

## 微波消解—AAS法测定食品中铅、镉、铁、 锰、铜和锌及其不确定度评估

杨凤华

浙江省湖州市疾病预防控制中心, 浙江 湖州 313000

**摘要** 应用微波消解溶样, 原子吸收光谱法测定食品中多种元素, 其中, 使用石墨炉法测定铅和镉, 火焰法测定铁、锰、铜和锌, 并对原子吸收光谱法分析结果的不确定度作了评估。实验结果表明, 铅、镉、铁、锰、铜、锌分别在  $5\sim 40$ ,  $0.25\sim 3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0.20\sim 3.0$ ,  $0.10\sim 2.0$ ,  $0.10\sim 2.0$  和  $0.05\sim 1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内有良好的线性关系, 其线性相关系数均在 0.999 8 以上, 用标样 GBW 07602(GSV-1)测定, 其相对误差均在允许范围内。可见用微波溶样, AAS法同时测定食品中多种元素, 具有快速、简便、节省试剂、消解完全、污染少等特点, 测定结果的精密度和准确度令人满意。

**关键词** 微波消解; 原子吸收光谱法; 食品; 不确定度

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)07-1440-04

### 引言

食品中微量元素铅、镉、铁、锰、铜和锌是常规检测项目。现行国家标准采用 AAS, AES 和化学法等, 样品都需要经过干法灰化法或湿法消解前处理。干法灰化过程中一些元素如铅、镉、锌易挥发而损失<sup>[1]</sup>; 敞口湿法消化法选用适当的试剂, 使被测组分变成可溶性物质, 但空白高, 且较为耗时耗力; 微波消解技术近年来得到了较大的发展<sup>[2-5]</sup>, 具有省试剂、空白低, 可防止易挥发组分的损失。本文应用微波消解技术进行食品样品中微量元素消解, 原子吸收光谱法测定, 测定结果的精密度和准确度令人满意。分析化学传统上以准确度、精密性表征测定的结果。随着分析化学的发展, 1995 年国际计量局、国际标准化组织、国际理论化学和应用化学联合会等国际组织制定和发布了《测量不确定度表示指南》<sup>[6]</sup>, 我国国家质量技术监督局也在 1999 年批准发布了《JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示》的计量技术规范<sup>[7]</sup>。这些文件的发布, 进一步要求分析检测的结果报告不仅有测定平均值, 还要包括测定结果的不确定度。已经有一些分析工作中对不确定度的评估与表述作了探索<sup>[8]</sup>。本文就原子吸收光谱法对上述测定结果的不确定度进行了评定。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

AA6800 原子吸收分光光度计(日本岛津公司); GFA-6500 石墨炉(日本岛津公司); ASC-6100 自动进样装置(日本岛津公司); WizAA 微机工作站; 铅、镉、铁、锰、铜和锌空心阴极灯; 铅、镉、铁、锰、铜和锌标准液:  $1.00 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (国家标准物质研究中心), 临用时用 0.2% 硝酸逐级稀释; 硝酸(MOS 级); 过氧化氢(AR); 2% 磷酸二氢铵(GR); MK-III 微波消解仪(上海新科微波技术研究所)。

#### 1.2 仪器工作参数选择

采用火焰原子吸收光谱法测定铁、锰、铜和锌含量, 石墨炉原子吸收光谱法测定铅和镉含量, 测试条件见表 1。

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 样品处理

准确称取样品: 肉、鱼类 0.5 g 左右; 蔬菜、水果等 2.5 g 左右; 大米等 1 g 左右于消化罐中, 加入 5 mL 水, 5.0 mL 硝酸, 轻微振荡, 于预处理器上低温加热预消化至样品基本溶解, 放冷, 加入 2.0 mL 过氧化氢, 加外罐, 放入微波消解仪中按 0.1 MPa, 1 min; 0.2 MPa, 2 min; 0.3 MPa, 3 min 进行消解。消解完毕后在预处理器上低温加热除酸, 用去离子水将消解液定容于 25 mL 容量瓶中, 定容后直接用 FAAS

收稿日期: 2005-12-20, 修订日期: 2006-03-28

基金项目: 浙江省科技厅项目(2003C 33038)资助

作者简介: 杨凤华, 女, 1965 年生, 浙江省湖州市疾病预防控制中心副主任技师

e-mail: yfh0617@126.com

法测铁、锰、铜和锌, GFAAS法测铅和镉。GFAAS法测定时以2%磷酸二氢铵为基体改进剂。

### 1.3.2 校准用标准液制备

用0.2%硝酸将标准液逐级稀释, 用于建立校准曲线。见表2。

Table 1 Instrumental parameters

元素	测定方法	分析线/nm	光谱带宽/nm	灯电流/mA	乙炔流量或原子化程序
Fe	FAAS	248.3	0.5	10	1.8 L · min <sup>-1</sup>
Mn	FAAS	279.5	0.2	10	1.8 L · min <sup>-1</sup>
Cu	FAAS	324.7	0.5	8	1.8 L · min <sup>-1</sup>
Zn	FAAS	213.8	0.5	8	1.8 L · min <sup>-1</sup>
Pb	GFAAS	283.3	0.5	8	100 °C 20 s; 650 °C 20 s; 1 900 °C 3 s
Cd	GFAAS	228.8	0.5	8	100 °C 20 s; 600 °C 20 s; 1 850 °C 3 s

Table 2 Regression equation and correlation coefficient

元素	校准曲线标准液浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回归方程	相关系数
Fe	0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00	$A=0.093 0c-0.002 20$	0.999 8
Mn	0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00	$A=0.221 6c+0.005 04$	0.999 8
Cu	0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00	$A=0.150 5c+0.006 62$	0.999 9
Zn	0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00	$A=0.375 7c+0.005 71$	0.999 8
Pb	0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040	$A=10.613 9c-0.004 09$	0.999 8
Cd	0.002 5, 0.005, 0.010, 0.020, 0.030	$A=21.371 8c+0.005 39$	0.999 9

## 2 结果与讨论

### 2.1 校准曲线

按表2中制备的标准液以表1中仪器条件分别进行测定3次, 取平均值, 得到相应吸光度 $A$ , 用最小二乘法进行拟合, 得到回归方程,  $A=a+bc$  ( $a$ 为截距,  $b$ 为斜率)和相关系数 $r$ , 相关系数均大于或等于0.999 8。结果见表2。

### 2.2 样品测定

将样品消化液按校准曲线测定条件进行测定。并从相应的校准曲线上求出对应的浓度, 从而计算出样品中各元素含

量 $c_0$ 。

### 2.3 精密度、准确度试验

精密称取国家标准物质 GBW07602(GSV-1)灌木枝叶0.5 g进行消化, 消化液用25 mL容量瓶定容, 按校准曲线测定条件, 用FAAS直接测锰、铜、锌, 1:10稀释后测铁, 用GFAAS直接测铅, 1:10稀释测镉, 共测6份平行样, 由校准曲线求得浓度, 再计算为试验中含量, 结果见表3。从表中可见, 6种元素的相对标准偏差在1.18%~4.24%。与标准参考值相比, 相对误差绝对值在1.66%~7.18%, 均在允许误差范围内, 说明微波消解、AAS法同时测定能满足食品中这6种元素测定的要求。

Table 3 The precision and the recoveries of analytical results ( $n=6$ )

元素	测定结果/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						平均值±标准偏差	相对标准差/%	证书值	相对误差/%
	1	2	3	4	5	6				
Fe	995	987	1 009	1 015	990	1 010	1 001±11.8	1.18	1 020±40	-1.86
Mn	55.07	56.94	58.06	56.85	57.23	58.09	57.04±1.10	1.94	58±3	-1.66
Cu	4.95	5.23	4.99	5.16	4.92	5.42	5.11±0.19	3.81	5.2±0.3	-1.73
Zn	19.81	20.31	20.53	19.77	19.74	20.74	20.15±0.43	2.16	20.6±1	-2.18
Pb	6.50	6.46	6.50	6.82	6.49	6.78	6.59±0.16	2.47	7.1±0.7	-7.18
Cd	0.142	0.137	0.146	0.135	0.148	0.150	0.143±0.006	4.24	0.14±0.01	2.14

## 3 不确定度评定

### 3.1 数学模型

$$X = c_0 VA/m$$

式中:  $X$ 为样品中元素浓度,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $c_0$ 为样品消解液中元素浓度,  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $V$ 为定容体积, mL;  $A$ 为稀释倍数;

$m$ 为样品量, g。

### 3.2 不确定度分量的主要来源

#### 3.2.1 校准过程引入的不确定度

包括用最小二乘法拟合6种元素的校准曲线, 得到 $c_0$ 时测量所产生的不确定度和标准溶液稀释时产生的不确定度。后者标准物质本身给出的不确定度, 以及移液管和容量瓶允差及其温度校正等不确定组成。

3.2.2 样品的质量不确定度

主要由称重时天平的最大允许误差构成。

3.2.3 样品定容体积引入的不确定度

主要是样品最终定容体积引入的不确定度。

3.2.4 测试过程随即效应导致的不确定度

包括样品的均匀性和代表性、天平的重复性、体积刻度定容的重复性和环境温度引起的不确定可忽略。

3.3 不确定度分量的评定

3.3.1 校准过程引入的不确定度

(1)用最小二乘法拟合校准曲线标准得出  $\bar{c}$  时所产生的不确定度

根据表 3, 对样品 6 次测定, 由校准曲线求得样品浓度  $c_0$ , 则  $c_0$  的标准不确定度  $U_{(c_0)}$  为,

$$U_{(c_0)} = \frac{S(A)}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{cc}}}$$

$$S(A) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=15} [A_i - (a + bx_i)]^2}{(n-2)}}$$

其中  $S(A)$  为求得标准溶液吸光度的残余的标准差;  $S_{cc}$  为标准溶液浓度的残余的平方和  $S_{cc} = \sum (c_i - \bar{c})^2$ ;  $n$  为标准溶液测定次数 ( $n = 15$ );  $p$  为  $c_0$  测定次数 ( $p = 6$ )。  $\bar{c}$  为作校准曲线的标准溶液的平均浓度, 结果见表 4; 其中  $\bar{x}$  为样品测定结果的平均值,  $U_{(c_0)}$  为  $c_0$  的标准不确定度,  $U_{rel}(c_0)$  为  $c_0$  的相对标准不确定度,  $U_{rel}(c_0) = U_{(c_0)}/\bar{x}$ 。

Table 4 Calculator of National Standard Material GBW07602(GSV-1)

项目	$\bar{x}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\bar{c}/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$S(A)$	$S_{cc}$	$U_{(c_0)}/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$U_{rel}(c_0)$
Fe	1 001	1.34	$1.974 \times 10^{-3}$	15.94	5.312 2	$5.307 \times 10^{-3}$
Mn	57.04	0.76	$3.572 \times 10^{-3}$	7.236	0.337 3	$5.913 \times 10^{-3}$
Cu	5.11	0.76	$1.018 \times 10^{-3}$	7.236	0.011 42	$2.235 \times 10^{-3}$
Zn	20.15	0.37	$2.028 \times 10^{-3}$	0.618	0.135 9	$6.744 \times 10^{-3}$
Pb	6.59	0.021	$2.646 \times 10^{-3}$	$8.2 \times 10^{-4}$	0.057 19	$8.678 \times 10^{-3}$
Cd	0.143	0.013 5	$3.804 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-4}$	$1.014 3 \times 10^{-3}$	$7.091 \times 10^{-3}$

(2)由标准溶液配制所产生的不确定度

① 元素标准溶液的不确定度

由国家标准物质研究中心提供的元素标准溶液的相对不确定度为 1%, 则  $U_{rel(std1)} = 1\%/\sqrt{3} = 5.774 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (按矩形分布)。

② 容量瓶和移液管引起的相对标准不确定度

其一是示值允差引起的不确定度: 10 mL 移液管和 100 mL 容量瓶的允许误差为 0.02 和 0.10, 故 10 mL 移液管和 100 mL 容量瓶引起的不确定度为  $0.02/\sqrt{3} = 0.012 \text{ mL}$  和  $0.1/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mL}$  (按矩形分布)。

其二是重复测量引起不确定度: 经实验, 重复测量不确定度为 0.002 和 0.025 mL。

其三是温度引起不确定度: 通常实验室温度恒温控制要求  $(25 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ , 经实验设为  $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , 查手册水的膨胀系数是

$2.1 \times 10^{-4} \text{ mL} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 故水的温度效应引起的体积变化 10 mL 移液管和 100 mL 容量瓶为的温度误差  $3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 10 = 0.006 3 \text{ mL}$  和  $3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 100 = 0.063 \text{ mL}$  (均匀分布), 则水的温度误差引起的体积引入的标准不确定度  $0.006 3/\sqrt{3} = 0.003 6$  和  $0.063/\sqrt{3} = 0.036$ , 则由 10 mL 移液管引起的体积引入的标准不确定度为:  $U_{rel(std2)} = \sqrt{0.012^2 + 0.002^2 + 0.003 6^2}/10 = 1.3 \times 10^{-3}$ , 由 100 mL 容量瓶引起的体积引入的相对标准不确定度为  $U_{rel(std3)} = \sqrt{0.058^2 + 0.025^2 + 0.036^2}/100 = 7.3 \times 10^{-4}$ , 因此, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd 分别用 10 mL 单标线移液管和 100 mL 单标线容量瓶进行逐级稀释的相对不确定度为  $U_{rel(std)} = \sqrt{U_{rel(std1)}^2 + mU_{rel(std2)}^2 + mU_{rel(std3)}^2}$ ,  $m$  为稀释次数, 结果见表 5。

Table 5 Combined expanded uncertainty of sample and result

项目	$U_{rel(c_0)}$	$m$	$U_{rel(std)}$	$U_{rel(v)}$	$U_{rel(CRep)}$	$U_{rel(x)}$	$U_c(\bar{x})$	结果/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	证书值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
Fe	$5.307 \times 10^{-3}$	3	$6.325 \times 10^{-3}$		$4.805 \times 10^{-3}$	0.009 578	9.588	$1001 \pm 19$	$1 020 \pm 40$
Mn	$5.913 \times 10^{-3}$	3	$6.325 \times 10^{-3}$		$7.910 \times 10^{-3}$	0.011 75	0.670 2	$57.0 \pm 1.3$	$58 \pm 3$
Cu	$2.235 \times 10^{-3}$	3	$6.325 \times 10^{-3}$	$6.9 \times 10^{-4}$	$1.554 \times 10^{-2}$	0.016 94	0.086 56	$5.11 \pm 0.17$	$5.2 \pm 0.3$
Zn	$6.744 \times 10^{-3}$	4	$6.499 \times 10^{-3}$		$8.813 \times 10^{-3}$	0.012 88	0.259 5	$20.15 \pm 0.52$	$20.6 \pm 1$
Pb	$8.678 \times 10^{-3}$	5	$6.667 \times 10^{-3}$		0.010 07	0.014 89	0.098 13	$6.59 \pm 0.20$	$7.1 \pm 0.7$
Cd	$7.091 \times 10^{-3}$	6	$6.832 \times 10^{-3}$		0.017 32	0.019 94	0.002 851	$0.143 \pm 0.005 7$	$0.14 \pm 0.01$

3.3.2 样品称重引入的不确定度

用万分之一电子天平, 其分度值 0.1 mg, 称样品 0.5 g, 取均匀分布, 引入的相对不确定度  $U_{rel}(m) = 0.1/\sqrt{3} \times 1 000$

$= 0.000 06$ , 可忽略。

3.3.3 样品定容体积引入的不确定度

样品经微波消化处理后定容至 25 mL 容量瓶, 单标线

25 mL 容量瓶最大允差为  $\pm 0.03$  mL, 取均匀分布引入的相对不确定度  $U_{\text{rel}(v)} = 0.03/\sqrt{3} \times 25 = 0.00069$ 。

### 3.3.4 测试过程随机效应导致的不确定度

样品中元素 6 次测定结果及相对不确定度评定结果见表

5, 其中  $U_{\text{rel}(c_{\text{Rep}})} = S/\bar{X}\sqrt{6}$ 。

### 3.5 合成不确定度与结果表述

合成不确定度与结果表述(见表 5), 相对合成不确定度

$$U_{\text{crel}}(\bar{x}) = \sqrt{U_{\text{rel}(c_0)}^2 + U_{\text{rel}(std)}^2 + U_{\text{rel}(v)}^2 + U_{\text{rel}(c_{\text{Rep}})}^2}$$

合成不确定度  $U_c(\bar{x}) = U_{\text{crel}}(\bar{x}) \cdot \bar{X}$ , 在 95% 置信水平下, 取

扩展因子  $K=2$ , 则扩展不确定度  $U=K \cdot U_c(\bar{x})$ 。

## 4 结 论

从上述不确定度评定可知, 本测试的不确定度来源为  $c_0$  的标准不确定度、定容体积引入的不确定度、测试过程随机效应导致的不确定度。在测试过程中还可通过增加标准曲线测定次数, 选用精密度较高的玻璃仪器, 稀释和定容配制标准溶液, 可减小不确定度分量。

## 参 考 文 献

- [1] Boumans P W J M. ICP Emission Spectroscopy, Part II, Ch. 4, Application: Agriculture and Food. New York: John Wiley and Sons, 1987.
- [2] DAN De-zhong(但德忠). Modern Microwave Sample Made Technique in Analytical Test(分析测试中的现代微波制样技术). Chengdu: Sichuan University Press(成都: 四川大学出版社), 2003.
- [3] YANG YI, HOU Xiang-yan, WANG Shu-jun, et al(杨屹, 侯翔燕, 王书俊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1672.
- [4] YI Xin-ping, CHEN Dong-yun, LIU Jian-ping, et al(易新萍, 陈冬芸, 刘建平, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 81.
- [5] FAN Hua-jun, LI Gong-ke, LUAN Wei, et al(范华均, 李攻科, 栾伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1123.
- [6] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Switzerland: ISO, 1995.
- [7] National Quality and Technique Superintend Station(国家质量技术监督局编). Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement(测量不确定度评定与表示), (JJF 1059-1999). Beijing: Standards Press of China(北京: 中国标准出版社), 2004.
- [8] WANG Dou-wen, ZHAO Xue-rong, ZENG Ze, et al(王斗文, 赵雪蓉, 曾泽, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1248.

## Microwave-Assisted Digestion with Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Pb, Cd, Cu, Fe, Zn and Mn in Food and Assessment of Uncertainty of Analytical Results

YANG Feng-hua

Zhejiang Huzhou Centre for Disease Control and Prevention, Huzhou 313000, China

**Abstract** An AAS method for the determination of trace amount of Pb, Cd, Cu, Fe, Mn and Zn in food was established, and the uncertainty of the analytical results was assessed in the present paper. Microwave-assisted digestion technique was used to prevent the elements from volatile losses and to reduce the blank. Fe, Mn, Cu and Zn were determined by flame AAS, and Pb and Cd were determined by using graphite furnace AAS. A National Standard Material GBW 07602(GSV-1) was analyzed and the results were in accordance with the certificate values, verifying the accuracy and the precision of the proposed method. The uncertainty of the analytical results was assessed on the basis of the requirements of the ISO documents. Uncertainty sources from all procedures were evaluated.

**Keywords** Microwave-assisted digestion; Atomic absorption spectrometry; Food; Uncertainty

(Received Dec. 20, 2005; accepted Mar. 28, 2006)