

# 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定饅饼中铅含量的不确定度评定

白祖海<sup>1</sup>, 吾尔叶提<sup>2</sup>, 文刚<sup>1</sup>, 孙边成<sup>1</sup>

1. 长沙市疾病预防控制中心, 湖南 长沙 410001; 2. 吐鲁番疾病预防控制中心

**摘要:** **目的** 研究微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定饅饼中铅含量的测量不确定度评定方法。 **方法** 采用微波消解前处理技术, 利用石墨炉原子吸收光谱法对饅饼中铅的含量进行测定, 建立相应的数学模型, 对模型中各种不确定因素进行量化处理。 **结果** 研究表明, 不确定度的主要来源为标准溶液的配制、样品的称量、容器器具的体积、标准曲线拟合以及重复性测定等, 饅饼中铅的测定结果为  $(0.065 \pm 0.004) \text{ mg/kg}$ 。 **结论** 该评定方法适用于微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定饅饼中铅含量测量不确定度分析。

**关键词:** 微波消解; 石墨炉原子吸收分光光度法; 饅饼; 铅; 不确定度

**中图分类号:** R155.5<sup>+</sup>1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-3110(2016)07-0879-03 **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-3110.2016.07.036

## Uncertainty evaluation on the determination of Pb content in naan bread with microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrophotometry

BAI Zu-hai\*, Wueryeti, WEN Gang, SUN Bian-cheng

\* Changsha Municipal Center for Disease Control and Prevention, Changsha, Hunan 410001, China

**Abstract:** **Objective** To study a method for uncertainty evaluation on the determination of Pb in naan bread with microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Methods** The concentration of Pb in naan bread was detected by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry with microwave digestion, the corresponding mathematical model was established, and uncertainty factors in the mathematical model were quantified. **Results** The study showed that the preparation of standard solution, weighing of the sample, the volume of a volumetric apparatus, standard curve fitting and repeatability were the main sources of uncertainty. The determination result of Pb in naan bread was  $(0.065 \pm 0.004) \text{ mg/kg}$ . **Conclusion** This evaluation method is suitable to determining the uncertainty of Pb in naan bread by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrophotometry.

**Key words:** Microwave digestion; Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; Naan bread; Pb; Uncertainty

新疆饅饼, 新疆人简称为“饅”, 是维吾尔族人民日常生活中不可缺少的最主要的食品, 也是维吾尔族饮食文化中最具特色的一种食品。饅饼的主要制作原料为面粉或面筋, 再辅以细砂糖、盐以及植物油等。近年来, 运用石墨炉原子吸收分光光度法测定食品中铅含量的应用非常广泛<sup>[1]</sup>, 但研究民族特色食品饅饼中重金属元素铅含量的文章极少, 与其测量相关的不确定度评定文章尚未见报道。本文利用近年来发展比较成熟的微波消解技术<sup>[2]</sup>对饅饼进行前处理, 结合石墨炉原子吸收分光光度法测定饅饼中铅的含量。同时, 依据 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[3]</sup>建立相应的数学模型, 量化处理模型中各种不确定因素, 对微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定饅饼中铅含

量的测定结果进行了不确定评定。

### 1 材料与方法

**1.1 材料、试剂与仪器** 样品来源: 饅饼, 采自新疆吐鲁番地区; 主要仪器: ZEE nit650P 型石墨炉原子吸收分光光度仪(德国耶拿公司); ETHOS1 型微波消解仪(意大利 milestone 公司); AUW120D 型分析天平(日本岛津); 主要试剂:  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  均为优级纯; 实验用水为超纯水; 铅标准储备液( $1\ 000\ \mu\text{g/ml}$ ), GWB08619, 批号: 11031; 玻璃器皿均用 20% 的硝酸浸泡过夜后用超纯水冲洗干净。

**1.2 方法** 将饅饼置于干燥箱中,  $65\ ^\circ\text{C}$  烘烤 2 h, 冷却后粉碎, 过 100 目筛, 备用。准确称取试样  $1.0\ \text{g}$  (精确到  $0.0001\ \text{g}$ ), 置于聚四氟乙烯消化罐中, 加入浓  $\text{HNO}_3\ 5\ \text{ml}$ ,  $80\ ^\circ\text{C}$  预消解 0.5 h, 冷却后加入  $1\ \text{ml}\ \text{H}_2\text{O}_2$ ,

**作者简介:** 白祖海(1978-), 男, 湖南岳阳人, 硕士, 主管检验师, 主要从事理化检验工作。

待反应平稳、消解罐冷却至室温后,按设置好的微波消解条件对样品进行消解,消解完毕后用电热板将消解液中的残酸除去。将消解液用超纯水洗入 25 ml 容量瓶中,定容后待测。利用石墨炉原子吸收分光光度仪测定空白溶液、铅标准系列溶液以及样品溶液,并计算其结果。

2 结 果

2.1 数学模型 根据实验原理,运用测量结果以及其相关参数建立如下数学模型:

$$w = \frac{C_0 \times V \times 10^{-3}}{m} \tag{1}$$

式中:w-样品中铅的含量 (mg/kg);C<sub>0</sub>-试样溶液中扣除试剂空白后铅的质量浓度 (μg/ml);V-样品定容体积 (ml);m-样品的取样量 (g)。

2.2 测量不确定度的来源 该实验采用方法测定土壤中铅含量的测定不确定度来源有样品的称量、容量器具的体积、标准溶液的配制、吸光度线性方程的拟合、试样的重复性测定等。

2.3 试样溶液浓度测定引入的不确定度

表 2 试样溶液测定结果及加标回收率

项目	称样量 (g)	测定值 (μg/L)	样品中铅 含量 (mg/kg)	称量样 (g)	加标量 (μg/L)	加标后 测定值 (μg/L)	回收率 (%)
1	1.0045	2.608	0.0648	1.0057	1.000	3.479	87.1
2	1.0045	2.605	0.0643	1.0121	1.000	3.611	100.6
3	1.0045	2.589	0.0647	0.9996	1.000	3.512	92.3
4	1.0045	2.596	0.0643	1.0087	2.000	4.617	101.1
5	1.0045	2.612	0.0655	0.9969	2.000	4.769	107.8
6	1.0045	2.602	0.0648	1.0045	2.000	4.582	99.0
7	1.0045	2.588	0.0648	0.9985	3.000	5.528	98.0
8	1.0045	2.615	0.0648	1.0083	3.000	6.189	119.1
9	1.0045	2.598	0.0642	1.0112	3.000	6.005	113.6
10	1.0045	2.607	0.0648	-	-	-	-
均值	1.0045	2.602	0.0647	-	-	-	-

C<sub>0</sub> 的不确定度由下式求得<sup>[4]</sup>:  
$$u(C_0) = (s/\alpha) [1/N + 1/n + (\bar{\rho}_i - \bar{x})^2 / \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2]^{1/2} \tag{2}$$
  
式中:s={ [ 1/(n-2) ] [  $\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2$  ] }<sup>1/2</sup>=0.0016,  
其中  $\hat{y} = 0.0128c_i + 0.0155$  是吸光度值, N = 10, α = 0.0128,  $\bar{x} = 8.667 \mu\text{g/L}$  (标准系列平均浓度),  $\bar{\rho}_i = 2.602 \mu\text{g/L}$ , n = 18 (标准系列的总测定次数)。即  $u(C_0) = (0.0016 / 0.0128) [1/10 + 1/18 + (2.602 - 8.667)^2 / 303.33]^{1/2} = 0.0657 \mu\text{g/L}$ 。C<sub>0</sub> 的相对不确定度为  $u_{\text{rel}(1)} = u(C_0) / C_0 = 0.0657 / 2.602 = 0.0252$ 。

2.3.1 标准曲线拟合校准 C<sub>0</sub> 引入的不确定度 将铅标准储备液 (1 000 μg/ml) 配制成 20.0 μg/L 的标准工作溶液,火焰原子吸收分光光度仪的进样器自动将其稀释成 5 个不同溶度的标准系列溶液。重复测定该系列中各标准点 3 次,吸光度值见表 1。

表 1 标准系列溶液吸光度值

标准溶液溶度 (μg/L)	吸光度			平均值
0.000	0.010	0.011	0.011	0.011
2.000	0.045	0.040	0.042	0.042
5.000	0.082	0.085	0.082	0.083
10.00	0.147	0.148	0.144	0.146
15.00	0.206	0.211	0.204	0.207
20.00	0.271	0.272	0.268	0.270

仪器根据吸光度平均值自动拟合的线性方程为:y = 0.0128c + 0.0155, 相关系数 r = 0.9996。取样品 1.0045 g,按该方法平行测定 10 次,测定结果见表 2。

2.3.2 铅标准溶液的不确定度 实验中采用的国家标准物质铅储备液溶度 c 为 1 000 μg/ml,其标准物资证书上注明其不确定度为 1 μg/ml,置信度 P = 95%,k = 2,按其正态分布可得 u(c) = 1/2 = 0.5 μg/ml,所以  $u_{\text{rel}(c)} = u(c) / c = 0.0005$ 。

2.3.3 配制铅标准工作溶液过程中引入的不确定度 将标准物质储备液按 1:10 的比例分 3 级稀释配制 成 1.0 μg/ml 的工作溶液,则  $c_{1.0} = c / (f_{10} \times f_{10} \times f_{10})$ ,再按 2:100 的比例稀释得到 20.0 μg/L 的标准工作溶液。在标准溶液的稀释过程中用到的玻璃仪器有 2 ml 移液管、10 ml 移液管和 100 ml 容量瓶,这些 2、10 ml 移液

管及 100 ml 容量瓶经检定均属于合格(B 级)。按照 JJG196-2006《常用玻璃仪器检定规程》的要求<sup>[5]</sup>,均有相应的最大允许误差。按照矩形分布考虑, $k=\sqrt{3}$ ,据此估算各仪器的不确定度分量,见表 3。

表 3 使用玻璃仪器引入的不确定度				
玻璃仪器种类	最大误差 (ml)	计算公式	不确定度	相对不确定度( $\times 10^{-3}$ )
100ml 容量瓶	0.200	$0.200 \times 2/\sqrt{3}$	0.2309	2.31( $u_1$ )
2ml 分度吸管	0.012	$0.012/\sqrt{3}$	0.0069	3.45( $u_2$ )
10ml 分度吸管	0.100	$0.100/\sqrt{3}$	0.0578	5.77( $u_3$ )

合成标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(v)=(4u_1^2+u_2^2+3u_3^2)^{1/2}=0.0115$ 。

2.3.4 配制标准工作液过程中温度变化引入的不确定度 实验操作是在  $(25\pm 3)^{\circ}\text{C}$  下进行的,按矩形分布处理, $k=\sqrt{3}$ ,水的膨胀系数为  $2.1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ,结果见表 4。

表 4 标准工作溶液配制过程中温度变化引入的不确定度			
玻璃仪器种类	计算公式	不确定度	相对不确定度( $\times 10^{-4}$ )
100ml 容量瓶	$100\times 2\times 3\times 2.1\times 10^{-4}/\sqrt{3}$	0.0727	7.27( $u_4$ )
2ml 分度吸管	$2\times 3\times 2.1\times 10^{-4}/\sqrt{3}$	0.0007	3.64( $u_5$ )
10ml 分度吸管	$10\times 3\times 2.1\times 10^{-4}/\sqrt{3}$	0.0036	3.66( $u_6$ )

因此温度变化导致玻璃仪器体积变化引入的不确定度为: $U_{\text{rel}}(T)=(u_4^2+u_5^2+u_6^2)^{1/2}=0.0009$ ,考虑到上述因素,标准工作溶液配制过程产生的相对不确定度为: $u_{\text{rel}(2)}=(U_{\text{rel}}(c)^2+U_{\text{rel}}(v)^2+U_{\text{rel}}(T)^2)^{1/2}=0.0115$ ,则试样溶液浓度测定过程中引入的不确定度为: $u_{\text{rel}}(c_0)=(u_{\text{rel}(1)}^2+u_{\text{rel}(2)}^2)^{1/2}=0.0277$ 。

2.4 样品称量时产生的标准不确定度 电子分析天平检定证书给定的最大允许误差为 $\pm 0.5\text{ mg}$ ,属于均匀分布( $k=\sqrt{3}$ ),则标准偏差  $u(m)=0.5\times 10^{-3}/\sqrt{3}=0.0003\text{ g}$ ,样品称样量  $m=1.0\text{ g}$ ,则样品称量时产生的标准不确定度: $u_{\text{rel}}(m)=u(m)/m=0.0003\text{ g}/1.0\text{ g}=0.0003$ 。

2.5 样品定容过程中引入的不确定度 将样品溶液移入 25 ml(B)容量瓶中,国家计量检定规程 JJG196-2006《常用玻璃仪器检定规程》中规定,该容器的允许误差为 $\pm 0.06\text{ ml}$ ,按均匀分布转换成标准偏差  $u(V)=0.06/\sqrt{3}=0.035\text{ ml}$ ,则样品定容过程中引入的不确定度: $u_{\text{rel}}(V)=u(V)/V=0.035\text{ ml}/25\text{ ml}=0.0014$ 。

2.6 样品重复测定引入的标准不确定度 在相同的

条件下,对 10 份饅饼样品中铅含量进行测定(结果见表 2)。样品中铅含量的平均值为  $\bar{w}=\sum_{j=1}^n w_i/n=0.0647\text{ mg/kg}$ ,单次测量的不确定度为  $u(w_i)=\{\sum_{j=1}^n (w_i-\bar{w})^2/(n-1)\}^{1/2}=0.0004$ ,平均值的 不确定度为  $u(\bar{w})=u(w_i)/\sqrt{n}=0.0001$ ,则样品重复测定引入的标准不确定度: $u_{\text{rel}}(\text{rep})=u(\bar{w})/\bar{w}=0.0015$ 。

2.7 合成标准不确定度及扩展不确定度 综合上述分析,最终的合成标准不确定度  $u_c(w)$  及扩展不确定度如下:

$u_c(w)/w=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_0)+u_{\text{rel}}^2(m)+u_{\text{rel}}^2(V)+u_{\text{rel}}^2(\text{rep})}=0.0278$ , $w=0.0647\text{ mg/kg}$ ,则  $u_c(w)=0.0278\times 0.0647=0.0018\text{ mg/kg}$ 。取包含因子<sup>[7]</sup>  $k=2$ (置信水准 95%),则扩展不确定度为: $U=k\times u_c(w)=0.004\text{ mg/kg}$ 。

2.8 测定不确定度报告与表示  $w=(0.065\pm 0.004)\text{ mg/kg}$ , $k=2$ 。

### 3 讨 论

影响样品测量结果的不确定度的分量很多,数值大小不同,对测量结果不确定度评定结果的贡献也不同。在本文考虑的诸多不确定度因素中,样品的制备以及消化等影响方法准确度的操作引入的不确定度最大;其次是最小二乘法拟合校准曲线校准所得  $C_0$  时所产生的不确定度。而样品重复测定、定容、温度等引入的不确定度相对其它来源较小。

通过提高仪器准确度、精密度,改进标准溶液的配制过程以及样品前处理、消解过程等方法来降低不确定度中的各个分量,确保测试结果准确、可靠。

### 参考文献

[1] 杨风华. 微波消解-AAS 法测定食品中铅、镉、铁、锰、铜和锌及其不确定度评估[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(7):1440-1443.  
[2] 但忠德. 分析测试中的现代微波制样技术[M]. 成都:四川大学出版社,2003:101-105.  
[3] 国家质量技术监督局. JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国质检出版社,2013.  
[4] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中的不确定度的评估指南[M]. 北京:中国计量出版社,2002:55-58.  
[5] 河南省计量科学研究院. JJG196-2006 常用玻璃器具检定规程[S]. 北京:中国计量出版社,2007.  
[6] 王娇,王蓓,迟志娟,等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定茶叶中铅含量的测定不确定不评定[J]. 安徽农业科学,2014,42(30):10681-10682.  
[7] 倪张林,屈明华. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定松花粉中铅的测量不确定度评定[J]. 广东微量元素科学,2010,17(11):55-60.