

石墨炉法测量矿泉水中总铬不确定度的评估

徐 慧¹, 朱禹澎¹, 孙晓阳¹, 宋奇繁^{2*}

(1 辽阳市食品检验检测所, 辽阳 111000; 2 重庆医药高等专科学校, 重庆 401331)

摘 要: **目的** 评估石墨炉法测量矿泉水中总铬过程的不确定度。**方法** 根据 GB 8538-2016 测量矿泉水中石墨炉法测定水中总铬的测定方法, 建立不确定度分析数学模型, 找出可能引入不确定度的来源的所有分量, 并对找出的所有分量进行分析计算和评定, 计算出合成不确定度的大小和扩展不确定度的大小。**结果** 矿泉水样中总铬的含量为 (0.37 ± 0.08) ng/mL, $k=2$ 。本文讨论的不确定度来源于总铬标准溶液、溶液稀释配制过程引入、仪器测量性能引入、和标准曲线的线性回归方程引入的, 其中标准曲线方程引入的相对标准不确定度 $\mu_{\text{rel}}(X)=0.106$, 合成相对标准不确定度 $\mu_{\text{rel}}(C)=0.107$ 。**结论** 本研究中不确定度的主要来源是标准曲线的线性回归方程引入的不确定度。

关键词: 总铬; 石墨炉法; 矿泉水; 不确定度

Evaluation of uncertainty for total chromium in mineral water measured by graphite furnace atomic absorption

XU Hui¹, ZHU Yu-Peng¹, SUN Xiao-Yang¹, SONG Qi-Fan^{2*}

(1. Liaoyang Food Inspection and Testing Institute, Liaoyang 111000, China; 2. Chongqing Medical and Pharmaceutical College, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: **Objective** To evaluate the uncertainty of measuring total chromium in mineral water by graphite furnace method. **Methods** According to GB 8538-2016, the determination method of total chromium in water by graphite furnace method in mineral water was measured. The mathematical model of uncertainty analysis was established. All the components of the source that may introduce uncertainty were found, and all the components were found. The analysis calculation and evaluation were carried out, and the size of the synthetic uncertainty and the magnitude of the extended uncertainty were calculated. **Results** The uncertainty was 0.37 ± 0.08 ng/mL $k=2$. The uncertainty discussed in this paper is derived from the total chromium standard solution, the introduction of the solution dilution preparation process, the introduction of instrument measurement performance, and the linear regression equation introduced by the standard curve. The relative standard uncertainty $\mu_{\text{rel}}(X)=0.106$ introduced by the standard curve equation and the relative standard uncertainty $\mu_{\text{rel}}(C)=0.107$. **Conclusion** The main source of uncertainty in this paper is the uncertainty that introduced by linear regression equation of standard curve.

KEY WORDS: total chromium; graphite furnace atomic absorption; mineral water; uncertainty

基金项目: 重庆医药高等专科学校校级课题 ygz2018202

Fund: Supported by the project of Chongqing Medical College (ygz2018202)

*通讯作者: 宋奇繁, 主要研究方向为食品卫生检测与安全。E-mail: songqifan_cmu@163.com

*Corresponding author: SONG Qi-Fan, Lectorate, Chongqing Medical and Pharmaceutical College, Chongqing 401331, China. E-mail: songqifan_cmu@163.com

1 引言

在实验室检测过程中,常出现同一样品每次检测结果并不完全相同,而是在一个区域内分散^[1],确保检测结果的准确是开展检验工作的前提。不确定度是对测量结果的分散性、可信性的有效评估,是测量结果的一项重要参数。国际标准 ISO/IEC 17025 中也明确指出:对实验室中的每一份报告和证书都要附校准和不确定度评估说明^[2]。对此,对检测结果添加不确定度的评估是十分必要的。矿泉水中多数金属元素处理方法和检测仪器均类似,选用一种元素检测进行不确定评估即可。本研究根据 JJF 1135-2005、JJF 1059-2012^[3,4],对原子吸收石墨炉法测量矿泉水中总铬含量进行不确定的分析,建立评定方法,通过结果分析确定不确定度的主要来源。以期对其他元素不确定度的分析有借鉴作用。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

AA7000 原子吸收分光光度计(日本岛津公司);铬空心阴极灯。

硝酸(诺尔施 电子 UP 级 成都市科隆化学有限公司);实验室用水为 PE 超纯水;铬标准溶液(编号 GSB 0-1723-2004(a), 浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$, 相对扩展不确定度 $U\%=0.7$ ($k=2$), 国家标物中心购置)。

2.2 实验方法

2.2.1 检测方法

参照 GB 8538-2016《食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法》中总铬-石墨炉原子吸收光谱法,直接测量水样,无须处理^[5]。

2.2.2 标准溶液的制备

10 $\mu\text{g/mL}$ 铬标准中间溶液:取 1 mL 铬标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用体积比(1:99)硝酸溶液定容至刻度,摇匀。

1 $\mu\text{g/mL}$ 铬标准中间溶液:取 10 mL 铬标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 容量瓶中,用(1:99)硝酸溶液定容至刻度,摇匀。

分别取 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 铬标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。

2.2.3 测定

(1) 仪器条件

灯电流:10 mA;波长 357.9 nm;狭缝 0.7 nm;进样体积 20 μL ;氩气流量 3.5 L/min。

原子化升温程序:干燥 120 $^{\circ}\text{C}/20$ s、250 $^{\circ}\text{C}/10$ s;灰化 800 $^{\circ}\text{C}/20$ s;原子化 1600 $^{\circ}\text{C}/5$ s;清除 2450 $^{\circ}\text{C}/3$ s。

(2) 测定

按照上述仪器条件,将配制的标准溶液和矿泉水样

依次注入石墨管,以吸光度对浓度,绘制成线性回归方程和相关系数,并从曲线中得到水样中总铬的质量浓度。

2.2.4 建立数学模型

标准曲线拟合的线性回归方程为^[6-9]:

$$Y=a+bX \quad (1)$$

式中: Y --吸光度; X --浓度(ng/mL); a --截距; b --斜率。

样品中总铬的浓度 C

$$C=X=\frac{Y-a}{b} \quad (2)$$

根据公式(2),不确定度主要来源于曲线中测出的总铬浓度。

3 结果与分析

3.1 不确定度分量的来源分析^[10,11]

(1) 铬标准贮备液引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(P)$; (2) 标准溶液配制过程中引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(V)$; (3) 标准曲线的线性回归方程引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(X)$; (4) 原子吸收仪器测量性能引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(Y)$ 。

合成不确定度计算公式:

$$\mu_{\text{rel}}(c)=\sqrt{\mu_{\text{rel}}^2(p)+\mu_{\text{rel}}^2(V)+\mu_{\text{rel}}^2(x)+\mu_{\text{rel}}^2(y)} \quad (3)$$

3.2 不确定度分量的评定^[12,13]

3.2.1 铬标准贮备液引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(P)$

标准溶液浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$, 相对扩展不确定度 $U\%=0.7$ ($k=2$)

$$\mu_{\text{rel}}(p)=\frac{U}{k}=\frac{0.7\%}{2}=0.0035$$

3.2.2 标准溶液配制过程中引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(V)$

(1) 1 mL 移液管引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(V_1)$ ^[14,15]

① 检定证书上不确定度为 0.004 mL, $k=2$; 校准检定的不确定度 $\frac{0.004}{2}=0.002$ mL。

② 读数重复性引入的不确定度(10 次)0.005 mL; ③ 温度变化引起的不确定度(1 $^{\circ}\text{C}$), 其中 20 $^{\circ}\text{C}$ 时水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 设实验室温度在 $(20 \pm 1) ^{\circ}\text{C}$ 之间变化, 因此

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 1 \times 1}{\sqrt{3}}=0.000121 \text{ mL}$$

将上述 3 项合成得出 1 mL 移液管移液引入的相对不确定度

$$\mu_{\text{rel}}(V_1)=\frac{\sqrt{0.002^2+0.005^2+0.000121^2}}{1}=0.00539$$

(2) 100 mL 容量瓶引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(V_2)$

① 检定证书上不确定度为 0.03 mL, $k=2$; 校准检定的不确定度 $\frac{0.03}{2}=0.015$ mL。

②读数重复性引入的不确定度(10 次)0.011 mL;③温度变化引起的不确定度(1 °C)

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 1 \times 1}{\sqrt{3}} = 0.0121 \text{ mL}$$

将上 3 项合成得出 1 mL 移液管移液引入的相对不确定度

$$\mu_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\sqrt{0.015^2 + 0.011^2 + 0.0121^2}}{100} = 0.000222$$

(3) 10 mL 移液管引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(V_3)$

①检定证书上不确定度为 0.02 mL, $k=2$; 校准检定的不确定度 $\frac{0.02}{2} = 0.01 \text{ mL}$;

②读数重复性引入的不确定度(10 次)0.012 mL;

③温度变化引起的不确定度(1 °C)

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 1 \times 10}{\sqrt{3}} = 0.00121 \text{ mL}$$

将上 3 项合成得出 1 mL 移液管移液引入的相对不确定度

$$\mu_{\text{rel}}(V_3) = \frac{\sqrt{0.01^2 + 0.012^2 + 0.00121^2}}{10} = 0.00157$$

标准溶液是由 2 次稀释至 100 mL 容量瓶配制成的

$$\begin{aligned} \mu_{\text{rel}}(V) &= \sqrt{u_{\text{(rel)}}^2(V_1) + 2 \times u_{\text{(rel)}}^2(V_2) + u_{\text{(rel)}}^2(V_3)} \\ &= \sqrt{0.00539^2 + 2 \times 0.000222^2 + 0.00157^2} = 0.00562. \end{aligned}$$

3.2.3 标准曲线的线性回归方程引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(X)$

分别对铬的 5 个浓度点和矿泉水样品做了 2 次测量, 具体吸光值与浓度如表 1。

表 1 标准曲线系列及样品测定结果

Table 1 Standard curve and sample measurement results

	浓度/(ng/mL)	测量吸光值		均值
		1	2	
标准溶液	2	0.0724	0.0713	0.0718
	4	0.1507	0.1531	0.1519
	6	0.2242	0.2254	0.2248
	8	0.3000	0.3069	0.3034
	10	0.3764	0.3751	0.3758
样品	0.3742	0.0118	0.0120	0.0119
	0.3663	0.0116	0.0115	0.0116

实验得到的标准曲线为 $Y=0.037975X-0.0023100$, $a=-0.0023100$, $b=0.037975$; 相关系数 $r=0.9999$, 回归直线

$$\text{的标准差 } S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (a + bX_i)]^2}{n - 2}} = 0.00140.$$

标准曲线引入的标准不确定度为

$$\mu(X) = \frac{s_Y}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C} - \bar{X})^2}{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}} = 0.0394.$$

式中, Y_i --铬标准溶液各浓度点对应的吸光值; X_i --铬标准溶液各浓度点的浓度值; p --测试样品的次数 $p=4$; n --铬标准溶液测定次数, $n=10$; $\bar{X}$ --各个标准溶液浓度平均值, $\bar{C}$ --所测矿泉水样品中铬含量的平均值。

因此, 其相对标准不确定度 $\mu_{\text{rel}}(X) = \frac{\mu(X)}{\bar{C}} = 0.106$ 。

3.2.4 原子吸收仪器测量性能引入的不确定度 $\mu_{\text{rel}}(Y)^{[15]}$ 。

由于岛津 AA7000 仪器说明书上或检定证书上没有提供铬的不确定度说明, 本文参考检定证书中石墨法测镉的不确定度值 2%($k=2$)计算:

$$\mu_{\text{rel}}(Y) = \frac{2\%}{2} = 0.01$$

3.3 合成不确定度

$$\begin{aligned} \mu_{\text{(rel)}}(c) &= \sqrt{\mu_{\text{(rel)}}^2(p) + \mu_{\text{(rel)}}^2(V) + \mu_{\text{(rel)}}^2(X) + \mu_{\text{(rel)}}^2(Y)} \\ &= \sqrt{0.0035^2 + 0.00562^2 + 0.106^2 + 0.01^2} = 0.107 \\ \mu(C) &= \mu_{\text{rel}}(C) \times \bar{C} = 0.040 \text{ ng/L} \end{aligned}$$

3.4 扩展不确定度

在没有特殊情况下, 按国家惯例取 $k=2$, 对应的置信概率为 95%

$$U = k \times \mu(C) = 0.08 \text{ ng/L } (k=2)$$

矿泉水样中铬的含量: $(0.37 \pm 0.08) \text{ ng/mL}$, $k=2$ 。

4 结 论

本研究按照 GB 8539-2016 方法中石墨炉法检测矿泉水中总铬进行不确定度的评估, 样品直接进样检测, 省去前处理样品引入的不确定度评估, 本研究中不确定度分量的量化结果可以看出, 为不确定度值贡献最大的因素是标准曲线的线性回归方程引入的不确定度, 其他分量贡献较小。为此在矿泉水检测中, 需调试机器到最佳检测状态, 定期检定和校正。此外本文检测结果为 $(0.37 \pm 0.08) \text{ ng/mL}$ 符合矿泉水中总铬的限量值 30 ng/mL。

参考文献

[1] 北京市环境保护监测中心. 环境监测测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2009.
Beijing environmental protection monitoring center. Environmental monitoring measurement uncertainty assessment [M]. Bijing: China Metrology Press, 2009.
[2] ISO/IEC 17205:2017 实验室管理体系监测-校准实验室能力的一般要求[S].
ISO/IEC 17205:2017 Laboratory management system-General requirements

- for monitoring and calibrating laboratory capabilities [S].
- [3] JJF 1059-2012 测量不确定度评定和表示[S].
JJF 1059-2012 Evaluation and presentation of measurement uncertainty [S].
- [4] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty of chemical analysis measurement [S].
- [5] GB 8538-2016 食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法[S].
GB 8538-2016 National standard for food safety inspection of drinking natural mineral water [S].
- [6] 肖崢, 孟斐, 李海燕, 等. 气相色谱法测定防冻液中乙醇含量的不确定度评定[J]. 上海化工, 2010, 35(11): 14-18
Xiao Z, Meng F, Li HY, *et al.* Evaluation of uncertainty for determination of ethanol in antifreeze by chromatography [J]. Shanghai Chem Ind, 2010, 35(11): 14-18.
- [7] 江萍. 原子吸收光谱法测定水中铁含量的不确定度评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2810-2811.
Jiang P. Evaluation of uncertainty in determination of iron content in water by atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(12): 2810-2811.
- [8] 张丽荣, 赵洪波. 火焰原子吸收分光光度法测定水中通的不确定度评定[J]. 环境科学与管理, 2011, 6(6): 104-107.
Zhang LR, Zhao HB. Evaluation of uncertainty of flame atomic absorption spectrometry for determination of water flux [J]. Environ Sci Manag, 2011, 6(6): 104-107.
- [9] 陈安娜. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定鱿鱼中镉的不确定度评定[J]. 广东化工, 2018, 45(24): 41-44.
Chen AN. Determination of cadmium in squid by microwave digestion and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2018, 45(24): 41-44.
- [10] CNAS-GL 06-2006 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL 06-2006 Guidelines for the evaluation of uncertainty in chemical analysis [S].
- [11] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].
JJG 196-2006 Verification regulation of working glass containe [S].
- [12] 罗霞, 伍剑, 陈杰, 等. 连续流动分析仪测定饮用水中高锰酸盐指数的不确定度评定[J]. 疾病预防控制中心通报, 2017, (6): 74-76.
Luo X, Wu J, Chen J, *et al.* Evaluation of uncertainty of permanganate index in drinking water by continuous flow analyzer [J]. Notificat Dis Contr Prev, 2017, (6): 74-76.
- [13] 苏尔进, 谭雪, 潘玉梅, 等. 分光光度法测定水中总磷含量结果不确定度评定[J]. 大众科技, 2017, 19(12): 12-15.
Su EJ, Tan X, Pan YM, *et al.* The uncertainty of determination of total phosphorus content in water by spectrophotometry was evaluated [J]. Popular Sci News, 2017, 19(12): 12-15.
- [14] 王银起. 原子吸收光谱测定水中锰不确定度评估[J]. 江苏预防医学, 2007, 18(2): 59-60.
Wang YQ. Evaluation of uncertainty of manganese in water by atomic absorption spectrometry [J]. Jiangsu J Prev Med, 2007, 18(2): 59-60.
- [15] 王娜, 黄永川, 黄永东, 等. 测定土壤中铅镉含量的不确定度评估[J]. 浙江农业科学, 2016, 57(2): 266-270.
Wang N, Huang YC, Huang YD, *et al.* Uncertainty assessment for determination of lead and cadmium in soil [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2016, 57(2): 266-270.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介

徐 慧, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 592935586@qq.com

宋奇繁, 主要研究方向食品卫生监测与安全
E-mail: songqifan_cmu@163.com