

确定度评定在化妆品中砷含量 ICP-AES 测定中的应用

戴 骐, 朱晓雨, 陈笑梅

浙江检验检疫科学技术研究院, 浙江省食品安全重点实验室, 浙江 杭州 310012

摘要 通过对电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定化妆品中 As 含量的不确定度的评定实践,建立了该分析过程的相应数学模型,对数学模型中各个参数进行不确定度来源分析,分别对 A 类不确定度(由测量的结果统计分布计算的不确定度)或 B 类不确定度(基于经验或其他信息的概率分布估计的不确定度)进行评定。按照国际通用方法对各不确定度分量合成和扩展,得到 ICP-AES 法测定化妆品中 As 含量的不确定度评定。研究表明:标准溶液的配制、标准曲线拟合线性方程及样品溶液的定容是不确定度的主要来源,该不确定度评定所用方法同样适用于以线性回归标准曲线法获得测定结果不确定度的评估。

关键词 ICP-AES 法;化妆品;砷含量;不确定度

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)02-0441-03

引言

加入 WTO 后,实验室提供数据的有效性、科学性、公正性及可靠性备受重视。ICP-AES 作为一种灵敏度高、快速、高效的检测手段在许多领域得到了广泛的应用,其检测结果不确定度的评定也非常重要。不确定度在化妆品 As 含量 ICP-AES 检测方法的评定方面国内尚未有报道。本文对 ICP-AES 法测定化妆品中有害有毒元素 As 含量的不确定度进行了探讨,该研究结果可为日常的实际检测工作提供参考。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

Vista PRO 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国瓦里安公司);电子天平 AE-163(瑞士-梅特勒)。

As 标准储备液: $1\ 000\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, GSB G62027-90 (3301)(国家钢铁材料测试中心)。HNO₃ 和 H₂SO₄ 均为优级纯;实验用水为 Milli-Q 纯水器制备的超纯水;氩气(纯度:99.99%)。

1.2 测量原理与过程

待测元素在等离子炬中的分析线强度与其浓度成正比,通过测定标准系列溶液的分析线强度,回归出浓度和分析线强度的标准曲线,从标准曲线上可求得待测元素分析线强度对

应的浓度。本文以化妆品测 As 为例,称取约 1.0 g 试样,精确至 0.1mg,加 15 mL HNO₃,放置片刻后,缓缓加热,反应开始后移去热源,冷却后加入 5 mL 硫酸,用湿法消化,同时做试剂空白,消化液定容后上 ICP-AES 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 数学模型

通过分析 ICP-AES 法测定化妆品中 As 含量的过程,可对测定结果和有关参数建立如下的函数关系

$$x = [(\rho_1 - \rho_0)V]/m$$

式中, x 为样品中 As 的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; ρ_1 为测定用样品溶液中 As 的含量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ρ_0 为试剂空白中 As 的含量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为样品定容后的体积, mL; m 为样品的称量质量, g。

2.2 测量不确定度来源分析

从数学模型可看出影响化妆品中 As 含量测定的不确定度分量有:测定用样品溶液中 As 含量的不确定度;试剂空白中 As 含量的不确定度;样品定容体积的不确定度;样品称量质量的不确定度。

测定用样品溶液中 As 含量的不确定度与 As 标准溶液的浓度与光谱强度拟合直线方程求 As 含量的不确定度、As 标准溶液和配制标准工作溶液时的不确定度等有关。试剂空白中 As 含量的不确定度来源与测定用样品溶液中 As 含量的不确定度来源相同。

收稿日期: 2006-09-19, 修订日期: 2006-12-16

基金项目: 浙江省国境安全检验检疫科技创新服务平台项目(2006C17014)资助

作者简介: 戴 骐, 1966 年生, 浙江省检验检疫科学技术研究院高级工程师 e-mail: dq@zjq.gov.cn

样品定容体积的不确定度与定容用容量瓶体积的不确定度、定容变动性的不确定度、定容温度与校正温度不同引起体积变动的不确定度等有关。

样品称量质量的不确定度与天平称量的最大允许误差和重复性误差有关。

2.3 不确定度分量的评定

2.3.1 测定用样品溶液中 As 含量的不确定度评定 $u(\rho_1)$

(1) As 标准溶液的浓度与光谱强度拟合直线方程求 As 含量的不确定度评定 $u(\rho_{1.1})$ 。

采用国家钢铁材料测试中心提供的 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ As 标准溶液, 配制成 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准系列溶液, 选择 188.98 nm 谱线对上述 As 标准系列溶液重复测定 3 次(见表 1), 用线性最小二乘法拟合校正曲线, 回归方程为 $y = 816.5x + 23.1$, 相关系数为 $r = 0.9994$, 记为 $y = ax + b$, 其中 $a = 816.5$, $b = 23.1$ 。

Table 1 Determination results of arsenic standard solutions

Concentration of standard solution ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Spectral emission intensity		
0.00	22.329	22.849	24.250
0.10	118.049	113.354	114.846
0.20	193.725	183.803	188.953
0.30	267.406	272.122	262.545
0.40	349.856	345.660	343.765
0.50	426.310	429.750	422.631

对测定用样品溶液中 As 的含量进行 10 次测定, 测得的结果分别为 0.372, 0.370, 0.374, 0.371, 0.372, 0.373, 0.370, 0.373, 0.375, 0.371 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 0.372 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$\rho_{1.1}$ 的标准不确定度由下式求得

$$u(\rho_{1.1}) = (s/a)[1/N + 1/n + (\bar{\rho}_1 - \bar{x})^2 / \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2]^{1/2}$$

式中: $s = \{1/[n-2][\sum_{i=1}^n (y_i - y)^2]\}^{1/2}$, $N = 10$, $a = 816.5$, $\bar{x} = 0.25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (标准系列溶液的平均质量浓度), $\bar{\rho}_1 = 0.372\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $n = 18$ (标准系列每个浓度测 3 次, 共 $3 \times 6 = 18$)。

即

$$u(\rho_{1.1}) = (6.249/816.5)[1/10 + 1/18 + (0.372 - 0.25)^2 / 0.525]^{1/2} = 0.003\ 1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

(2) As 标准溶液以及配制 As 工作溶液所带来的不确定度评定 $u(\rho_{1.2})$

As 标准溶液 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, GSB G62027-90 国家标准样品证书上注明其不确定度为 0.3%, 取置信水平为 95%, $k = 2$, 按正态分布有 $u(\rho_{1.3}) = 0.3\% / 2 = 0.001\ 5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

配制标准使用液时需要 10 mL 单标吸管两支 [A 级, (10 \pm 0.020) mL], 100 mL 容量瓶 2 个 [A 级, (100 \pm 0.10) mL]。10 mL 单标吸管和 100 mL 容量瓶其不确定度按均匀分布换算成标准偏差分别为 $0.02/\sqrt{3} = 0.012\ \text{mL}$ 和 $0.1/\sqrt{3}$

$= 0.058\ \text{mL}$ 。

因

$$\rho_{100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}} = (10\ \text{mL} \times 1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) / 100\ \text{mL}$$

$$\rho_{10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}} = (10\ \text{mL} \times 100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) / 100\ \text{mL}$$

故

$$\rho_{10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}} = (10\ \text{mL} \times 10\ \text{mL} \times 1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) / (100\ \text{mL} \times 100\ \text{mL}) u(\rho_{1.2}) = \rho_{10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}} \times [2 \times (0.012/10)^2 + (0.001\ 5/1\ 000)^2 + 2 \times (0.058/100)^2]^{1/2}$$

$= 0.019\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 由于 $u(\rho_{1.1})$ 和 $u(\rho_{1.2})$ 相互独立, 故

$$u(\rho_1) = [u^2(\rho_{1.1}) + u^2(\rho_{1.2})]^{1/2} = 0.019\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

2.3.2 试剂空白溶液中 As 含量的不确定度评定 $u(\rho_0)$

(1) As 标准溶液浓度与光谱强度拟合直线方程求试剂空白含量的不确定度评定 $u(\rho_{0.1})$

$u(\rho_{0.1})$ 计算方法同 $u(\rho_{1.1})$, 但需将 $\bar{\rho}_1$ 换成 $\bar{\rho}_0$, 故

$$u(\rho_{0.1}) = (6.249/816.5)[1/10 + 1/18 + (0.003\ 7 - 0.25)^2 / 0.525]^{1/2} = 0.004\ 0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

(2) As 标准溶液以及配制 As 工作溶液所带来的不确定度评定 $u(\rho_{0.2})$

$$u(\rho_{0.2}) = u(\rho_{1.2}) = 0.019\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

由于 $u(\rho_{0.1})$ 和 $u(\rho_{0.2})$ 相互独立, 故

$$u(\rho_0) = [u^2(\rho_{0.1}) + u^2(\rho_{0.2})]^{1/2} = 0.019\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

2.3.3 样品定容体积的不确定度评定 $u(V)$

(1) 定容时不同容量瓶带来的不确定度

样品消化液和空白消化液定容用 25.00 mL 容量瓶两个 [A 级, (25 \pm 0.03) mL], 属均匀分布, 该过程带来的不确定度为 $(0.032)/\sqrt{3} = 0.035\ \text{mL}$ 。

(2) 定容变动性的不确定度

连续 10 次往 25 mL 容量瓶中加入纯水, 定容, 用天平测得每次纯水的质量, 换算成水的体积, 由贝塞尔公式, 容量瓶定容变动性不确定度用 10 次测量的标准偏差表示, 试验测得数据 $s = 0.017\ \text{mL}$ 。

(3) 容量瓶实际定容温度与校正时温度不同引起体积变动的不确定度

假设温度波动范围为 4 $^{\circ}\text{C}$ (置信水平为 95%), 对水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$, 体积变化区间为 $\pm 25 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.021\ \text{mL}$, 转换成标准偏差为 $0.021/1.96 = 0.011\ \text{mL}$ 。

故 $u(V) = [(0.035)^2 + (20.017)^2 + (20.011)^2]^{1/2} = 0.045\ \text{mL}$ 。

2.3.4 样品称量质量的不确定度评定 $u(m)$

天平的最大允许误差和重复性误差分别为 0.7 和 0.2 mg (由天平检定证书提供), 前者属于均匀分布, 标准偏差为 $(0.7 \times 10^{-3})/\sqrt{3} = 0.40 \times 10^{-3}\ \text{mg}$; 后者因实际工作中只称一次, 其标准偏差为 $0.20 \times 10^{-3}\ \text{mg}$ 。

$$u(m) = [(0.40)^2 + (0.20)^2]^{1/2} = 0.45 \times 10^{-3}\ \text{mg}$$

2.4 合成标准不确定度的评定

由数学模型 $x = [(\rho_1 - \rho_0)V]/m$ 计算各传播系数如下

$$C(\rho_1) = \partial x / \partial \rho_1 = V/m = 25/10 = 2.5\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$C(\rho_0) = \partial x / \partial \rho_0 = -V/m = -25/10 = -2.5\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$C(V) = \partial x / \partial V = (\rho_1 - \rho_0) / m = (0.372 - 0.0037) / 10 = 0.0368 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{mL})^{-1}$$

$$C(m) = \partial x / \partial m = -(\rho_1 - \rho_0) V / m^2 = -(0.372 - 0.0037) 25 / 10^2 = -0.0921 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{mL})^{-1}$$

所以

$$U(X_1) = |C(\rho_1)| \times U(\rho_1) = 2.5 \times 0.019 = 0.0475 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$U(X_2) = |C(\rho_0)| \times U(\rho_0) = 2.5 \times 0.019 = 0.0475 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$U(X_3) = |C(V)| \times U(V) = 0.0368 \times 0.045 = 0.00166 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$U(X_4) = |C(m)| \times U(m) = 0.0921 \times 0.00045 = 0.000411 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

合成标准不确定度

$$U^2(X) = [U(X_1)]^2 + [U(X_2)]^2 + [U(X_3)]^2 + [U(X_4)]^2$$

$$U(X) = 0.067 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2.5 扩展不确定度的给出

一般日常检验中需做两次平行测定, 所以 $U(X) = U(\bar{x}) = 0.067 / \sqrt{2} = 0.047 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 取置信水平为 95%, 包含因子 $k=2$, 故扩展不确定度为 $0.047 \times 2 = 0.094 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.6 结果的表示

$X = (0.372 - 0.0037) 25 / 10 = 0.921 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 结果表示为 $X = 0.921 \pm 0.094 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 结论

由本文可见 ICP-AES 法测定化妆品中 As 含量的不确定度来源主要为: 标准溶液浓度与光谱强度拟合直线方程求含量的不确定度、标准溶液和配制标准工作溶液时的不确定度、样品定容体积的不确定度、样品称量质量的不确定度等, 其中样品称量质量的不确定度小于其他因素所引起的不确定度。该不确定度评定所用方法同样适用于以线性回归标准曲线法获得测定结果不确定度的评估。

本文参考了文献[1-7]。

参 考 文 献

- [1] SHI Chang-yan, et al(施昌彦, 等). Guide to the Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement(测量不确定度评定与表示指南). Beijing: Measurement Press of China(北京: 中国计量出版社), 2004. 24.
- [2] WANG Dou-wen, ZHAO Xue-rong, ZENG Ze, et al(王斗文, 赵雪蓉, 曾 泽, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1248.
- [3] LI Xuan, LI Meng-ren, JIANG Li-yuan, et al(李 宣, 李孟仁, 江丽媛, 等). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis Section(理化检验: 化学分册), 2005, 41(11): 837.
- [4] WANG Dou-wen, NIU Xing-rong, ZHANG Ming-xia, et al(王斗文, 牛兴荣, 张明霞, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2004, 23(5): 32.
- [5] CHEN Wei-qing, CHEN Ze-ming(陈维青, 陈泽明). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis Section(理化检验: 化学分册), 2003, 39(1): 28.
- [6] ZHANG Yi-min, JIANG Hui, LÜ Xue-bin, et al(张毅民, 姜 晖, 吕学斌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 554.
- [7] YANG Le-shan, XIONG Ji-huang, LIN Ping(杨乐山, 熊及滢, 林 萍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 345.

Evaluation of the Uncertainty in the Determination of Arsenic in Cosmetics by ICP-AES

DAI Qi, ZHU Xiao-yu, CHEN Xiao-mei

Zhejiang Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine, Key Laboratory of Food Safety of Zhejiang Province, Hangzhou 310012, China

Abstract A mathematic model for evaluating the uncertainty of the determination procedure for arsenic in cosmetics by ICP-AES was established. The uncertainty sources for each of the parameters in the model were analyzed. The uncertainties of type A (based on the calculation of the statistical distribution of the determination results) or type B (based on the estimation by experience and the probability distribution of other information) were evaluated. According to the international general method, the component uncertainties were synthesized and extended respectively to obtain the uncertainty evaluation. The results showed that the preparation of standard solutions, the fitted linear regression equation for the calibration curve and the volume of sample solution were the main sources of uncertainties. The proposed method was also suitable for application to the evaluation of the uncertainty of the results obtained by using the method of linear regressive standard curve.

Keywords ICP-AES; Cosmetics; Arsenic; Uncertainty

(Received Sep. 19, 2006; accepted Dec. 16, 2006)