

微波消解-原子荧光光谱法测定豆粉中总汞的不确定度评定

杜英秋

(黑龙江省农业科学院 农产品质量安全研究所, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:为了得到准确而完善的检测结果,对微波消解-原子荧光光谱法测定豆粉中总汞结果的不确定度进行了评定,结合各不确定度分量对测定方法中不确定度的主要来源进行了分析。结果表明:样品的前处理方法以及试样的重复性对获得准确测定结果尤为重要,标准曲线的配制也是重要的不确定度来源,同时需要确保仪器的稳定性,而试样定容和样品称样引入的不确定度极低,可以忽略。通过不确定度的评定,明确了测定过程中主要误差的来源,为降低检测过程中的误差提供了依据。

关键词:豆粉;微波消解;原子荧光光谱法;汞;不确定度

中图分类号:R155.5;O657.31

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2014)05-0106-04

汞是毒性极强的重金属元素,一经人体吸收就会在体内富集,无法进行代谢排出或降解,已被定义为一种全球性污染物^[1-4],针对总汞的测定,我国有相应的检测方法及标准^[5],但得到的测定数据仍具有一定片面性,为了得到更科学准确的检测结果,可以通过对实验数据进行不确定度评定,综合各方面的测量误差,对测定结果与真值的相关性进行表述,通过不确定度评定也可以对实验过程中不同误差的来源进行追溯,对实验方法的改进具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料

试验所选豆粉为普通豆粉,主要仪器与试剂为 AFS-9230 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司)、汞高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院)、MARS X 微波消解系统(美国 CEM 公司)、AL104 电子分析天平(梅特勒-托利多公司)、汞标准溶液(GBW08617)(国家钢铁材料测试中心)。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 称取样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于微波消解管中,加入 1 mL 过氧化氢、5 mL 硝酸,置于微波消解系统中,在设定的微波消解条件下消解,消解完毕后用 5% HNO₃ 转移

至 25 mL 容量瓶中。以同样方法做试剂空白和样品回收。

1.2.2 标准液配制 为了减少稀释过程中的误差,将 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的汞标准溶液逐级稀释为 0.005 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的汞标准中间液。稀释过程:吸取汞标准溶液 5.0 mL 用 3% HCl 定容至 50 mL,得到浓度为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的汞溶液,再吸取 5.0 mL 用 3% HCl 定容至 100 mL,得到浓度为 5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的汞溶液,再次吸取 5.0 mL 用 3% HCl 定容至 100 mL,得到浓度为 0.25 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的汞溶液,继续吸取 2.0 mL 用 3% HCl 定容至 100 mL,最终得到浓度为 0.005 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的汞标准中间液。

吸取汞标准中间液 0、0.50、1.00、2.00、3.00 和 5.00 mL 用 3% HCl 定容至 50 mL,得浓度为 0、0.05、0.10、0.20、0.30 和 0.50 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准曲线使用液。

1.2.3 数学模型 按照仪器设定的条件,先测定标准曲线,并依据最小二乘法拟合工作曲线,测定的样品根据工作曲线的线性回归方程计算出最终

含量,计算结果的数学模型为:
$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times \bar{R} \times 1\,000}$$

式中: X 为样品中汞含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C 为样品溶液中汞浓度, $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; C_0 为试剂空白中汞浓度, $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; V 为样品的定容体积, mL; m 为样品称样量, g; \bar{R} 为样品的平均回收率。

1.2.4 测量不确定度的来源分析 通过对数学模型的分析得出,测定结果的不确定度主要有 6

收稿日期:2014-02-07

作者简介:杜英秋(1981-),女,黑龙江省哈尔滨市人,硕士,助理研究员,从事光谱分析研究。E-mail: 497106393@qq.com。

个方面:(1)样品称样引入;(2)样品消解过程引入;(3)样品定容过程引入;(4)样品重复性引入;(5)标准曲线配制部分引入;(6)标准曲线拟合过程引入。

2 结果与分析

2.1 不确定度分量的评定

2.1.1 样品称样引入的不确定度 样品称样过程中的不确定度主要由环境因素和天平校准引入,环境因素引入的不确定度极低,可以忽略不计。天平称样包括称空罐和称空罐加样品两个步骤,不确定度也来源于这两个分量,分别记为 $u_1(m)$ 和 $u_2(m)$,对于分辨率为 0.1 mg 的电子分析天平,最大允许误差为 ± 0.5 mg,天平称样引

起的标准不确定度为:

$$u(m)=\sqrt{u_1^2(m)+u_2^2(m)}=\\ \sqrt{\left(\frac{0.000\ 5}{\sqrt{3}}\right)^2+\left(\frac{0.000\ 5}{\sqrt{3}}\right)^2}=0.000\ 408\ \text{g}$$

称样量为 0.5 g,则由天平称样引入的相对标准不确定度:

$$u_{rel}(m)=\frac{u(m)}{m}=\frac{0.000\ 408\ \text{g}}{0.5\ \text{g}}=0.000\ 816$$

2.1.2 样品消解过程引入的不确定度 向同一样品的 5 个平行样中均加入 10 ng·mL⁻¹ 汞标准溶液 0.5 mL,按照实验方法进行回收率实验(见表 1)。

表 1 各方法回收率

Table 1 Recovery rate of each method

序号 No.	样品浓度/ng·mL ⁻¹ Sample concentration	加标浓度/ng·mL ⁻¹ Standard addition concentration	测得浓度/ng·mL ⁻¹ Measured concentration	回收率/% Recovery rate	平均回收率/% Average recovery	S _(D) /%
1	0.143	0.20	0.330	93.41	94.19	2.722
2			0.326	91.63		
3			0.340	98.33		
4			0.334	95.37		
5			0.327	92.20		

样品消解过程引入的不确定度:

$$u(D)=\frac{S_{(D)}}{\sqrt{n}}=\frac{2.722\%}{\sqrt{5}}=1.217\%$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel}(D)=\frac{u(D)}{D}=\frac{1.217\%}{94.19\%}=0.012\ 9$$

2.1.3 样品定容过程引入的不确定度 样品消解后定容至 25 mL,这部分的不确定由 25 mL 容量瓶引入,包括容量校准不确定度 $u_1(V)$ 和定容时温度差异不确定度 $u_2(V)$ 。

(1)容量瓶校准引入的不确定度。JJG196-2006《常量玻璃量器检定规程》中规定^[6],标准温度 20℃时 25 mL A 级单标线容量瓶的容量允差为 ± 0.03 mL,该部分服从三角分布,因此由 25 mL 容量瓶容量校准引入的标准不确定度:

$$u_1(V)=\frac{0.03\ \text{mL}}{\sqrt{6}}=0.012\ 2\ \text{mL}$$

(2)温度差异引入的不确定度。实验室温度处于 20±5℃,水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} ,与标准温度 20℃相比,25 mL 容量瓶由于温度差异变化引起的标准不确定度:

$$u_2(V)=\frac{25\times 5\times 2.1\times 10^{-4}\ \text{mL}}{\sqrt{3}}=0.015\ 2\ \text{mL}$$

(3)试样定容过程引入合成标准不确定度为

$$u(V)=\sqrt{u_1^2(V)+u_2^2(V)}=$$

$$\sqrt{0.012^2+0.015^2}=0.019\ 2\ \text{mL}$$

相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V)=\frac{u(v)}{V_{定}}=\frac{0.019\ 2\ \text{mL}}{25\ \text{mL}}=0.000\ 768$$

2.1.4 试样重复性引入的不确定度 在重复性条件下,对试样进行 10 次独立测定,所得结果为 0.115 0、0.104 0、0.092 5、0.107 0、0.121 0、0.098 4、0.095 9、0.111 0、0.096 7 和 0.113 0 mg·kg⁻¹,平均值为 0.105 0 mg·kg⁻¹,根据贝塞尔公式计算得测定结果的标准偏差 $S_{(w)}$ 为 0.009 49 mg·kg⁻¹,平均值的标准不确定度

$$u(\overline{w})=\frac{S_{(w)}}{\sqrt{n}}=\frac{0.009\ 49\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}}{\sqrt{10}}=$$

$$0.003\ 0\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$$

平均值的相对标准不确定度:

$$u_{rel}(\overline{w})=\frac{u(\overline{w})}{\overline{w}}=\frac{0.003\ 0\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}}{0.105\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}}=0.028\ 6$$

2.1.5 标准曲线配制部分引入的不确定度 这

部分的不确定度主要由购买的标准溶液纯度的不确定度 $u(\rho)$ 和标准曲线的稀释过程引入的不确定度 $u(F)$ 两个分量组成。

(1) 标准溶液纯度引入的不确定度。在 $1\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 汞标准溶液的标准物质证书中给出扩展不确定度为 $4\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($k=2$), 则由标准溶液带来的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \frac{4\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}}{1\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}} = 0.004\,0$$

(2) 标准曲线稀释过程引入的不确定度。标准曲线的稀释过程使用了 1 次 2 mL 单标线吸量管、3 次 5 mL 单标线吸量管、5 次 5 mL 分度吸量管、7 次 50 mL 单标线容量瓶和 3 次 100 mL 单标线容量瓶, 不确定度也是由这些玻璃量器引入。

① A 级 2 mL 单标线吸量管在 20°C 时的容量允差为 $\pm 0.010\,\text{mL}$, 服从三角分布, 由容量校准引入的标准不确定度为 $\frac{0.010\,\text{mL}}{\sqrt{6}} = 0.004\,08\,\text{mL}$; 实验室温度变化范围为 $(20\pm 5)^\circ\text{C}$, 服从均匀分布, 由温度差异变化引入的标准不确定度为 $\frac{2\times 5\times 2.1\times 10^{-4}\,\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.001\,21\,\text{mL}$; 合成不确定

度为 $\sqrt{0.004\,08^2 + 0.001\,21^2} = 0.004\,26\,\text{mL}$ 。

则由 2 mL 单标线吸量管引入的相对标准不确定度为 $\frac{0.004\,26\,\text{mL}}{2\,\text{mL}} = 0.002\,13$ 。

② 计算过程同(1), 由 5 mL 单标线吸量管引入的相对标准不确定度为 0.001 36。

③ 计算过程同(1), 由 5 mL 分度吸量管引入的相对标准不确定度为 0.010 6。

④ A 级 50 mL 单标线容量瓶在 20°C 时的容量允差为 $\pm 0.05\,\text{mL}$, 服从三角分布, 由容量校准引入的标准不确定度为 $0.020\,4\,\text{mL}$; 由温度差异引入的标准不确定度为 $0.030\,3\,\text{mL}$ 。则由 50 mL 单标线容量瓶引入的合成标准不确定度为 $\sqrt{0.020\,4^2 + 0.030\,3^2} = 0.036\,5\,\text{mL}$, 相对标准不确定度为 0.000 730。

⑤ 计算过程同(4), 由 100 mL 容量瓶引入的合成标准不确定度为 $\sqrt{0.040\,8^2 + 0.060\,6^2} = 0.073\,1\,\text{mL}$, 相对标准不确定度为 0.000 731。

综合(1)~(5)各玻璃量器引入的不确定度, 标准溶液稀释引入的合成相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(F) = \sqrt{0.002\,13^2 \times 1 + 0.001\,36^2 \times 3 + 0.010\,6^2 \times 5 + 0.000\,730^2 \times 7 + 0.000\,731^2 \times 3} = 0.024\,0$$

(3) 标准曲线配制部分的合成相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(C_{\text{样}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(p) + u_{\text{rel}}^2(F)} = \sqrt{0.004\,0^2 + 0.024\,0^2} = 0.024\,3$$

2.1.6 标准曲线拟合引入的不确定度 对样品进行

5 次平行测定, 测得平均浓度为 $0.224\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

测定标准曲线中的每个标准浓度两次, 以最小二乘法拟合标准曲线, 各点的荧光强度值、拟合的回归方程及通过回归方程得到的理论荧光强度值见表 2。

表 2 标准曲线各点实际及理论荧光强度值

Table 2 Fluorescence intensity for practical and the oretical of standard curve

荧光强度值 Fluorescence intensity	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ Concentration					
	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50
If	0	75.932	131.694	260.242	392.392	650.556
If	0	77.656	134.684	266.150	401.301	665.327
\overline{If}	0	76.794	133.189	263.196	396.846	657.941
回归方程 $If = 1307.285 * C + 4.0981$						
If(理论)	4.098	69.463	134.828	265.558	396.288	657.748
$[If - If(\text{理论})]^2$	10.504	10.401	2.986	31.003	5.350	0.271
$[If - If(\text{理论})]^2$	16.136	3.838	0.054	82.265	16.072	0.790

则由标准曲线拟合引入的不确定度:

$$u(R) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\overline{C} - \overline{C}_0)^2}{\sum_{i=1}^n (C_{oi} - \overline{C}_0)^2}}$$

S_R : 标准曲线的剩余标准差(残差的标差),

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [If - If(\text{理论})]^2}{n - 2}} = 5.75\,\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1};$$

b: 回归方程的斜率, $b=1\ 307.285$;

P: 测定样品的次数, $P=5$;

n: 测定标准点的总次数, 6 个点每个点测定两次, $n=12$;

\bar{C} : 样品浓度的平均值; $\bar{C}=0.224\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$;

\bar{C}_o : 标准曲线浓度的平均值, $\bar{C}_o=$

$$\frac{0+0.05+0.1+0.2+0.3+0.5}{6}=$$

$0.191\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$;

C_{oi} : 标准曲线各点的浓度值, 即 0、0.05、0.10、0.20、0.30 和 0.50 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

将上述各数值带入公式, 得到由标准曲线拟合带来的不确定度 $\mu(R)=0.002\ 35\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 相对不确定度:

$$u_{rel}(R)=\frac{u(R)}{\bar{C}}=\frac{0.002\ 35\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}}{0.224\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}}=0.010\ 5$$

2.2 合成相对标准不确定度、合成标准不确定度、扩展不确定度

综合各项不确定度分量的评定结果, 最终得到测定豆粉中汞含量的合成相对不确定度 $u_{rel}(X)=$

$$\sqrt{u_{rel}^2(m)+u_{rel}^2(D)+u_{rel}^2(V)+u_{rel}^2(w)+u_{rel}^2(C_{样})+u_{rel}^2(R)}$$

$$=0.041\ 1, \text{ 则合成标准不确定度 } u=u_{rel}(x)\times w$$

$$=0.041\ 1\times 0.105=0.004\ 32\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}; \text{ 取置信度 } P=95\%,$$

$$\text{包含因子 } k=2, \text{ 所以扩展不确定度 } U=ku=2\times 0.004\ 32=0.008\ 64\approx 0.009\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}.$$

2.3 测定结果报告

通过对整个分析过程不确定的分析以及样品测定结果的平均值, 得出微波消解-原子荧光光谱法测定豆粉中总汞含量为: $0.105\pm 0.009\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($P=95\%, k=2$)。

2.4 各不确定分量的综合分析

由图 1 可知, 在测定的整个过程中, 试样重复性对最终结果影响最大, 即为平行样品独立测定的影响, 所以在进行样品中总汞测定时, 要尽量减少试验误差, 确保平行样间的平行性, 这对测定结果准确性最为重要; 标准曲线的配制是仅次于试样重复性的不确定来源, 在标准曲线配制过程中, 标准曲线的浓度与购买的标准溶液浓度差越大, 需要稀释的次数就越多, 引入的不确定度也就越大, 为了减少实验过程中的影响, 应尽量购买相对较低浓度的标准溶液, 降低曲线配制过程带来的

不确定度影响; 该试验方法中回收率平均值为 94.19%, 具有较高的回收率, 通过计算可知样品消解过程引入的不确定度对测定结果造成的影响相对较小, 由此说明正确的样品前处理方法是获得准确测定结果的前提条件; 标准曲线拟合所引入的不确定度主要是由仪器的稳定性和性能造成的, 所以在对样品进行测定前, 要确保仪器处于正常稳定的状态; 该试验中试样定容和样品称样引入的不确定度极低, 所以只要使用的量器经过检定, 容量准确, 尽量降低系统误差, 此部分引入的不确定度可以忽略不计。

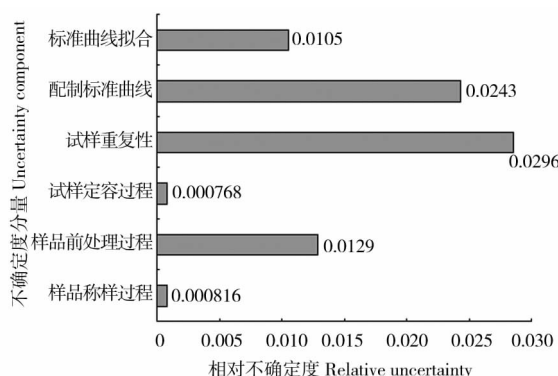


图 1 各不确定分量的综合分析

Fig. 1 Comprehensive analysis of uncertainty component

3 结论

通过对测定结果进行的不确定度评定, 不仅可以提高检测结果的准确性, 给出更为合理、准确和规范的检测数据, 同时也可以对测定结果的误差来源进行分析, 有利于检测工作的开展, 并逐一降低检测误差来源。

参考文献:

- [1] Lindqvist O. Mercury in the Swedish environment: Recent research on causes, consequences and corrective methods[M]. London: Kluwer Academic Publishers, 1991: 1-261.
- [2] 王晖, 王重庆, 符剑刚. 汞的资源、提取及应用研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(2): 1-6.
- [3] 李成剑. 汞污染危害分析与防范措施探讨[J]. 长江大学学报: 自然科学版, 2010, 7(2): 151-152.
- [4] 冯新斌, 仇广乐, 王少锋, 等. 我国汞矿区人群的无机汞及甲基汞暴露途径与风险评估[J]. 地球化学, 2013, 42(3): 205-211.
- [5] GB/T 5009.17-2003. 食品中总汞及有机汞的测定[S].
- [6] JJG 196-2006. 中华人民共和国国家计量检定规程常用玻璃量器[S].

(下转第 124 页)