

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定

## 不锈钢食具容器中铬元素迁移量的不确定度评定

孙 慧 (滨州市检验检测中心, 山东 滨州 256600)

**摘 要:** 不确定度评定是提高检测结果准确度的重要方法之一, 对检测结果的数据分析有重要意义。通过建立数学模型, 分析不确定度的主要来源, 对电感耦合等离子体发射光谱法测定不锈钢食具容器中铬元素迁移量的测量不确定度进行评定。通过分析计算得出, 铬元素的迁移量为 0.152mg/L, 其扩展不确定度为:  $U=0.026$ ,  $k=2$ , 影响检测结果不确定度的主要因素为标准曲线的拟合。

**关键词:** 不确定度评定; 电感耦合等离子体发射光谱法; 铬迁移量

不确定度是指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<sup>[1]</sup>。不确定度的来源主要有环境条件、测量方法等因素。对不确定度进行评定是评价测量结果真实性、可靠性的重要依据。铬元素是不锈钢中最基本的合金元素, 使不锈钢具有良好的抗氧化和耐腐蚀性。如果在冶炼过程中出现热处理工艺不当等现象, 则会导致材料具有晶间腐蚀等不稳定的倾向, 从而使铬元素析出量偏高。摄入过量铬元素会导致慢性中毒, 因此, GB4806.9-2016 中将铬元素迁移量作为评价不锈钢食具容器产品质量安全的卫生指标之一。铬含量的常见检测方法有原子吸收分光光度法、电化学分析法<sup>[2]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES 法) 等。其中, ICP-OES 法具有灵敏度高、可多元素同时测定、化学干扰较少等优点, 广泛应用于食品、化工等领域重金属元素的测定。本文依据 CNAS-GL006 化学分析中不确定度的评估指南, 使用 ICP-OES 法测定不锈钢食具容器中铬元素的迁移量, 并对测量不确定度进行评定, 客观地反映测量结果的置信度和准确性。

### 1 实验部分

#### 1.1 测定原理

采用食品模拟物浸泡食品接触材料中预期与食品接触的部分, 浸泡液经雾化由载气带入等离子体, 在高温和惰性氩气中蒸发、原子化、激发和电离。铬元素的原子或离子被激发, 产生特征辐射, 在 ICP-OES 中铬元素谱线信号强度与其质量浓度成正比, 与标准系列比较定量。

#### 1.2 仪器与试剂

ICP-OES: 型号 Avio 200 (PerkinElmer 仪器公司); 多元素标准溶液 (中国计量科学研究院): 铬元素质量浓度为 50mg/L; 乙酸。

#### 1.3 测定过程

##### 1.3.1 ICP-OES 工作参数

等离子体气体流量: 10L/min, 雾化器载气流量: 0.70L/min, 辅助气体流量: 0.2L/min, RF 功率: 1300W, 测定波长: 267.712nm。

##### 1.3.2 标准溶液的配制与测定

参照 GB31604.49-2016 第二部分第二法, 在 50mL 容量瓶中, 用 5mL 移液管吸入 2mL 标准溶液 (50mg/L), 定容得到 2mg/L 铬标准中间液; 用 1mL 移液管分别吸取 0、0.5、1mL 的 2mg/L 标准中间液至 50mL 容量瓶中, 定容得到 0、0.02、0.04mg/L 标准工作液; 用 5mL 移液管吸取 2.5mL 的 2mg/L 标准中间液至 50mL 容量瓶中, 定容得到 0.1mg/L 的标准工作液; 用 25mL 的移液管分别吸取 12.5、25mL 的 2mg/L 标准中间液至 50mL 容量瓶中, 定容得到 0.5、1mg/L 的标准工作液。得到浓度梯度为 0、0.02、0.04、0.1、0.5、1mg/L 的标准工作液。将上述标准工作液引入 ICP-OES 进行检测, 以铬元素的质量浓度为横坐标, 光谱强度为纵坐标, 绘制标准曲线。

##### 1.3.3 样品的测定

样品为不锈钢盘, 处理过程: 用 4% 乙酸浸泡、煮沸 30min, 室温放置 24h, 将浸泡液直接引入 ICP-OES 进行检测。

#### 1.4 数学模型

$$y=a+bx$$

式中:  $y$  为光谱强度;  $a$  为截距;  $b$  为斜率;  $x$  为铬元素质量浓度。

#### 2 不确定度来源

实验中不确定度分量的来源主要有: 标准物质引入的相对标准不确定度  $u_{(1)}$ ; 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度  $u_{(2)}$ ; 测量结果的重复性引入的相对标准不确定度  $u_{(3)}$ 。

#### 3 不确定度评定

##### 3.1 标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{(1)}$

$u_{(1)}$  包括以下两个方面: ①标准物质本身引入的相对标准不确定度  $u_{(s)}$ ; ②配制标准工作液使用的移液管和容量瓶引入的相对标准不确定度  $u_{(v1)}$ 、 $u_{(v5)}$ 、 $u_{(v25)}$  和  $u_{(v50)}$ 。

##### 3.1.1 标准物质本身引入的相对标准不确定度 $u_{(s)}$

查阅多元素标准物质证书, 可知其相对扩展不确定度为 1% ( $k=2$ ), 所以  $u_{(s)}=1\%/2=0.005$ 。

### 3.1.2 配制标准工作液使用的移液管和容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{(V1)}$ 、 $u_{(V5)}$ 、 $u_{(V25)}$ 和 $u_{(V50)}$

吸取适量多元素混合标准储备液，用 4% 乙酸逐级稀释配成标准工作液，步骤见 1.3.2。配制标准工作液引入的不确定度主要有移液管和容量瓶体积校准引入的标准不确定度  $u_A$ ，温度变化引入的标准不确定度  $u_B$ ，读数引入的标准不确定度  $u_C$ 。

#### 3.1.2.1 体积校准引入的标准不确定度 $u_A$

由 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》知 1、5、25mL 移液管的允差  $\Delta V$  分别为  $\pm 0.007$ 、 $\pm 0.015$  和  $\pm 0.030$ ，50mL 容量瓶的允差  $\Delta V$  为  $\pm 0.05$ 。按照三角分布， $k = \sqrt{6}$ ，根据  $u_A = \Delta V/k$ ，分别计算出 1、5、25mL 移液管和 50mL 容量瓶体积校准引入的标准不确定度为 0.0029、0.0061、0.012 和 0.020。

#### 3.1.2.2 温度变化引入的标准不确定度 $u_B$

温度变化引入的标准不确定度指实验室使用溶液时温度与溶液配制时温度间的变动而产生溶液体积变化的不确定度。在 24℃ 配制的标准溶液，使用时温度 22℃，温差  $\Delta T$  为 2℃，液体体积的膨胀系数（水， $\alpha = 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ），按均匀（矩形）分布统计， $k = \sqrt{3}$ ，根据  $u_B = V \times \alpha \times \Delta T/k$ ，分别计算出 1、5、25mL 分度移液管和 50mL 容量瓶温度变化引入的标准不确定度为 0.00024、0.0012、0.0061 和 0.012。

#### 3.1.2.3 读数引入的标准不确定度 $u_C$

溶液经过吸取或定容到刻度，其实际体积不可能完全一致，存在一定的偏差。通过重复 10 次充满溶液、称量得到 1、5、25mL 分度移液管和 50mL 容量瓶的标准偏差  $S$  分别为 0.008、0.013、0.017 和 0.020，按均匀（矩形）分布统计， $k = \sqrt{3}$ ，根据  $u_C = S/k$ ，分别计算出移液管和容量瓶读数引入的标准不确定度为 0.0046、0.0075、0.0098 和 0.012。根据：

$$u_{(V)} = \frac{\sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_C^2}}{V}$$

计算出 1、5、25mL 移液管相对标准不确定度  $u_{(V1)}$  = 0.0054、 $u_{(V5)}$  = 0.0015、 $u_{(V25)}$  = 0.00045，50mL 容量瓶相对标准不确定度  $u_{(V50)}$  = 0.00052。配制标准系列溶液过程中，使用了 2 次 1mL 移液管、2 次 5mL 移液管、2 次 25mL 移液管，7 次 50mL 容量瓶，因此：

$$u_{(1)} = \sqrt{u_{(S)}^2 + 2u_{(V1)}^2 + 2u_{(V5)}^2 + 2u_{(V25)}^2 + 7u_{(V50)}^2} = 0.0095$$

### 3.2 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{(2)}$

表 1 标准溶液测定结果

| 系列号 | 浓度 (mg/L) | 光谱强度      |
|-----|-----------|-----------|
| 1   | 0         | 7816.3    |
| 2   | 0.02      | 40380.8   |
| 3   | 0.04      | 83361.1   |
| 4   | 0.1       | 210056.7  |
| 5   | 0.5       | 1023361.8 |
| 6   | 1         | 2070139.1 |

测定结果见表 1，拟合标准曲线，得到线性回归方程  $y = 2 \times 10^6 x + 1567.5$  和相关系数  $r = 0.999982$ 。标准曲线拟合引入的标准不确定度  $u(x)$  由下式进行计算：

$$u(x) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}; S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}}$$

式中： $S_R$  为标准曲线拟合的残差标准偏差； $y_i$  为绘制标准曲线各点的光谱强度值； $x_i$  为绘制标准曲线各点的浓度值； $x$  为试样的曲线拟合浓度； $a$  为标准曲线回归方程的截距； $b$  为标准曲线回归方程的斜率； $p$  为试样重复测量次数； $n$  为绘制标准曲线的点数； $\bar{x}$  为绘制标准曲线各浓度点的平均值。

对试样进行平行 3 次测量（ $p=3$ ），试样标准曲线拟合浓度平均值为 0.152mg/L 将以上数据带入计算式，得出  $S_R = 36375.80$ ，标准曲线拟合引入的标准不确定度  $u(x) = 0.013$ ， $u_{(2)} = 0.013/0.152 = 0.086$ 。

### 3.3 测量结果的重复性引入的不确定度 $u_{(3)}$

对样品进行平行 3 次测量，测得铬的质量浓度为 0.152382、0.152883、0.151620 mg/L，计算出铬质量浓度的平均值为 0.152 mg/L，标准偏差为 0.000636，标准不确定度  $= 0.000636/\sqrt{6} = 0.00026$ ， $u_{(3)} = 0.00026/0.152 = 0.0017$ 。

### 3.4 合成标准不确定度 $u_c(y)$ 与扩展不确定度 $U$

表 2 标准不确定度分量汇总表

| 不确定度来源   | 标准不确定度分量  | 标准不确定度分量值 |
|----------|-----------|-----------|
| 标准物质     | $u_{(1)}$ | 0.0095    |
| 标准曲线拟合   | $u_{(2)}$ | 0.086     |
| 测量结果的重复性 | $u_{(3)}$ | 0.0017    |

根据相对标准不确定度分量，计算得到相对合成标准不确定度：

$$u = \sqrt{u_{(1)}^2 + u_{(2)}^2 + u_{(3)}^2} = \sqrt{0.0095^2 + 0.086^2 + 0.0017^2} = 0.087$$

合成标准不确定度  $u_c(y) = 0.152 \times 0.087 = 0.013$ 。取包含因子  $k=2$ （95% 置信区间概率），计算扩展不确定度为  $U = k \times u_c(y) = 0.026$ 。

### 3.5 结果报告

对试样中铬含量进行 3 次重复测量，取包含因子  $k=2$ （95% 置信区间概率），测得铬的质量浓度： $x = (0.152 \pm 0.026) \text{ mg/L}$ 。

### 4 结论

本文分析并计算了 ICP-OES 法测定不锈钢食具容器中铬元素迁移量不确定度的主要来源，标准曲线拟合引入的不确定度是影响不确定度的主要因素。因此，在测定过程中要通过严格控制实验条件、提高标准曲线各个浓度点配制的精密度，来达到减小不确定度、提高检测结果准确性的目的。

### 参考文献：

- [1] CNAS-GL006. 化学分析中不确定度的评估指南 [S]. 北京：中国合格评定国家认可委员会，2019.
- [2] 乐上旺，李建平. 电化学分析法在铬形态分析中应用进展 [J]. 分析科学学报，2007，23(6):729-733.

### 作者简介：

孙慧（1990-），女，汉族，山东东阿人，硕士学历，工程师，现主要从事电热食品加工设备、商用制冷设备、食品接触材料等产品的质量检验检测工作。