

原子荧光光谱法测定食品添加剂中砷含量的不确定度评定

梁震,陈旻实,刘伟,王巍,武敏建,赖佳佳

(福建出入境检验检疫局技术中心,国家消费品安全检测重点实验室,
福建省检验检疫技术研究重点实验室,福建福州 350001)

摘要:依照国家强制性食品安全标准 GB 5009.76—2014《食品安全国家标准 食品添加剂中砷的测定》,选取食品添加剂泡打粉为样品,从标准溶液溯源,建立测定食品添加剂中砷含量的数学模型。对检测过程中引入的不确定度进行了分类和量化,对各个不确定度分量进行了系统全面评定和计算,计算出相应的合成不确定度,给出了测量结果在95%置信区间下的扩展不确定度,建立了双道氢化物发生原子荧光光度仪测定食品添加剂中砷含量的不确定度评定方法。砷含量测试结果表述为 1.73 ± 0.24 mg/kg。评定结果表明,不确定度主要来源于标准中间液和校准工作溶液的配制、曲线拟合过程以及重复性测试。

关键词:氢化物原子荧光光谱法;食品添加剂;砷;不确定度

中图分类号:TS 210.7;TS 202.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)06-0071-05

Evaluation of uncertainty in determination of arsenic content in food additives by atomic fluorescence spectrometry

LIANG Zhen, CHEN Min-shi, LIU Wei, Wang Wei, WU Min-jian, LAI Jia-jia
(Technical Centre of Fujian Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, State key Laboratory of safety testing of consumer products, Fujian Key Laboratory Technology Research of Inspection and Quarantine, Fuzhou Fujian 350001)

Abstract: According to the national compulsory food safety standards *National food safety standard - Determination of arsenic in food additives* (GB 5009.76 - 2014), which was just fully implemented, the mathematical model for determination of arsenic content in food additives was introduced by investigating from the standard solution with the baking powder as a representative sample. The components of uncertainty in the detection process were classified and quantified, and were evaluated systematically. The combined uncertainty and the expanded uncertainty at 95% confidence intervals were obtained. Finally, the evaluation of uncertainty for determination of arsenic content in food additives by double channel hydride generation atomic fluorescence spectrometer was established. The experimental determination result was arsenic content 1.73 ± 0.24 mg/kg. The major uncertainty sources were the preparation of standard intermediate liquid and calibration working solution, curve fitting process and repeatability test.

Key words: hydride generation - atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS); food additives; arsenic; uncertainty

砷属于类金属元素,具有两性元素的性质,单质砷无毒性,砷化物均有毒性。三价砷比五价砷毒性大,有机砷与无机砷毒性相似^[1]。食品添加剂中砷

的监测,一直以来都是食品安全监控的重点。随着检测手段的发展,国家检测方法也相应地进行了更新与修订。2015年9月,国家卫生计生委发布了食品添加剂中砷测定的修订标准,将检测方法由 GB/T 5009.76—2003《食品添加剂中砷的测定》^[2]更新为 GB 5009.76—2014《食品安全国家标准食品添加剂中砷的测定》^[3],新标准删除了砷斑法,增加了氢

收稿日期:2016-04-27

基金项目:国家质检总局科技计划项目(2015IK028)

作者简介:梁震,1969年出生,男,硕士,工程师。

通讯作者:陈旻实,1978年出生,女,硕士,高级工程师

化物原子荧光测定法,新标准已于2016年3月21日起全面实施。据查,前人研究过采用原子荧光光度方法测定食品^[4-10]、水产品^[1,11]、土壤^[12-13]、矿石^[14]、药品^[15]、化妆品^[16]、食品接触材料^[17]、其它^[18-19]等基体中砷含量的不确定度,也研究过采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP)^[20-21]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[22-23]和银盐分光光度法^[24]等方法测定砷含量时的不确定度评定。目前国内尚无食品添加剂中砷含量不确定评定的相关报道。本实验以新标准中的新方法为研究对象,选取市售常规食品添加剂泡打粉中砷含量接近国标限值(2 mg/kg)的阳性样品作为样品,通过对检测过程的分析,分类和量化了各不确定度分量,系统全面评定了检测过程中所产生的不确定度,对检测结果的评定、数据解释和后续的优化实验工作具有重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

砷标准溶液(1 000 μg/mL):中国计量科学研究院;氢氧化钠、硝酸、硫酸、盐酸为优级纯;硼氢化钾、硫脲为分析纯。

1.2 仪器与设备

AFS-9800 双道氢化物原子荧光光谱仪:北京海光仪器公司;AB204-L 电子天平:德国赛多利斯仪器系统公司;30孔赶酸电热板:滨海正红塑料厂。

1.3 环境条件

本例检测温度为(20±4)℃,相对湿度≤75%。

1.4 实验方法

依据GB 5009.76—2014标准,准确称取固体试样泡打粉1g(精确到0.001g)置于100 mL锥形瓶中,加入硝酸20 mL、硫酸1.25 mL,放置过夜。次日置于电热板上加热消解(<220℃),加热至硫酸的白烟开始冒出,取下冷却,加水25 mL,再加热至产生硫酸白烟。取下冷却,将消化液转入25 mL容量瓶中,加入硫脲溶液2.5 mL,用水冲洗并定容至刻度,混匀备测。以硼氢化钾为还原剂,将形成的AsH₃导入原子荧光分光光度计的原子化器中,测量砷的原子荧光强度,根据标准系列浓度进行定量。同时做空白实验。

1.5 建立数学模型

数学模型是测量不确定度的评定依据。通过对测量过程进行分析,计算公式如下:

$$X = \frac{C \times V}{m \times 1\,000} \times f_{\text{复}} \times f_{\text{均}} \times f_{\text{消}} \times f_{\text{仪}} \quad (1)$$

式中:X—试样中砷的含量,mg/kg;C—试样消解液扣除试样空白后的测定浓度,ng/mL;V—试样

消化液定容体积,mL;m—试样质量,g;1 000—换算系数; $f_{\text{复}}$ —重复性修正因子; $f_{\text{均}}$ —样品均匀性影响因子; $f_{\text{消}}$ —消解一致性影响因子; $f_{\text{仪}}$ —仪器影响因子。

由式(1)导出不确定度方差:

$$\left[\frac{U_{CX}}{X}\right]^2 = \left[\frac{U_{CC}}{C}\right]^2 + \left[\frac{U_{CV}}{V}\right]^2 + \left[\frac{U_{Cm}}{m}\right]^2 + \left[\frac{U_{Cf_{\text{复}}}}{f_{\text{复}}}\right]^2 + \left[\frac{U_{Cf_{\text{均}}}}{f_{\text{均}}}\right]^2 + \left[\frac{U_{Cf_{\text{消}}}}{f_{\text{消}}}\right]^2 + \left[\frac{U_{Cf_{\text{仪}}}}{f_{\text{仪}}}\right]^2 \quad (2)$$

由于样品均匀性、消化过程的一致性和仪器稳定性产生的标准不确定度可以忽略不计,式(2)可以简化为:

$$\frac{U_{CX}}{X} = \sqrt{\left[\frac{U_{CC}}{C}\right]^2 + \left[\frac{U_{CV}}{V}\right]^2 + \left[\frac{U_{Cm}}{m}\right]^2 + \left[\frac{U_{Cf_{\text{复}}}}{f_{\text{复}}}\right]^2} \quad (3)$$

1.6 不确定度分量主要来源及其分析

氢化物原子荧光光度法测定食品添加剂中砷含量的不确定度来源主要有以下几个方面:

(1)由标准曲线求得的样液中砷浓度(C)引入的不确定度;

(2)消解液定容体积(V)引入的不确定度;

(3)试样质量(m)引入的不确定度;

(4)重复测量($f_{\text{复}}$)引入的不确定度。

2 不确定度的评定

2.1 试样质量(m)称量引入的不确定度 $U_{\text{rel}(m)}$

称取样品质量为1.004 2 g,分度值为0.1 mg,依据检定证书和JJG 1036—2008《电子天平检定规程》^[25],在本实验方法称量范围内,最大允许误差为±0.05 mg,在假设成矩形分布,k=√3,其标准不确定度为:0.05/√3=0.028 9 mg。线性分量应重复计算两次,则产生的不确定度 $U_{(m)}$ 为:

$$U_{(m)} = \sqrt{2 \times (0.028\,9)^2} = 0.040\,9\text{ mg},$$

$$U_{\text{rel}(m)} = 0.040\,9/1004.2 = 0.000\,04。$$

2.2 试样消解液定容体积(V)引入的不确定度 $U_{\text{rel}(V)}$

根据JJG 196—2006《常用玻璃器具》^[26]检定规程规定,假设容量体积为三角分布K=√6,25 mL的容量瓶20℃时允差为±0.03 mL,则容量允差的标准不确定度 $U_{(v1)} = 0.03/\sqrt{6} \pm \frac{0.03\text{ mL}}{\sqrt{k}} = 0.012\,2$

mL。当温度为20℃时,容量瓶中液体充满到标线时的体积等于瓶上所标明的体积。水的体积膨胀系数为2.1×10⁻⁴℃⁻¹,当实验室温度控制在(20±4)℃时,水膨胀温度变化为±(25×4×2.1×10⁻⁴℃⁻¹)。假设温度为矩形分布,K=√3,则25

mL 体积的标准不确定度 $U_{(v_2)} = \frac{25 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{2}}$
 $= 0.0121 \text{ mL}$, 根据经验, 25 mL 容量瓶肉眼观测刻度线的标准偏差为 0.01 mL, 标准不确定度 $U_{(v_3)}$ 为 0.01 mL。

由于以上 3 个分量相互独立, 则样品定容体积的合成标准不确定度 $U_{(v)} = \sqrt{0.012^2 + 0.012^2 + 0.01^2} = 0.020 \text{ mL}$, 相对标准不确定度 $U_{\text{rel}(v)} = 0.020/25 = 0.0008$ 。

2.3 由标准曲线求得的样液中砷浓度(C)引入的不确定度 $U_{\text{rel}(C)}$

测量浓度 C 的标准不确定度分量由四部分组成, 一是由标准品纯度引起的不确定度 $U_{(f)}$, 二是配制标准中间溶液产生的不确定度 $U_{(v\text{中})}$, 三是配制标准工作溶液产生的不确定度 $U_{(v\text{工})}$, 四是由标准曲线拟合引入的不确定度 $U_{(c_2)}$ 。

2.3.1 标准品纯度的不确定度 $U_{(f)}$

由中国计量科学研究院提供的标准储备液浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 扩展不确定度 u 为 2 $\mu\text{g/mL}$, 包含因子 $k=2$, 则标准不确定度为: $U_{(f)} = 1 \mu\text{g/mL}$, 相对标准不确定度 $U_{\text{rel}(f)} = U_{(f)}/1000 = 0.001$ 。

2.3.2 配制标准中间液的不确定度 $U_{(v\text{中})}$

取 1 mL 标准储备液于 100 mL 容量瓶 A 中, 用水稀释定容至刻度。摇匀后取出 2 mL 稀释液于另一 100 mL 容量瓶中, 继续用水稀释定容至刻度, 则得到浓度为 200 ng/mL 的标准中间液。制备过程使用了一系列玻璃量具, 依据 JJG 196—2006, 均有对应容量允差, 其体积校准和温度校准分析同 4.2, 则相对不确定度分量见表 1。

表1 量具校准引入的不确定度

玻璃量具	最大允 差/mL	标准不确 定度/mL	相对标准 不确定度
100 mL 单标线容量瓶 A 级	±0.10	0.069	0.00069
10 mL 分度吸量管 A 级(取用 1.0 mL)	±0.05	0.020	0.020
10 mL 分度吸量管 A 级(取用 2.0 mL)	±0.05	0.020	0.010
10 mL 分度吸量管 A 级(取用 3.0 mL)	±0.05	0.020	0.0067
10 mL 分度吸量管 A 级(取用 5.0 mL)	±0.05	0.021	0.0041
10 mL 分度吸量管 A 级(取用 8.0 mL)	±0.05	0.021	0.0026
10 mL 分度吸量管 A 级(取用 10.0 mL)	±0.05	0.021	0.0021

则 $U_{\text{rel}(v\text{中})} = \sqrt{0.020^2 + 0.010^2 + 0.00069^2} \times 2 = 0.0224$ 。

2.3.3 配制标准工作溶液的不确定度 $U_{(v\text{工})}$

标准工作溶液是由砷标准储备溶液逐级稀释而成的, 浓度分别为 2.0、4.0、6.0、10、20 ng/mL。稀释过程详见表 2, 制备过程使用了一系列玻璃量具的相对不确定度分量同表 1。

表2 标准工作溶液稀释过程

吸取浓度 /(ng/mL)	稀释步骤	目标浓度 /(ng/mL)
200	取 10 mL 标准中间液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度	20
200	取 5 mL 标准中间液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度	10
200	取 3 mL 标准中间液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度	6.0
200	取 2 mL 标准中间液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度	4.0
200	取 1 mL 标准中间液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度	2.0

则: $U_{\text{rel}(v\text{工}20)} = \sqrt{0.0021^2 + 0.00069^2} = 0.00221$;

$U_{\text{rel}(v\text{工}10)} = \sqrt{0.0041^2 + 0.00069^2} = 0.00416$;

$U_{\text{rel}(v\text{工}6)} = \sqrt{0.0067^2 + 0.00069^2} = 0.00674$;

$U_{\text{rel}(v\text{工}4)} = \sqrt{0.010^2 + 0.00069^2} = 0.0100$;

$U_{\text{rel}(v\text{工}2)} = \sqrt{0.020^2 + 0.00069^2} = 0.0200$;

合成: $U_{\text{rel}(v\text{工})} =$

$\sqrt{0.00221^2 + 0.00416^2 + 0.00674^2 + 0.0100^2 + 0.0200^2} = 0.0238$ 。

2.3.4 标准曲线样品浓度拟合引入的不确定度 $U_{(c_2)}$

按照标准绘制标准曲线, 标准曲线中砷浓度 C 和仪器响应的峰面积 Y 列于表 3。

表3 标准曲线浓度响应

砷浓度 C/(ng/mL)	响应的峰面积 Y
2.0	712.10
4.0	1200.5
6.0	1779.0
10	3140.2
20	6055.2

最小二乘法拟合标准曲线为: $Y = aC + b = 302.279C + 31.878$; $R^2 = 0.9996$ 。

对同一样液进行 6 次测定, 曲线定值, 其结果见表 4。

表4 样液测试结果

测试次数	测试结果/(ng/mL)
1	2.9113
2	2.9338
3	2.9507
4	3.1425
5	3.1472
6	3.1654
平均	3.0418

$$U_{(c2)} = \frac{s}{a} \frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{s_{xx}} \quad (4)$$

式中: s —残差标准偏差, $s =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (b + aC_i)]^2}{n - 2}} = 80.84;$$

p —样品测试次数, $p = 6$;

n —校准的次数, $n = 5$;

c —由标准曲线求得的样液中砷的平均浓度, $c = 3.0418 \text{ ng/mL}$;

\bar{c} —不同浓度标准溶液的平均值, $\bar{c} = 8.4 \text{ ng/mL}$;

s_{xx} —离均差平方和, $s_{xx} = \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2 = 203.2$ 。

$$\text{则: } U_{(c2)} = \frac{80.84}{302.279} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{5} + \frac{(3.0418 - 8.4)^2}{203.2}} = 0.1906 \text{ ng/mL}; U_{rel(c2)} = 0.0627。$$

2.3.5 测量浓度 C 的相对不确定度 $U_{rel(C)}$

$$U_{rel(C)} = \sqrt{0.001^2 + 0.0224^2 + 0.0238^2 + 0.0627^2} = 0.0707。$$

2.4 重复测量引入的相对不确定度 $U_{rel(\text{复})}$

重复测定样品 6 次,测定结果列于表 5。

表 5 重复测定结果

测定结果/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	S
1.783 7、1.737 9、1.700 4、 1.825 3、1.671 4、1.662 2	1.730 2	0.064 7

$$\text{则标准不确定度 } U_{(\text{复})} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.026 4 \text{ mg/kg,}$$

$U_{rel(\text{复})} = 0.015$ 。

2.5 合成不确定度及扩展不确定度

依据 GB 5009.76—2014,检测食品添加剂中砷含量的不确定度分量评定结果见表 6。

表 6 不确定度分量评定

分量	来源	相对标准	不确定度评述
$U_{rel(C)}$	样液浓度	0.070 7	B 类评定
$U_{rel(V)}$	消解液定容体积	0.000 8	B 类评定
$U_{rel(m)}$	试样质量	0.000 04	B 类评定
$U_{rel(\text{复})}$	重复性测试	0.015	A 类评定

检测结果的相对合成不确定度:

$$U_{(X)rel} = \sqrt{0.070 7^2 + 0.000 8^2 + 0.000 04^2 + 0.015^2} =$$

0.072,合成不确定度 $U_{(X)} = U_{rel(X)} \times \bar{X} = 1.730 2 \times 0.072 = 0.12 \text{ mg/kg}$,在 95% 置信区间下, $k = 2$,则扩展不确定度表示为: $U = k \times U_{(X)} = 2 \times 0.12 = 0.24 \text{ mg/kg}$ 。

2.6 检测结果表述

食品添加剂泡打粉中砷含量表示为: $1.73 \pm 0.24 \text{ mg/kg}$, $k = 2$ 。

3 结论

选取代表性样品,逐步推导和分析试样称取、消解操作、消解液定容、砷标准溶液稀释、仪器分析等过程中所引入的不确定度分量,讨论了砷含量的不确定度评定方法,定量计算出测量结果的可信程度,评估了合成不确定度和扩展不确定度,对检测结果的符合性判定和后续的试验优化工作具有重要的指导意义。通过比较各分量的相对不确定度可以看出,样品称量、消解液定容体积引入的不确定度小,样品溶液定值以及测量重复性引入的不确定度较大。不确定度主要来源于标准中间液和校准工作溶液的配制、曲线拟合过程以及测试过程的随机效应即重复性测试。

因此,应用原子荧光法分析食品添加剂中的砷含量,须加强对上述主要影响因素的控制,减少测量的不稳定性,提高测量结果的可靠性。样品溶液定值的不确定度可通过提高梯度标液配制的精准度、选用高品质的玻璃器皿、提高环境控温精度等方式来降低;测量重复性方面则需要通过保持操作稳定性、增加平行测定次数来提高测定的精确度。

参考文献:

[1] 伍尚森,程仕群,刘嘉亮. 氢化物原子荧光光谱法测定海产品中砷含量的不确定度评定[J]. 广东化工, 2014, 41(14): 208 - 209.
 [2] GB/T 5009.76—2003,食品添加剂中砷的测定[S].
 [3] GB 5009.76—2014,食品安全国家标准 食品添加剂中砷的测定[S].
 [4] 李少华. 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[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 648 - 651.
 [5] 张杉,王玮. 氢化物原子荧光法测定生活饮用水中砷含量的不确定度评定[J]. 环境卫生学杂志, 2012, 2(4): 182 - 186.

[6]朱娜,刘锐萍,杜伟,等. 氢化物原子荧光法测定饮料中总砷含量的不确定度评定[J]. 饮料工业, 2014, 17(10): 34-36.

[7]付冉冉,廖海平,鲍惠君,等. 原子荧光光谱法测定进口大米中总砷含量的不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2007, 5: 33-35.

[8]朱文进,王辉. 氢化物原子荧光法测定奶粉中砷含量的不确定度评定[J]. 浙江预防医学, 2014, 26(10): 1076-1077, 1080.

[9]张云霞. 原子荧光法测定鸡肉中总砷含量的不确定度评价[J]. 农业科技与信息, 2014, 17: 18-20, 22.

[10]杜京霖. 原子荧光光谱法测定稻谷中无机砷含量的不确定度[J]. 食品工业, 2014, 5: 35-37.

[11]陆奕娜,罗惠明. 湿消解—原子荧光法测定甲壳类海鲜产品中总砷质量分数的不确定度评定[J]. 现代食品科技, 2011, 27(6): 727-730.

[12]钱东平,苏华. 原子荧光法测定污泥中总砷含量的不确定度评定[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2013, 23(3): 52-56.

[13]屈明华,范骏,姚科伟. 氢化物原子荧光光谱法测定土壤中砷的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2007, 24(3): 463-470.

[14]周京霞,曹淑琴. 氢化物发生—原子荧光光谱法测定铀矿石尾渣砷测量结果不确定度评定[J]. 铀矿冶, 2010, 29(2): 87-91.

[15]胡东梅. 原子荧光法测定接骨七厘片中砷的不确定度评定[J]. 海峡药学, 2015, 27(8): 65-67.

[16]钱保勇. 原子荧光法测定化妆品中砷含量不确定度评定[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(2): 365-366.

[17]范贝丽,周昆,陶颜娟. 原子荧光法测定纸质食品接触材料中砷的不确定度评定[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(23): 253-255.

[18]覃利梅,肖梅,陈福明,等. 原子荧光法测定尿砷含量的测量不确定度分析[J]. 应用预防医学, 2013, 19(3): 182-183, 190.

[19]万卓. 原子荧光法测砷检出限的不确定度评定[J]. 计量与测试技术, 2015, 42(8): 70-73.

[20]张丽娟,张夺. ICP-AES法测定矿石中砷的测量不确定度的评定[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(2): 68-70.

[21]黄豪杰,楼佳,许菲菲,等. ICP-OES测定饰品中砷、镉、汞、铅总量的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2013, 22(6): 81-84, 90.

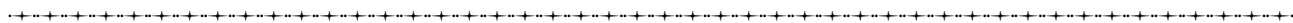
[22]魏琳婷,林健辉,王秋玲. 电感耦合等离子体质谱测定血液透析用水中砷铅镉的不确定度分析[J]. 广东化工, 2014, 41(16): 176-177.

[23]王旭强,田富饶. 微波消解ICP-MS法测定化妆品中砷的不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2012, 5: 28-31.

[24]何岩,于治宇,张徐. 银盐法测定稻谷中无机砷含量的不确定度评定[J]. 粮食储藏, 2012, 41(5): 48-51.

[25]JJG 1036—2008, 电子天平检定规程[S].

[26]JJG 196—2006, 常用玻璃量器检定规程[S].



2017年

《中国粮食经济》

火热订阅中

- 国家粮食局机关刊物
- 中国粮食行业协会会刊
- 中国粮食经济学会会刊
- 全国粮食购销数据指定发布媒体



订阅热线: 010-66094306/66019181

网址: www.zglsjj.com

全年定价: 180元

