

# 氢化物发生-原子荧光法测定饮料中 砷含量的不确定度评定

李 少 华

(云南省德宏州质量技术监督检测中心 云南省德宏州潞西市 678400)

**摘 要** 本文以氢化物发生-原子荧光光谱法测定饮料中砷含量为实例,建立了数学模型,对测试过程中不确定度的各个分量进行了分步计算及合成,计算出扩展不确定度为  $0.0011\text{mg/L}$ 。结果表明校准曲线是氢化物原子荧光法测定饮料中砷含量不确定度的主要影响因素。

**关键词** 氢化物发生-原子荧光光谱法, 饮料, 砷, 不确定度。

中图分类号: O 657. 31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)03-0648-04

## 1 前言

测量不确定度是对测量结果质量的定量表征,测量结果的可靠性在很大程度上取决于其不确定度的大小<sup>[1]</sup>。砷及其化合物,由于其分布广、毒性大,被列为食品安全监督的重点监测元素,食品中砷的检测方法在 GB/T 5009.11—2003 中,第一法为:氢化物原子荧光光谱法<sup>[2]</sup>,此法具有干扰小、灵敏度高、检出限低、线性范围宽等优点。笔者据 JJF 1059—1999<sup>[3]</sup>技术规范的要求,以氢化物原子荧光光谱法测定饮料中砷含量为实例,对其测量结果进行了测量不确定度评定。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器

A FS-230E 型双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司),配特种砷空心阴极灯及断续流动自动进样系统。

### 2.2 试剂

试验用水均为去离子水,试验用酸均为优级纯,其他试剂为分析纯。

砷标准溶液:  $1000\mu\text{g/mL}$ , 编号为 GBW 08611, 国家标准物质研究中心。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氧化钾、硼氢化钾、硫脲、抗坏血酸。

高纯氩气:  $A r \geq 99.999\%$

### 2.3 仪器工作条件

灯电流:  $55\text{mA}$ ; 光电倍增管负高压  $295\text{V}$ ; 原子化温度  $200^\circ\text{C}$ ; 原子化器高度:  $8\text{mm}$ ; 载气: 氩气; 载气压力:  $0.2\sim0.3\text{MPa}$ ; 载气流量:  $400\text{mL/min}$ ; 屏蔽气流量:  $1000\text{mL/min}$ ; 读数时间:  $11\text{s}$ ; 延迟时间  $1.0\text{s}$ ; 载流:  $5\%$  盐酸; 还原剂:  $2\%$  硼氢化钾溶液(含氢氧化钾  $0.5\%$ ), 用时现配。

联系人, 手机: (0)1398822419; E-mail: lishaohuadh@yahoo.com.cn

作者简介: 李少华(1971—), 女, 云南省德宏州潞西市人, 硕士, 工程师, 从事食品检验工作。

收稿日期: 2006-05-15; 接受日期: 2006-05-16

## 2 4 测定方法

用 5mL 单标移液管量取饮料 5.00mL 于 100mL 小烧杯中, 加入 20mL 硝酸+ 高氯酸 (4+ 1) (上盖表面皿), 放置过夜, 次日于电热板上消化至无色透明冒白烟时止, 用水赶酸, 冷却后转移至 25mL 容量瓶中, 加入 1+ 1 的盐酸和 5% 硫脲、抗坏血酸混合液各 2.5mL, 用水定容至 25mL, 放置 30min, 在仪器工作条件下测定, 同时做试剂空白试验。

## 2 5 数学模型

据测量过程, 饮料中砷含量按公式 (1) 计算:

$$x = \frac{c_x V_1}{1000 V_2} \quad (1)$$

式中:  $x$  —— 饮料中砷的含量  $\text{mg/L}$ ;  $V_1$  —— 样品测试液的定容体积  $\text{mL}$ ;  $c_x$  —— 样品测试液中砷的浓度  $\mu\text{g/L}$ ;  $V_2$  —— 取样体积  $\text{mL}$ 。

## 3 测量不确定度来源分析

从试验过程和数学模型分析, 测量不确定度主要来源于以下几个方面: (1) 取样产生的不确定度; (2) 消化液定容体积产生的不确定度; (3) 测量重复性产生的不确定度; (4) 标准溶液产生的不确定度 (包括标准物质本身, 移液定容的标准器的不确定度); (5) 绘制标准曲线求  $c_x$  时产生的不确定度; (6) 测量环境条件和操作人员的影响。

## 4 不确定度分量计算

### 4 1 样品取样体积产生的不确定度 $u_1$

5mL A 级单标移液管的最大允许误差为  $\pm 0.015\text{mL}$  [4], 按均匀分布考虑, 进行 B 类评定,  $k = \sqrt{3}$ , 则:  $u_1 = \frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.00867\text{mL}$  其相对不确定为  $u_{1r} = \frac{0.00867}{5} = 1.73 \times 10^{-3}$ 。

### 4 2 消化液定容体积产生的不确定度 $u_2$

25mL A 级容量瓶的最大允许误差为  $\pm 0.03\text{mL}$ , 按均匀分布考虑进行 B 类评定,

$$u_2 = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.0173\text{mL} \quad u_{2r} = \frac{0.0173}{25} = 6.92 \times 10^{-4}$$

### 4 3 测量重复性产生的标准不确定度 $u_3$

对样品测试液进行 6 次重复测定, 结果列于表 1:

利用表 1 中的 6 次重复测定的数据, 按 A 类评定测量重复性的标准不确定度  $u_3$ 。

表 1 饮料中砷的测定结果

| 序号                    | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 平均值          |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------|
| 荧光强度 I                | 574.276 | 575.709 | 577.152 | 570.343 | 576.008 | 575.624 |              |
| 浓度 $c(\mu\text{g/L})$ | 2.9347  | 2.9432  | 2.9601  | 2.9296  | 2.9587  | 2.9410  | $c_x = 2.94$ |

计算得单次测量结果的标准偏差为:  $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.0137\mu\text{g/L}$

$$u_3 = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0137}{\sqrt{6}} = 0.00559\mu\text{g/L}; u_{3r} = \frac{u_3}{c_x} = \frac{0.00559}{2.94} = 1.90 \times 10^{-3}$$

#### 4.4 标准溶液产生的标准不确定度 $u_4$

##### 4.4.1 由标准物质本身产生的标准不确定度分量 $u_{4.1}$

砷标准物质 (GBW 08611) 标准值:  $1000 \mu\text{g/mL}$ , 其扩展不确定度为  $1 \mu\text{g/mL}$ , 按均匀分布考虑, 则:  $u_{4.1} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.577 \mu\text{g/mL}$ 。

##### 4.4.2 由标准溶液逐级稀释产生的标准不确定度分量 $u_{4.2}$

用  $5 \text{ mL}$  单标移液管移取标准溶液, 用  $500 \text{ mL}$  容量瓶定容, 将  $1000 \mu\text{g/mL}$  的砷标准溶液分两次逐级稀释成  $100 \mu\text{g/L}$  的砷标准使用液, 再用  $10 \text{ mL}$  刻度吸管分别吸取  $100 \mu\text{g/L}$  的砷标准使用液至  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 配成  $1.00, 2.00, 4.00, 8.00, 10.00 \mu\text{g/L}$  的砷标准系列工作溶液, 配制溶液温度接近  $20.0$ , 温度影响可忽略。由 3.1 可知,  $5 \text{ mL}$  单标移液管产生的标准不确定度  $u_a = u_1 = 0.00867 \text{ mL}$ ;  $500 \text{ mL}$  容量瓶的最大允许误差为  $\pm 0.25 \text{ mL}$ , 按均匀分布评定, 则  $u_b = 0.25/\sqrt{3} = 0.144 \text{ mL}$ ;  $10 \text{ mL}$  刻度吸管的最大允许误差为  $\pm 0.05 \text{ mL}$ , 按均匀分布进行 B 类评定, 则  $u_d = 0.05/\sqrt{3} = 0.0288 \text{ mL}$ ;  $100 \text{ mL}$  容量瓶的最大允许误差为  $\pm 0.10 \text{ mL}$  按均匀分布进行 B 类评定, 则  $u_e = 0.10/\sqrt{3} = 0.0577 \text{ mL}$ 。上述不确定度分量相互独立, 合成得:

$$\frac{u_{4.2}}{V} = \sqrt{2 \times \left(\frac{u_a}{5}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{u_b}{500}\right)^2 + \left(\frac{u_d}{10}\right)^2 + \left(\frac{u_e}{100}\right)^2} = 0.0038$$

将  $u_{4.1}$  和  $u_{4.2}$  合成得  $u_{4r}$ :

$$u_{4r} = \sqrt{\left(\frac{u_{4.1}}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_{4.2}}{V}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.577}{1000}\right)^2 + 0.00385^2} = 3.89 \times 10^{-3}$$

#### 4.5 绘制标准曲线要求 $c_x$ 时产生的标准不确定度 $u_5$

调节仪器最佳条件, 分别对 5 种砷标液进行了测定, 其测量数据见表 2。

表 2 原子荧光砷标准工作溶液测定结果

| 序号                      | 1       | 2       | 3       | 4        | 5        |
|-------------------------|---------|---------|---------|----------|----------|
| 标准浓度 $c(\mu\text{g/L})$ | 1.000   | 2.000   | 4.000   | 8.000    | 10.000   |
| 荧光强度 $I$                | 187.894 | 371.474 | 825.304 | 1557.191 | 1927.341 |

利用表 2 中数据, 求得校准

曲线为  $I = a c + b = 194.204C + 1.410$  相关系数  $r = 0.9997$ , 同时, 对样品溶液重复测定 6 次, 求得  $c_x = 2.94 \mu\text{g/L}$ , 则  $u_5$  按公式 (2) (3) 计算:

$$u_5 = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_x - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (2)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [I_i - (ac_i + b)]^2}{n-2}} \quad (3)$$

式中:  $u_5$ ——绘制标准曲线求  $c_x$  时产生的标准不确定度  $\mu\text{g/L}$ ;  $s$ ——从标准曲线求得的荧光强度值与实测值之差的标准偏差;  $a, b$ ——分别为标准曲线的斜率和截距;  $p$ ——样品测定次数;  $n$ ——标准溶液的测定次数;  $c_x$ ——样品测试液中砷的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  $\bar{c}$ ——标准系列溶液砷浓度的平均值,  $\mu\text{g/L}$ ;  $c_i, I_i$ ——分别是标准系列工作溶液对应的砷浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 和荧光强度值。将有关数据代入公式 (3) (2) 得:

$$s = 30.97, u_5 = 0.105 \mu\text{g/L}, u_{5r} = \frac{u_5}{c_x} = \frac{0.105}{2.94} = 3.57 \times 10^{-2}$$

5 标准不确定度分量一览表

见表 3。

6 合成标准不确定度  $u_c$

上述各项相对标准不确定度相互独立, 将其合成为饮料中砷含量检测结果的相对标准不确定度为:

$$u_{cr} = \sqrt{u_{1r}^2 + u_{2r}^2 + u_{3r}^2 + u_{4r}^2 + u_{5r}^2} = 3.6 \times 10^{-2}.$$

将  $C_x = 2.94 \mu\text{g/L}$ ,  $V_1 = 25.0 \text{ mL}$ ,  $V_2 = 5.0 \text{ mL}$ , 代入公式 (1) 计算饮料中砷的含量:  $x = C_x V_1 / 1000 V_2 = 0.0147 \text{ mg/L} = 0.015 \text{ mg/L}$  则饮料中砷含量测量的合成标准不确定度为:  $u_c = u_{cr} \cdot x = 3.6 \times 10^{-2} \times 0.015 = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$

7 扩展不确定度及测定结果表示

据 JJF 1059-1999, 当不确定度分布接近正态分布且置信水平均为 95%, 扩展不确定度取包含因子  $k = 2$ , 则扩展不确定度为:  $U_{95} = 2u_c = 2 \times 0.00054 \approx 1.1 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ 。

8 结果与讨论

本文分析了氢化物发生-原子荧光光谱法测饮料中砷的方法和影响因素, 确定了不确定度的来源, 包括: (1) 取样; (2) 消化液定容体积; (3) 测量重复性; (4) 标准溶液; (5) 绘制校准曲线; (6) 测量环境条件 and 操作人员的影响等, 较有代表性, 其它因素如温度等可忽略不计, 经测定某饮料中砷含量为  $0.015 \text{ mg/L}$ , 扩展不确定度  $U = 0.0011 \text{ mg/L}$ 。通过对各不确定度分量的计算可以看出, 校准曲线的不确定度是氢化物原子荧光法测砷的主要影响因素。

参考文献

[1] 国家质量技术监督局计量司组编 测量不确定度评定与表示指南[M] 北京: 中国计量出版社 2000  
[2] 国家标准化管理委员会发布 食品卫生检验方法[M] GB/T 5009.11-2003 北京: 中国标准出版社, 2004  
[3] 国家质量技术监督局发布 测量不确定度评定与表示[S] JJF 1059-1999 北京: 中国计量出版社 2000  
[4] 国家质量技术监督局发布 基本玻璃量器[S] JJG 196-1990 北京: 中国计量出版社 1990

Evaluation of the Measurement Uncertainty for the Determination of Arsenic in Drink by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

LI Shao-Hua

(Inspection and Testing Center of Quality Technical Supervision, Dehong, Yunnan 678400, P. R. China)

**Abstract** According to determination of arsenic in drink by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, a mathematical model was established for calculating the components of uncertainty separately or for integrating. The expanded uncertainty was  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ . The evaluation indicated that the major source of uncertainty was the uncertainty of standard curve.

**Key words** Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry, Drink, Arsenic, Measurement Uncertainty.



表 3 标准不确定度分量一览表

| 符号       | 不确定度来源     | 类型  | 不确定度                  |
|----------|------------|-----|-----------------------|
| $u_{1r}$ | 取样体积       | B 类 | $1.73 \times 10^{-3}$ |
| $u_{2r}$ | 定容体积       | B 类 | $6.92 \times 10^{-4}$ |
| $u_{3r}$ | 测量重复性      | A 类 | $1.90 \times 10^{-3}$ |
| $u_{4r}$ | 标准溶液       | B 类 | $3.89 \times 10^{-3}$ |
| $u_{5r}$ | 标准曲线       | A 类 | $3.57 \times 10^{-2}$ |
| $u_{cr}$ | 合成相对标准不确定度 | 合成  | $3.6 \times 10^{-2}$  |
| $u_c$    | 合成标准不确定度   | 合成  | $5.4 \times 10^{-4}$  |
| $U_{95}$ | 扩展不确定度     | 扩展  | $1.1 \times 10^{-3}$  |