

# 石墨炉-原子吸收法测定饮用纯净水中 铅含量的不确定度

龚 纯, 刘小辉\*

(孝感市食品药品检验检测中心, 孝感 432000)

**摘 要:** **目的** 评定石墨炉-原子吸收法测定饮用纯净水中铅含量的不确定度。**方法** 分析影响饮用纯净水中铅含量测定的各种影响要素, 包括标准溶液、标准溶液稀释过程、原水样的体积、待测水样的体积、标准曲线拟合和测量结果重复性等, 并进行定量评定。**结果** 本方法测量的合成不确定度为 3.01%, 扩展不确定度为 6.02%。本方法测量饮用纯净水中铅含量的结果为 $(5.347 \pm 0.322)$  ng/mL ( $k=2$ , 置信区间 95%)。**结论** 通过对本方法的不确定度评定, 掌握引入不确定度的主要因素, 降低可控不确定度对实验结果的影响, 提高实验结果的准确性。

**关键词:** 石墨炉; 原子吸收光谱法; 铅; 不确定度

## Uncertainty of determination of plumbum in purified water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry

GONG Chun, LIU Xiao-Hui\*

(Xiaogan Center for Food & Drugs Inspection and Testing, Xiaogan 432000, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the uncertainty of determination of plumbum in purified water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Methods** The influencing factors of determination of plumbum content in purified water were analyzed, including standard solution, the dilution process of standard solution, the volume of water sample, the volume of water sample tested, standard curve fitting and the repeatability of testing results and so on, which were quantitatively evaluated. **Results** The synthetic uncertainty was 3.01%, and the expanded uncertainty was 6.02%. The results of plumbum content was  $(5.347 \pm 0.322)$  ng/mL ( $k=2$ ,  $CI=95\%$ ). **Conclusion** By evaluation of uncertainty of the experiment methods, the main factors which give rise to uncertainty are grasped. It can be used to reduce the influence of controllable uncertainty so as to improve the accuracy of experiment results.

**KEY WORDS:** graphite furnace; atomic absorption spectrophotometry; plumbum; uncertainty

### 1 引 言

饮用纯净水是人们日常生活中非常重要的特殊食品之一, 据国际运动医学专家建议, 65 kg 的人每天应饮用 2

L 水<sup>[1-4]</sup>。随着生活水平的提高, 人们对饮用纯净水质量的要求从单一的解渴转向卫生、安全及保健。为确保饮用纯净水的质量, 保障人民群众身体健康, 我国对饮用纯净水质量安全的检测提出了更高的要求。铅是食品安全风险监

\*通讯作者: 刘小辉, 主管技师, 主要研究方向为食品和化妆品安全检测。E-mail: 16670302@qq.com

\*Corresponding author: LIU Xiao-Hui, Technician Director, Xiaogan Center for Food & Drugs Inspection and Testing, Xiaogan 432000, China, E-mail: 16670302@qq.com

测检验中需严加控制的重金属元素,不可经人体代谢排出,具有蓄积性、持久性和不可逆性,可对人体肝肾功能造成伤害<sup>[5-8]</sup>。

石墨炉-原子吸收法是测量食品中铅含量最常用的方法,由于实验环境、仪器设备和人员操作等因素影响,会引入一定的不确定度。测量不确定度是与测量结果相关联的参数,可反映测量结果的准确性和可靠性<sup>[9,10]</sup>。因此,合理地评定测量不确定度对确保实验室测量结果的科学性、有效性具有重要意义。为保证测量结果的准确性,本研究对石墨炉-原子吸收法测定饮用纯净水中铅含量的不确定度进行评定。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

AA-7000 原子吸收分光光度计(日本岛津公司); XS64 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司); WX-8000 微波消解仪(上海屹尧公司);

铅单元素标准溶液(浓度: 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 批次: GSB 04-1742-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 浓硝酸、30%双氧水(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 实验用水(1 级水,  $\geq 18 \text{ M}\Omega$ , 沃尔奇 VR-60LH-A 实验室超纯水机制备)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 标准溶液的配制

铅标准系列溶液的配制: 先用移液器精密量取 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的铅单元素标准溶液 200  $\mu\text{L}$  于 10 mL 容量瓶中, 加 1%硝酸定容至刻度, 得 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  铅标准溶液; 再精密量取 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  铅标准溶液 100  $\mu\text{L}$  于 10 mL 容量瓶中, 加 1%硝酸定容至刻度, 得 200  $\text{ng}/\text{mL}$  铅标准溶液; 然后, 精密量取 200  $\text{ng}/\text{mL}$  铅标准溶液 1000  $\mu\text{L}$  于 10 mL 容量瓶中, 加 1%硝酸定容至刻度, 得 20  $\text{ng}/\text{mL}$  铅标准使用溶液。铅标准使用溶液经自动进样器分别配制成浓度为 2、4、6、8 和 10  $\text{ng}/\text{mL}$  的铅标准系列溶液。

#### 2.2.2 样品前处理

精密量取 10 mL 水样, 加入浓硝酸 100  $\mu\text{L}$ , 50 g/L 的硝酸镁溶液 100  $\mu\text{L}$ , 120 g/L 的磷酸二氢铵溶液 100  $\mu\text{L}$ 。同法制备样品空白。

#### 2.2.3 仪器条件

波长 283.3 nm; 狭缝宽 0.2 nm; 灯电流 10 mA; 干燥温度 150  $^{\circ}\text{C}$ 、20 s; 灰化温度 300  $^{\circ}\text{C}$ 、10 s, 800  $^{\circ}\text{C}$ 、3 s; 原子化温度 2400  $^{\circ}\text{C}$ 、2 s; 清洁温度 2550  $^{\circ}\text{C}$ 、2 s; 背景校正为氘灯。

#### 2.2.4 样品的测定

调节仪器至正常的工作状态, 自动吸取 2.2.1 和 2.2.2 中待测样液 20  $\mu\text{L}$  于石墨管内测量, 绘制标准曲线并测定样品, 测得样品中铅的浓度。

### 2.3 计算的数学模型

水样中铅的质量浓度计算公式:

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{A \times V_1}{V}$$

其中  $\rho(\text{Pb})$ ——水样中铅的质量浓度, 单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );

$\rho_1$ ——扣除空白后从标准曲线上查得水样中铅的质量浓度, 单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );

$V_1$ ——待测水样的体积, 单位为毫升( $\text{mL}$ );

$V$ ——原水样的体积, 单位为毫升( $\text{mL}$ )。

## 3 不确定度的评定

### 3.1 不确定度的来源

测量不确定度与实验过程中的方法、设备、器皿、标准物质和操作过程等多个因素有关。针对本测量过程, 不确定度的来源主要有标准溶液、标准溶液稀释过程、原水样的体积、待测水样的体积、标准曲线产生的不确定度和测量结果重复性引入的不确定度。

### 3.2 各分量不确定度的计算

#### 3.2.1 标准溶液引入的不确定度

此项不确定度的评定采用与水样中铅浓度接近且为标准溶液系列的中间浓度 6  $\text{ng}/\text{mL}$  作为考察对象。配制方法为: 首先用可调移液器精密量取 100  $\mu\text{L}$  浓度为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  铅单元素标准溶液至 10 mL 的容量瓶中, 加 1%硝酸定容至刻度, 混匀作为储备液; 再精密量取储备液 100  $\mu\text{L}$  储备液至 10 mL 的容量瓶中, 加 1%硝酸定容至刻度, 混匀得 100  $\text{ng}/\text{mL}$  铅标准溶液; 精密量取 100  $\text{ng}/\text{mL}$  铅标准溶液 600  $\mu\text{L}$  储备液至 10 mL 的容量瓶中, 加 1%硝酸定容至刻度, 混匀, 即得 6  $\text{ng}/\text{mL}$  的铅标准使用液。

##### 3.2.1.1 标准溶液浓度引入的不确定度

查标准物质证书可知, 铅单元素标准溶液标准值为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 相对扩展不确定度为 0.7% ( $k=2$ ), 则其相对标准不确定度为:  $u_{\text{rel}}(C_{1000})=0.0070/2=0.00350$ 。

##### 3.2.1.2 可调移液器引入的不确定度

###### (1) 可调移液器校准引入的不确定度

检定证书标明其容量允差为  $\pm 2 \mu\text{L}$ , 按均匀分布, 校准引入的不确定度为:  $u_1(V)=2/\sqrt{3}=1.1547 \mu\text{L}$ 。

###### (2) 溶液膨胀对可调移液器体积的影响

实验室温度波动为  $\pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ; 体积变化  $\Delta V_1=100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}=0.1050 \mu\text{L}$ ,  $\Delta V_2=600 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}=0.6300 \mu\text{L}$ ; 按均匀分布,  $u_2(\Delta V_1)=0.1050/\sqrt{3}=0.06062 \mu\text{L}$ ,  $u_2(\Delta V_2)=0.6300/\sqrt{3}=0.3637 \mu\text{L}$ 。

###### (3) 重复性对体积的影响

检定证书标明其重复性误差为 0.18  $\mu\text{L}$ , 则  $u_3(V)=0.1800 \mu\text{L}$ 。

以上 3 项合成得:

$$u(V_1) = \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(\Delta V_1) + u_3^2(V)} = \sqrt{1.1547^2 + 0.06062^2 + 0.1800^2} = 1.1702 \mu\text{L}, u_{\text{rel}}(V_1) = u(V_1)/V_1 = 1.1702/100 = 0.0117;$$

$$u(V_2) = \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(\Delta V_2) + u_3^2(V)} = \sqrt{1.1547^2 + 0.3637^2 + 0.1800^2} = 1.2239 \mu\text{L}, u_{\text{rel}}(V_2) = u(V_2)/V_2 = 1.2239/600 = 0.00204.$$

3.2.1.3 容量瓶引入的不确定度

(1)容量瓶校准引入的不确定度

20 °C 时, 10 mL A 级容量瓶的容量允差为±0.020 mL, 按均匀分布, 容量引入的标准不确定度为:  $u_1(10 \text{ mL}) = 0.020/\sqrt{3} = 0.01155 \text{ mL}$ 。

(2)溶液膨胀对可调移液器体积的影响

参考 3.2.1.2, 得  $u_2(10 \text{ mL}) = 100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.06062 \text{ mL}$ 。

以上 2 项合成得:

$$u(10 \text{ mL}) = \sqrt{u_1^2(10 \text{ mL}) + u_2^2(10 \text{ mL})} = \sqrt{0.01155^2 + 0.06062^2} = 0.06171 \text{ mL}, u_{\text{rel}}(10 \text{ mL}) = u(10 \text{ mL})/10 = 0.06171/10 = 0.00617.$$

由 3.2.1.2 和 3.2.1.3 可得稀释过程引入的合成相对不

确定度为:  $u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{2u_{\text{rel}}^2(V_1) + 3u_{\text{rel}}^2(10 \text{ mL}) + u_{\text{rel}}^2(V_2)} = \sqrt{2 \times 0.0117^2 + 3 \times 0.00617^2 + 0.00204^2} = 0.0198$ 。

则标准溶液的合成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_{1000}) + u_{\text{rel}}^2(C)} = \sqrt{0.00350^2 + 0.0198^2} = 0.0201.$$

3.2.2 原水样的量取引入的不确定度

20 °C 时, 10 mL A 级单线移液管的容量允差为±0.01 mL, 按均匀分布, 容量引入的不确定度为:  $u_1(10 \text{ mL}) = 0.01/\sqrt{3} = 0.005774 \text{ mL}$ ; 移液管和溶液稳定与校准稳定不同引入的不确定度, 实验室温度波动为±5 °C, 溶液膨胀产生的不确定度为:  $u_2(\Delta V) = 10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / \sqrt{3} = 0.006062 \text{ mL}$ ; 合成得:

$$u(V) = \sqrt{u_1^2(10 \text{ mL}) + u_2^2(\Delta V)} = \sqrt{0.005774^2 + 0.006062^2} = 0.008372 \text{ mL}, u_{\text{rel}}(V) = u(V)/V = 0.008372/10 = 0.000837.$$

3.2.3 待测水样的体积引入的不确定度

加入水样中的稳定剂和稀硝酸量少, 对体积构成的影响较少, 可忽略不计, 则  $u_{\text{rel}}(V) \approx u_{\text{rel}}(V) = 0.000837$

3.2.4 标准曲线产生的不确定度

5 个浓度水平的铅标准溶液分别测量 2 次, 分别得到相应的吸光度, 采用最小二乘法拟合, 得到线性方程  $Y = 0.00884X - 0.00322$  和相关系数  $r = 0.9997$ , 见表 1。根据贝塞尔方程计算标准曲线的剩余标准差:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (aX_i + b)]^2}{n-2}} = 0.001513$$

本次实验对水样进行了 10 次测量, 平均浓度为  $c_1 = 5.347 \text{ ng/mL}$ , 见表 2。根据贝塞尔方程计算本实验的标准曲线的不确定度为:

$$u(c) = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{c} - c_1)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} = 0.07856$$

其中  $n$ ——标准系列溶液的测量次数,  $n=10$ ;

$p$ ——待测水样的重复测量次数,  $p=10$ ;

$c_1$ ——待测水样测量浓度的平均值;

$\bar{c}$ ——标准系列溶液的平均值,  $\bar{c} = 6 \text{ ng/mL}$ ;

$c_i$ ——标准系列溶液各点的浓度值;

$a$ ——拟合曲线的斜率,  $a = 0.00884$ ;

$b$ ——拟合曲线的截距,  $b = -0.00322$ ;

$Y_i$ ——单次标准溶液测量的吸光度。

则标准曲线拟合引入的相对标准不确定度为:  $u_{\text{rel}}(c) =$

$$\frac{u(c)}{c_1} = 0.07856/5.347 = 0.0147.$$

表 1 标准系列溶液的浓度及其吸光度

Table 1 Concentration and absorbance of the standard series solution

浓度(ng/mL)	吸光度	
	1	2
2	0.0130	0.0162
4	0.0325	0.0322
6	0.0510	0.0467
8	0.0676	0.0688
10	0.0854	0.0848

表 2 水样重复测量结果

Table 2 Repeated test results of water samples

序号	吸光度	浓度(ng/mL)
1	0.0436	5.296
2	0.0488	5.885
3	0.0415	5.059
4	0.0424	5.161
5	0.0436	5.296
6	0.0490	5.907
7	0.0437	5.308
8	0.0421	5.127
9	0.0445	5.398
10	0.0413	5.036

## 3.2.5 测量结果重复性引入的不确定度

重复测量数据的标准不确定度为:

$$u(\text{rep}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n(n-1)}} = 0.08988 \text{ ng/mL}$$

则重复测量的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\text{rep}) = u(\text{rep})/c_1 = 0.08988/5.347 = 0.0168$$

## 3.3 相对标准不确定度的合成

由各个分量相对标准不确定度合成本次实验相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(C) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_s) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(V') + u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(\text{rep})}$$

$$= \sqrt{0.0201^2 + 0.000837^2 + 0.000837^2 + 0.0147^2 + 0.0168^2}$$

$$= 0.0301 = 3.01\%$$

合成标准不确定度为:  $U(C) = c_1 \times U_{\text{rel}}(C) = 5.347 \times 0.0301 = 0.161 \text{ ng/mL}$ ;

包含因子  $k=2$ , 铅的扩展不确定度为:  $U = k \times U(C) = 2 \times 0.161 = 0.322 \text{ ng/mL}$ ;

石墨炉-原子吸收法测定饮用纯净水中铅含量为:  $c(\text{Pb}) = (5.347 \pm 0.322) \text{ ng/mL} (k=2, \text{置信区间 } 95\%)$ 。

## 4 讨论

通过本研究分析, 影响石墨炉-原子吸收法测定饮用纯净水中铅含量的不确定度的主要因素为标准溶液引入、标准曲线拟合引入和测量结果的重复性引入, 其中以标准溶液引入的不确定度最大; 而水样的量取和制备对本测量的不确定度影响很小, 可忽略不计。因此, 使用石墨炉-原子吸收法测定饮用纯净水中铅含量, 应注意铅标准溶液浓度的准确性和可追溯性; 配制标准系列溶液的时候, 选择经计量检定合格的器具和合理的配制程序, 从而降低测量过程引入的不确定度。

## 参考文献

- [1] 吕学敏, 何祖安, 张冰冰, 等. 湖北省农村饮用水水质监测的质量分析[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(1): 75-76.  
Deng Z, Li MY, Zhang HL, et al. Analysis on quality monitoring of drinking water in rural areas of Hubei Province [J]. J Environ Health, 2014, 31(1): 75-76.
- [2] 叶必雄, 张岚. 环境水体及饮用水中抗生素污染现状及健康影响分析[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(2): 83-88.  
Deng Z, Li MY, Zhang HL, et al. Current status and health effects of antibiotics in environmental water and drinking water [J]. J Environ Health, 2015, 32(2): 83-88.
- [3] 朱小慧, 周韬, 张慧青, 等. 江门市区 2010-2011 年生活饮用水水质检测结果[J]. 职业与健康, 2013, 29(2): 104-106.  
Zhu XH, Zhou T, Zhang HQ, et al. The results of quality monitoring on drinking water in Jiangmen from 2010 to 2011 [J]. Occup Health, 2013, 29(2): 104-106.
- [4] 黄奕涛, 张伟坚, 石焕桥, 等. 增城市农村饮用水安全工程水质卫生状况调查[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(3): 72-73.  
Huang YT, Zhang WJ, Shi HQ, et al. Investigation on water quality of drinking water safety project in rural area of Zengcheng [J]. J Environ Health, 2013, 30(3): 72-73.
- [5] 董喆, 李梦怡, 张会亮, 等. 原子吸收法测定泡菜中铅含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 1011-1017.  
Deng Z, Li MY, Zhang HL, et al. Uncertainly evaluation for determination of lead in pickled vegetables by atomic absorption spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 1011-1017.
- [6] 宋美英, 郭秋兰, 孙艺, 等. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定小麦粉中镉含量的不确定度分析[J]. 食品与发酵科技, 2016, 44(1): 100-104.  
Song MY, Guo QL, Sun Y, et al. Determination of cadmium content in wheat flour by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Ferment Technol, 2016, 44(1): 100-104.
- [7] 莫招育, 陈志明, 谢鸿, 等. 石墨炉原子吸收法测定室内积尘中铅含量不确定度评定[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(3): 124-128.  
Mo ZY, Chen ZM, Xie H, et al. Determination of uncertainty for lead content in indoor dust by graphite furnace atomic absorption method [J]. Environ Sci Manag, 2013, 38(3): 124-128.
- [8] 刘淑晨, 刘丽, 夏海青. 石墨炉原子吸收分光光度法测定海蟹中镉的不确定度[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(S1): 9-11.  
Liu SY, Liu L, Xia HQ, et al. The uncertainty of determination of cadmium in crab by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. Chin J Food Hyg, 2015, 27(S1): 9-11.
- [9] 塔依尔·斯拉甫力, 鲜青龙, 武洪丽. 火焰原子吸收法测定食品中铜元素含量的不确定度评定[J]. 计量与测试技术, 2015, 42(7): 95-97.  
Tayier-Silafuli, Xian QL, Wu HL. Evaluation of uncertainty in determination of cuprum in food by flame atomic absorption spectrometry [J]. Metrol Meas Tech, 2015, 42(7): 95-97.
- [10] 刘燕芬. 原子吸收法测定水样中铜含量的不确定度评定[J]. 资源节约与环保, 2015, 33(9): 81-82.  
Liu YF. Evaluation of uncertainty in determination of copper in water samples by atomic absorption spectrometry [J]. Resources Econom Environm Protect, 2015, 33(9): 81-82.

(责任编辑: 姚 菲)

## 作者简介



龚 纯, 副主任药师, 主要研究方向为实验室质量管理与食品安全检测。  
E-mail: gongchun0127@163.com



刘小辉, 主管技师, 主要研究方向为食品和化妆品安全检测。  
E-mail: 16670302@qq.com