

石墨炉原子吸收光谱测定加热不燃烧烟烟草材料中铅含量的不确定度评定

段 勤, 肯生叶, 杨雪燕, 田飞宇, 杨 屹, 张建波

(云南养瑞科技集团有限公司, 云南 昆明 650501)

摘要: 为评价石墨炉原子吸收光谱法 (GF-AAS) 测定加热不燃烧烟 (HNB) 烟草材料中铅含量检测方法的可靠性和检测结果的准确性, 采用自下而上法 (bottom-up) 评定铅含量检测结果的不确定度, 分析了测量不确定度的来源及各不确定度分量的影响程度。结果表明, 加热不燃烧烟烟草材料中铅含量为 2.02 mg/kg, 扩展不确定度为 0.26 mg/kg ($k=2$)。测量不确定度主要来源于标准曲线拟合和仪器稳定性。故选择适宜的试验方案及试剂, 设置合适的仪器参数, 确保良好的仪器状态及性能, 是获得准确检测结果的前提条件。

关键词: 不确定度; 铅; 石墨炉原子吸收光谱法; 加热不燃烧烟

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2019)04-0293-06

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2019.04.013

Uncertainty Evaluation of Determination of Lead in Tobacco Material of Heat-Not-Burn by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

DUAN Qin, KEN Sheng-ye, YANG Xue-yan, TIAN Fei-yu, YANG Yi, ZHANG Jan-bo

(YunnanYangrui Tech Group Co., Ltd, Kunming 650501, China)

Abstract: In order to verify the reliability of the method for detecting the contents of lead (Pb) in tobacco material of heat-not-burn (HNB) by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) and the accuracy of the results, the measurement uncertainty was evaluated using the “bottom-up” to analyze the source of the uncertainty and the influence from uncertainty components. The results showed that: the content of Pb in tobacco material of HNB was 2.02 mg/kg, and the expanded uncertainty of Pb was 0.26 mg/kg ($k=2$). The standard curve fitting process and the stability of the instrument were the main sources of uncertainty. Adopting an appropriate experiment scheme and reagents, and setting the appropriate instrument parameters can ensure the accuracy and reliability of the results.

Key words: uncertainty; lead; graphite furnace atomic absorption spectrometry; Heat-Not-Burn

烟草制品中重金属含量的检测一直是烟草行业的重要课题, 铅元素也被列为烟草制品成分披露和管制的名单中^[1-3]。加热不燃烧烟 (HNB) 作为一种

新型烟草制品, 其产香段的烟草材料是当今世界烟草行业研究的重点^[4]。然而对于加热不燃烧烟产香段烟草材料重金属检测的研究鲜有报道。不确定度

收稿日期: 2019-08-02; 修订日期: 2019-10-31.

基金项目: 广东中烟工业有限责任公司项目 (QJ/GY G03.009/01)

作者简介: 段勤, 女, 本科, 主要从事烟草化学分析及安全性评价, E-mail: 260316090@ qq.com

通信作者: 肯生叶 (1986-), 工学硕士, 主要研究方向是烟草化学分析及安全性评价, E-mail: 846426288@ qq.com.

作为评价检测结果准确性和检测方法可靠性重要特征之一,自上而下法(top-down)被广泛应用于烟草行业^[5-12]. 本试验对石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)测定加热不燃烧烟烟草材料中铅含量的过程进行详细分析,运用“bottom-up”法评定该方法的不确定度,明确测量不确定度的主要来源,为获得可靠的检测方法和准确的检测数据提供技术支撑.

1 试验部分

1.1 仪器

MS204S 电子分析天平(梅特勒托利多仪器(上海)有限公司);WX-6600 微波消解仪(上海屹尧分析仪器有限公司);Nov AA 400P 石墨炉原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司);DKQ 电热板(上海屹尧分析仪器有限公司);Milli-Q IQ7000 纯水机(默克化工技术(上海)有限公司);MJ-BL25B3 搅拌机(广州美的生活电器制造有限公司).

1.2 试剂

加热不燃烧卷烟 A(美国);浓硝酸、双氧水、氢氟酸(均为优级纯,上海安普实验科技股份有限公司);去离子水(电阻率 $\geq 18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$);胶体钯(批号 20181130,成都微检生物科技有限公司);Pb 单元素标准溶液(GSB 04-1742-2004,质量浓度 $1\text{ 000 }\mu\text{g/mL}$,国家标准物质中心).

1.3 样品前处理

取约 50 g HNB 产香段烟丝,用搅拌机打成粉末状,称取约 0.2 g 粉末置于消解罐中,加入 6 mL 65% 硝酸,置于 120 ℃ 电热板上敞口加热 10 min. 再加入 1 mL 30% 过氧化氢,置于 120 ℃ 电热板上敞口加

热 10 min,冷却至室温. 再加入 1 mL 40% 氢氟酸,进行微波消解. 以 20 ℃/min 从室温升温至 130 ℃,保持 10 min;以 10 ℃/min 从 130 ℃ 升温至 160 ℃,保持 10 min;以 10 ℃/min 从 160 ℃ 升温至 19 ℃,保持 20 min,冷却至室温,取出消解罐,在 120 ℃ 赶酸至 0.2 mL 左右,用 1% 硝酸溶液定容至 50 mL 容量瓶,待测. 同时做试剂空白.

1.4 样品分析

仪器分析条件:铅空心阴极灯,波长 283.3 nm,狭缝宽度 0.8 nm,灯电流 3.0 mA;灰化温度 650 ℃,原子化温度 2 000 ℃;加 5 μL 胶体钯基体改进剂.

检测方法:采用石墨炉原子吸收光谱仪,吸取 20 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液,自动稀释为 0、4、8、12、16、20 $\mu\text{g/L}$ 系列标准工作溶液,采用氘灯扣背景,测定其吸光度值,绘制标准曲线,计算待测样品铅的含量.

1.5 结果计算模型

铅元素含量的数学模型:

$$X = \frac{c \times v}{m \times 1\text{ 000}} \tag{1}$$

式中: X 为样品铅元素含量,mg/kg; c 为样品溶液中铅元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; v 为样品定容后的体积,mL; m 为样品的质量,g.

2 不确定度来源识别

根据铅含量计算的数学模型,结合样品前处理及检测过程,不确定度的来源根据因果图进行识别,如图 1 所示. 不确定度的主要来源为样品质量 m 、样品定容体积 v 、样品中铅检测浓度 c 、重复性试验 R 及仪器稳定性 W .

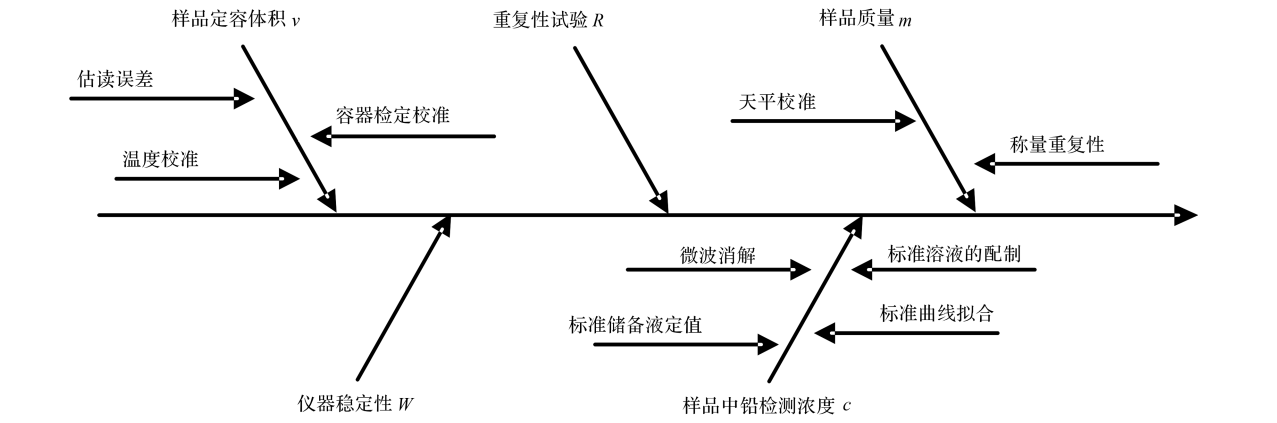


图 1 不确定度来源因果图
Fig. 1 Causal diagram of source of uncertainty

3 不确定度各分量的评定

3.1 样品质量相对不确定度评定 $\mu_{rel}(m)$

样品质量的标准不确定度 $\mu(m)$ 来源于天平称量误差 $\mu(m_1)$ 和称量重复性 $\mu(m_2)$ 。由天平检定证书查得电子天平的最大允许误差为 $\pm 0.1\text{ mg}$, 称量误差应计算两次, 一次毛重, 一次空盘。按照均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 则 $\mu(m_1) = \sqrt{2 \times 0.1 / \sqrt{3}} = 0.082\text{ mg}$ 。用同一天平对同一样品进行 10 次重复性称量, 根据贝塞尔公式^[13] 计算称量结果的标准偏差 $s = 0.27\text{ mg}$, 则 $\mu(m_2) = s / \sqrt{10} = 0.086\text{ mg}$ 。称量平均值 $\bar{m} = 0.2018\text{ g}$, $\mu_{rel}(m) = \mu(m) / \bar{m} = \sqrt{\mu(m_1)^2 + \mu(m_2)^2} / \bar{m} = 0.0006\%$ 。

3.2 样品定容体积相对不确定度 $\mu_{rel}(v)$ 评定

根据样品消解定容前处理过程, 样品定容体积的标准不确定度 $\mu(v)$ 来源于 50 mL A 级容量瓶容量允差 $\mu(v_1)$ 、估读误差 $\mu(v_2)$ 和温度效应 $\mu(v_3)$ 。查阅文献[14], 20℃时 50 mL A 级容量瓶的容量允许误差为 $\pm 0.05\text{ mL}$, 按照均匀分布, $\mu(v_1) = 0.05 / \sqrt{3} = 0.029\text{ mL}$ 。容量瓶定容时估读误差经验值为

$\pm 0.03\text{ mL}$, 按照均匀分布, $\mu(v_2) = 0.03 / \sqrt{3} = 0.017\text{ mL}$ 。容量瓶校准温度为 20℃, 与容量瓶实际使用温度不同, 约相差 5℃, 水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 则 50 mL 容量瓶体积变化为 $50\text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 5\text{ }^\circ\text{C} = 0.053\text{ mL}$, 按照均匀分布, $\mu(v_3) = 0.053 / \sqrt{3} = 0.031\text{ mL}$ 。

$$\begin{aligned}\mu_{rel}(v) &= \mu(m) / v \\ &= \sqrt{\mu(v_1)^2 + \mu(v_2)^2 + \mu(v_3)^2} / v \\ &= 0.0009\%\end{aligned}\tag{2}$$

3.3 样品中铅检测浓度相对不确定度 $\mu_{rel}(c)$ 评定

样品中铅检测浓度相对不确定度 $\mu_{rel}(c)$ 来源于标准储备液定值 $\mu_{rel}(c_1)$ 、标准溶液配制过程 $\mu_{rel}(c_2)$ 、标准曲线拟合 $\mu_{rel}(c_3)$ 和微波消解前处理 $\mu_{rel}(c_4)$ 。

(1) 标准储备液定值。由标准物质证书中查得 Pb 标准物质相对扩展不确定度为 0.7%, $k = 2$, 则 $\mu_{rel}(c_1) = 0.35\%$ 。

(2) 标准溶液配制过程。根据铅标准溶液配制过程, 配制使用了 2 次 1 mL 的 A 级分度吸量管、2 次 100 mL A 级容量瓶、1 次 2 mL 的 A 级分度吸量管和 1 次 10 mL A 级容量瓶, 如表 1 所列。

表 1 容量瓶和分度吸量管的相对不确定度
Table 1 Uncertainty introduced by flask and pipette

项目	标准不确定度分量/mL			合成相对不确定/%
	允差引入的标准不确定度	温度效应引入的标准不确定度	估读误差引入的标准不确定度	
1 mL A 级吸量管	0.004 6	0.000 6	0.002 3	0.005 2
2 mL A 级吸量管	0.014 4	0.007 5	0.003 0	0.003 3
100 mL A 级容量瓶	0.057 7	0.060 6	0.028 9	0.000 9
10 mL A 级容量瓶	0.011 5	0.006 1	0.005 8	0.001 4

根据表 1 容量瓶和分度吸量管的相对不确定度, Pb 标准溶液配制过程引入的相对不确定度:

$$\begin{aligned}\mu_{rel}(c_2) &= \sqrt{2 \times \mu_{rel}(V_{\text{吸}-1})^2 + 2 \times \mu_{rel}(V_{\text{容}-100})^2 +} \\ &\sqrt{\mu_{rel}(V_{\text{吸}-2})^2 + \mu_{rel}(V_{\text{容}-10})^2} = 0.0085\%\end{aligned}\tag{3}$$

(3) 标准曲线拟合。根据文献[10], 标准曲线拟合引入的不确定度计算公式:

$$\begin{aligned}\mu_{rel}(c_3) &= s / (b \times \bar{c}) \times \\ &\sqrt{(1/p) + (1/n) + [(\bar{c} - \bar{c}')^2 / \sum_{i=1}^n (c'_i - \bar{c}')^2]}\end{aligned}\tag{4}$$

式中: s 为试验标准差, $s = 0.21093$; b 为标准曲线

的斜率, $b = 0.0020806$; n 为标准溶液的检测的总次数, $n = 2 \times 6 = 12$; p 为被测样品的检测次数, $p = 6$; $\bar{c}$ 为待测样品溶液浓度的平均值, $\bar{c} = 8.68\text{ }\mu\text{g/L}$; $\bar{c}'$ 为各级标准溶液浓度的平均值, $\bar{c}' = 10\text{ }\mu\text{g/L}$; c'_i 为标准工作溶液的浓度, 则 $\mu_{rel}(c_3) = 5.91\%$ 。

(4) 微波消解前处理。根据样品前处理的方法, 样品消解过程因受酸体系、预消解条件、微波消解过程温度和密闭性、赶酸条件、样品性质、元素性质等因素的影响, 导致待测样品浓度可能因消解不完全、吸附、挥发以及二次污染出现偏差。由此引入的不

确定度,可通过加标回收率试验进行评估. 样品 4 次加标回收试验回收率如表 2 所列.

表 2 回收率			
Table 2 Recoveries (n=4)			
原含量 /(mg/kg)	加标量 /(mg/kg)	测定量 /(mg/kg)	回收率 /%
1.920 0	0.500 0	2.422 5	100.5
	1.000 0	2.890 0	97.0
	1.500 0	3.315 0	93.0
	2.000 0	3.990 0	103.5

根据表 2 回收率,微波消解前处理过程引入的相对不确定度:

$$\mu_{rel}(c_4) = \mu(c_4) / \bar{R} = s(R_k) / (\sqrt{n} \times \bar{R}) \quad (5)$$
式中: $s(R_k)$ 为 4 次加标回收试验回收率的标准偏差,可根据贝塞尔公式计算得到 $s(R_k) = 4.53$; n 为加标回收试验次数, $n = 4$; $\bar{R}$ 为 4 次加标回收试验加标回收率的平均值, $\bar{R} = 98.5\%$, 则 $\mu_{rel}(c_4) = 0.023\%$.

(5) 样品中铅检测浓度相对不确定度 $\mu_{rel}(c)$:

$$\mu_{rel}(c) = \sqrt{\mu_{rel}(c_1)^2 + \mu_{rel}(c_2)^2 + \mu_{rel}(c_3)^2 + \mu_{rel}(c_4)^2} = 5.92\% \quad (6)$$

3.4 重复性试验引入的相对不确定度 $\mu_{rel}(R)$

对样品 A 进行 6 次重复性试验,包括样品称量、样品定容及样品中元素浓度检测等. 6 次重复性试验检测结果分别为 1.92、1.97、2.05、2.01、2.00、2.19 mg/kg,铅含量的平均值 $\bar{X} = 2.02 \text{ mg/kg}$, 6 次重复性试验的标准偏差 $s = 0.092$, 则 $\mu_{rel}(R) = s / (\sqrt{n} \times \bar{X}) = 0.019\%$.

3.5 仪器稳定性引入的相对不确定度 $\mu_{rel}(W)$

根据文献[10]和[13],仪器信号响应的稳定性属于 B 类不确定度,查阅仪器检定证书,该仪器短期稳定性的测试结果取 5%,按均匀分布考虑 $k = \sqrt{3}$,稳定性引入的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(W) = 5\% / \sqrt{3} = 2.887\%$.

3.6 合成不确定度、扩展不确定度及结果表示

铅元素的合成不确定度:

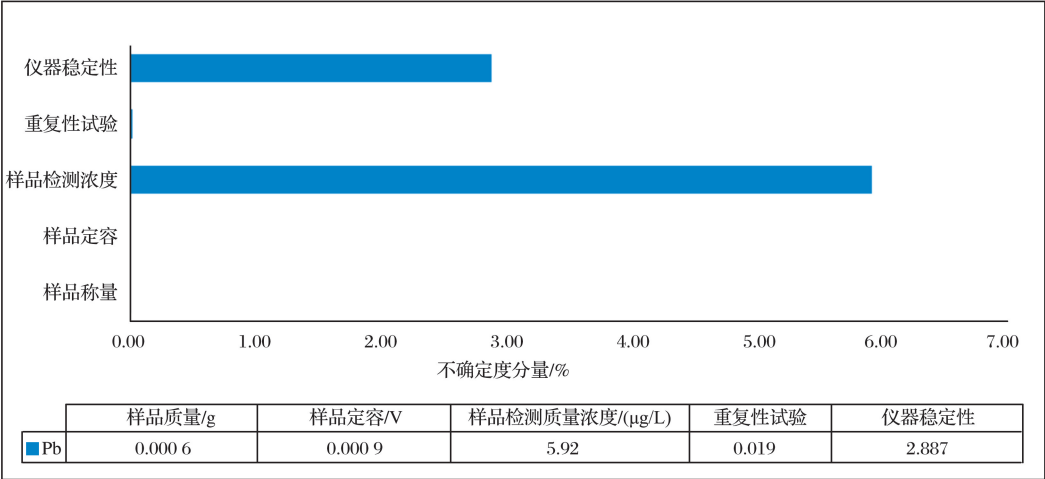
$$\mu(X) = \bar{X} \times \mu_{rel}(X) = \bar{X} \times \sqrt{\mu_{rel}(m)^2 + \mu_{rel}(v)^2 + \mu_{rel}(c)^2 + \mu_{rel}(R)^2 + \mu_{rel}(W)^2} \quad (7)$$
按照正态分布,取置信概率 $P = 95\%$,扩展因子 $k = 2$,则扩展不确定度 $U = \mu(X) \times k$. 根据不确定度分量直方图(如图 2 所示),Pb 合成不确定度 $\mu(X_{Pb}) = 0.13 \text{ mg/kg}$,Pb 的扩展不确定度 $U_{Pb} = 0.26 \text{ mg/kg}$,则样品中 Pb 含量的结果表示为 $(2.02 \pm 0.26) \text{ mg/kg}$.

图 2 不确定度分量直方图

Fig. 2 Histogram of uncertainty components

4 结论

利用石墨炉原子吸收光谱法测定加热不燃烧烟

烟草材料,样品中的 Pb 含量为 2.02 mg/kg,其扩展不确定度分别为 0.26 mg/kg ($k = 2$). 从不确定度评定过程得出,样品元素检测浓度和仪器稳定性是总

合成不确定度的主要影响因素,重复性试验、样品定容、样品称量的影响可忽略不计。而样品元素检测浓度的不确定度主要来源于标准曲线拟合和标准储备液定值,微波消解前处理和标准溶液的配制对样品元素检测浓度的不确定度影响可忽略不计。因此,在铅元素检测过程中,购买合格稳定的标准储备溶液,多次重复测定光谱强度取平均值,不断摸索仪器性能及优化方法参数,使仪器性能达到最佳状态,可有效的降低测量的不确定度,保证测量结果的准确、可靠。

参考文献:

- [1] 刘秀彩,陈昱,郑洁琼,黄惠贞,梁晖.卷烟中砷、铅、铬、镉、镍的石墨炉原子吸收测定[J].中国烟草学报,2011-02,32(1):71-74,79. [LIU Xiu-cai, CHEN Yu, ZHENG Jie-qiong, HUANG Hui-zhen, LIANG Hui. Determination of arsenic, lead, cadmium, chromium, nickle in cigarette by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2011-02, 32(1):71-74,79.]
- [2] 侯宏卫,朱凤鹏,唐纲岭,胡清源.接装纸中铬、铬、镍的石墨炉原子吸收光谱测定[J].烟草科技,2009(5):34-37. [HOU Hong-wei, ZHU Feng-peng, TANG Gang-ling, HU Qing-yuan. Determination of cadmium, chromium, nickle in tipping paper by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Tobacco Science & Technology, 2009(5):34-37.]
- [3] 古君平,林宝敏,刘殷,王华.电感耦合等离子体质谱法测定再造烟叶中17种痕量元素[J].食品安全质量检测学报,2017,8(5):1783-1788. [GU Jun-ping, LIN Bao-min, LIU Yin, WANH Hua. Simultaneous determination of 17 trace elements in reconstituted tobacco by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(5):1783-1788.]
- [4] 刘亚丽,王金棒,郑新章,邱纪青,洪群业,龚金龙,郑路.加热不燃烧烟草制品发展现状及展望[J].中国烟草学报,2018,24(4):91-106. [LIU Ya-li, WANG Jin-bang, ZHENG Xin-zhang, QIU Ji-qing, HONG Qun-ye, GONG Jin-long, ZHENG Lu. Current status and prospect of heat-not-burn tobacco products [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2018, 24(4):91-106.]
- [5] 中国实验室国家认可委员会,CNAS-GL06:2018 化学分析中不确定度的评估指南[S].北京:中国计量出版社,2018:1-149. [China National Accreditation Service for Conformity Assessment ,CNAS-GL06:2018 Guidance on Evaluating the uncertainty in chemical Analysis[S].Beijing: China metrology press, 2018:1-149.]
- [6] Kristiansen J. Description of a generally applicable model for the evaluation of uncertainty of measurement in clinical chemistry[J]. Clin Chem Lab Med,2001,39(10):920-931.
- [7] ISO. GUM195 Guide to expression of uncertainly in measurement, corrected and reprinted [S]. Geneva: International Organization for Standardization, 1995:1-15.
- [8] 高川川,史训瑶,朱文静,楼小华,张晓瑜.用质控图和稳健统计-迭代法评估烟草中钾的实验室测量不确定度[J].烟草科技,2015,48(3):53-60. [GAO Chuan-chuan, SHI Xun-yao, ZHU Wen-jing, LOU Xiao-hua, ZHANG Xiao-yu. Uncertainty in Laboratory Measurement of Potassium in Tobacco by Quality Control Chart and Robust Statistics - Iterative Method [J]. TobaccoScience & Technology, 2015, 48(3):53-60.]
- [9] 许永,李超,杨乾栩,秦云华,蒋薇,刘志华,吴亿勤,蒋次清,张承明,刘巍.连续流动法测定烟草中总糖、还原糖、氯、钾含量的不确定度评定[J].食品与机械,2017,33(12):61-64,75. [XU Yong, LI Chao, YANG Qian-xu, QIN Yun-hua, JIANG Wei, LIU Zhi-hua, WU Yi-qin, JIANG Ci-qin, ZHANG Cheng-ming, LIU Wei. Uncertainty evaluation of the determination of total sugar, reducing sugar, chlorine, potassium in tobacco[J]. Food & Machinery, 2017, 33(12):61-64,75.]
- [10] 杨波,段凤敏,丁金玲,保志娟.ICP-MS测定烟草中重金属及其不确定度分析[J].安徽农业科学,2015,43(35):126-128,213. [YANG Bo, DUAN Feng-min, DING Jin-ling, BAO Zhi-juan. Determination of heavy metals in tobacco by ICP-MS and evaluation of uncertainty[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2015,43(35):126-128,213.]
- [11] 陈建宁,王延花,毛富仁.微波消解-ICP法测定土壤中重金属元素的不确定度评定[J].中国环境监测,2014,30(2)29-134. [CHEN Jian-ning, WANG Yan-hua, MAO Fu-ren. Evaluation on uncertainty of heavy metal in the soil determined by ICP with microwave digestion [J]. Environmental Monitoring in China, 2014,30(2)29-134.]
- [12] 陈丹,李苓,彭丽娟,张燕,李素华.电感耦合等离子质谱法测定烟草中6种元素的不确定度[J].烟草科技,2015,48(11):40-46. [CHEN Dan, LI Ling,

- PENG Li - juan, ZHANG Yan, LI Su - hua. Uncertainties in measurement of six elements in tobacco by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48 (11): 40 - 46.]
- [13] 江苏省计量科学研究院, 中国计量科学研究院, 北京理工大学, 等. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2012: 1 - 53. [Jiangsu provincial institute of metrology, China institute of metrology, Beijing institute of technology et al. JJF 1059.1 - 2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S]. Beijing: China metrology press, Beijing: China metrology press, 2012: 1-53.]
- [14] 河南省计量科学研究院, 上海市计量测试技术研究院, 北京市计量检测科学研究院, 等. JJG 196-2006 常用玻璃容器 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2012: 1-22. [Henan provincial institute of metrology, Shanghai metrology and testing technology research institute, Beijing institute of measurement and testing, et al. JJG 196-2006 Working glass container [S]. Beijing: China metrology press, 2012: 1-22.]
-

请速订阅 2020 年《分析测试技术与仪器》

如果您想

了解当代分析测试领域的新进展与新动向

交流分析测试研究的新理论与新成果

开发分析测试研究工作的新技术与新方法

扩展分析测试仪器的新用途与新功能

研制分析测试的新仪器与新组件

.....

请您订阅向国内外公开发行的《分析测试技术与仪器》杂志, 刊号 $\frac{\text{ISSN } 1006-3757}{\text{CN } 62-1123/O6}$, 邮发代号: 54-90, 定

价: 15 元/册, 全年定价 60 元. 投稿请与《分析测试技术与仪器》编辑部联系, 联系电话: 0931-4968280, E-mail: fxcsc@licp.cas.cn, 网址: <http://www.fxcjsjyq.net>, 联系人: 张晓鸿, 地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号, 中国科学院兰州化学物理研究所.