



四川省预防医学会卫生检验分会 第十七届学术年会

论 文 集

主办：四川省预防医学会

承办：四川省预防医学会卫生检验分会
成都市疾控中心

2019年10月 四川·乐山

目录

理化部分

亲水作用液相色谱串联质谱法测定头发中尼古丁和可替宁.....	1
SPME-GC-MS测定食品挥发性香气成分的研究进展.....	3
水中邻苯二甲酸酯的分析方法研究进展.....	5
LC-MS/MS测定黄酒中生物胺研究.....	13
高效液相色谱法-紫外/荧光检测法测定底泥中16种多环芳烃.....	15
沉积物中多环芳烃分析方法研究进展.....	20
离子液体液液微萃取-高效液相色谱法同时测定人血清中八种维生素E异构体.....	26
LLME-GC-MS检测婴幼儿纸尿裤中5种香气致敏原研究.....	29
可溶性层状双氢氧化物直接沉淀提取-高效液相色谱法测定牛奶中七种四环素类抗生素.....	33
基于饮用水硫酸盐测定方法比较培养卫检质控能力的实验教学设计.....	35
冬虫夏草砷形态及安全性分析.....	37
分步聚焦大体积进样-液质联用新方法分析生物样品中超痕量的河豚毒素.....	38
微波消解ICP-MS法测定一次性纸质食品接触制品中六种元素.....	43
微波消解-火焰原子吸收法测定土壤中铅的应用.....	46
工作场所空气中磷酸的电感耦合等离子体发射光谱测定法.....	48
高效液相色谱法测定尿样中米酵菌酸.....	51
微波消解-氢化物发生-双通道原子荧光法同时检测土壤中砷汞方法的探究.....	53
3-取代BINOL酰胺催化合成杂环酮衍生物.....	55
微波消解-原子荧光法同时测定化妆品砷和汞含量.....	60
液液萃取-超高效液相色谱串联质谱法同时测定饮用水中9种氨基甲酸酯类农药.....	63
高效液相色谱法同时测定蔬菜中10种植物生长调节剂残留.....	67
二次热解吸-气相色谱法测定公共场所空气中30种挥发性有机污染物.....	69
固相萃取-毛细管气相色谱法测定生活饮用水中16种硝基苯类化合物.....	74
涡旋辅助-分散液液微萃取-毛细管气相色谱法测定生活饮用水中的氯苯类化合物.....	79
微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定松茸中9种金属元素.....	81
固相膜萃取-气相色谱-串联质谱法测定饮用水中67种农药残留.....	83
超高效液相色谱-四极杆-轨道阱高分辨质谱法测定婴幼儿食品中三种蛋白质的方法研究.....	88
超声辅助提取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定富硒大蒜中硒形态.....	92
2014年-2015年达州市食品中重金属及有害元素监测结果分析.....	96
2015-2016年达州市主城区蔬菜和茶叶中农药残留监测结果分析.....	100
达州市主城区学校周边米面制品铝残留监测结果分析.....	104
德阳市市售食品中反式脂肪酸含量的调查研究.....	105
德阳市市售植物油中反式脂肪酸含量的调查研究.....	108
四川省市售食品中双酚A和双酚S检测结果分析.....	111
对耗氧量结果计算公式中参数C的意义的质疑.....	115
全自动石墨消解-ICP-MS法同时测定食品中铜和铅.....	116
吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定饮用水中27种挥发性有机物.....	119
固相微萃取-气质联用法同时测定饮用水中5种挥发性有机物.....	123
液液萃取-超声辅助衍生生化气相色谱法同时测定水中二氯乙酸、三氯乙酸和2,4-滴.....	126
气相色谱质谱法测定鸡蛋中的五氯酚钠残留量.....	128
超声提取-高效液相色谱法同时测定PM _{2.5} 中16种多环芳烃.....	131
氯胺消毒中对消毒副产物三卤甲烷的控制研究.....	135
自贡水厂液氯与氯胺消毒对三卤甲烷生成的实验研究.....	139
离子迁移谱技术在水污染物检测中的应用.....	141
高效液相色谱法同时测定瓜果中6种植物生长调节剂.....	146
碘盐测定中分光光度法的运用探讨.....	149
离子色谱在水质检测中的应用.....	151
2015年至2019年射洪地区孕妇尿碘检测水平分析.....	152
工作场所空气中过氧化苯甲酰含量的气相色谱测定法.....	153
活性炭管及二硫化碳在色谱分析中的验收方法探讨.....	156
火焰原子吸收法测定土壤镍结果的不确定度评定.....	158

[8]王在峰.二硫化碳硝化提纯方法的改进[J].化学试剂,200(1)[9]安建华,韦红映.一种适合实验室提纯二硫化碳的方法[J].资源与环境,2017,43(7):189-200.

[10]GBZ2.1-2007.中华人民共和国国家职业卫生标准[S].

火焰原子吸收法测定土壤镍结果的不确定度评定

杨群 周佳欣 陈俊仙

(四川泰安生科技咨询有限公司 成都 610041)

用火焰原子吸收光谱法测定土壤中镍的含量,计算测定值的不确定度。当测定值在临界值附近或用户有需求或质量控制有要求时不确定度尤为重要,它是“表征合理地赋予被测量之值的分散性,与测量结果相联系的参数”。对土壤中镍含量测定的不确定度进行评定,通常考虑土壤样品称量、消化定容、标准系列的配制及测量等环节引入的不确定度,测量不确定度是检测结果客观真实性的依据。对各分量引入的不确定度进行分析比较,计算和评定火焰原子吸收光谱法测定土壤中镍含量的不确定度,可以深入理解及正确使用我们的测定数据。

1.材料和方法

1.1 仪器、量具与试剂

1.1.1 A3AFG-12 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)

仪器条件:波长:232.0nm;光谱宽带:0.2nm;燃气流量:1300mL/min;燃烧器高度:7mm。

1.1.2 YP5002 型百分之一天平:上海佑科仪器仪表有限公司;FA2004 型万分之一天平:上海良平仪器仪表有限公司。

1.1.3 25mL、50mL、100mL 容量瓶,2mL、5mL 移液管(A级)均为天波制造的。

1.1.4 硝酸、盐酸、氢氟酸均为优级纯;实验用水为 18.25MΩ 的去离子水。

1.1.5 镍标准溶液 $C_1=1000\mu\text{g/mL}$:国家有色金属及电子材料分析测试中心 国标(北京)检验认证有限公司提供,编号:GSB04-1740-2004,批号:185023-1, $U=0.7\%$, $k=2$;质控样:由环境保护部标准样品研究所提供,批号 ESS-5,标准值为 $W_0=29.7\text{mg/kg}$, $U=3.4\text{mg/kg}$, $k=2$ 。

1.2 测定方法

1.2.1 样品前处理:称取 0.2g(精确至 0.1mg)过筛土壤样品于消解罐中,经微波消解后,定容至 25.00mL,摇匀静置后,取上清液测定。

1.2.2 标准系列配制及测定

取 5.00mL 镍标准溶液(1.1.5)于 100mL 容量瓶中,配制成 $C_2=50.0\text{mg/L}$ 的镍标准应用液,分别吸取镍标准应用液 0.0mL、0.10mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL 于 6 个 50mL 容量瓶中,用 1+99 硝酸定容至刻度。配制成浓度为 0.0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的镍标准系列。

将镍标准系列溶液依次喷入火焰,进行测定。用质量浓度 C 和吸光度 A 建立校准曲线 $y=0.1206x+0.0059$,相关系数 $r=0.9996$ 。测定结果见表 1。

表 1 标准系列测定与计算结果表

镍浓度 C (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
吸光度 (A)	0.0019	0.0183	0.0331	0.0668	0.1277	0.2461
$0.1206x+0.0059$ (由校准曲线回归计算出的吸光度)	0.0059	0.0180	0.0300	0.0662	0.1265	0.2471
$y_r - (bx_i+a)$	-0.0040	0.0003	0.0031	0.0006	0.0012	-0.0010

对预处理过后的样品进行测定,依次得到吸光度 A 、质量浓度 C 、镍质量分数 W 以及不确定度 $U(w)$ 。

2.数学模型

土壤中镍的质量分数 W (mg/kg),按以下公式进行计算:

$$W = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times w_{dm}}$$

式中: W —土壤中镍的质量分数, mg/kg;

C —试样中镍的质量浓度, mg/L;

C_0 —空白试样中镍的质量浓度, mg/L;

V —消解后试样的定容体积, mL;
 m —土壤的称样量, g;
 w_{dm} —土壤样品的干物质含量, %;

3. 测定结果

按方法对质控样和空白试样平行测定 2 次, 测试结果见表 2; 对某土壤样品 ($w_{dm}=96.8\%$) 平行测定 7 次, 测试结果见表 3。

表 2 质控样和空白试样测定结果表

编号	空白		质控样	
称样量 (g)	/	/	0.2032	0.2057
吸光度 (A)	0.0013	0.0008	0.0363	0.0373
浓度 C (mg/L)	0.0	0.0	0.2521	0.2604
质量分数 (mg/kg)	0.0	0.0	31.0	31.6

表 3 样品平行测定结果表

编号	样品						
称样量 (g)	0.2049	0.2046	0.2041	0.2062	0.2061	0.2020	0.2036
吸光度 (A)	0.0437	0.0423	0.0426	0.0429	0.0433	0.0425	0.0424
浓度 (C-C ₀) (mg/L)	0.3134	0.3018	0.3043	0.3068	0.3101	0.3035	0.3027
质量分数 (mg/kg)	39.5	38.1	38.5	38.4	38.9	38.8	38.4

由表 2、表 3 可得, 平均称样量为 0.2045g, 样品平均测定结果 W 为 38.7mg/kg; 质控样平均值 W_1 为 31.3mg/kg, 在质控范围 (29.7±3.4) mg/kg 内, 测定结果符合要求。

4. 不确定度分量的识别、分析和量化

测定过程中的不确定度来源有: 测量重复性引入的不确定度; 称取样品时引入的不确定度; 室内温度变化对玻璃量器引入的不确定度; 由玻璃量器计量检定引入的不确定度; 镍标准溶液引入的不确定度; 校准曲线配制和拟合引入的不确定度; 消解后定容引入的不确定度。

4.1 测量重复性引入的不确定度^[1]

对同一样品进行 7 次平行测定的标准偏差 s 为 0.460mg/kg, 则平均的标准不确定度 $u_A=s/\sqrt{n}=0.460/\sqrt{7}=0.174\text{mg/kg}$; 相对标准不确定度: $u_{Arel}=u_A/W\times 100\%=0.174\text{mg/kg}\div 38.7\text{mg/kg}\times 100\%=0.450\%$ 。

4.2 样品称量引入的不确定度^[2]

用万分之一天平称取土壤样品, 分辨率为 0.0001g, 半宽为 0.0001g, 按矩形分布考虑即 $k=\sqrt{3}$ ^[3], 不确定度为 $0.0001/\sqrt{3}=0.000058\text{g}$, 天平检定证书给出的示值误差为 ±0.0005g, 半宽为 0.0005g, 不确定度为 $0.0005/\sqrt{3}=0.00029\text{g}$ 。万分之一天平相对标准不确定度 u_{B1rel} 为: $\sqrt{0.000058^2+0.00029^2}\div 0.2045\times 100\%=0.145\%$ 。

用百分之一天平称取过 100 目筛的风干土样 12.36g, 于 105℃ 烘干至恒重, 烘干后土样重量为 11.96g, 计算出土壤干物质含量为 96.8%, 平均质量=12.16g, 百分之一天平分辨率 0.01g, 按矩形分布考虑即 $k=\sqrt{3}$, 不确定度为 $0.01/\sqrt{3}=0.0058\text{g}$, 天平检定证书给出的最大允许误差 ±0.01g, 不确定度为 $0.01/\sqrt{3}=0.0058\text{g}$, 因此百分之一天平引入相对标准不确定度 u_{B2rel} 为: $0.0058\times \sqrt{2}\div 12.16\times 100\%=0.067\%$ 。

由方和根公式^[3, 10]计算得, 样品称样引入的合成相对标准不确定度:

$$u_{B3rel}=\sqrt{0.00145^2+0.00067^2}\times 100\%=0.160\%。$$

4.3 室内温差对玻璃量器引入的不确定度

通常实验室温度控制在 25±3℃, 水的膨胀系数 $\alpha=2.1\times 10^{-4}\text{mL}/^\circ\text{C}$ ^[4], 水的温差效应导致的体积变化而引入的不确定度呈矩形分布, 即 $k=\sqrt{3}$, 由环境温度变化引入的标准不确定度 $u_{B4}=3\times \alpha\div \sqrt{3}=3.64\times 10^{-4}(\text{mL})$, 由温差对玻璃量器引入的不确定度见表 4。

表 4 温差对玻璃量器引入的不确定度表

2mL 分度吸管	5mL 移液管	25mL 容量瓶	50mL 容量瓶	100mL 容量瓶
$u_{B4}\div 2\times 100\%$	$u_{B4}\div 5\times 100\%$	$u_{B4}\div 25\times 100\%$	$u_{B4}\div 50\times 100\%$	$u_{B4}\div 100\times 100\%$
0.0182%	0.0073%	0.0015%	0.0007%	0.0004%

4.4 校准曲线引入的不确定度

4.4.1 标准应用液 C₂ (50.0μg/mL) 引入的不确定度:

标准溶液引入的不确定度: 镍标准溶液 $C_1=1000\mu\text{g/mL}$, 扩展不确定度为 0.7% ($k=2$), 则镍标准溶液带来的相对标准不确定度为 $u_{rel}(C_1)=0.7\%/2=0.35\%$ ^[5]。

用 5mL 移液管吸取 5.00mL (V_1) 标准溶液 (C_1) 于 100mL (V_2) 容量瓶中, 定容, 得到标准应用液 C_2 , 则 $C_2=C_1\times V_1\div V_2$ 。标准应用液 C_2 的不确定度是由标准溶液 C_1 、5mL (V_1) 移液管、100mL (V_2) 容

量瓶不确定度合成得到。由玻璃量器计量检定^[6]得到的相对标准不确定度见表5。

表5 玻璃量器计量检定引入的相对标准不确定度表

项目	级别	容量允差 (mL)	计算公式	相对标准不确定度 (%)
2mL 分度吸管	A	±0.012	$0.012/\sqrt{3} \div 2 \times 100\%$	0.346
5mL 移液管	A	±0.015	$0.015/\sqrt{3} \div 5 \times 100\%$	0.173
25mL 容量瓶	A	±0.03	$0.03/\sqrt{3} \div 25 \times 100\%$	0.069
50mL 容量瓶	A	±0.05	$0.05/\sqrt{3} \div 50 \times 100\%$	0.058
100mL 容量瓶	A	±0.10	$0.10/\sqrt{3} \div 100 \times 100\%$	0.058

由表4、表5可得玻璃量器的合成相对标准不确定度,结果见表6。

表6 玻璃量器的相对标准不确定度表

项目	计算公式	相对标准不确定度 (%)
2mL 分度吸管	$\sqrt{0.000182^2 + 0.00346^2} \times 100\%$	0.346
5mL 移液管	$\sqrt{0.000073^2 + 0.00173^2} \times 100\%$	0.173
25mL 容量瓶	$\sqrt{0.000015^2 + 0.00069^2} \times 100\%$	0.069
50mL 容量瓶	$\sqrt{0.000007^2 + 0.00058^2} \times 100\%$	0.058
100mL 容量瓶	$\sqrt{0.000004^2 + 0.00058^2} \times 100\%$	0.058

由表4、表5、表6可知,对玻璃量器而言:由温差引入的不确定度相对于玻璃量器计量检定引入的不确定度可忽略不计。标准应用液C₂的相对标准不确定度:

$$u_{B5rel} = \sqrt{u_{rel}^2(C_1) + u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2)} = \sqrt{0.0035^2 + 0.00173^2 + 0.00058^2} \times 100\% = 0.395\%$$

4.4.2 标准系列配制引入的不确定度:

在标准系列配制中,用同一支2mL(V₃)分度吸管吸取,由表6可知,按矩形分布考虑,2mL吸管确定为 $0.012/\sqrt{3} = 0.0069\text{mL}$,相对标准不确定度为0.346%,则5个标准曲线点引入的相对标准不确定度可近似用均方根计算^[8]:

$$u_{relV_3} = \sqrt{\left(\frac{0.0069}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{0.20}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{0.50}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{1.00}\right)^2 + \left(\frac{0.0069}{2.00}\right)^2} \times 100\% = 3.52\%$$

工作曲线用数个50mL容量瓶,其体积误差和重复性误差已包括在工作曲线的测量误差中,不再单独计算。标准系列不确定度可根据其配制过程用标准应用液的相对标准不确定度0.395%、2mL吸管移取标准应用液引入的相对标准不确定度3.52%、50mL容量瓶的相对标准不确定度0.058%,按照“方和根法”合成可得:

$$u_{B6rel} = \sqrt{0.00395^2 + 0.0352^2 + 0.00058^2} \times 100\% = 3.54\%$$

4.4.3 标准曲线拟合引入的不确定度分量^[7-8, 10]:

对标准系列每个浓度点进行3次测定取平均值拟合校准曲线方程为 $y=0.1206x+0.0059$,由表1、表2、表3可计算校准曲线引入的不确定度。根据贝塞尔公式计算校准曲线剩余标准差:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum(A_j - \bar{A})^2}{n-2}} = 2.39 \times 10^{-3}$$

$$\text{校准曲线拟合引入的不确定度: } u_{(C)} = \frac{S_x}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_i - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} = 0.012$$

n-标准系列的点数,6; p-样品重复测定的次数,7; 标准系列镍浓度的平均值为 $\bar{C}=0.633\text{mg/L}$; C_i-标准系列各点镍浓度,mg/L; \bar{x} -测试样品扣除空白浓度的平均值, $\bar{x}=0.306\text{mg/L}$ 。

由标准曲线拟合引入的不确定度 $u_{B6rel} = u_{(C)}/\bar{x} = 0.012/0.306 \times 100\% = 3.92\%$ 。
校准过程中共有两个不确定度分量,分别是标准系列配制中引入的不确定度分量 u_{B6rel} 和曲线拟合带来的不确定度分量 u_{B7rel} ,按照“方和根法”进行合成: $u_{B8rel} = \sqrt{u_{B6rel}^2 + u_{B7rel}^2} = \sqrt{0.0354^2 + 0.0392^2} \times 100\% = 5.28\%$ 。

4.5 样品微波消解后定容至25mL引入的不确定度:

样品消解完成后,全量转入25mL(V₄)容量瓶中,用1+99硝酸定容至刻度。由表6可得,25mL容量瓶引入的相对标准不确定度为 $u_{B9rel} = 0.069\%$ 。

5. 计算合成标准不确定度^[9-10]

各个不确定度分量见表7。

表7 镍火焰法不确定度分量表

不确定度分量	来源	类别	相对标准不确定度 (%)

u_{Arel}	测量重复性	A	0.450
u_{B3rel}	样品称量	B	0.160
u_{B8rel}	校准曲线	B	5.28
u_{B9rel}	消解后定容	B	0.069

计算镍的合成标准不确定度:

$$u_{relW} = \sqrt{u_{Arel}^2 + u_{B3rel}^2 + u_{B8rel}^2 + u_{B9rel}^2} = \sqrt{0.0045^2 + 0.00160^2 + 0.0528^2 + 0.00069^2} \times 100\% = 5.30\%$$

$$W = 38.7 \text{ mg/kg}, U(W) = W \times u_{relW} = 38.7 \text{ mg/kg} \times 5.30\% = 2.05 \text{ mg/kg}$$

6. 扩展不确定度计算结果

用火焰原子吸收光谱法测定土壤中镍的含量时, 取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为:

$$U = 2.05 \text{ mg/kg} \times 2 = 4.10 \text{ mg/kg}; \text{ 报告结果为: } W = 38.7 \text{ mg/kg}, U = 4.10 \text{ mg/kg}, k = 2.$$

7. 结论

火焰原子吸收光谱法测定土壤中镍的含量时应充分考虑不确定度对结果的影响, 应正确计算不确定度。通过以上分析得出, 火焰原子吸收光谱法测定土壤镍含量的不确定主要来源于校准曲线配制拟合过程、测量重复性、样品称量、消化定容过程, 其中校准曲线和测量重复性引入的不确定分量对结果影响较大。

参考文献

- [1]四川省质量技术监督局.DB51/T 2156-2016 化学分析实验室测量不确定度评定及运用指南[S].
- [2]李钟伟, 王君.火焰原子吸收光谱法测定城市污泥中镍的不确定度评定[J].光谱实验室, 2012, 29(6): 3766-3770.
- [3]国家质量监督检验检疫总局.JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].北京: 中国质检出版社, 2013.
- [4]柳森, 连东.原子吸收法测定土壤中铅含量的不确定度评定[J].黑龙江环境通报, 2011, 35(3): 56-58.
- [5]张丽荣, 赵洪波.火焰原子吸收法测定水中铜的不确定度评定[J].环境科学与管理, 2011, 36(6): 104-107.
- [6]国家质量监督检验检疫总局.JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].北京: 中国计量出版社, 2007.
- [7]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB 17378.2-2007 海洋监测规范 第2部分: 数据处理与分析质量控制[S].北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8]闫云, 刘晓云, 龙庆云.ICP-AES法测定水中铁、锰不确定度评定[J].舰船防化, 2011, 1: 6-9.
- [9]国家市场监督管理总局.GB/T27420-2018 合格评定 生物样本测量不确定度评定与表示应用指南[S].北京: 中国标准出版社, 2018.
- [10]倪育才.实用测量不确定度评定(第5版)[M].北京: 中国质检出版社, 2016: 225-230.