

火焰原子吸收光谱法测定白兰地中铜测量 不确定度评定

曾玩娴

(广东省酒类检测中心, 广东 广州 510410)

摘 要: 采用原子吸收光谱法测定白兰地酒中的铜含量,对逐级稀释配制的单元素标准溶液测量过程等进行全面分析,从不确定度来源和量化不确定度分量等方面进行研究,得出测量样品中铜含量的扩展不确定度和相对不确定度。

关键词: 火焰原子吸收光谱法; 白兰地酒; 铜含量; 不确定度

中图分类号: TS262.38 ; O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286 (2005) 05-0097-02

Cu Content in Brandy Measured by Flame Atomic Absorption Spectrometry & Cu Content Uncertainty Evaluation

ZENG Wan-xian

(Guangdong Wine Products Examination Center, Guangzhou, Guangdong 510410, China)

Abstract: Flame atomic absorption spectrometry was applied to measure Cu content in brandy. Furthermore, comprehensive analyses including the measurement process of progressive diluted singleton standard solution etc. were done from the angle uncertainty source and quantizing uncertainty component etc. to determine expanding uncertainty and relative uncertainty of Cu content in measured samples. (Tran. by YUE Yang)

Key words: flame atomic absorption spectrometry; brandy; Cu content; uncertainty

国家标准 GB/T15481-2000 idt ISO/IEC17025:1999《检测和校准实验室能力的通用要求》5.4.6“测量不确定度的评定”条款规定:检测实验室应具有并应用评定测量不确定度的程序。如果不确定度与检测结果的有效性或应用有关、或客户要求、或不确定度影响与某一特定规范限量的符合性时,则检测报告中必须加入有关不确定度的信息。本文依据 GB/T5009.13-2003《食品中铜的测定方法》(火焰法)^[1]对白兰地酒中铜的测量过程进行全面分析,从不确定度来源和量化不确定度分量等方面进行探讨,以实现在测量过程本身或所使用的设备未变化时,该不确定度数据能可靠地应用于以后实验室使用该方法所得到的结果中。

1 测量原理及方法^[1]

酒样样品直接导入原子吸收分光光度计中,原子化后,吸收 324.8 nm 共振线,其吸收值与铜含量成正比,与标准系列比较定量。

实际测量中使用国家标准物质中心提供的铜标准溶液(1000 mg/L),用 0.5 %硝酸逐级稀释成 1.0 μg/mL

铜标准液使用。吸取 0 mL,1.0 mL,2.0 mL,4.0 mL,6.0 mL,8.0 mL,10.0 mL 铜标准使用液(1.0 μg/mL),分别置于 10 mL 容量瓶中,加 0.5 %硝酸稀释至刻度,摇匀;每容量瓶中的铜为 0 μg,0.10 μg,0.20 μg,0.40 μg,0.60 μg,0.80 μg,1.00 μg。酒样、试剂空白(0.5 %硝酸)各容量瓶中铜标准溶液分别导入调至最佳条件火焰原子化器进行测定,以铜标准溶液含量和对应吸光度绘制标准曲线,计算直线回归方程,再将样品吸收值代入方程求得含量。

2 数学模型

$$X=A \times f_{\text{均匀}} \times f_{\text{仪器}}$$

式中: X——样品中铜的含量(μg/mL);

A——试样中铜的含量(μg/mL);

$f_{\text{均匀}}$ ——被分析样品的均匀性因子;

$f_{\text{仪器}}$ ——仪器因子。

3 不确定度的来源分析

X 的不确定度由两个部分构成:

收稿日期: 2004-08-26; 修回日期: 2004-10-18

作者简介: 曾玩娴(1969-),女,广东人,大学本科,工程师,发表论文多篇。

3.1 由 7 种标准溶液的浓度-吸光度拟合的直线求得 X 时产生的不确定度；

3.2 由标准储备液配制 7 种标准溶液时所产生对 X 的测量带来的不确定度。

在测定过程中产生的不确定度因素包括 ①回归曲线产生的不确定度 $U(x_1)$ ②测量标准产生的不确定度 $U(x_2)$ ③仪器产生的不确定度 $U(x_3)$ ④重复测量产生的不确定度 $U(x_4)$

4 输入量标准不确定度评定^[2-3]

4.1 来源于回归曲线产生的不确定度 $U(x_1)$ (属 A 类不确定度评定)

火焰法测定白兰地酒中的铜,用空白液调零,分别对 0 μg 0.10 μg 0.20 μg 0.40 μg 0.60 μg 0.80 μg 1.00 μg 7 种标准溶液测定吸光度(A),每个浓度测定 3 次,测量数据见表 1。

表 1 标准溶液浓度与吸光度数据表							
项目	铜标准溶液浓度 ($\mu\text{g/mL}$)						
	空白液	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
吸光度	0.0004	0.0040	0.0076	0.0154	0.0228	0.0306	0.0378
$y_i(A)$	0.0004	0.0042	0.0076	0.0154	0.0226	0.0307	0.0373
	0.0004	0.0042	0.0076	0.0154	0.0227	0.0306	0.0376
$\bar{Y}(A)$	0.0004	0.0041	0.0076	0.0154	0.0227	0.0306	0.0376

其回归直线(标准工作曲线)为: $Y=0.037X+0$ 。
 相关系数 $r=0.9999$;记 $a=0.037$ $b=0$;
 对测定样品中铜的含量进行 10 次测量,其测量数据如表 2。

表 2 测定用样品中铜的含量测量值 ($\mu\text{g/mL}$)					
A_i	0.600	0.600	0.603	0.595	0.598
A	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600
A_i	0.601	0.600	0.602	0.597	0.601
A	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600

则: $U(x_1)=S/a\sqrt{1/N+1/n+(\bar{A}_i-\bar{X})^2/\sum(X_i-\bar{X})^2}$
 式中 $S=\sqrt{1/(n-2)\sum(y_i-\bar{y})^2}$
 $=\sqrt{1/(21-2)\times 1.9\times 10^{-5}}$
 $=0.0001$ ($n=3\times 7=21$)
 $N=10$ $a=0.037$ $\bar{Y}=0.0169$
 $n=21$ (每个浓度进行 3 次测量共 $3\times 7=21$)
 由标准工作曲线 $Y=0.037X+0$ 则对应 $X_i=y_i/0.037$
 所以 $\bar{X}=0.457\mu\text{g/mL}$ 则 $\sum(X_i-\bar{X})^2=2.259$
 $U(x_1)=S/a\sqrt{1/N+1/n+(\bar{A}_i-\bar{X})^2/\sum(X_i-\bar{X})^2}$
 $U(x_1)=0.0001/0.037\times$
 $\sqrt{1/10+1/21+ (0.600-0.457)^2/ 2.259}$
 $=0.0011\mu\text{g/mL}$

4.2 来源于标准储备液配制标准溶液产生的不确定度 $U(x_2)$ (属 B 类不确定度评定)

根据经验,由于稀释引起的不确定度较小,可忽略

不计,故各铜标准溶液配制的不确定度 $U(x_2)$ 即为铜标准溶液的不确定度。

使用的铜标准溶液为国家标准物质中心提供,编号为 GSBG62024-90。标准样品证书给出的不确定度为 0.3%,因为浓度定值的不确定度分布服从正态分布。证书未提供置信水平 P 或包含因子 K,一般设 $K=2$ $P=95\%$ 。

$U(x_2)=0.3\%/2\times 1.0\mu\text{g/mL}=0.0015\mu\text{g/mL}$

4.3 仪器产生的不确定度 $U(x_3)$ (属 B 类不确定度评定)

仪器示值分辨率为 0.0001A,按均匀分布,属 B 类不确定度。由此引起的浓度误差的不确定度为 $\bar{U}(x_3)=1/a\times 0.0001/\sqrt{3}=0.0016\mu\text{g/mL}$

4.4 重复测量产生的不确定度 $U(x_4)$ (属 A 类不确定度评定)

对测定样品作 10 次重复测定:

$$S(x_k)=\sqrt{1/(N-1)\sum(A_i-\bar{A})^2}$$

$$=\sqrt{1/(10-1)\times 0.000029}$$

$$=0.0018\mu\text{g/mL}$$

由于实际测量 2 次, $U(x_4)=S(x_k)/\sqrt{2}=0.0018/\sqrt{2}=0.0013\mu\text{g/mL}$

5 计算合成标准不确定度

从数学模型 $X=A\times f_{\text{均匀}}\times f_{\text{仪器}}$ 可知,各分量的不确定度灵敏系数为 1,且 $U(x_1)$ $U(x_2)$ $U(x_3)$ $U(x_4)$ 各自独立,所以:

$$U(x)=\sqrt{U(x_1)^2+U(x_2)^2+U(x_3)^2+U(x_4)^2}$$

$$=\sqrt{0.0011^2+0.0015^2+0.0016^2+0.0013^2}$$

$$=0.0028\mu\text{g/mL}$$

6 计算扩展不确定度^[2]

取包含因子 $k=2$,扩展不确定度 $U=kU(x)=2U(x)=0.0058\mu\text{g/mL}$;相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}=0.0058/0.600=0.0097$,所以, $U_{95\text{rel}}=0.0097$ 。

7 测量不确定度报告与表示^[2]

$X=0.600\mu\text{g/mL}$ $U=0.0058\mu\text{g/mL}$ $k=2$;
 $X=0.600\pm 0.0058\mu\text{g/mL}$ $k=2$ 或 $X=0.600\mu\text{g/mL}$,
 $U_{95\text{rel}}=0.0097$ 。

参考文献:

[1] GB/T5009.13-2003,食品中铜的测定方法:第一法 原子吸收光谱法(火焰法) [S]
 [2] 国家质量技术监督局 JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[M].北京:中国计量出版社,1999.
 [3] 刘立,译.潘秀荣,审核.量化分析测量不确定度指南[M].北京:中国计量出版社,2003.
 [4] ISO/IEC17025:1999 标准 检测和校准实验室能力的通用要求 [S]