

原子荧光法测定苹果中总汞和总砷含量不确定度评定

陈利平, 张宏雨*, 刘敏, 郝羽, 柴静, 薛丽

(北京市昌平区农产品监测检测中心, 北京 102200)

摘要: 本文旨在建立原子荧光法测定苹果中总砷和总汞含量不确定度评定的方法。首先通过分析在测定过程中影响不确定度的各个因素, 接着对这些因素的不确定度进行评估和量化, 最后按数学模型计算出原子荧光法测定苹果中总汞和总砷含量, 合成不确定度和扩展不确定度。原子荧光法测定苹果中总汞和总砷含量分别为 5.256 和 189.750 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 相对扩展不确定度分别为 14.694% 和 6.748%; 结果表达分别为 (5.256 ± 0.772) 和 (189.750 ± 12.804) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。不同浓度的待测样品要合理选择标准曲线的对应的浓度点; 提高仪器稳定性, 增加重复检测样品的次数; 合理选择标准溶液的配制方法和移液器非常重要; 总砷的测量值比总汞的测量值更接近真值, 可信度更高。

关键词: 原子荧光法, 总汞, 总砷, 不确定度

Evaluating Uncertainty in Determination of Total Arsenic and Total Mercury in Apple by Atomic Fluorescence Spectrometry

CHEN Li-ping, ZHANG Hong-yu*, LIU Min, HAO Yu, CHAI Jing, XUE Li

(Supervision and Inspection Center of Agricultural Products Quality of Changping Beijing, Beijing 102200, China)

Abstract: To evaluate the uncertainty in determination of total arsenic and total mercury in apple by atomic fluorescence spectrometry. The influence factors of uncertainty in the course of determination were analyzed and considered. According to mathematical model, the components of uncertainty and the combined uncertainty were calculated. The concentration of total arsenic and total mercury in apple was respectively 5.256 and 189.750 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The relative expanded uncertainty of total arsenic and total mercury was 14.694% and 6.748% respectively, and the result of the measurement was (5.256 ± 0.772) and (189.750 ± 12.804) $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectively. The different concentration point of the standard curve should be correctly chosen to evaluate the different concentration of sample; the repeated times of measurement and the stability of the instrument should be increased; the method and pipetting device of configuration standard solution should be reasonably chosen. Those factors are very important. The relative expanded uncertainty of total arsenic is smaller than the expanded uncertainty of total mercury. The measured values of total arsenic is closer to the truth than the measured values of total Mercury.

Key words: atomic fluorescence spectrometry; total mercury; total arsenic; uncertainty

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)01-0213-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020.01.034

引文格式: 陈利平, 张宏雨, 刘敏, 等. 原子荧光法测定苹果中总汞和总砷含量不确定度评定[J]. 食品工业科技, 2020, 41(1): 213-218.

测量不确定度是表征赋予被测量值分散性的非负参数^[1]。开展测量不确定度评定有利于对检测结果边缘值进行合格与否的判定, 确认检测结果的可信度。同时还可以用于方法确认, 试验间的比对, 能力验证以及建立结果的可溯源性^[2]。有研究表明原子荧光法测定食品中汞含量不确定度, 不确定度评定中校准曲线的线性回归和测量的重复性是影响该方法的不确定度的主要因素^[3], 原子荧光法测水中砷

时工作曲线拟合产生的不确定度较大^[4]; 而吴凤齐^[5]研究表明原子荧光法测水中砷时影响其测量不确定度的主要因素是标准溶液; 原子荧光光谱法测定废水中汞的不确定度分析影响测量不确定度的主要因素是原子荧光强度值带来的不确定度^[6]。由此可见原子荧光法测定不确定评定的结果因样品和检测元素不同而不同。苹果作为国民最常食用的水果之一, 其生长过程易受到乱用药和乱施肥的影响而降

收稿日期: 2019-02-27

作者简介: 陈利平(1983-), 女, 硕士, 农艺师, 从事农产品监测检测工作, E-mail: chenliping6666@163.com。

* 通讯作者: 张宏雨(1971-), 男, 本科, 高级兽医师, 从事农产品监测检测工作, E-mail: cpnepjc@163.com。

基金项目: 2019年农产品质量安全监测项目(2019-612301011-000001)。

低其食用价值,总汞和总砷因对人体危害大难降解,食品质量安全要求对这些重金属进行精确检测,而所有的化学分析都不可避免存在误差,因此不确定度的分析在国际认可的检测方法中是不可或缺的。现有研究鲜见关于原子荧光法测定苹果中总汞和总砷含量不确定度评定的,为保证检测结果的可信度,本研究结合原子荧光法测定苹果的前处理过程和上机检测过程,对影响不确定度的来源进行全面分析并量化,为提高检测技术水平提供可靠的数据支持,并可根据影响不确定度的主要因素采取相应的措施,减小测量不确定度,提高检测的可信度和准确性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

硝酸 优级纯;硫脲 分析纯;抗坏血酸 分析纯;硼氢化钾 分析纯;硝酸(20%)浸泡 24 h 以上;实验室水为超纯水。

微波消解仪(CEM, Mars6 Xpress); AFS-9530 原子荧光光度计 海光仪器; MS204S 电子天平 梅特勒; 超纯水仪(MILLI-Q, 明澈-D24UV); 移液枪(Finnipipette, 100~1000 μL , 5~50 μL , 20~200 μL); 容量瓶为 A 级(10 mL, 25 mL, 50 mL); 器具均按照国家的检定规程要求进行检定^[7-9], 检定结果见表 1。

表 1 器具的检定结果

Table 1 The calibrating results of apparatus

检定器具名称	检定项目	允差误差
移液器(20~200) μL	100 μL	$\pm 2.0\%$
移液器(5~50) μL	50 μL	$\pm 3\%$
移液器(100~1000) μL	1000 μL	$\pm 1.0\%$
容量瓶(A 级)	10 mL	± 0.020 mL
容量瓶(A 级)	25 mL	± 0.03 mL
容量瓶(A 级)	50 mL	± 0.05 mL
电子天平	$0 \leq m \leq 50$ g	± 0.0005 g

1.2 实验方法

本文主要参考 GB 5009.11-2014^[10](第二法)总砷的测定和 GB 5009.17-2014^[11](第一法)总汞的测定进行样品前处理和利用原子荧光法进行检测。样品前处理称量 2.000 g 样品,消解,排酸,用 5% 硝酸 2% 的硫脲抗坏血酸定容 50.00 mL,混匀,制成上机待测液。然后采用原子荧光仪进行上机检测,其荧光强度在一定范围内与汞浓度和砷浓度呈线性,上机时采用自动配标。检测荧光值计算样品溶液中汞浓度和砷浓度。

汞和砷的标准溶液是以 5% 的硝酸,2% 的硫脲

抗坏血酸为溶剂,将储备标准溶液逐步稀释配制工作标准溶液,稀释过程见表 2,其中定容以容量瓶定容,取液用相应量程的移液枪;汞和砷的上机浓度分别为 2、20 ng/mL,仪器自动配标。

1.3 计算公式

1.3.1 测量数学模型见公式(1)。

$$X = \frac{C \times V}{M} \quad \text{式(1)}$$

式中:C 仪器检测直读浓度,ng/mL;V 样品前处理定容体积,mL;M 称取样品的质量,g;X 样品中待测元素含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

1.3.2 测量不确定度 A 类评定的通用计算公式见公式(2)和(3)^[1,12]。

$$u_A(\bar{x}) = u(\bar{x}) = s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{n}} \quad \text{式(2)}$$

$$u_A = \frac{u_A(\bar{x})}{\bar{x}} \quad \text{式(3)}$$

公式(2)中 $u_A(\bar{x})$ 为在重复性条件或重现性条件下对同一被测量独立重复观测 n 次,得到 n 个测得值 $x_i(i=1, 2, 3, \dots, n)$,被重复测量 X 的 A 类标准不确定度,就是贝塞尔公式; u_A 为重复测量 X 的 A 类相对标准不确定度。

1.3.3 测量不确定度 B 类评定的通用计算公式见公式(4)^[1]。

$$u_B = \frac{a}{\kappa} \quad \text{式(4)}$$

式中: u_B :B 类标准不确定度, a :被测量可能值区间的半宽度; κ :根据概率论获得的 κ 称为置信因子,当 κ 为扩展不确定度的倍乘因子时称包含因子, κ 正态分布和非正态分布时取值不同,详情参考 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[1]。

1.3.4 标准曲线校正测量待测溶液引入的不确定度 C 的标准不确定度为公式(5)^[13]。

$$u(C) = \frac{s(y)}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C-\bar{C})^2}{\text{scc}}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (y_i - \bar{y})^2}{p-2}}}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C-\bar{C})^2}{\sum_{i=1}^p (c_i - \bar{c})^2}} \quad \text{式(5)}$$

则 C 的相对标准不确定度为公式(6)。

$$u_{\text{rel}}(C) = \frac{u(C)}{C} \quad \text{式(6)}$$

式(5)~(6)中, a 为标准曲线拟合的斜率, $y = ax + b$; p 为标准溶液检测的总次数,即为重复次数 \times 上

表 2 标准溶液的配制

Table 2 Prepare of standard solution

标准物质名称	批号	原始浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)	取用量(μL)	定容体积(mL)	新配制标液浓度(ng/mL)
汞	GBW(E)080124	100	100	10.00	1000
汞	GBW(E)080124	1	50	25.00	2
砷	GBW(E)080117	100	1000	10.00	10000
砷	GBW(E)080117	10	50	25.00	20

机标准浓度点数, n 为样品待测液重复检测次数, \bar{C} 为标准溶液的平均浓度, C 为待测溶液的平均浓度, C_i 为实际上机浓度, y 为 C_i 代入 $y = ax + b$ 得出的荧光强度值; y_i 为实测得荧光强度值。

1.3.5 由环境温度变化导致水体积变化引入不确定度

1.3.5.1 标准不确定度为公式(7)。

$$u_{\text{rel}}(V) = V \times a \times \Delta T / \kappa \quad \text{式(7)}$$

1.3.5.2 相对标准不确定度为公式(8)。

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{V \times a \times \Delta T}{\kappa \times V} = \frac{a \times \Delta T}{\kappa} \quad \text{式(8)}$$

式(7)~(8)中 a 为水的体积膨胀系数, $2.1 \times 10^{-4} \text{ mL}/^\circ\text{C}$, V 为量具的体积; ΔT 为环境温度变化范围, κ 为置信因子。

1.3.6 合成标准测量不确定度 合成标准不确定度 u_{rel} 为各个分量的平方和, 假设不确定度来源共有 n 分量, 且不相同时, 则 n 个分量合成不确定度的计算公式见公式(9)。^[1]

$$U_{\text{合}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{\text{rel}}^2(y)} \quad \text{式(9)}$$

1.3.7 扩展不确定度评定 一般情况下, 以正态分布考虑, 95% 的置信度下包含因子 $k = 2$ ^[1,14-15], 扩展不确定度的计算公式见公式(10)。

$$U = kU_{\text{合}} \quad \text{式(10)}$$

2 结果与分析

2.1 测量不确定度的来源分析

检测的前处理, 包括样品称量和消化后的定容引入的不确定度; 标准溶液, 包括储备标准溶液和工作标准溶液配制引入的不确定度; 校正标准曲线检测引入的不确定度; 样品重复测量的引入不确定度。

测量不确定度一般由若干分量组成, 其中可根据一系列测量值的统计分布, 按不确定度的 A 类评定进行, 并可用标准偏差表征。而另一些分量则基于经验或其他信息概率密度函数, 按测量不确定度 B 类评定进行评定, 也用标准偏差表征^[1]。因此, 测量不确定度评定分别对 A 类或 B 类不确定度来源进行评定^[12], 具体情况具体分析。

2.2 不确定度分量的量化

2.2.1 样品前处理过程中引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(A)$

2.2.1.1 样品称量引入的不确定度 样品称量称重为 2.000 g, 由表 1 可知, 天平允差误差为 $\pm 0.0005 \text{ g}$; 按均匀分布处理^[16], 代入公式(4), 其不确定度为

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{0.0005}{\sqrt{3} \times m} = 0.0001443$$

2.2.1.2 样品消化液定容引入的不确定度 样品消化后定容用 50 mL, 由容量瓶引入的不确定度为属于 B 类不确定度, 假定为三角形分布^[14], K 取为 $\sqrt{6}$ 。根据表 2, 代入公式(4), 则由容量瓶允差引入的不确定度为

$$u_{\text{rel}}(V_{50 \text{ mL}}) = \frac{0.05}{\sqrt{6} \times 50} = 0.0004082$$

容量瓶在 20 $^\circ\text{C}$ 校准, 液体的体积膨胀明显大于容量瓶的体积膨胀, 因此只考虑前者带来的影响, 由于定容溶液中主要为水, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times$

$10^{-4}/^\circ\text{C}$; 实验室的温度在 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间变化^[12,17]。由温度变化引入的溶液体积变化的不确定度为 B 类不确定度, 假定为均匀分布^[12,17], K 取为 $\sqrt{3}$ 。代入公式(7)和公式(8), 50 mL 容量瓶因温度带来的体积变化引入的不确定度如下。

$$u_{\text{rel}}(T_{50 \text{ mL}}) = 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.0006062$$

$$u_{\text{rel}}(A) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V_{50 \text{ mL}}) + u_{\text{rel}}^2(T_{50 \text{ mL}})} = 0.0007449$$

样品前处理引入的不确定度为 0.0007450, 该分量引入的不确定度较小。

2.2.2 标准溶液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(B)$

2.2.2.1 储备标准溶液引入的不确定度 根据标准物质证书上的信息可以查出总汞和总砷原始标准溶液的相对扩展不确定度为 0.8% (K 为 2), 则标准物质不确定度如下^[16,18]。

$$u_{\text{rel}}(P) = \frac{0.0008}{2} = 0.0004;$$

由上可知由储备标准溶液引入的不确定度较小。

2.2.2.2 工作标准溶液配制引入的不确定度 由表 2 可知, 汞和砷标准物质过程配制, 容量瓶和移液枪的允差误差见表 1。

容量瓶允差误差引入的不确定度

此来源为 B 类不确定度, 假定为三角形分布^[14], K 取为 $\sqrt{6}$ 。代入公式(4)不确定度如下。

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{容}10 \text{ mL}}) = \frac{0.02}{\sqrt{6} \times 10} = 0.0008165; u_{\text{rel}}(V_{\text{容}25 \text{ mL}}) =$$

$$\frac{0.03}{\sqrt{6} \times 25} = 0.0004899$$

根据公式(11)可计算合成不确定度。

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{容}})$$

$$= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{\text{容}10 \text{ mL}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{容}25 \text{ mL}})} = 0.0009522$$

环境温度引起容量瓶里溶液体积膨胀变化引入的不确定度

容量瓶里液体的体积膨胀明显大于玻璃的体积膨胀, 因此只考虑前者带来的影响, 实验室的温度在 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间变化^[9,15]。温度引起溶液体积变化引起的不确定度为 B 类不确定度假定为均匀分布^[9,15], K 取为 $\sqrt{3}$ 。代入公式(7)~(8)可计算合成不确定度。

$$u_{\text{rel}}(T_{\text{容}10 \text{ mL}}) = a \times \Delta T / \sqrt{3} = 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / \sqrt{3} = 0.0006062; u_{\text{rel}}(T_{\text{容}25 \text{ mL}}) = a \times \Delta T / \sqrt{3} = 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / \sqrt{3} = 0.0006062$$

根据公式(9)可计算合成不确定度。

$$u_{\text{rel}}(T_{\text{容}})$$

$$= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(T_{\text{容}10 \text{ mL}}) + u_{\text{rel}}^2(T_{\text{容}25 \text{ mL}})} = 0.0008573$$

移液枪允差误差引入的不确定度

此源引入的不确定度为 B 类不确定度, 假定为三角形分布^[14], K 取为 $\sqrt{6}$, 代入公式(4)可计算此项引入的不确定度。

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{移}100 \mu\text{L}}) = \frac{0.02}{\sqrt{6}} = 0.008165;$$

$$u_{rel}(V_{移50 \mu L}) = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.01225;$$

$$u_{rel}(V_{移1000 \mu L}) = \frac{0.01}{\sqrt{6}} = 0.004082$$

$$u_{rel}(V_{移50 \mu L}) = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.01225$$

因此在配制标准溶液使用移液枪引入的不确定度分量互不相关,根据公式(9)合成不确定度为:

$$u_{rel}(V_{移Hg}) = \sqrt{u_{rel}^2(V_{移100 \mu L}) + u_{rel}^2(V_{移50 \mu L})} = 0.01472$$

$$u_{rel}(V_{移As}) = \sqrt{u_{rel}^2(V_{移1000 \mu L}) + u_{rel}^2(V_{移50 \mu L})} = 0.01320$$

$$u_{rel}(BHg) = \sqrt{u_{rel}^2(V_{容}) + u_{rel}^2(T_{容}) + u_{rel}^2(V_{移Hg})} = 0.01478$$

$$u_{rel}(BAs) = \sqrt{u_{rel}^2(V_{容}) + u_{rel}^2(T_{容}) + u_{rel}^2(V_{移As})} = 0.01326$$

汞和砷标准溶液引入的不确定度分别为0.01478和0.01298,其中主要是由配置标准溶液使用移液枪导致。若想减小此来源引入的不确定度,可采取使用精密度更好的移液器代替。

2.2.3 标准曲线校正检测引入的不确定度 $u_{rel}(C)$ 汞标液采用7点法仪器自动配标,单位为ng/mL,每个浓度点重复三次,采用最小二乘法进行拟合。汞标准曲线为 $y = ax + b = 2186.921x - 6.896$; $p = 3 \times 7 = 21$,平均浓度为0.729 ng/mL,汞标准曲线的结果见表3;砷标准曲线 $y = ax + b = 162.536x + 14.211$; $p = 3 \times 7 = 21$,平均浓度为7.2857 ng/mL;对

待测溶液进行重复检测4次, $n = 4$;汞和砷检测结果见表5,汞的平均浓度为0.2102 ng/mL,砷的平均浓度为7.590 ng/mL。

其中由上可得汞标准溶液荧光强度残差的标准偏差为:代入公式(5)~(6)可得待测溶液汞的标准不确定度为:

$$u(C_{Hg}) = \frac{s(y)}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C-\bar{C})^2}{scc}} = \frac{53.5}{2186.9206}$$

$$\sqrt{\frac{1}{21} + \frac{1}{4} + \frac{(0.2102-0.729)^2}{11.083}} = 0.01388 \text{ ng/mL}$$

待测溶液汞的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(C_{Hg}) = \frac{u(C_{Hg})}{C} = \frac{0.01388}{0.2102} = 0.06602$$

待测溶液砷的标准不确定度为:

$$u(C_{As}) = \frac{s(y)}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C-\bar{C})^2}{scc}} = \frac{37.803173}{162.536}$$

$$\sqrt{\frac{1}{21} + \frac{1}{4} + \frac{(7.590-7.2857)^2}{1108.2857}} = 0.1269 \text{ ng/mL}$$

待测溶液砷的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(C_{As}) = \frac{u(C_{As})}{C} = \frac{0.1269}{7.590} = 0.01672$$

此来源引入的总汞相对不确定度和总砷相对不确定度分别为0.06602和0.01672。总汞不确定度最主要来源是此项,可以结合原子荧光仪的灵敏度和待测样品溶液中汞的浓度,选择接近的待测溶液中汞的浓度的平均标准溶液浓度来达到减小此项引入的不确定度;总砷的不确定度过程除采用以上方法外,还可以提高仪器灵敏度,即提高斜率来减小此来

表3 汞标准系列浓度与响应荧光强度

Table 3 Concentration of standard mercury series standard and response fluorescence intensity

Ci	yi	y	(Ci - \bar{C})	(Ci - \bar{C}) ²	(yi - y)	(yi - y) ²	
0	16.740	-6.8955	-0.7286	0.5308	23.6355	558.6369	
	2.276	-6.8955	-0.7286	0.5308	9.1715	84.1164	
	7.491	-6.8955	-0.7286	0.5308	14.3865	206.9714	
	192.116	211.7966	-0.6286	0.3951	-19.6806	387.3244	
0.1	212.147	211.7966	-0.6286	0.3951	0.3504	0.1228	
	215.576	211.7966	-0.6286	0.3951	3.7794	14.2842	
	422.913	430.4886	-0.5286	0.2794	-7.5756	57.3900	
	0.2	437.913	430.4886	-0.5286	0.2794	7.4244	55.1214
0.4	433.313	430.4886	-0.5286	0.2794	2.8244	7.9771	
	864.416	867.8727	-0.3286	0.1080	-3.4567	11.9491	
	0.4	880.596	867.8727	-0.3286	0.1080	12.7233	161.8813
	889.742	867.8727	-0.3286	0.1080	21.8693	478.2645	
0.8	1754.449	1742.6410	0.0714	0.0051	11.8080	139.4293	
	0.8	1741.340	1742.6410	0.0714	0.0051	-1.3010	1.6925
	1733.860	1742.6410	0.0714	0.0051	-8.7810	77.1056	
	3395.878	3492.1775	0.8714	0.7594	-96.2995	9273.5860	
1.6	3407.373	3492.1775	0.8714	0.7594	-84.8045	7191.7964	
	3369.436	3492.1775	0.8714	0.7594	-122.7415	15065.4660	
	4412.860	4366.9457	1.2714	1.6165	45.9143	2108.1229	
	2	4449.911	4366.9457	1.2714	1.6165	82.9653	6883.2410
	4474.736	4366.9457	1.2714	1.6165	107.7903	11618.7488	

表4 砷标准系列浓度与响应荧光强度

Table 4 Concentration of standard arsenic series and response fluorescence intensity

Ci	yi	y	(Ci - C̄)	(Ci - C̄) ²	(yi - y)	(yi - y) ²
	0.599	14.211	-7.286	53.082	-13.612	185.289
0	0.383	14.211	-7.286	53.082	-13.828	191.216
	0.697	14.211	-7.286	53.082	-13.514	182.631
	132.646	176.747	-6.286	39.510	-44.101	1944.863
1	145.148	176.747	-6.286	39.510	-31.599	998.472
	148.639	176.747	-6.286	39.510	-28.108	790.037
	298.219	339.282	-5.286	27.939	-41.063	1686.178
2	302.577	339.282	-5.286	27.939	-36.705	1347.264
	311.254	339.282	-5.286	27.939	-28.028	785.574
	628.128	664.353	-3.286	10.796	-36.225	1312.258
4	626.479	664.353	-3.286	10.796	-37.874	1434.447
	623.214	664.353	-3.286	10.796	-41.139	1692.426
	1284.599	1314.495	0.714	0.510	-29.896	893.777
8	1286.768	1314.495	0.714	0.510	-27.727	768.792
	1272.570	1314.495	0.714	0.510	-41.925	1757.714
	2627.846	2614.779	8.714	75.939	13.067	170.744
16	2627.746	2614.779	8.714	75.939	12.967	168.140
	2625.112	2614.779	8.714	75.939	10.333	106.769
	3194.057	3264.921	12.714	161.653	-70.864	5021.721
20	3238.606	3264.921	12.714	161.653	-26.315	692.484
	3194.057	3264.921	12.714	161.653	-70.864	5021.721

源引入的不确定度。

2.2.4 重复测量引入的不确定度 $u_{rel}(D)$ 由表5可知,样品重复检测4次,汞的平均值为5.256 $\mu\text{g}/\text{kg}$,砷的平均值为189.750 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。重复测量产生的不确定度属于A类相对标准不确定度,代入公式(2)和(3),可计算结果。

汞的重复检测产生的不确定度

$$u_A(\bar{x}_{\text{Hg}}) = 0.1505; u_{rel}(D_{\text{Hg}}) = u_A(D_{\text{Hg}}) = \frac{u_A(\bar{x}_{\text{Hg}})}{\bar{x}}$$

$$= \frac{0.1505}{5.2556} = 0.02863$$

砷重复检测产生的不确定度

$$u_A(\bar{x}_{\text{As}}) = 4.9557; u_{rel}(D_{\text{As}}) = u_A(D_{\text{As}}) = \frac{u_A(\bar{x}_{\text{As}})}{\bar{x}}$$

$$= \frac{4.9557}{189.7500} = 0.02612$$

由此来源引入的总汞和总砷的相对不确定度分别为0.02612和0.02863。仪器测试重复性与仪器稳定性相关;可定期维护保养仪器,优化仪器各项参数,增加重复检测的次数,以达到减小此项引入的不确定度。

2.3 不确定度分量的合成

原子荧光法测定苹果总汞和总砷的不确定度,由前处理引入不确定度,标准物质引入的不确定度,标准曲线拟合引入的不确定度和重复测定引入的不确定度的合成,根据公式(9)可计算。

$$u_{rel}(X_{\text{Hg}})$$

$$= \sqrt{u_{rel}^2(A) + u_{rel}^2(B_{\text{Hg}}) + u_{rel}^2(C_{\text{Hg}}) + u_{rel}^2(D_{\text{Hg}})} = 0.07347$$

$$u_{rel}(X_{\text{As}})$$

$$= \sqrt{u_{rel}^2(A) + u_{rel}^2(B_{\text{As}}) + u_{rel}^2(C_{\text{As}}) + u_{rel}^2(D_{\text{As}})} = 0.03374$$

表5 样品重复检测结果

Table 5 Data sheet for repeated determination of samples

测量元素	重复次数	浓度 (ng/mL)	定容体积 (mL)	称样量 (g)	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
汞	1	0.215	50.00	2.000	5.385
	2	0.197	50.00	2.000	4.935
	3	0.224	50.00	2.000	5.610
	4	0.204	50.00	2.000	5.093
砷	1	7.341	50.00	2.000	183.525
	2	7.194	50.00	2.000	179.850
	3	8.062	50.00	2.000	201.550
	4	7.763	50.00	2.000	194.075

2.4 相对扩展不确定度

汞的扩展不确定度和砷的扩展不确定度代入公式(10),可计算结果。

$$U(D_{\text{Hg}}) = 2 \times u_{rel}(D_{\text{Hg}}) = 2 \times 0.07347 \times 100\%$$

$$= 14.694\%$$

$$U(D_{\text{As}}) = 2 \times u_{rel}(D_{\text{As}}) = 2 \times 0.03363 \times 100\%$$

$$= 6.748\%$$

2.5 测定结果

在原子荧光法测定苹果中总汞含量测定结果为(5.256 \pm 0.772) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。总砷含量测定结果为(189.750 \pm 12.804) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 讨论

3.1 原子荧光法测定苹果总汞和总砷含量的不确定度之间比较

总砷的相对扩展不确定度比总汞的相对扩展不

确定度要小,测量值与真值更为接近。

3.2 原子荧光法测定苹果中总汞和总砷含量的不确定度最主要因素

校正标准曲线检测引入的不确定度和重复检测引入的不确定度分别是总汞和总砷不确定度最主要的来源,前者可通过对待测样品进行预测后选择合适的标准溶液的上机浓度点,使得标准溶液的平均浓度与待测样品浓度更为接近,增加标准溶液的重复测量次数等来减小由此引入的不确定度;后者可以通过提高仪器稳定性等,增加重复检测样品的次数等来减小由此引入的不确定度;配制工作标准溶液使用移液枪引入的不确定不可忽略,可通过使用精密密度更好的移液器来减小由此引入的不确定度;配制标准溶液定容体积,样品称样量引入的不确定度非常小,可以忽略不计。

4 结论

4.1 原子荧光法测定苹果总汞和总砷含量的不确定度

原子荧光法测定苹果中总汞和总砷含量分别为 5.256 和 189.750 $\mu\text{g}/\text{kg}$;相对扩展不确定度分别为 14.694% 和 6.748%;结果表达分别为 (5.256 ± 0.772) 和 (189.750 ± 12.804) $\mu\text{g}/\text{kg}$,总砷的测量值比总汞的测量值更接近真值,可信度更高。

4.2 原子荧光法测定苹果总汞和总砷含量的不确定度的评定

进行样品预测,不同浓度的待测样品要合理选择标准曲线的对应的浓度点;提高仪器稳定性,增加重复检测样品的次数;正确选择标准溶液的配制方法和移液器非常重要。

参考文献

[1] 国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家计量技术规范 JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国质检出版社,2013:1-27.

[2] 薛丽,孙茜,刘敏,等.气相色谱法测定蔬菜水果中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量的不确定度评定[J].粮油加工农

产品工程,2015(1):60-62,65.

[3] 于加乾. 氢化物原子荧光光度法测定食品中汞含量不确定度评定[J]. 粮食储藏谷物化学与品质分析,2013,42(3):43-46.

[4] 谢勇坚. 水中砷的原子荧光光谱测定结果的不确定度评定[J]. 四川环境,2007,26(3):55-58.

[5] 吴凤齐. 原子荧光光度法测定水中砷的不确定度评定[J]. 广东化工,2017,44(22):148-149.

[6] 张汉霞,李希国,卢伟华. 原子荧光光谱法测定废水中汞的不确定度分析[J]. 现代仪器(分析测试),2007(6):83-85.

[7] 中华人民共和国国家计量检定规程, JJG196-2006 常用玻璃量器[M]. 北京:中国计量出版社,2006.

[8] 中华人民共和国国家计量检定规程, JJG646-2006 移液器[M]. 北京:中国计量出版社,2006.

[9] 中华人民共和国国家计量检定规程, JJG1036-2008 电子天平[M]. 北京:中国计量出版社,2008.

[10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 GB 5009.11-2014. 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2014.

[11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 GB 5009.17-2014 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2014.

[12] 付文燕. 石墨炉原子吸收法测定面粉中铅的不确定度评定[J]. 现代预防医学,2009,36(21):4160-4161,4166.

[13] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL06:2006 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京:中国计量出版社,2006:1-39.

[14] 卢姗,陈中,程仕群,等. 石墨炉原子吸收法测定食品中铅含量的不确定度分析[J]. 生物化工,2015,1(1):56-59.

[15] 冯云,傅科杰,杨力生,等. AAS法测定重金属含量的不确定度分析[J]. 印染,2008(4):37-39,45

[16] 胡桂英. 氢化物原子荧光光度法测定大米中总砷含量的不确定度评定[J]. 粮食科技与经济,2016,41(6):45-47,59.

[17] 胡春和. 石墨炉原子吸收光谱法测定稻谷中镉含量的不确定度评定[J]. 食品安全导刊,理论研究,2016,29(43):75-77.

[18] 辜忠春,姚胜海,杨柳,等. 原子吸收法测定金银花中铜的不确定度分析[J]. 食品研究与开发,2017,38(7):110-114.

(上接第 212 页)

[9] Weijun Kong, Yanling Zhao, Limei Shan, et al. Microcalorimetric studies of the action on four organic acids in Radix isatidis on the growth of microorganisms[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2008, 24(4):646-650

[10] 肖小河,张定堃,王伽伯,等. 中药品质综合量化评控体系——标准评控力金字塔[J]. 中国中药杂志,2015,40(1):7-12.

[11] 张海珠,谭鹏,刘振杰,等. 基于活血生物效价和化学指纹图谱的大黄品质评价研究[J]. 药学学报,2017(3):101-107.

[12] 张国松,封传华,罗晓健,等. 柴胡总皂苷提取工艺的优化[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(12):17-20.

[13] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:2015年版一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015.

[14] 代春美,王伽伯,孔维军,等. 微量热法研究黄连及其主要组分配伍的抑菌作用[J]. 化学学报,2010,68(10):

936-940.

[15] 伍珊珊,刘振杰,章从恩,等. 基于谱效关系的灯盏细辛体外抗血小板聚集活性成分研究[J]. 中草药,2017,48(24):5179-5185.

[16] 田强,赵琳,罗毅冲,等. 厚朴籽不同溶剂萃取物抗氧化活性比较分析[J]. 食品工业科技,2019,40(18):54-58.

[17] 代春美,彭成,王伽伯,等. 微量热法对小檗碱类生物碱抑菌作用的量效关系研究[J]. 中草药,2010,41(7):1136-1139.

[18] Lü S, Dong S, Xu D, et al. Spectrum-effect relationships between fingerprints of *Caulophyllum robustum* Maxim and inhabited pro-inflammatory cytokine effects[J]. Molecules, 2017, 22(11):1826.

[19] Shen C H, Liu C T, Song X J, et al. Evaluation of analgesic and anti-inflammatory activities of *Rubia cordifolia* L. by spectrum-effect relationships[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2018, 1090:73.