

微波消解-ICPMS法测定带鱼中总砷的不确定度分析

梁凤玲, 章雪明, 黄芳, 杨曦, 罗娜 (江苏省苏州市农产品质量安全监测中心, 江苏苏州 215104)

摘要 [目的]分析微波消解-ICPMS法测定带鱼中总砷的不确定度。[方法]通过建立不确定度数学模型,分析测定过程中的不确定来源,对称样、消解液定容、标准溶液配制、样品均一性等不确定度分量进行计算,参照JJF 1059.1—2012和JJF 1135—2005的规定进行合成得出扩展不确定度。[结果]带鱼样品中总砷含量测定结果表示为 $w = 0.100 \pm 0.00788 \text{ mg/kg}$ (置信概率为95%, $k=2$)。[结论]该分析方法适用于微波消解-ICPMS法测定带鱼中总砷的不确定度评定。

关键词 ICPMS;总砷;不确定度

中图分类号 TS254.7 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)07-0147-03

Uncertainty Evaluation for Determination of Total Arsenic in Hairtail by Microwave Digestion

LIANG Feng-ling, ZHANG Xue-ming, HUANG Fang et al (Suzhou Agricultural Products Quality and Safety Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215104)

Abstract [Objective]The uncertainty of the content of total arsenic in hairtail was analyzed by the way of microwave digestion-ICPMS. [Method]The mathematical model of uncertainty was established. The sources of uncertainty during the process of measurement were analyzed. The uncertainty components including sample weighting, the final volume, preparation of arsenic standard solution were calculated and synthesized, then expanded uncertainty was obtained according to the provision of JJF 1059.1-2012 and JJF1135-2005. [Result]The content of total arsenic in hairtail was determined to be $0.100 \pm 0.00788 \text{ mg/kg}$ (the confidence level was 95%, k value was 2). [Conclusion]This method is applicable to the uncertainty evaluation during determination of the content of total arsenic in hairtail by microwave digestion-ICPMS.

Key words ICPMS; Total arsenic; Uncertainty

带鱼肉肥刺少,味道鲜美,具有丰富的营养价值,是人们餐桌上常见的平价海鲜。近年来,由于海洋受到严重污染,海鲜产品中的重金属含量超标,带鱼中重金属污染已引起人们的重视。砷(As)是很常见、危害很严重的重金属之一,主要损害胃肠道系统、呼吸系统、皮肤和神经系统。砷化物的致癌作用已被国际癌症研究机构(IARC)认定,其具有潜伏期较长的远期效应。因此,准确地测定带鱼中的砷含量尤为重要^[1-2]。ICP-MS作为一种先进的分析手段,有着高灵敏度、宽线性范围、多元素测定等特点,被广泛应用于各类食品中元素含量的检测^[3-7]。测定过程中的不确定度分析,是对所得数据准确性、有效性的科学评价。笔者参考JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》和JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》对带鱼中砷含量测定过程中各种误差引起的不确定度进行分析,以期客观、真实地反映带鱼中总砷含量,为其他海鲜产品中金属含量的不确定度评定提供参考^[8-9]。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器。iCAP Q型电感耦合等离子体质谱仪,带动能歧视消除模式(KED)(美国ThermoFisher公司);Mars6微波消解仪(美国CEM公司);Milli-Q超纯水机(美国Millipore公司);BP121S万分之一电子天平(德国Sartorius公司)。

1.1.2 主要试剂。硝酸、双氧水均为UP级试剂(苏州晶瑞化学有限公司);超纯水。

1.1.3 标准溶液。砷单元素溶液标准物质,编号:GBW08611(中国计量科学研究所)。

1.1.4 内标。锗(Ge)5 $\mu\text{g/L}$ 。

1.2 样品前处理 称取0.5 g(精确至0.001 g)带鱼样品于微波消解内罐中,加入5 mL硝酸、1 mL双氧水,盖上盖子,放置过夜,旋紧罐盖,按照表1所示的微波消解程序进行消解。冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐放配套电加热板上130 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸,用去离子水定容至25 mL,摇匀,待上机测定。同时,做双平行空白试验。

表1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤 Step	升温时间 Heating up time min	控制温度 Controlling temperature $^{\circ}\text{C}$	保温时间 Holding time min
1	5	120	6
2	5	180	10
3	5	190	15

1.3 标准曲线绘制 吸取适量砷标准溶液(1 000 mg/L),用1%硝酸溶液稀释成1 mg/L 砷标准使用溶液。吸取适量砷标准使用溶液(1 mg/L),用1%硝酸溶液配制浓度分别为0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准系列溶液。

1.4 样品测定 点燃等离子体后,仪器预热30 min至稳定,引入多元素混合调谐溶液调节ICPMS的各项参数,选择低、中、高质量数元素对ICPMS的灵敏度进行调谐,同时应调节氧化物以及双电荷等指标至满足测定要求。通过三通在线引入内标溶液,依次测定标准曲线、空白溶液和样品溶液。

2 结果与分析

2.1 建立数学模型 带鱼中砷含量按式(1)计算:

$$W = \frac{C \times V}{m \times 1000} \times f_{\text{rec}} \quad (1)$$

式中, W 为试样中砷含量(mg/kg); m 为称样质量(g); V 为试液定容体积(mL); C 为试样溶液中砷浓度($\mu\text{g/L}$);1 000为

“ μg ”换算为“ mg ”的系数; f_{rec} 为校正因子,即1/回收率。

2.2 不确定度来源 依据数学模型,影响带鱼中砷含量不确定度的来源主要有称量过程中重复称重引起的不确定度和天平检定产生的不确定度;样品消解液定容时容量瓶引起的不确定度;标准工作溶液配制过程中标准物质、容量瓶、移液器等引起的不确定度;仪器测定过程中稳定性引入的不确定度。

2.3 各不确定度分量评定

2.3.1 样品称量过程中产生的不确定度。样品称量过程中产生的不确定度主要包括两部分,一是样品重复称量过程中产生的误差;二是所用天平产生的误差。带鱼样品做6个平行试验,质量分别是0.501 0、0.501 2、0.501 1、0.501 2、0.500 9、0.501 2 g,平均值为0.501 1 g,单次测量结果的标准不确定度以试验标准偏差表征, $U(m_1) = 0.000 126 \text{ g}$ 。称量所使用的电子天平检定证书给出的测量不确定度($k=2$)是0.1 mg。称量2次,1次是天平去皮清零,1次是带鱼样品称重,2次是独立的观测结果。样品称量引起的不确定度 $U(m_2) = 0.000 070 7 \text{ g}$ 。故样品称量过程中引入的合成相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(m) = \sqrt{U(m_1)^2 + U(m_2)^2} / 0.501 1 = 0.000 288$ 。

2.3.2 样品溶液定容产生的不确定度。样品微波消解好之

后定容至25 mL引起的不确定度主要来源于2个方面,一是由定容量具25 mL容量瓶引起的不确定度,查25 mL A级单标线容量瓶检定证书得其不确定度为0.01 mL($k=2$),则 $U(V_1) = 0.005 \text{ mL}$;二是实验室温度误差引起的不确定度,容量瓶体积是在20 °C下检定的,实验室温度一般在(20 ± 5) °C内变化。温度对体积的影响以体积膨胀系数进行计算。水的温度膨胀系数是 $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$,按均匀分布计算, $k=2$,则温度引起的不确定度 $U(V_2) = 0.013 125 \text{ mL}$ 。故样品消解液定容产生的相对合成标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V) = \sqrt{U(V_1)^2 + U(V_2)^2} / 25 = 0.000 562$ 。

2.3.3 标准溶液产生的不确定度。标准溶液引起的不确定度主要来源于2个方面,一是砷单元素溶液标准物质引起的不确定度;二是标准溶液配制过程中容量瓶定容和使用移液器引起的不确定度。

该试验中1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷元素溶液标准物质由中国计量科学研究所提供,编号为GBW08611,标准样品证书给出的扩展不确定度为1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ($k=2$)。因为标准物质定值的不确定度分布服从正态分布,证书未提供置信水平,假设置信水平 $P=95\%$,所以相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(C) = 0.000 5$ 。

砷标准溶液稀释系列见表2。

表2 砷标准溶液系列稀释结果

Table 2 Serial dilution results of arsenic standard solution

原始浓度 Original concentration	取用量 Dosage	定容体积 Constant volume	定容后的浓度 Concentration after constant volume	移取量具 Pipettor	定容容器 Constant volume vessel
1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$	100 μL	100 mL	1 $\mu\text{g}/\text{mL}$	200 μL 移液枪	100 mL 容量瓶
1 $\mu\text{g}/\text{mL}$	5 mL	50 mL	100 $\mu\text{g}/\text{L}$	5 mL 移液枪	50 mL 容量瓶
100 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.25 mL	50 mL	0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$	1 mL 移液枪	50 mL 容量瓶
100 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.5 mL	50 mL	1 $\mu\text{g}/\text{L}$	1 mL 移液枪	50 mL 容量瓶
100 $\mu\text{g}/\text{L}$	1.0 mL	50 mL	2 $\mu\text{g}/\text{L}$	1 mL 移液枪	50 mL 容量瓶
100 $\mu\text{g}/\text{L}$	1.5 mL	50 mL	3 $\mu\text{g}/\text{L}$	5 mL 移液枪	50 mL 容量瓶
100 $\mu\text{g}/\text{L}$	2.5 mL	50 mL	5 $\mu\text{g}/\text{L}$	5 mL 移液枪	50 mL 容量瓶

砷系列标准溶液配制过程中所使用容量瓶产生的不确定度的计算参见“2.3.2”,查100 mL容量瓶检定证书得其不确定度为0.014 mL($k=2$),则 $U_1(V_{100 \text{ mL}}) = 0.007 \text{ mL}$ 。温度变化对100 mL容量瓶引起的不确定度 $U_2(V_{100 \text{ mL}}) = 0.052 5 \text{ mL}$,则 $U(V_{100 \text{ mL}}) = \sqrt{U_1(V_{100 \text{ mL}})^2 + U_2(V_{100 \text{ mL}})^2} = 0.052 9 \text{ mL}$ 。故100 mL容量瓶相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{100 \text{ mL}}) = U(V_{100 \text{ mL}}) / 100 \text{ mL} = 0.000 529$ 。

查50 mL容量瓶检定证书得其不确定度为0.015 mL($k=2$),则 $U_1(V_{50 \text{ mL}}) = 0.015 / 2 = 0.007 5 \text{ mL}$ 。温度变化对50 mL容量瓶引起的不确定度 $U_2(V_{50 \text{ mL}}) = 0.026 25 \text{ mL}$ 。则 $U(V_{50 \text{ mL}}) = \sqrt{U_1(V_{50 \text{ mL}})^2 + U_2(V_{50 \text{ mL}})^2} = 0.007 95 \text{ mL}$ 。标准系列溶液配制过程中,一共使用了6次50 mL容量瓶,且相互独立,故50 mL容量瓶引起的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{50 \text{ mL}}) = U(V_{50 \text{ mL}}) / 50 \text{ mL} = 0.000 390$ 。

查200 μL 移液枪校准报告,其扩展不确定度为0.12 μL ($k=2$),则 $u(V_{200 \mu\text{L}}) = 0.06 \mu\text{L}$ 。实验室±5 °C温度变化引起的不确定度为0.105 μL ,则 $U(V_{200 \mu\text{L}}) = 0.121 \mu\text{L}$ 。由表2

可知,砷标准溶液配制时,200 μL 移液枪的移液量是100 μL ,故200 μL 移液枪产生的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{200 \mu\text{L}}) = U(V_{200 \mu\text{L}}) / 100 \mu\text{L} = 0.001 21$ 。

查1 mL移液枪校准报告,其扩展不确定度为0.54 μL ($k=2$),则 $u(V_{1 \text{ mL}}) = 0.27 \mu\text{L}$ 。实验室±5 °C温度变化引起的不确定度为0.525 μL ,则 $U(V_{1 \text{ mL}}) = 0.000 590 \text{ mL}$ 。标准系列溶液配制过程中,一共使用了3次1 mL移液枪,移液量分别是0.25、0.50、1.00 mL,且相互独立,故1 mL移液枪产生的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{1 \text{ mL}}) = 0.002 70$ 。

查5 mL移液枪校准报告,其扩展不确定度为5.1 μL ($k=2$),则 $u(V_{5 \text{ mL}}) = 2.55 \mu\text{L}$ 。实验室±5 °C温度变化引起的不确定度为2.625 μL ,则 $U(V_{5 \text{ mL}}) = 3.660 \mu\text{L} = 0.003 66 \text{ mL}$ 。标准系列溶液配制过程中,一共使用了3次5 mL移液枪,移液量分别是1.5、2.5、5.0 mL,且相互独立,故5 mL移液枪产生的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(V_{5 \text{ mL}}) = 0.002 94$ 。

综上所述,配制砷标准工作曲线过程中引入的合成相对标准不确定度为 $U_{\text{rel}}(\text{std}) = 0.004 25$ 。

2.3.4 样品均一性产生的不确定度。试验过程中,通过对带鱼样品进行 6 次重复平行试验测量结果平均值的标准偏差来衡量样品均一性等引起的不确定度。样品 6 次平行试验测定结果平均值为 0.100 mg/kg, RSD 为 4.5%。 $U_{rel}(\text{uni}) = \text{RSD}/\sqrt{6} = 0.0184$ 。

2.3.5 试验过程中其他因素引起的不确定度。由于带鱼样品消解不完全或消解过程元素损失或污染和分析程序的系统偏差及其他随机因素引起的不确定度以回收率的形式来综合评价。回收率采用 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平 3 平行样品添加回收,回收测定结果见表 3。回收率引入的不确定度按 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》计算。取矩形分布,按公式 $U(\text{rec}) = \sqrt{(b^+ + b^-)^2/12}$, 其中 $b^+ = -4\%$, $b^- = 16\%$, 则 $U_{rel}(\text{rec}) = 0.0346$ 。

表 3 回收率测定结果

Table 3 Measurement result of recovery rate

样品 Sample	添加回收测定值 Adding recovery measurements $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 Recovery rate %
1	45	90.0
2	48	96.0
3	42	84.0
平均值 Mean	45	90.0
RSD//%	6.67	

2.4 不确定度分量合成 将称样过程产生的相对合成不确定度、消解液定容产生的不确定度、标准溶液配制过程产生的不确定度、样品均一性产生的不确定度及其他因素产生的

不确定度进行合成。所以该方法中 As 含量的总合成相对标准不确定度为 $U_{rel} = 0.0394$, 合成标准不确定度为 0.00394 mg/kg。取置信水平为 95%, 包含因子 $k = 2$, 则扩展不确定度 $U = k \times 0.00394 = 0.00788$ mg/kg。因此,带鱼样品中总砷含量测定结果为 $w = 0.100 \pm 0.00788 (k = 2)$ 。

3 结论

该研究采用数学模型对带鱼中总砷含量的检测进行不确定度分析,从整个不确定度评定过程来看,各类不确定度分量对于最后合成不确定度的贡献主要来自于样品均一性、样品消解完全性及其他随机因素。因此,样品预处理过程尽可能保证样品均一性,且根据样品类型,优化消解过程等,以此提高检测结果的准确性。

参考文献

- [1] 王玉萍, 庞艳华, 李军, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定调味品中砷的含量[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 231—233.
- [2] 姜童祥, 胥艳. 电感耦合等离子体质谱法(ICP—MS)同时测定紫菜中砷、镉含量的不确定度评定[J]. 河南预防医学杂志, 2017, 28(6): 423—427.
- [3] 蔡江帆, 王志洪. 微波消解—电感耦合等离子体质谱(ICP—MS)法同时测定紫菜中 16 种稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(3): 19—24.
- [4] 刘海霞, 马小宁. 电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中的铅、镉和总砷[J]. 化学分析计量, 2014, 23(4): 31—33.
- [5] 刘同英, 武善风, 张立东. 电感耦合等离子体质谱法对花生中镉测量的不确定度评定[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 285—288.
- [6] 陆美斌, 李为喜, 李静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定谷物中砷和镉的不确定度评定[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 180—185.
- [7] 何龙波, 杨勇, 杨素萍, 等. 使用 ICPMS 测试大米中镉含量的测量不确定度评定[J]. 广州化工, 2017, 45(14): 135—138.
- [8] 国家市场监督管理总局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.
- [9] 国家市场监督管理总局. 化学分析测量不确定度评定: JJF 1135—2005[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.

(上接第 82 页)

- [33] GUSTAFSSON G, VON WACHENFELT E. Airborne dust control measures for floor housing system for laying hens[J]. CIGR Ejournal, 2006, VIII: 1—13.
- [34] TAN Z C, WANG X L, ZHANG Y. Aerodynamic deduster technologies for removing dust and ammonia in air streams[C]//Proceedings of international symposium livestock and environment. [s. l.]: ILES VII, 2005.
- [35] DOLEJS J, MASATA O, TOUFAR O. Elimination of dust production from stables for dairy cows[J]. Czech journal of animal science, 2006, 51(7): 305—310.
- [36] ALMUHANNA E. Dust control in livestock buildings with electrostatically-charged water spray[D]. Manhattan: Kansas State University, 2007:

236.

- [37] RONG L, NIESLEN P V, TONG G, et al. Computational fluid dynamics study on the influence of airflow patterns on carbon dioxide distribution in a scaled livestock building[C]//International conference on agricultural engineering. [s. l.]: [s. n.], 2008.
- [38] BULL M. Investigation of the impact of intensive broiler rearing on local fine particulate matter concentrations[J]. Water and environment journal, 2008, 22(1): 25—31.
- [39] VISSER M C, FAIRCHILD B, CZARICK M, et al. Fine particle measurements inside and outside tunnelventilated broiler houses[J]. Journal of applied poultry research, 2006, 15(3): 394—405.

本刊提示 参考文献只列主要的、公开发表的文献,序号按文中出现先后编排。著录格式(含标点)如下:(1)期刊——作者(不超过 3 人者全部写出,超过者只写前 3 位,后加“等”)。文章题名[J]。期刊名,年份,卷(期);起止页码。(2)图书——编著者.书名[M]。版次(第一版不写)。出版地:出版者,出版年;起止页码。(3)论文集——析出文献作者.题名[C]//.主编.论文集名.出版地:出版者,出版年;起止页码。

文稿题名下写清作者及其工作单位名称、邮政编码;第一页地脚注明第一作者简介,格式如下:“作者简介:姓名(出生年—),性别,籍贯,学历,职称或职务,研究方向”。

来稿请用国家统一的法定计量单位的名称和符号,不要使用国家已废除了的单位。如面积用 hm^2 (公顷)、 m^2 (平方米),不用亩、尺²等;质量用 t(吨)、kg(千克)、mg(毫克),不再用担等;表示浓度的 ppm 一律改用 mg/kg 、 mg/L 或 $\mu\text{L}/\text{L}$ 。