

石墨炉原子吸收光谱法测定热封型茶叶滤纸中铅含量的不确定度评定

宫国强¹, 杨震^{2*}, 赵立群¹, 赫文龙¹

(1. 吉林省食品检验所, 长春 130103; 2. 吉林省产品质量监督检验院, 长春 130103)

摘要: **目的** 评定石墨炉原子吸收光谱法测定热封型茶叶滤纸中的铅含量的不确定度。**方法** 采用 GB 31604.34-2016 测定热封型茶叶滤纸中的铅含量。计算工作曲线、标准溶液、样品重复测定、仪器、吸光值量化误差、消解回收率、样品称量过程引入的不确定度, 建立数学模型, 计算合成不确定度。**结果** 石墨炉原子吸收光谱法测定热封型茶叶滤纸中铅的不确定度为 0.10 mg/kg。**结论** 影响检测结果的不确定度主要来源为校准曲线与消化回收率。

关键词: 石墨炉; 原子吸收光谱法; 铅含量; 不确定度

Uncertainty evaluation of determination of lead content in heat-sealed tea filter paper by graphite furnace atomic absorption spectrometry

GONG Guo-Qiang¹, YANG Zhen^{2*}, ZHAO Li-Qun¹, HE Wen-Long¹

(1. Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China; 2. Jilin Provincial Quality Supervision and Inspection Institute, Changchun 130103, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty in determination of lead content in heat-sealed tea filter paper by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Methods** The lead content in the heat-sealed tea filter paper was measured by GB 31604.34-2016. Uncertainties introduced by the working curve, standard solution, sample repeat measurement, instrument, absorbance quantification error, digestion recovery rate and sample weighing process were calculated, and a mathematical model was established to calculate the synthetic uncertainty. **Results** The uncertainty of determination of lead in heat-sealed tea filter paper by graphite furnace atomic absorption spectrometry was 0.10 mg/kg. **Conclusion** The main sources of uncertainty affecting the test results are the calibration curve and the digestion recovery rate.

KEY WORDS: graphite furnace; atomic absorption spectrometry; lead content; uncertainty

1 引言

热封型茶叶滤纸是一种包装材料, 主要用于袋泡中药、袋泡茶等产品的制作^[1], 该产品在使用过程中会随其内容物一起在热水中浸泡, 滤纸本身中的有害物质会随这

一过程进行迁移, 进而被人体所摄入, 其中铅含量是一项重要的控制指标。铅属于一种不可降解的环境污染物^[2,3], 根据有关文献, 铅能够破坏人的造血系统、肾脏以及神经系统, 可以引起贫血、腹痛等直接明显的中毒症状, 甚至可引起致癌、突变的危险^[4,5]。目前 GB 31604.34-2016^[6]

*通讯作者: 杨震, 高级工程师, 主要研究方向为化学工程与工艺、产品质量检验。E-mail: younh@139.com

*Corresponding author: YANG Zhen, Senior Engineer, Jilin Provincial Quality Supervision and Inspection Institute, Changchun 130103, China. E-mail: younh@139.com

中对于铅含量测试列出了3种分析方法:石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法、电感耦合等离子体质谱法。对于各检验机构来说,石墨炉原子吸收光谱仪的设备成本及使用成本相对较低,且更具有普遍性。

不确定度是对测量结果产生的可能误差的一种直观表现形式,是实验室进行检验所产生的测量结果中客观自有的一个参数,在分析实验室中,主要用来表示被测量值的分散性^[7-9]。就检测实验室而言,除了需要给出测试量的最佳值之外,还需要给出测量结果的不确定度^[10-13]。检测实验室应该在出现检测临界值、客户有特殊需求等情况时,有能力对每一项测量结果进行不确定度的评估^[14-18]。就我国现行的CMA与CNAS评审要求来说,这种对结果分散性的评定方法,应是实验室主要工作人员的必备技能之一,即使离开规章要求来说,不确定度的评定能力也是实验室对数据偏离的一种重要评价手段。有效的不确定度评定可以为检测机构出具的数据可靠性提供有力的依托,并避免不必要的纠纷与质疑。

本研究对石墨炉原子吸收光谱法测定热封型茶叶滤纸中铅含量的不确定度进行评定,以期对该类产品的检测提供一种适用于实际工作中的不确定度评价方式。

2 材料与方 法

2.1 材料、试剂与仪器

ICE3500 原子吸收光谱仪(配石墨炉)(美国赛默飞世尔科技公司);BS210S 电子天平(德国赛多利斯公司)。

硝酸、磷酸二氢铵、硝酸钡(优级纯,国药集团化学试剂北京有限公司)。

铅标准溶液[GSB G 62071-90(8201), 1000 μg/mL, 钢研纳克检测技术股份有限公司]。配制为 0.5 μg/mL 标准中间液[硝酸溶液 5+95(V:V)]。

热封型茶叶滤纸(产地:浙江)

2.2 实验方法

2.2.1 铅的测定

依据 GB 31604.34-2016^[6]进行铅的测定。检测环境 23~26 °C,湿度 40%~42%,环境气压 99.5 kPa,光谱仪波长 283.3 nm,光谱带宽 0.5 nm,灯电流 5.0 mA,气流量 0.3 L/min。

2.2.2 标准溶液与样品制备

标准曲线和样品均使用硝酸溶液(1:20, V:V)配制。

标准曲线系列:使用移液管分别取铅标准溶液 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL,用硝酸溶液(5+95)定容至 50 mL,标准系列溶液浓度分别为 0.00、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0 μg/L。

样品制备:称取约 2 g 样品,采用干灰化方法^[6],破坏样品的结构,使其完全无机化。消解后于 50 mL 容量瓶中

定容,同时、同步制备样品空白。

3 结果与分析

3.1 不确定度的来源分析

根据本次检测过程,其测量结果相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$ 主要来源有:工作曲线相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(1)$ 、标准溶液的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(2)$ 、样品重复测定相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(3)$ 、仪器引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(4)$ 、吸光值量化误差相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(5)$ 、消解回收率带来的不确定度 $u_{\text{rel}}(6)$ 、样品称量过程带来的不确定度 $u_{\text{rel}}(7)$ 。

其中样品称量过程带来的不确定度 $u_{\text{rel}}(7)$ 主要来源于天平自身引入的不确定度。BS210S 天平分辨率为 0.1 mg,其不确定度为: $u_{\text{rel}}(7)=0.1/\sqrt{3}=0.058$ mg。由天平检定证书可知在本实验测量区间内的不确定度为 $u_{\text{rel}}(7)=\pm 0.2$ mg,则 $u_{\text{rel}}(7)=[u_{\text{rel}}(7)^2+u_{\text{rel}}(7)^2]^{1/2}=0.208$ mg=0.000208 g。因取样量为 2 g,则 $u_{\text{rel}}(7)=0.000208/2=0.000108$ 。该值对于整体不确定度贡献极小,故在后文中忽略不计,仅对 $u_{\text{rel}}(1)\sim u_{\text{rel}}(6)$ 进行讨论。

3.2 相对标准不确定度分量计算

3.2.1 标准工作曲线的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(1)$ 的计算

使用原子吸收光谱法测定铅的标准溶液系列共 6 次。由于进行了完备的质量控制时,校准曲线溶液的质量浓度的不确定度对整个测试过程的影响已足够小,可以忽略,因此采用最小二乘法拟合校准标准曲线时,通过计算所得到的不确定度仅与吸光度的测量不确定度有关。

拟合校准曲线的方程为: $Y_i=AX_i+B$ 。

工作站自动拟合曲线计算得出其中 $A=0.029$, $B=0.001$ 。

吸光度测量的实验标准差为:

$$S_{(y)}=[\sum(Y_i-B-AX_i)^2/(n-2)]^{1/2}=0.00134$$

样品测试的标准差为:

$$S_{xx}=\sum(X_i-X)^2=0.0052$$

对待测样品进行了 2 次测量,即 $n=2$,本次测试得出样品的铅含量平均值为:

$X_x=1.36$ mg/kg,按检测标准要求报出值为 1.4 mg/kg。

因此工作曲线引入测量结果的相对不确定度为 $u_{\text{rel}}(1)=[S_{(y)}/A]\times X_x[1/N+1/n+(X_c-X)^2/S_{xx}]^{1/2}=0.0275$,

式中: N -测试样品的次数, n -测试标准溶液的次数, X_c -测试样品的浓度平均值, X -工作标准溶液的平均值;自由度 $\nu=6\times 7-2=40$ 。

3.2.2 标准溶液相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(2)$ 的计算

实验过程中所使用的标准溶液其相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(2)$,主要是由标准溶液的标准不确定度(设为 u_a)、10 mL 移液管的相对标准不确定度(设为 u_b)以及 50 mL 容量瓶的相对标准不确定度(设为 u_c)所引入的,根据计算公式可知 $u_{\text{rel}}(2)=(u_a^2+u_b^2+u_c^2)^{1/2}$,以下对其 3 个分量进行逐一分解计算。

①标准溶液的标准不确定度 u_a 计算

由铅标准溶液得标准物质证书上查得其相对扩展不确定度为 0.3%, 因其为正态分布, 故 $u_a = 0.3\%/3 = 0.001$ 。

②10 mL 移液管的相对标准不确定度 u_b 计算

10 mL 移液管允许误差为 ± 0.01 mL, 因其为均匀分布, 故 10 mL 移液管引起的不确定度为:

$$u_4 = (0.01/3)^{1/2} = 0.00577。$$

通过实验可知, 重复性测量 $u_2 = S = 0.00660$ mL。

通常分析实验室中的恒温控制在 (25 ± 3) °C, 查表可知水的膨胀系数是 2.1×10^{-4} mL/°C, 所以水的温差效应所导致的标准溶液体积变化而引入的不确定度为:

$$u_3 = (3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 10/3)^{1/2} = 0.0036410 \text{ mL}$$

综上可得移液管的相对标准不确定度为:

$$u_b = (u_2^2 + u_3^2 + u_4^2)^{1/2} / 10 = (0.00577^2 + 0.00660^2 + 0.00364^2)^{1/2} / 10 = 0.000949$$

③50 mL 容量瓶的相对标准不确定度 u_c 计算

50 mL 容量瓶的允许误差为 ± 0.10 , 因其为均匀分布, 50 mL 容量瓶所引入的不确定度为:

$$u_4 = (0.10/3)^{1/2} = 0.0577。$$

经实验, 重复性测量 $u_2 = S = 0.00615$ mL。

通常分析实验室中的恒温控制在 (25 ± 3) °C, 查表可知水的膨胀系数是 2.1×10^{-4} mL/°C, 所以水的温差效应所导致的标准溶液体积变化而引入的不确定度为:

$$u_3 = (3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 10/3)^{1/2} = 0.0036410 \text{ mL}$$

容量瓶的相对标准不确定度为:

$$u_c = (u_2^2 + u_3^2 + u_4^2)^{1/2} / 50 = (0.00577^2 + 0.00615^2 + 0.00364^2)^{1/2} / 50 = 0.000183$$

因此标准溶液引入测量结果的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(2) = (u_a^2 + u_b^2 + u_c^2)^{1/2} = (0.001^2 + 0.000949^2 + 0.000183^2)^{1/2} = 0.00139。$$

3.2.3 样品重复测定相对标准不确定度 $u_{rel}(3)$ 计算

当样品进行重复性测量时, 2 个被测量值 X_i 所重复的次数不完全相同, 各设为 n_i , 而 X_i 的标准差 $S_{(X_i)}$ 的自由度为 $\nu_i = n_i - 1$, 由此通过 2 组 S_i 与 ν_i 合成计算可以得到样品重复测定不确定度, 样品重复测试结果见表 1。

测定结果的标准偏差为 $S = 0.0080$, 则 $u_2(X_i) = 0.0080 / \sqrt{30} = 0.00146$, 已知 $X_X = 1.36$ mg/kg, 可得 $u_{rel}(3) = u_2(X_i) / X_X = 0.00107$ (自由度 $\nu = \sum \nu_i = 28$)。

3.2.4 分析仪器的相对标准不确定度 $u_{rel}(4)$ 计算

由原子吸收光谱仪 ICE3500 的校准证书中可知, 其扩展不确定度为 1.5% (置信水平 $P = 95\%$), 可得标准不确定度为:

$$u_{rel}(4) = 0.015 / 1.960 = 0.00765。$$

3.2.5 吸光值量化误差相对标准不确定度 $u_{rel}(5)$ 计算

原子吸收光谱仪 ICE3500 仪器的示值分辨率为 0.001A, 按均匀分布统计计算, 量化计算其误差相对标准不确定度:

$$u_{rel}(5) = 0.001 / (2 \times 3^{1/2} \times 0.0200) = 0.0144 \text{ (自由度 } \nu = \infty \text{)}。$$

3.2.6 消化回收率带来的相对标准不确定度 $u_{rel}(6)$ 计算

由于样品消化不完全或消化过程中导致铅的损失或污染以及消化液转移过程中的损失, 将使热封型茶叶滤纸样品中的待测铅的不能完全进入样品液中, 本法铅回收率为 95% ~ 105%。

表 1 样品测量结果

Table 1 Sample measurement results

序列	吸光度(Yi)	测量值(Xi)	计算值/(mg/kg)
1	0.0026	0.0543	1.3575
2	0.0026	0.0547	1.3675
3	0.0026	0.0545	1.3625
4	0.0026	0.0539	1.3475
5	0.0026	0.0548	1.3700
6	0.0026	0.0549	1.3725
7	0.0026	0.0546	1.3650
8	0.0026	0.0548	1.3700
9	0.0026	0.0542	1.3550
10	0.0026	0.0541	1.3525
11	0.0026	0.0545	1.3625
12	0.0026	0.0538	1.3450
13	0.0026	0.054	1.3500
14	0.0026	0.0542	1.3550
15	0.0026	0.0544	1.3600
16	0.0026	0.0546	1.3650
17	0.0026	0.0548	1.3700
18	0.0026	0.0546	1.3650
19	0.0026	0.0542	1.3550
20	0.0026	0.0545	1.3625
21	0.0026	0.0547	1.3675
22	0.0026	0.0549	1.3725
23	0.0026	0.0545	1.3625
24	0.0026	0.0542	1.3550
25	0.0026	0.0544	1.3600
26	0.0026	0.0541	1.3525
27	0.0026	0.0539	1.3475
28	0.0026	0.0549	1.3725
29	0.0026	0.0542	1.3550
30	0.0026	0.0544	1.3600

因此, $u_{rel}(6) = [(0.05^2 + 0.05^2) / 12]^{1/2} = 0.0204$ 。

3.3 合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$ 计算

检测过程中的全部输入量 X_i 是彼此独立或不相关的, 因此可知:

$$u_{\text{rel}}(c) = [u_{\text{rel}}^2(1) + u_{\text{rel}}^2(2) + u_{\text{rel}}^2(3) + u_{\text{rel}}^2(4) + u_{\text{rel}}^2(5) + u_{\text{rel}}^2(6)]^{1/2} \\ = (0.0275^2 + 0.00139^2 + 0.00107^2 + 0.00765^2 + 0.0144^2 + 0.0204^2)^{1/2} \\ = 0.0380。$$

3.4 扩展不确定度计算

设 $P=95\%$, 根据 t 分布表, $t(95)=1.984$, 可知当置信水平为 95% 时, 相对不确定度为:

$$U(95)_{\text{rel}} = u_{\text{rel}}(c) \times t(95) = 0.0380 \times 1.984 = 0.0754。$$

绝对扩展不确定度

$$U(95) = X \times U(95)_{\text{rel}} = 1.36 \times 0.0754 = 0.10 \text{ mg/kg}。$$

采用原子吸收光谱法测定热封型茶叶滤纸样品中的铅, 其含量为 $(1.36 \pm 0.10) \text{ mg/kg}$, $P=95\%$ 。

4 结论

本次对热封型茶叶滤纸样品中铅含量的不确定度评定, 是在检验标准规定的专用设备和相关试剂的工作条件下^[19-24]进行的, 并根据检验标准的条件设置, 对其检测过程进行了分解分析, 根据实验过程中的系统效应和随机效应, 确认了不确定度的多个分量组成, 并进行了最后合成。通过测试过程中各不确定度的分析与数据比较, 可发现校准曲线与消化回收率所引入的不确定度对于整体贡献较高, 由此可见对于此项试验, 实验人员应尽量重视这 2 方面的检测过程, 减少此处带来的误差。

参考文献

- 权启爱. 袋泡茶包装材料[J]. 中国茶叶, 2005, (5): 36-38.
Quan QA. Materials used for package of tea bag [J]. China Tea, 2005, (5): 36-38.
- 陈莉荣, 王思齐, 苏洁, 等. 煤矸石复合吸附剂对含铅废水处理性能研究[J]. 应用化工, 2016, 45(5): 876-881.
Chen LR, Wang SQ, Su J, *et al.* Adsorption capability of coal gangue composite adsorbent to lead ion in wastewater [J]. Appl Chem Ind, 2016, 45(5): 876-881.
- Behbahani M, Hassanlou PG, Amini MM, *et al.* Application of solvent-assisted dispersive solid phase extraction as a new, fast, simple and reliable preconcentration and trace detection of lead and cadmium ions in fruit and water samples [J]. Food Chem, 2015, (187): 82-88.
- 万鹰昕, 李楠, 吴丽萍, 等. 无火焰原子吸收测定环境样品中的痕量铅[J]. 应用化工, 2016, 45(3): 565-567.
Wan YX, Li N, Wu LP, *et al.* Determination of Trace lead in environment by non-flame atomic absorption spectrometry [J]. Appl Chem Ind, 2016, 45(3): 565-567.
- Khaleque MA. Large-pore diameter nano-adsorbent and its application for rapid lead (II) detection and removal from aqueous media [J]. Chem Eng J, 2015, (273): 286-295.
- GB 31604.34-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 铅的测定和迁移量的测定[S].
GB 31604.34-2016 National food safety standard-Determination of lead in food contact materials and products [S].
- GB 4806.8-2016 食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品 [S].
GB 4806.8-2016 National food safety standard-Paper and cardboard materials and products for food contact [S].
- GB 4806.1-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求[S].
GB 4806.1-2016 National food safety standard-General safety requirements for food contact materials and products [S].
- GB/T 25436-2010 热封型茶叶滤纸[S].
GB/T 25436-2010 Heat sealed tea filter paper [S].
- JF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.1-2012 Measurement uncertainty evaluation and representation [S].
- JF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].
- GB/T 27411-2012 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示[S].
GB/T 27411-2012 Methods and representations of uncertainty assessment in testing laboratories [S].
- GB/T 27418-2017 测量不确定度评定和表示[S].
GB/T 27418-2017 Evaluation and representation of measurement uncertainty [S].
- CNAS-CL01: 2018 检测和校准实验室能力认可准则[Z].
CNAS-CL01: Standards for accreditation of laboratory capability for testing and calibration in 2018 [Z].
- CNAS-CL01-G002: 2018 测量结果的溯源性要求[Z].
CNAS-CL01-G002:2018 Traceability requirements for measurement results [Z].
- CNAS-CL01-G003: 2018 测量不确定度的要求[Z].
CNAS-CL01-G003:2018 Measurement uncertainty requirements [Z].
- CNAS-CL01-A002: 2018 检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明[Z].
CNAS-CL01-A002: 2018 application note for testing and calibration laboratory capability approval criteria in the field of chemical detection [Z].
- ISO/IEC 17025:2017 检测和校准实验室的能力的通用要求[S].
ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the capability of testing and calibration laboratories [S].
- GB/T 15337-2008 原子吸收光谱分析法通则[S].
GB/T 15337-2008 General principles for atomic absorption spectrometry [S].
- GB/T 32465-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求[S].
GB/T 32465-2015 Validation and internal quality control requirements for chemical analysis methods [S].
- GB/T 32467-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义[S].
GB/T 32467-2015 Terminology and definition for validation and internal quality control of chemical analysis methods [S].
- GB/T 35657-2017 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 基于样品消解的金属组分分析[S].
Guidelines for validation and internal quality control of chemical analysis

methods GB/T 35657-2017 implementation of sample-based metal component analysis [S].

[23] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.

China National Accreditation Service for Conformity Assessment. Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2012.

[24] 国家认证认可监督管理委员会. 实验室资质认定工作指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2012.

National Certification and Accreditation Administration. Laboratory qualification certification work guide [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2012.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



宫国强, 工程师, 主要研究方向为食品检验与食品抽样管理。
E-mail: 436038600@qq.com



杨震, 高级工程师, 主要研究方向为化学工程与工艺、产品质量检验。
E-mail: younh@139.com



食品安全风险评估与风险监测

食品安全问题是“食物中有毒、有害物质对人体健康影响的公共卫生问题”。食品安全要求食品对人体健康造成急性或慢性损害的所有危险都不存在, 是一个绝对的概念, 降低疾病隐患, 防范食物中毒的一个跨学科领域。食品安全中的风险评估是根据各个国家的具体条件来进行判定的, 其中, 人与动物的健康安全情况均在考量范围内。食品安全不仅关系人类与动物的生命健康, 也会关系整个社会经济的可持续发展, 与国家的国际形象和政府形象也有所关联, 更是衡量一个政府执政能力的重要判断指标。

鉴于此, 本刊特别策划了“**食品安全风险评估与风险监测**”专题, 专题将围绕**(1)危害识别、(2)危害特征描述、(3)暴露评估、(4)风险特征描述、(5)区域性风险监测、(6)风险管理**等方面。或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在 2019 年 5 月出版。

本刊主编**国家风险评估中心吴永宁研究员**邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在 2019 年 4 月 25 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

投稿方式(注明专题):

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部