

湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中镉的不确定度评定

张振都, 余泽宏, 张奇, 孟繁磊, 宋志峰, 李刚, 魏春雁*
(吉林省农业科学院, 长春 130033)

摘要: 通过评定湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中镉的不确定度, 识别大米镉测定过程中的关键环节, 发现试样消解对测量结果影响最大, 因此在试样消解过程中应尽可能减少镉的损失及污染, 优化前处理方法, 从而保证检测结果的准确性, 提高检验检测水平、质量及效率。

关键词: 湿法消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 大米; 镉; 不确定度评定

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2021)02-0116-04

Uncertainty Evaluation in Determination of Cadmium in Rice by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Wet Digestion

ZHANG Zhendu, YU Zehong, ZHANG Qi, MENG Fanlei, SONG Zhifeng, LI Gang, WEI Chunyan*
(Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: The uncertainty of determination of cadmium in rice by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with wet digestion was evaluated, and the key steps in the determination process were identified. It is found that sample digestion has the greatest influence on the measurement results. Therefore, the loss and pollution of cadmium should be reduced in the process of sample digestion, and the pre-processing method should be optimized to ensure the accuracy of the detection results and improve the levels, quality and efficiency of inspection and detection.

Key words: Wet digestion; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Rice; Cadmium; Uncertainty evaluation

近年来, 稻米中镉含量超标时有发生^[1-4], 镉污染大米会对人体产生严重危害^[5-6]。因此, 保证大米镉测定的准确性, 对评价大米是否镉污染具有重要意义。目前, 镉的测定方法有石墨炉原子吸收(GF-AAS)法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法及电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法。ICP-OES法干扰小、灵敏度高, 比GF-AAS法线性范围广、可同时检测多种元素, 比ICP-MS法价格成本低、检测效率高^[7], 适合大多检验检测及科研机构。样品前处理有干法灰化、湿法消解、压力罐消解和微波消解法, 湿法消解操作简便, 回收率好, 并可同时大批量处理样品, 节约时间, 应用比较广泛。本研究采用湿法消解-电感耦合

等离子体发射光谱法测定大米中镉含量。

测量不确定度是与测量结果相联系的参数, 表征合理赋予被测量之值的分散性, 表明结果的可信赖程度, 表述实验室的校准和测量能力。所以, 对测量不确定度的评定是检测工作中必要的环节。目前, GF-AAS法^[8-9]和ICP-MS法^[10-12]测定农产品中镉、ICP-OES法^[13-14]测定工业材料中镉的不确定度评定研究较多, 而ICP-OES法测定农产品中镉含量的不确定度的研究基本没有。本研究根据《测量不确定度评定与表示》^[15]和《化学分析中不确定度的评估指南》^[16], 对湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中镉含量的不确定度进行评定, 识别影响测定过程中的关键环节, 旨在为大米中镉的准确测定提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

大米粉成分分析标准物质 GBW(E)100349(镉标准值(0.41±0.02) mg/kg): 钢研纳克检测技术有

收稿日期: 2019-02-20

基金项目: 吉林省农业科技创新工程项目(CXGC2017TD011、CXGC2017Y037)

作者简介: 张振都(1987-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事农产品质量安全检测及风险评估研究。

通讯作者: 魏春雁, 女, 博士, 研究员, E-mail: weichy@yeah.net

限公司;1 000 mg/L 镉标准溶液:国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸(UP级):北京化学试剂研究所;实验室用水为一级水。

XSE105 电子分析天平:瑞士梅特勒-托利多集团;ED54 电热消解炉:北京莱伯泰科仪器股份有限公司;7400D 电感耦合等离子体发射光谱仪:美国赛默飞世尔科技公司;A 级吸量管、容量瓶:天津玻璃仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

镉标准储备液(10 mg/L):量取 1 000 mg/L 镉标准溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,混匀。保存有效期为 1 个月。

镉标准中间液(100 $\mu\text{g/L}$):量取 10 mg/L 镉标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,混匀。保存有效期为 1 周。

镉标准系列溶液:分别量取 100 $\mu\text{g/L}$ 的镉标准中间液 0.00、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,混匀待测。此镉标准系列溶液的质量浓度分别为 0、1.0、2.0、5.0、10.0 和 20.0 $\mu\text{g/L}$,现用现配。

1.2.2 试样消解

称取 0.5 g(精确到 0.000 1 g)大米粉标准物质于消解管中,加入 10 mL 硝酸,放置过夜,然后将消解管放于电热消解炉中,110 $^{\circ}\text{C}$ 消解 1 h,升温至 150~160 $^{\circ}\text{C}$ 消解 3 h,170 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸近干,冷却后转移定容至 50 mL 容量瓶,摇匀备用,同时做试剂空白试验和 0.5 mg/kg 添加水平的回收试验。

1.2.3 试样测定

设置 ICP-OES 仪器参数:镉测定波长 214.439 nm,等离子功率 1 150 W,辅助气流量 1.0 L/min,

雾化器气体流量 0.70 L/min,冷却气流量 12 L/min,水平观测。待仪器状态稳定后,测定试样溶液中镉的含量。

2 结果与分析

2.1 不确定度的来源分析

大米样品中镉含量的计算公式:

$$X = \frac{c \times V}{m \times 1000}$$

式中: X 为试样中镉含量(mg/kg); c 为试样消化液中(扣除空白后)镉的含量(mg/L); V 为消化液定容体积(mL); m 为试样称取质量(g);1 000 为换算系数。

根据测定过程和数学模型,测定大米中镉的不确定度来源(见图 1)。

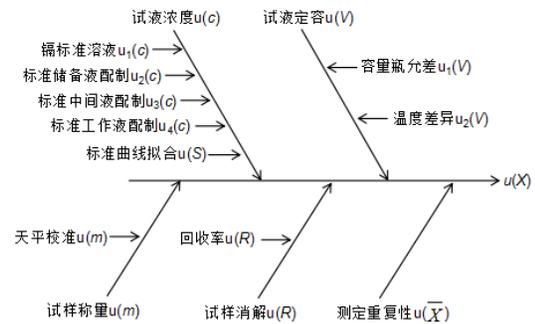


图 1 不确定度来源分析

2.2 不确定度分量的评定

2.2.1 标准溶液配制引入的不确定度

标准溶液配制引入的不确定度包括镉标准溶液及标准储备液、中间液、工作液配制过程引入的不确定度。标准溶液稀释定容过程中使用的容量器具引入的不确定度见表 1。

表 1 容量器具引入的不确定度

项目	20 $^{\circ}\text{C}$ 允差(mL)	容量允差(mL)	温度差异(mL)	相对合成不确定度
1 mL 吸量管	± 0.007	$\frac{0.007}{\sqrt{3}} = 0.004 04$		$\frac{\sqrt{0.004 04^2 + 0.000 36^2}}{1} = 0.004 06$
2 mL 吸量管	± 0.010	$\frac{0.010}{\sqrt{3}} = 0.005 77$		$\frac{\sqrt{0.005 77^2 + 0.000 73^2}}{2} = 0.002 91$
5 mL 吸量管	± 0.015	$\frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.008 66$		$\frac{\sqrt{0.008 66^2 + 0.001 82^2}}{5} = 0.001 77$
10 mL 吸量管	± 0.020	$\frac{0.020}{\sqrt{3}} = 0.011 55$		$\frac{\sqrt{0.011 55^2 + 0.003 64^2}}{10} = 0.001 21$
20 mL 吸量管	± 0.030	$\frac{0.030}{\sqrt{3}} = 0.017 32$		$\frac{\sqrt{0.017 32^2 + 0.007 28^2}}{20} = 0.000 94$
50 mL 容量瓶	± 0.05	$\frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.028 87$		$\frac{\sqrt{0.028 87^2 + 0.018 19^2}}{50} = 0.000 68$
100 mL 容量瓶	± 0.10	$\frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.057 74$		$\frac{\sqrt{0.057 74^2 + 0.036 37^2}}{100} = 0.000 68$

1 000 μg/mL 镉标准溶液的扩展不确定度 U 为 0.7% (证书提供), 包含因子 k=2, 则其引入的相对不确定度 $u_{rel}(c_1) = \frac{U}{k} = 0.0035$ 。

标准储备液配制过程使用了 1 mL 吸量管 1 次和 100 mL 容量瓶 1 个, 则其引入的相对不确定度 $u_{rel}(c_2) = \sqrt{0.00406^2 + 0.00068^2} = 0.00412$ 。

标准中间液配制过程使用了 1 mL 吸量管 1 次和 100 mL 容量瓶 1 个, 则其引入的相对不确定度 $u_{rel}(c_3) = \sqrt{0.00406^2 + 0.00068^2} = 0.00412$ 。

标准工作曲线配制使用了 1 mL 吸量管 1 次、

2 mL 吸量管 1 次、5 mL 吸量管 1 次、10 mL 吸量管 1 次、20 mL 吸量管 1 次、100 mL 容量瓶 5 个, 则其引入的相对不确定度

$$u_{rel}(c_4) = \sqrt{0.00406^2 + 0.00291^2 + 0.00177^2 + 0.00121^2 + 0.00068^2} = 0.00568$$

标准溶液配制引入的相对合成不确定度

$$u_{rel}(c) = \sqrt{u_{rel}(c_1)^2 + u_{rel}(c_2)^2 + u_{rel}(c_3)^2 + u_{rel}(c_4)^2} = 0.00891$$

2.2.2 标准曲线拟合引入的不确定度

对标准工作曲线中各点分别测定 3 次, 取平

表 2 标准工作曲线测定结果

质量浓度(μg/L)	0	1	2	5	10	20
信号值 1(Cts/S)	1.134	17.76	38.10	98.60	197.2	393.8
信号值 2(Cts/S)	1.539	17.38	38.94	98.75	198.1	393.6
信号值 3(Cts/S)	2.121	19.67	38.18	98.59	196.6	396.2
信号值平均值(Cts/S)	1.598	18.27	38.41	98.65	197.3	394.5
线性方程	$y=19.733x-0.1873, R^2=1$					

均值, 以信号值对镉的质量浓度作线性回归, 用最小二乘法进行线性拟合, 建立标准曲线方程 $y=bx+a$, 具体数据见表 2。

标准曲线拟合引入的不确定度

$$u(S) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C} - \bar{C}_0)^2}{\sum_{i=1}^n (C_{0i} - \bar{C}_0)^2}}$$
, 式中: S_R

为回归曲线的剩余标准差, b 为斜率, P 为待测试样的重复次数 (P=6), n 为回归曲线的点数 (n=18), \bar{C} 为待测试样浓度的平均值, \bar{C}_0 为回归曲线各点浓度的平均值, C_{0i} 为各标准溶液的浓度值,

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Cts_{0i} - (a + bC_{0i})]^2}{n - 2}}$$
, 式中: Cts_{0i} 为各标准

溶液的实际信号值, $a+bC_{0i}$ 为根据回归曲线计算出的理论值。计算 $u(S) = 0.01137 \mu\text{g/L}$, 则标准曲线拟合引入的相对不确定度

$$u_{rel}(S) = \frac{u(S)}{c} = 0.00280$$
。

2.2.3 试液定容引入的不确定度

试样消化液定容于 50 mL 容量瓶中, 由表 1 可知, 其引入的相对不确定度 $u_{rel}(V) = 0.00068$ 。

2.2.4 试样称量引入的不确定度

天平扩展不确定度 U 为 0.0003 g (检定证书提供), 包含因子 k=2, 则天平引入的标准不确定

$$u(m) = \frac{U}{k} = 0.00015(g)$$
。

称取试样 0.5 g, 则试样称量引入的相对不确定度

$$u_{rel}(m) = \frac{u(m)}{m} = 0.0003$$
。

2.2.5 试样消解引入的不确定度

试样消解引入的不确定度常用回收率评估, 对添加试样计算回收率为 93% ~ 104%, 回收率的

不确定度 $u_{rel}(R) = \sqrt{\frac{(b_+ + b_-)^2}{12}}$,

$b_+ = (104 - 100)\% = 4\%$, $b_- = (100 - 93)\% = 7\%$, 则试样消解引入的相对不确定度 $u_{rel}(R) = 0.03175$ 。

2.2.6 测定重复性引入的不确定度

在重复性条件下, 对试样进行了 6 次测定, 测得镉含量分别为 0.4062、0.3985、0.4128、0.4077、0.3904、0.4183 mg/kg, 算术平均值为 0.406 mg/kg, 则试样测定重复性引入的不确定度

$$u(\bar{X}) = \sqrt{\frac{1}{n \times (n - 1)} \sum_{i=1}^n (Xi - \bar{X})^2} = 0.00408(\text{mg/kg})$$

, 相对不确定度 $u_{rel}(\bar{X}) = \frac{u(\bar{X})}{\bar{X}} = 0.01001$ 。

2.2.7 不确定度结果报告

大米镉含量的合成相对标准不确定度

$$u_{rel}(X) = \sqrt{u_{rel}(c)^2 + u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(R)^2 + u_{rel}(V)^2 + u_{rel}(\bar{X})^2 + u_{rel}(S)^2} \\ = 0.03458$$

合成标准不确定度

$u(X) = u_{rel}(X) \times \bar{X} = 0.014(\text{mg/kg})$, 扩展不确定度 $U(X) = k \times u(X) = 0.028(\text{mg/kg}) (k = 2)$, 则该大米试样中镉含量的结果报告为 $X = (0.406 \pm 0.028) \text{mg/kg}$, $k=2$ 。

3 结论与讨论

采用湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中镉的含量,并对影响测定结果的分量不确定度进行评定,发现试样消解对测量结果影响最大,其他依次为测定重复性、标准溶液配制、标准曲线拟合、试样称量、试样消化液定容,因此在试样消解过程中应高度重视,优化前处理方法,尽可能减少镉的损失及污染,从而保证检测结果的准确性,提高检验检测水平、质量及效率。

参考文献:

[1] 汪鹏,王静,陈宏坪,等.我国稻田系统镉污染风险与阻控[J].农业环境科学学报,2018,37(7):1409-1417.

[2] 易江,甘平洋,陈渠玲,等.稻米镉污染及其消减技术研究进展[J].湖南农业科学,2018(3):110-113.

[3] 翟琨.土壤中镉的赋存形态及生物有效性研究[J].吉林农业科学,2015,40(2):49-52.

[4] 张曼,张璟,普莫喆,等.我国农业产地环境污染成因及治理对策—以镉大米为例[J].林业经济,2014,36(6):20-29.

[5] 郑晓洁,蔡宗平,陈中,等.ICP-MS测定市售大米重金属镉及健康风险评价[J].农产品加工,2017(10):40-43.

[6] 张秀芝,李强,彭畅,等.不同添加量重金属对水稻产量及籽粒重金属富集的影响[J].吉林农业科学,2015,40(4):13-16.

[7] 张振都,王莹,刘笑笑,等.食用菌重金属检测方法概述[J].南方农业,2014,8(27):152-153.

[8] 陆美斌,王步军.GFAAS法测定谷物中镉的不确定度评定[J].粮食与油脂,2017,30(12):81-84.

[9] 王艳敏,周鸿,刘源.石墨炉原子吸收光谱法测定绿茶中镉的不确定度评定[J].实验与检验医学,2017,35(1):23-27.

[10] 余王梅,郑彩霞.电感耦合等离子体质谱法测定甘草中铅、镉、砷、汞、铜含量的不确定度评定[J].中国药师,2017,20(5):920-923.

[11] 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.

[12] 马义虔,邵飞龙,刘江,等.电感耦合等离子体质谱法测定竹荪中铅、镉、砷的不确定度评定[J].广州化工,2018,46(10):99-102.

(上接第107页)

[45] Bing S J, Kim M J, Ahn G, et al. Acidic polysaccharide of *Panax ginseng* regulates the mitochondria/caspase-dependent apoptotic pathway in radiation-induced damage to the jejunum in mice [J]. Acta histochemica, 2014, 116(3): 514-521.

[46] Hwang I, Ahn G, Park E, et al. An acidic polysaccharide of *Panax ginseng* ameliorates experimental autoimmune encephalomyelitis and induces regulatory T cells [J]. Immunology letters, 2011, 138(2): 169-178.

[47] Wang L, Yu X, Yang X, et al. Structural and anti-inflammatory characterization of a novel neutral polysaccharide from North American ginseng (*Panax quinquefolius*) [J]. International journal of biological macromolecules, 2015, 74: 12-17.

[48] Wang J, Flaisher-Grinberg S, Li S, et al. Antidepressant-like effects of the active acidic polysaccharide portion of ginseng in mice [J]. Journal of ethnopharmacology, 2010, 132(1): 65-69.

[49] Ivanova T, Han Y, Son H J, et al. Antimutagenic effect of polysaccharide ginsan extracted from *Panax ginseng* [J]. Food and chemical toxicology, 2006, 44(4): 517-521.

[50] Lim D S, Bae K G, Jung I S, et al. Anti-septicaemic effect of polysaccharide from *Panax ginseng* by macrophage activation [J]. The Journal of infection, 2002, 45(1): 32-38.

[51] 梁海瑛,周筱燕,张军城.人参多糖注射液联合顺铂治疗老年晚期肺腺癌26例[J].陕西医学杂志,2013,42(10):1425-1426.

[52] 吴文波,朱伟.人参多糖注射液联合表柔比星治疗乳腺癌的临床研究[J].现代药物与临床,2018,33(8):2036-2039.

[53] 陈华敏,吴煌福,黄光钺.人参多糖注射液联合新辅助化疗治疗乳腺癌疗效及对免疫功能的影响[J].中华中医药学刊,2018,36(7):1760-1763.

[54] 傅文红,陈丽贤,黄守松,等.人参多糖注射液在卵巢癌患者化疗中的作用[J].药学服务与研究,2005(2):169-171.

[55] 陈亚君,张思思.人参多糖注射液联合同步放化疗治疗宫颈癌42例临床观察[J].中医药导报,2012,18(10):35-36.

[56] 张军祥,陈学谦,张丽.人参多糖注射液联合化疗治疗晚期胃癌临床观察[J].河北医药,2011,33(12):1889.

[57] 徐菊娣.人参多糖注射液联合化疗对晚期胃癌患者免疫功能 and 临床疗效的影响[J].中南药学,2015,13(3):316-318,321.

[58] 赵刘伟,杨文彬.人参多糖注射液对抗大肠癌术后化疗副作用30例疗效观察[J].陕西医学杂志,2009,38(9):1262-1263.

(责任编辑:王丝语)