

火焰原子吸收光谱法测定葡萄酒中铁的不确定度评定

彭珍华, 白 祥, 牛之瑞, 王吉祥, 胡赠彬, 谭建林*

(云南省产品质量监督检验研究院, 国家热带农副产品监督检验中心, 昆明 650223)

摘 要: **目的** 评定火焰原子吸收法测定葡萄酒中铁的不确定度。**方法** 根据 GB/T 15038-2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》, 建立测定葡萄酒中铁含量的不确定度的数学模型。**结果** 该方法测定葡萄酒中铁含量为 3.806 mg/L 的扩展不确定度为 0.376 mg/L。**结论** 不确定度主要来源为标准溶液配制和工作曲线拟合。

关键词: 不确定度; 火焰原子吸收光谱法; 葡萄酒; 铁

Uncertainty evaluation for the determination of iron in grape wine by atomic absorption spectrometry

PENG Zhen-Hua, BAI Xiang, NIU Zhi-Rui, WANG Ji-Xiang, HU Zeng-Bin, TAN Jian-Lin*

(Yunnan Institute of Product Quality Supervision & Inspection, National Agricultural and Sideline Products Quality Supervision and Inspection Center, Kunming 650223, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty for the determination of iron in grape wine by atomic absorption spectrometry. **Methods** According to GB/T 15038-2006 *General Analysis Method for Wine and Fruit Wine*, a uncertainty mathematical model for of the determination of iron content in wine was established. **Results** When the iron content in grape wine was 3.806 mg/L, the expanded uncertainty of iron content in grape wine was 0.376 mg/L. **Conclusion** The main sources of uncertainty are caused by preparing standard solution and drawing the working curve.

KEY WORDS: uncertainty; atomic absorption spectrometry; grape wine; iron

1 引 言

铁属于葡萄酒中的微量成分^[1], 含量适中, 对人体有益, 但含量过高会影响酒的质量和稳定性, 导致铁破坏败病^[2]。我国国家标准中明确规定了葡萄酒中铁的含量不得大于 8.0 mg/L^[3], 现有方法主要是利用火焰原子吸收光谱法测定葡萄酒中铁的含量^[4,5], 此方法简单、快捷, 具有良好的精密度和准确度, 测定时间短, 相对标准偏差和回收率都很好^[6,7], 然而相应的不确定度的评定方法较少。本文依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[8]和 GB/T 15038-2006《葡萄酒、果酒通用分

析方法》^[9], 建立火焰原子吸收光谱法对葡萄酒中铁的含量的不确定度评定方法^[10,11], 以期进一步优化检测方法、提高实验室检测水平和出具准确公正的检测报告提供依据。

本文选择中国检验检疫科学研究院测试评价中心提供的测量审核样品, 保证试验样品的均一性和稳定性, 确保实验结果处于可控的前提^[12-14]。

2 材料与方 法

2.1 材料、试剂与仪器

测量审核样品(样品编号: 20-A940, 中国检验检疫科

*通讯作者: 谭建林, 工程师, 主要研究方向为食品污染物检测。E-mail: ynzjtg@126.com

*Corresponding author: TAN Jian-Lin, Engineer, Yunnan Institute of Product Quality Supervision & Inspection, Kunming 650223, China. E-mail: ynzjtg@126.com

学研究院测试评价中心); 铁标准溶液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硝酸(优级纯, 65%, 德国默克集团); AA-6800 型原子吸收光谱仪[配空心阴极灯, 岛津企业管理(中国)有限公司]。

2.2 仪器条件

波长 248.3 nm, 狭缝 0.2 nm, 灯电流 12 mA, 火焰类型空气-乙炔, 燃气 2.2 L/min, 积分时间 5 s。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液的配制

用 10 mL 大肚移液管取 10 mL 铁标准溶液(1000 mg/L), 定容至 100 mL 容量瓶, 稀释成 100 mg/L 的铁标准中间液。再用 2 mL 移液管分别取 0.20、0.40、0.60、1.00、1.50、2.00 mL 铁标准中间液定容至 100 mL 容量瓶, 配制浓度为 0.2、0.4、0.6、1.0、1.5、2.0 mg/L 系列标准溶液。

2.3.2 葡萄酒样品中铁含量的检测方法

用 0.5% 的硝酸溶液将葡萄酒样品稀释 5 倍, 上机测定其吸光度, 通过标准曲线求得样品中铁的含量。

2.4 建立数学模型

工作曲线回归方程: $Y=a+bX$ 。

式中: Y 为仪器测得的铁溶液的吸光值(Abs); b 为回归方程的斜率; X 为通过标准曲线计算出来的浓度(mg/L); a 为回归方程的截距。

葡萄酒中铁含量的计算公式: $C_{\text{样品}} = \frac{X \times V \times N}{M}$ 。式中: X 为通过标准曲线计算出来的浓度(mg/L); V 为葡萄酒测定定容体积(mL); N 为稀释倍数; M 为葡萄酒取样体积(mL)。

2.5 不确定度来源分析

根据测试过程和计算方法, 测量不确定度主要来源:

(1) 取样产生的不确定度; (2) 绘制标准曲线求浓度 X 及配制标准溶液系列(或标准物质)产生的不确定度; (3) 测量重复性产生的不确定度。

3 结果与分析

3.1 不确定度分量计算

3.1.1 取样产生的不确定度 $U(1)$

2 mL 胖度移液管吸取葡萄酒, 用 0.5% 的硝酸溶液定

容至 10 mL。

(1) 2 mL 吸量管引入的不确定度

在实验过程中使用的玻璃器皿均为 A 类, 根据 JJG 196-2006 《常用玻璃量器》^[15] 规定, A 级 2 mL 胖度移液管容量允差为 $U(V)=\pm 0.010$ mL, 属于 B 类不确定度评定, 按三角分布, $K=\sqrt{3}$ 。则其不确定度分量为 $U(V_2) = \frac{0.010}{\sqrt{3}} = 0.006$ mL, 其相对标准不确定度分量 $U_{(1a)} = \frac{U(V_2)}{V_2} = \frac{0.006}{2} = 0.003$ 。

(2) 10 mL 容量瓶引入的不确定度

10 mL A 级容量瓶容量允差为 $U(V)=\pm 0.020$ mL, 属于 B 类不确定度评定, 按三角分布, $K=\sqrt{3}$ 。则其不确定度分量为 $U(V_{10}) = U(V_{10}) = \frac{0.020}{\sqrt{3}} = 0.012$ mL, 其相对标准不确定度分量 $U_{(1b)} = \frac{U(V_{10})}{V_{10}} = \frac{0.012}{10} = 0.0012$ 。

综上, 取样产生的相对标准不确定度 $= U_{(1)} =$

$$\sqrt{U_{(1a)}^2 + U_{(1b)}^2} = \sqrt{0.003^2 + 0.0012^2} = 0.00323。$$

3.1.2 测量溶液浓度的不确定度

(1) 绘制标准曲线求浓度 X 产生的不确定度 $U(2)$

根据回归方程 $Y=a+bX$ 由样品测得荧光强度反推样品浓度的计算公式为 $X=(Y-a)/b$ 。式中 Y 荧光强度(A), a 工作曲线截距; b 工作曲线斜率; X 测试液中 Fe 的浓度(mg/L)。配制浓度为 0.2、0.4、0.6、1.0、1.5、2.0 mg/L 标准系列, 结果见表 1。

用最小二乘法进行拟合, 得到回归方程和相关系数。 $Y=0.0004+0.0575X$; 式中: $a=0.0004$, $b=0.0575$, $r^2=0.9996$ 。

工作曲线变动性的标准偏差:

$$S(Y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (bC_i + a)]^2}{n-2}} = 0.0018。$$

标准系列浓度平均值: $\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} = 0.8$ mg/L。

标准溶液质量浓度方差和: $S = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 = 3.17$ 。

由工作曲线拟合引入的标准不确定度

$$U(\text{曲}) = \frac{S(Y)}{\bar{X}b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(C_i - \bar{C})^2}{S}} = 0.02029。$$

由工作曲线拟合引入的相对标准不确定度 $U_{(2)} =$

$$\frac{U_{\text{曲}}}{\bar{X}} = \frac{0.02029}{0.7612} = 0.02666。$$

\bar{X} 为样品实际测得结果, $\bar{X}=0.7612$ mg/L。

表 1 铁的工作曲线与对应吸光度

Table 1 Working curve and corresponding absorbance of iron

标准溶液浓度 X_i (mg/L)	吸光值 Y_i	$a+bX_i$	$Y_i-(a+bX)$	$[Y_i-(a+bX)]^2$
0.0	0.0000	0.0004	-0.0004	1.6×10^{-7}
0.2	0.0119	0.0119	0	0
0.4	0.0231	0.0234	-0.0003	9×10^{-8}
0.6	0.0343	0.0349	-0.0006	3.6×10^{-7}
1.0	0.0588	0.0579	0.0009	8.1×10^{-7}
1.5	0.0885	0.0866	0.0019	3.61×10^{-6}
2.0	0.1141	0.1154	-0.0013	1.69×10^{-6}

$P=10$, 为样品重复测定次数; $n=7$, 为标准溶液测定次数; Y_i 标准溶液对应的吸光值; C_i 为标准溶液浓度。

(2) 标准溶液不确定度分量 $U(3)$

标准溶液的不确定度分量是由标准液浓度的不确定度 $U(3a)$ 和分取标准溶液的体积及溶液稀释体积的不确定度 $U(3b)$ 构成。

标准溶液不确定度分量 $U(3a)$ 铁标准溶液, 质量浓度为 1000 mg/L, 其标准物质证书上给出的铁标准溶液的相对扩展不确定度 $U\%=0.7\%(k=2)$, 因此, 铁标准溶液的相对标准不确定度 $U(3a)=0.7\%/2=0.35\%$ 。

由标准溶液不确定度逐级稀释产生的不确定度分量 $U(3b)$, 用 10 mL A 级大肚移液管(容量允差为 $U(V)=\pm 0.020$ mL)取 10 mL 铁标准溶液, 定容至 100 mL A 级容量瓶(容量允差为 $U(V)=\pm 0.10$ mL), 稀释成 100 mg/L 的铁标准中间液。由铁标准溶液稀释成铁标准中间液的相对标准不确定度为:

$$U_{(3b1)} = \sqrt{\left(\frac{0.020}{\sqrt{3} \times 10}\right)^2 + \left(\frac{0.10}{\sqrt{3} \times 100}\right)^2} = \sqrt{0.0012^2 + 0.00058^2} = 0.00133。$$

再用 2 mL A 级分度移液管(容量允差为 $U(V)=\pm 0.012$ mL)分别取 0.20、0.40、0.60、1.00、1.50、2.00 mL 定容至 100 mL A 级容量瓶(容量允差为 $U(V)=\pm 0.10$ mL), 按三角分布 $K=\sqrt{3}$ 进行评定标准不确定度为 $U(V_2) = \frac{0.012}{\sqrt{3}} = 0.0069$ mL, 6 次移取标准中间液的相对标准不确定度为:

$$U_{(3b2)} = \sqrt{\left(\frac{0.0069}{0.2}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{0.4}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{0.6}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{1.0}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{1.5}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{2.0}\right)^2} = 0.04123。$$

100 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度 $U_{(3b3)} = \frac{0.10}{\sqrt{3} \times 100} = 0.00058$ 。

综上, 标准溶液相对标准不确定度分量:

$$U_{(3b)} = \sqrt{U_{(3b1)}^2 + U_{(3b2)}^2 + U_{(3b3)}^2} = \sqrt{0.00133^2 + 0.04123^2 + 0.00058^2} = 0.04126。$$

表 2 葡萄酒重复性试验结果

Table 2 Results of wine repeatability test

项目	重复次数									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸光值 Y_i	0.0443	0.0446	0.0449	0.0446	0.0441	0.0442	0.0440	0.0437	0.0436	0.0438
浓度 X_i (mg/L)	0.7623	0.7673	0.7740	0.7681	0.7599	0.7612	0.7588	0.7533	0.7520	0.7546

表 3 不确定度分量

Table 3 Uncertainty components

不确定度分量	不确定度来源	评定方法	标准不确定度	相对标准不确定度
$U(1)$	取样体积	B 类	/	0.00323
$U(2)$	工作曲线拟合	A 类	0.02029	0.02666
$U(3a)$	标准溶液	B 类	/	0.0035
$U(3b)$	标准溶液浓度及稀释	B 类	/	0.04126
$U(4)$	样品测量重复性	A 类	0.00223	0.00293
$U(5)$	合成不确定度	合成	0.18817	0.04944
$U(6)$	扩展不确定度	扩展	0.37634	/

$$U_{(3)} = \sqrt{U_{(3a)}^2 + U_{(3b)}^2} = \sqrt{0.0035^2 + 0.04126^2} = 0.04141。$$

3.1.3 测量重复性不确定度分量 $U(4)$

葡萄酒样品进行 10 次重复测定, 结果见表 2。

样品测定平均值为 $\bar{x} = 0.7612$ mg/L。

对样品进行 10 次重复测定, 计算标准差 $s =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (X_i - \bar{X})^2}{p-1}} = 0.007055。$$

样品重复性测定标准不确定度 $U(S) = \frac{s}{\sqrt{p}} = \frac{0.007055}{\sqrt{10}} = 0.00223$ 。

样品重复性测定相对标准不确定度 $U_{(4)} = \frac{U(S)}{\bar{x}} = \frac{0.00223}{0.7612} = 0.00293$ 。

葡萄酒中铁含量的计算公式: $C_{\text{样品}} = \frac{X \times V \times N}{M}$ 。

$$C_{\text{样品}} = \bar{x} \times \frac{V}{M} = 0.7612 \times \frac{10}{2} = 3.806 \text{ mg/L}。$$

式中: $P=10$, 为样品重复测定次数, X 为通过标准曲线计算出来的浓度(mg/L); V 为葡萄酒测定定容体积 10 mL; N 为稀释倍数 1; M 为葡萄酒取样体积 2 mL。

3.2 合成标准不确定度评定

各不确定度分量见表 3。

各个确定度分量相互独立, 因此, 葡萄酒中铁含量检测结果的相对合成标准不确定度:

$$U_{(5)} = \sqrt{\frac{U_{(1)}^2 + U_{(2)}^2}{U_{(3)}^2 + U_{(4)}^2} + \frac{0.00323^2 + 0.02666^2}{0.04141^2 + 0.00293^2}} = 0.04944$$

样品合成标准不确定度 $U = U_{(5)} \times C_{\text{样品}} = 0.04944 \times 3.806 = 0.18817$ mg/L。

3.3 扩展不确定度评定

当置信区间概率为 95% 时, 包含因子 $k=2$, 故样品扩展不确定度:

$$U_{(6)} = k \times U = 2 \times 0.18817 = 0.37634 \text{ mg/L}$$

4 讨论与结论

对火焰原子吸收光谱法测定葡萄酒中铁的不确定度进行分析评定, 不确定度来源主要为标准溶液配制引入的不确定度和工作曲线拟合引入的不确定度。因此应在标准溶液的配制和工作曲线的测定上做好有效保证, 在配制梯度标准溶液时, 使用计量检定合格的移液管、容量瓶等量具, 熟练的掌握移取的操作和读数技能, 保持量具清洁, 移取时尽量准确。仪器状态稳定时开始测定工作曲线, 减少仪器测定的误差。采用有证标准物质, 保证检验结果的可溯源性。配制标准使用液、系列浓度及样品稀释时需用 0.5% 的硝酸, 因铁易被吸附。样品选择有证测量审核样品, 保证样品检验结果的准确性。故不确定度主要来源为标准溶液配制和工作曲线拟合

通过对火焰原子吸收光谱法测定葡萄酒中铁的不确定度进行分析评定, 对此检测方法的优化和改进, 以及数据的质量控制具有指导意义。

参考文献

- [1] 黄作明, 黄珣. 微量元素与人体健康[J]. 健康元素与健康研究, 2010, 27(6): 58-62.
Huang ZM, Huang X. Trace elements and human health [J]. Stud Trace Elements Health, 2010, 27(6): 58-62.
- [2] 李湘利, 刘静. 葡萄酒铁破败的发病机理及综合性防治技术[J]. 酿酒, 2007, 34(6): 73-74.
Li XL, Liu J. The pathogenesis and comprehensive control technology of iron breakdown in wine [J]. Liquor Mak, 2007, 34(6): 73-74.
- [3] GB 15037-2006 葡萄酒[S].
GB 15037-2006 Wines [S].
- [4] Piyawan P, Kaewta D, Sergio LC, *et al.* Multisyringe flow injection analysis (MSFIA) for the automatic determination of total iron in wines [J]. Food Chem, 2018, 277: 261-266.
- [5] Nikolaos K, Leigh M, Schmidtke MZ, *et al.* Analytical strategies for the measurement of different forms of Cu and Fe in wine: Comparison between approaches in relation to wine composition [J]. Food Chem, 2018, 274: 89-99.
- [6] 于海森. 火焰原子吸收光谱法测定葡萄酒中的铁、铜离子[J]. 酿造加工, 2009, 7: 63-64.
Yu HS. Determination of iron and copper ions in wine by flame atomic absorption spectrometry [J]. Brew Process, 2009, 7: 63-64.
- [7] 李丽, 郭金英, 宋立霞, 等. 原子吸收光谱法测定葡萄酒中金属元素 [J]. 酿酒科技, 2009, 2: 105-109.
Li L, Guo JY, Song LX, *et al.* Measurement of metal elements in grape wine by atomic absorption spectrophotometry [J]. Liquor-mak Sci Technol, 2009, 2: 105-109.
- [8] 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 in measurement [S].
- [9] GB/T 15038-2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
GB/T 15038-2006 Analytical methods of wine and fruit wine [S].
- [10] 荀晔. 原子荧光法测定考核水样中砷的不确定度评定[J]. 检验医学与临床, 2010, 7(23): 2584-2586.
Xun Y. Evaluation of uncertainty in determination of arsenic in water samples by atomic fluorescence spectrometry [J]. Lab Med Clin, 2010, 7(23): 2584-2586.
- [11] 王超, 刘杨, 蒋祥飞, 等. 原子吸收分光光度计石墨炉法测定食品中镉的不确定度评定[J]. 酿酒科技, 2019, 8: 112-121.
Wang C, Liu Y, Jiang XF, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of cadmium in food by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. Liquor-mak Sci Technol, 2019, 8: 112-121.
- [12] 张文皓, 张帅, 李宗芮, 等. 葡萄酒中铜、铁含量检测的能力验证研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4): 1452-1455.
Zhang WH, Zhang S, Li ZR, *et al.* Proficiency testing of detection of Cu and Fe in wine [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(4): 1452-1455.
- [13] 谭慧林, 余琪, 吴忠红. 葡萄酒中铁的测定能力验证关键点控制[J]. 现代食品, 2020, 8(62): 174-175.
Tan HL, Yu Q, Wu ZH. Key control of ability verification of iron determination in wine [J]. Mod Food, 2020, 8(62): 174-175.
- [14] 王慧丽, 常立娟. 葡萄酒中铁、铜检验的能力验证结果评价[J]. 酿酒科技, 2018, 10: 65-75.
Wang HL, Chang LJ. Evaluation of the proficiency testing results for the determination of iron and copper in grape wine [J]. Liquor-mak Sci Technol, 2018, 10: 65-75.
- [15] JJG 196-2006 常用玻璃量器[S].
JJG 196-2006 Working glass container [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



彭珍华, 硕士, 工程师, 主要研究方向为元素分析。
E-mail: 179653767@qq.com



谭建林, 工程师, 主要研究方向为食品污染物检测。
E-mail: ynzjtg@126.com