

火焰原子吸收光谱法测定葡萄酒中铜含量的不确定评定

赵永福,白忠勤

(国家葡萄酒及白酒、露酒产品质量监督检验中心,山东 烟台 264003)

摘要: 按照国家标准 GB/T 15038—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》对葡萄酒中的铜含量进行了测定,对整个测量过程的不确定度来源进行了分析,并对不确定度各个分量进行了评定和合成。结果显示,本方法的葡萄酒中铜含量的扩展不确定度为 0.012 mg/L。

关键词: 分析检测; 葡萄酒; 不确定度; 火焰原子吸收光谱法; 铜

中图分类号: O657.3; TS262.6; TS261.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2010)12-0087-03

Evaluation of the Uncertainty of the Determination of Cu Content in Wine by FAAS

ZHAO Yong-fu and BAI Zhong-qin

(National Grape Wine, Liquor and Liqueur Quality Testing and Supervision Center, Yantai, Shandong 264003, China)

Abstract: Cu content in grape wine was measured according to national standards GB/T 15038—2006 Common Analytic Methods for Grape Wine & Fruit Wine. The uncertainty source in the whole measuring process was analysed and each uncertainty component was evaluated and composed. The results revealed that the expanded uncertainty of such method was only 0.012 mg/L.

Key words: analysis and determination; grape wine; uncertainty; FAAS; Cu

葡萄酒中含有微量的金属元素,主要来源于葡萄本身、环境及加工过程等;但是葡萄酒中金属元素的含量超过一定限度就会对人体的健康造成严重的影响,重金属中毒还会使体内的蛋白质凝固。GB15037—2006 中也明确规定了葡萄酒中铜的含量小于或等于 1.0 mg/L。本文参照 GB/T 15038—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》对葡萄酒中的铜进行了测定,并依据 JJF1059—1999《测量不确定度评定与表示》建立了火焰原子吸收光谱法测定葡萄酒中铜含量的不确定度评定方法。

1 测量原理及方法

用 0.5 % 的硝酸溶液将葡萄酒样稀释 5 倍,再导入原子吸收分光光度计中,在乙炔-空气火焰中样品中的铜被原子化,基态铜原子分别吸收其特征波长(324.7 nm),吸收量的大小与样品中铜原子浓度成正比,分别测其吸光度,通过与标准曲线对照求得样品中铜的含量。

2 数学模型

$$X = A \times F \quad (1)$$

其中: X——葡萄酒样品中铜的含量,单位为 mg/L;

A——试样中铜的含量,单位为 mg/L;

F——葡萄酒样的稀释倍数。

(1) 式是从测量原理给出的,没有考虑各种随机因素对不确定度的影响,需在此引入反映测量重复性的系数 R。R 在函数关系式中数值等于 1,因此评定不确定度的数学模型应写成如下形式:

$$X = A \times F \times R \quad (2)$$

3 不确定度的来源分析

由公式(2)可知,测量葡萄酒中的铜的不确定度来源主要包括以下几个方面:①重复性测量引入的不确定度;②铜标准溶液引入的不确定度;③葡萄酒取样量引入的不确定度;④其他方面:葡萄酒样的均匀性和测量仪器引入的不确定度。

4 不确定度各分量的评定

4.1 重复性测量引入的不确定度的评定

测量过程中的随机因素对结果的影响反映在一组重复性测量条件下获得的观测列中。通过这样一组观测列,可以计算由重复性引入的不确定度。本实验按照国家标

收稿日期:2010-07-05

作者简介:赵永福(1965—),男,山东烟台人,大学本科,高级工程师,现任国家葡萄酒及白酒、露酒产品质量监督检验中心副主任。

表 1 葡萄酒样品中铜含量的测定结果

检测次数(n)										(mg/L)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均 值	标准偏 差 S
0.32	0.33	0.32	0.31	0.33	0.32	0.33	0.32	0.32	0.33	0.32	0.006749

准检测方法对某一葡萄酒样中的铜含量进行 10 次测定, 测量结果见表 1。

重复性测量引入的标准不确定度为:

$$U_R = \frac{S(X)}{\sqrt{n}} = \frac{0.006749}{\sqrt{10}} = 0.002134 \text{ mg/L}$$

重复性测量引入的相对不确定度为:

$$U_{R(R)} = \frac{U_{(R)}}{x} = \frac{0.002134}{0.32} = 0.0066$$

4.2 铜标准溶液引入的不确定度的评定

4.2.1 铜标准溶液的纯度引入的不确定度

使用的铜标准溶液为从国家标准物质中心购买, 标准样品证书给出的不确定度为 0.010, 因为浓度定值的不确定度分布一般服从正态分布, 置信水平 $P=95\%$, 包含因子 $K=2$, 则由标准品纯度引入的相对不确定度为:

$$U_{R(p)} = \frac{U_{(p)}}{K} = \frac{0.010}{2} = 0.005$$

4.2.2 铜标准溶液的稀释过程引入的不确定度

铜标准溶液的配制是在室温 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下配制的, 温度呈均匀分布, 根据经验可知, 温度引入的不确定度较小, 可以忽略不计; 此过程的不确定度主要由稀释过程中使用容器或量器引入的, 主要的稀释步骤如下:

铜标准使用液: 用 1 mL 的分度移液管量取浓度为 1 mg/mL 的铜标准物质溶液 1.00 mL 定容至 100 mL 容量瓶中, 得到 10 $\mu\text{g/mL}$ 的铜标准使用液;

铜标准系列: 吸取铜标准使用液 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 分别定容至 50 mL 的容量瓶中。

由此可知, 铜标准溶液稀释过程中引入的不确定度分量主要有以下几个方面:

u_{v1} : 铜标准使用溶液配制过程中 1 mL 分度移液管引入的不确定度;

u_{v2} : 铜标准使用溶液配制过程中 100 mL 容量瓶引入的不确定度;

$u_{v3} \sim u_{v8}$: 铜标准系列配制过程中 50 mL 容量瓶引入的不确定度;

$u_{v9} \sim u_{v10}$: 铜标准系列配制过程中 1 mL 分度移液管使用 2 次引入的不确定;

u_{v11} : 铜标准系列配制过程中 2 mL 分度移液管引入的不确定;

u_{v12} : 铜标准系列配制过程中 5 mL 分度移液管引入的不确定;

u_{v13} : 铜标准系列配制过程中 10 mL 分度移液管引入

的不确定。

在实验过程中使用的均为 A 类玻璃器具, 根据 JJG—196—2006《常用玻璃量器检定规程》规定: 1 mL、2 mL、5 mL 和 10 mL 的分度移液管容量允差分别为 $\pm 0.008 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.012 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.025 \text{ mL}$ 和 $\pm 0.05 \text{ mL}$; 50 mL 和 100 mL 的容量瓶容量允差分别为 $\pm 0.05 \text{ mL}$ 和 $\pm 0.10 \text{ mL}$ 。不确定度评定中, 一般采用三角分布, $K=\sqrt{6}$, 则铜标准溶液配制过程中各种量器引入的相对不确定度为:

$$U_{R(v1)} = U_{R(v9)} = U_{R(v10)} = \frac{U_{v1}}{V1} = \frac{0.008/\sqrt{6}}{2} = 0.0016$$

$$U_{R(v2)} = \frac{U_{v2}}{V2} = \frac{0.010/\sqrt{6}}{100} = 0.0004$$

$$U_{R(v3)} = U_{R(v4)} = U_{R(v5)} = U_{R(v6)} = U_{R(v7)} = U_{R(v8)} = \frac{U_{v3}}{V3} = \frac{0.05/\sqrt{6}}{50} = 0.004$$

$$U_{R(v11)} = \frac{U_{v11}}{V11} = \frac{0.012/\sqrt{6}}{2} = 0.0024$$

$$U_{R(v12)} = \frac{U_{v12}}{V12} = \frac{0.025/\sqrt{6}}{5} = 0.0020$$

$$U_{R(v13)} = \frac{U_{v13}}{V13} = \frac{0.05/\sqrt{6}}{10} = 0.0020$$

由以上可知, 50 mL 和 100 mL 的容量瓶引入的不确定度相对其他几个分量较小, 可以忽略不计, 因此, 合成铜标准溶液配制过程中量器引入的相对不确定度为:

$$U_{R(v)} = \sqrt{U_{R(v1)}^2 + U_{R(v9)}^2 + U_{R(v10)}^2 + U_{R(v11)}^2 + U_{R(v12)}^2 + U_{R(v13)}^2} = \sqrt{3 \times 0.0016^2 + 0.0024^2 + 2 \times 0.0020^2} = 0.0046$$

4.2.3 合成铜标准溶液引入的相对不确定度

合成铜标准溶液的纯度和稀释过程的相对不确定度如下:

$$U_{R(s)} = \sqrt{U_{R(p)}^2 + U_{R(v)}^2} = \sqrt{0.005^2 + 0.0046^2} = 0.0068$$

4.3 取样量引入的不确定度的评定

此过程主要是葡萄酒样稀释过程中 20 mL (V_{14}) 单标线吸管和 100 mL (V_{15}) 容量瓶引入的不确定度, 同样忽略温度的影响。根据 JJG—196—2006《常用玻璃量器检定规程》规定 20 mL 单标线吸管和 100 mL 容量瓶的容量允差分别为 $\pm 0.030 \text{ mL}$ 和 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 采用三角分布, $K=\sqrt{6}$, 则此引入的相对不确定度为:

$$U_{R(v14)} = \frac{U_{v14}}{V14} = \frac{0.03/\sqrt{6}}{20} = 0.0006$$

$$U_{R(v15)} = \frac{U_{v15}}{V15} = \frac{0.10/\sqrt{6}}{100} = 0.0004$$

合成由取样量引入的相对不确定度为:

$$U_{r(m)} = \sqrt{U_{r(v14)}^2 + U_{r(v15)}^2} = \sqrt{0.0006^2 + 0.0004^2} = 0.0006$$

由此可见,由取样量引入的不确定度较小。

4.4 测量仪器引入的不确定度的评定

火焰原子分光光度计检定证书给出的扩展不确定度为 3%, K=2, 因此检测仪器引入的相对不确定度为:

$$U_{r(A)} = \frac{U_{(A)}}{K} = \frac{0.03}{2} = 0.015$$

4.5 样品均匀性引入的不确定度

不均匀性体现了样品各特性量值存在的分散性,可以通过一个修正因子来反映,数学期望值应为 1,但其不确定度却不为零。而酒样经过摇匀处理,使其不均匀性降到最小,通过重复性测量已经把不均匀性引入的不确定度包含在内,因此忽略不再计算。

5 合成标准不确定度

计算合成相对标准不确定度为:

$$U_{r(c)} = \sqrt{U_{r(R)}^2 + U_{r(S)}^2 + U_{r(m)}^2 + U_{r(A)}^2} = \sqrt{0.0066^2 + 0.0068^2 + 0.0006^2 + 0.015^2} = 0.018$$

计算合成标准不确定度为:

$$U_c = \bar{X} \times U_{r(c)} = 0.323 \times 0.018 = 0.0058 \text{ mg/L}$$

6 扩展不确定度

取包含因子 K=2, 计算扩展不确定度为:

$$U = K \times U_c = 2 \times 0.0058 = 0.012 \text{ mg/L}$$

7 检测结果的报告与表示

葡萄酒样品中铜含量的检测结果可以表示如下:

$$X = \bar{X} + U = (0.32 \pm 0.012) \text{ mg/L}; K=2。$$

8 讨论

将各不确定度分量按比例绘图,结果见图 1。

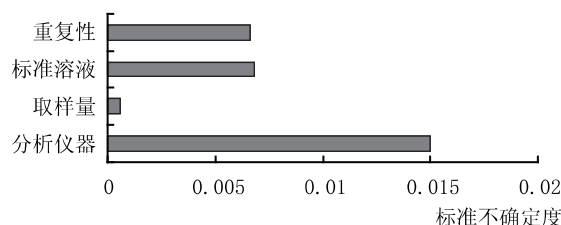


图 1 各不确定度的分量比例图

从图 1 中可以看出,原子吸收分光光度计引入的不确定度分量对总不确定度的贡献最大,其次为标准溶液稀释过程和重复性引入的不确定度,而取样量引入的不确定度所占比例最小;这主要原因是样品的均匀性好、酒样无特殊前处理、操作人员技能熟练、本实验室质量控制较好等。

参考文献:

- [1] GB15037—2006,葡萄酒[S].
- [2] GB/T 15038—2006,葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
- [3] JJF1059—1999,测量不确定度评定与表示[S].
- [4] 施昌彦,刘凤,王以铭,等. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京:中国计量出版社,2000.
- [5] 中国实验室国家认可委员会. 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.
- [6] JJG196—2006,常用玻璃量器检定规程[S].

白云边进入湖北企业 100 强

本刊讯 近日,湖北省企业联合会、湖北省统计局、湖北日报传媒集团联合发布公告 湖北白云边股份有限公司进入 2010 湖北企业 100 强名单,排序 81 位。据悉,湖北百强企业中,有 62 家集中于武汉市,仅有 16 家县域企业,松滋市获此殊荣的仅白云边 1 家。

湖北省百强企业评价和排名,以 2009 年度企业销售收入或营业收入为主要指标,综合考虑了净利润、资产总额、所有者权益、纳税总额、研发费用、从业人数、海外收入等 8 项指标。2009 年,白云边坚持以市场为导向,以效益为中心,好中求快,销售收入、上交税金等主要经济指标同比实现了 50% 左右增幅。其中 年度上交税金 2.49 亿元,连续两年位居荆州市工业企业首位,并一举成为荆州市首个入库税金突破 2 亿元大关的工业企业。白云边酒业的发展壮大,带动了松滋当地包装印刷业、玻璃制品业、物流业、饲料加工业及相关上下游产业的发展。2009 年,白云边酒业产业集群入选湖北省重点成长型产业集群。

11 月 18 日,2010 湖北企业 100 强发布会在武昌隆重举行。省长李鸿忠,省政协主席宋育英,省委常委、宣传部部长尹汉宁,副省长段轮一,省人大常委会原副主任王守海等出席发布会,并为入选企业授牌。湖北白云边股份有限公司董事会秘书、总经理助理刘勇赴汉参会并领取奖牌。(王小波)