0.244
4	0.5050	11.09	0.220
5	0.5053	12.25	0.242
6	0.5050	11.84	0.234
平均值	0.5052	11.92	0.236

表3 不确定度分量一览表
Table 3 Table of each source of uncertainty

分量类别	不确定度来源	评价方法、类型	量值	μ_{rel}
$\mu_{rel}(m)$	样品称量	B类/矩形分布	0.2052 g	0.000307
$\mu_{rel}(V)$	样品定容	B类/三角分布	10 mL	0.00102
$\mu_{rel}(c)$	标准溶液配制	B类/三角分布	---	0.00475
$\mu_{rel}(s)$	标准曲线线性拟合	A类/-----	---	0.0469
$\mu_{rel}(r)$	样品测定的重复性	A类/正态分布	0.236 mg/kg	0.00474
$\mu_{rel}(d)$	分析仪器的不确定度	B类/矩形分布	---	0.0296

单个测得值的实验标准偏差, 即 $\mu_{rep} = \sqrt{\frac{(\rho_i - \rho_{ij})^2}{n-1}}$
= 0.0116 mg/kg

重复性带来的相对标准不确定 $\mu_{rel}(r) = \frac{\mu_{rep}}{\sqrt{6}} = 0.00474$

3.3.6 分析仪器设备的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(d)$ (B类)

鉴定证书给出的重复性为 0.018, 按照矩形分布换算成相对标准不确定度为 $\mu_{rel}(d_1) = \frac{0.018}{\sqrt{3}} = 0.0104$; 线性误差为 0.048, 按照矩形分布换算成相对标准不确定度为 $\mu_{rel}(d_2) = \frac{0.048}{\sqrt{3}} = 0.0277$, 则石墨炉原子吸收分光光度计的相对标准不确定度为 $\mu_{rel}(d) = \sqrt{0.0104^2 + 0.0277^2} = 0.0296$ 。

3.4 合成不确定度计算

由表3知, 合成不确定度 $\mu_{crel} =$

$$\sqrt{\mu_{rel}(m)^2 + \mu_{rel}(V)^2 + \mu_{rel}(c)^2 + \mu_{rel}(s)^2 + \mu_{rel}(r)^2 + \mu_{rel}(d)^2} = \sqrt{0.000307^2 + 0.00102^2 + 0.00475^2 + 0.0496^2 + 0.00474^2 + 0.0296^2} = 5.6\%。合成标准不确定度: \mu(X) = X \times \mu_{crel} = 0.236 \times 5.6\% = 0.013 \text{ mg/kg}。$$

3.5 计算扩展不确定度及报告结果

测定为正态分布, 取包含因子 $k=2$, 则石墨炉原子吸

收分光光度法测定铅的扩展不确定度为 $U = 2 \times \mu(X) = 2 \times 0.013 = 0.026 \text{ mg/kg}$ 。最终结果可表示为: 铅含量 $X = 0.236 \pm 0.026 \text{ mg/kg}$, $k=2$ 。

4 结论

通过分析不确定度来源, 评估了石墨炉原子吸收分光光度法测定自制阳性猪肉中铅含量的不确定度, 结果表明, 影响测量不确定度的主要因素是标准曲线线性拟合所引入的不确定度, 其次是分析仪器引入的不确定度。食品中铅含量的测定属于痕量分析, 其元素含量本身极低, 因此, 用石墨炉原子吸收分光光度法测定食品中铅含量时, 可通过控制标准曲线校准过程和加强对仪器的保养维护, 来减小测量结果的不确定度, 从而提高检测结果的准确度。

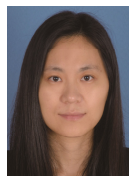
参考文献

- [1] 蔡鹏, 钱保勇, 袁华峰. 石墨炉原子吸收法测定黄芪中铅含量的不确定度评定[J]. 中国药师, 2014, 17(10): 1645-1648.
Cai P, Qian BY, Yuan HF. Uncertainty analysis of plumbum determination for astragalus mongholicus by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chin Pharm, 2014, 17(10): 1645-1648.
- [2] 倪芳妍, 樊燕妮, 方晓璞, 等. 不同前处理方法测定植物油中铅含量[J]. 粮食与食品工业, 2013, 20(1): 66-68.
Ni FY, Fan YN, Fang XP, et al. Measurement of Pb content in vegetable oils by different pretreatment methods [J]. Cereal Food Ind, 2013, 20(1):

- 66-68.
- [3] 林丹. 浅谈铅的污染及对人的危害[J]. 新余高专学报, 2006, 11(2): 109-110.
Lin D. Introduction of plumbum pollution and the harm to people [J]. J Xinyu Coll, 2006, 11(2): 109-110.
- [4] 龚莹靓. 铅的肾脏毒性研究进展[J]. 中国儿童保健杂志, 2013, 21(10): 1055-1057.
Long YL. Recent progress on toxicity of lead [J]. Chin J Child Care, 2013, 21(10): 1055-1057.
- [5] GB 2762-2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].
GB 2762-2012 National food safety standards-The food contaminants in limited [S].
- [6] 田金凤, 尚远宏, 王江平, 等. 微波消解ICP-AES法测定彝药野巴子中元素质量比[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(1): 143-146.
Tian JF, Shang YH, Wang JP, *et al.* Determination of elements in elsholtzia rugulosa hemsl a traditional yi medicinal herb, with inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy(ICP-AES) after microwave-assisted digestion [J]. J Southwest Univ (Nat Sci Ed), 2016, 38(1): 143-146.
- [7] 陈光, 林立. ICP-MS 法测定肉制品中铅含量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2010, 26(1): 57-60.
Chen G, Lin L. Uncertainty analysis of plumbum determination for meat product by ICP-MS [J]. Food Mach, 2010, 26(1): 57-60.
- [8] 田富饶, 杨兰花, 叶旭炎, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定大米蛋白中的铅[J]. 现代食品科技, 2010, 26(12): 1418-1420.
Tian FR, Yang LH, Ye XY, *et al.* Measurement of Pb content in rice protein by microwave digestion-ICP-MS method [J]. Mod Food Sci Technol, 2010, 26(12): 1418-1420.
- [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]. Acad J Guangdong Coll Pharm, 2010, 26(3): 283-286.
- [10] 陶健, 蒋炜丽, 王晖, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅含量的方法学研究[J]. 中国食品学报, 2010, 10(6): 208-212.
Tao J, Jiang WL, Wang H, *et al.* Research methodology of plumbum content for tea by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2010, 10(6): 208-212.
- [11] 李银保, 彭湘君, 张道英, 等. 沉淀富集-火焰原子吸收光谱法测定水中的铅和镉[J]. 光谱实验室, 2009, 26(3): 599-601.
Li YB, Peng XJ, Zhang DY, *et al.* Determination of plumbum and cadmium content in the water by concentration-flame atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2009, 26(3): 599-601.
- [12] 高舸, 陶锐. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的研究(I)铁氰化钾试剂的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(3): 282-284.
Gao G, Tao R. Atomic fluorescence spectrometric determination of lead by hydride generation: Effect of postassium ferrocyanide reagen [J]. Chin J Health Lab Technol, 2004, 14(3): 282-284.
- [13] 刘付英, 邵志凌. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定粮食中微量铅[J]. 中国健康月刊, 2011, 6: 103-105.
Liu FY, Shao ZL. Determination of plumbum in food by hydride-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin Health, 2011, 6: 103-105.
- [14] 王瑞斌. 双硫脲目视比色法测定白菜中微量铅[J]. 西北农业学报, 2006, 15(3): 109-111.
Wang RB. Determination of plumbum in cabbage by double thiourea visual colorimetric method [J]. Acta Agric Bor-Occ Sin, 2006, 15(3): 109-111.
- [15] JJF1059-1999 测量不确定度的评定与表示[S].
JJF1059-1999 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



陈晓, 助理研究员, 主要研究方向为食品营养与安全。
E-mail: chenxiao198525@126.com