

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2019.03.006

全自动测汞仪测定菠菜粉中汞含量的不确定度评定

张巍¹, 刘青¹, 赵晶晶²

(1. 商洛市疾病预防控制中心, 陕西 商洛 726000;

2. 西安市粮油质量检验中心, 陕西 西安 710003)

摘要: 通过全自动测汞仪测定菠菜粉中汞含量, 对测定过程中可能引入的不确定度进行分析和评定; 建立不确定度的数学模型, 对各分量进行量化和合成, 最终得出全自动测汞仪测定菠菜粉中汞含量的扩展不确定度。结果表明: 最终结果的不确定度来源依次为样品中汞质量测定过程, 试样处理过程中引起的测量偏差以及样品称量和测量重复性。样品中汞质量测定过程引入的不确定度贡献依次为标准曲线拟合, 储备液配制以及标准系列工作液配制; 全自动测汞仪测定菠菜粉中汞含量, 需严格按规操作, 定期校准器具, 降低不确定度, 菠菜粉中汞含量结果表示为 $(26.06 \pm 1.67) \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

关键词: 不确定度; 全自动测汞仪; 汞; 菠菜粉

中图分类号: TS210.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2019)03-0029-07

Evaluation of uncertainty in determining mercury content in spinach by automatic mercury analyzer

ZHANG Wei¹, LIU Qing¹, ZHAO Jing-jing²

(1. Shangluo center for disease control & prevention, Shangluo Shaanxi 726000;

2. Xi'an Grain & Oil Quality Inspection Center, Xi'an Shaanxi 710003)

Abstract: According to determining the mercury in spinach powder, the possible uncertainties were analyzed and evaluated. The mathematical model of uncertainties was established to quantify and synthesize the components of uncertainty. The extended uncertainty of mercury in spinach was obtained by automatic mercury analyzer. The results showed that the mainly uncertainty sources of final results were successively determination process of mercury quality in samples, the measurement deviations, the weigh deviations and measured repeatability. The contribution to the uncertainty of the determination process were successively standard curve fitting, preparation of stock solution and standard series working solution. Operating strictly follow the rules and calibrating appliance regularly can reduce uncertainty. The mercury content in spinach powder is expressed as $(26.06 \pm 1.67) \mu\text{g}/\text{kg}$.

Key words: uncertainty; automatic mercury analyzer; mercury; spinach powder

汞(Hg), 俗称水银, 是常温下唯一的液态重金属。汞及其化合物广泛存在于自然界中, 被人体吸入或者食入后, 会引起机体功能性障碍,

损害神经系统和肾脏^[1]。所以汞元素一直是食品安全标准中的重要检测指标, 目前我国食品中总汞的测定方法主要是 GB 5009.17—2014^[2]中规定的原子荧光光谱法、冷原子吸收光谱法; 2018年《国家食品污染物和风险监测手册》^[3]中规定汞的测定方法主要为: 原子荧光光谱法和电感耦合等离

收稿日期: 2018-11-07

作者简介: 张巍, 1980年出生, 男, 主管检验师。

通讯作者: 刘青, 1985年出生, 女, 硕士研究生。

子体质谱法。以上几种方法样品均需要进行消化,破坏复杂基质,得到目标物。由于汞元素易挥发,无论哪种消化方式,均需在一定温度下赶酸以降低酸中待测物的本底,此处理繁琐,不可控因素太多,汞元素或多或少会损失。本实验室 2016 年用微波消解-原子荧光法测定 36 份果蔬中的总汞含量,汞检出率为 27.78%,质控回收率为 87%;2017 年和 2018 年采用全自动测汞仪法,分别对 23、33 份果蔬中汞含量进行测定,汞检出率为 88.57%、58.81%,质控回收率均大于 95%。赵翊等^[4]用原子荧光光度计和直接测汞仪对奶粉中汞含量的方法进行比较研究,得出样品经微波消解后原子荧光法测汞的回收率>90%,而直接测汞仪测汞的回收率达 100%;原子荧光法的精密度为 4.8%,直接测汞仪的精密度结果更好,为 2.2%。魏振易^[5]等认为原子荧光光度计由于样品进行前处理等原因导致实验回收率及精密度下降,但满足实验要求,直接测汞仪直接加样,无需试剂,操作方便快捷。各研究表明全自动测汞仪比传统方法测定汞含量更便捷迅速、精密度也更好。本实验使用 DMA-80 型测汞仪对食品中汞进行直接测定。

不确定度是合理表征、赋予被测量值的分散性并与测量结果相联系参数^[6],是完整表达、科学评价检测结果可信度的依据^[7]。全自动测汞仪直接加样,无需试剂,操作方便快捷,在近几年得到很大的发展,但同时由于全自动测汞仪测定样品的机械化和智能化,也大大增大了测定结果的不确定性^[8]。目前,国内外对全自动测汞仪测定结果进行不确定度评定的文献相对较少^[9],本实验参照 JJF1135—2005《化学分析测量不确定度评定》^[10]和 JJF1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》^[6],以测汞仪测定菠菜粉中汞含量为例,分析实验过程中各个不确定度分量,得出测汞仪测定汞的标准不确定度和扩展不确定度,为评价测定结果提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

菠菜:市售,将样品清洗、晾干、80 ℃ 烘干,用万能粉碎机粉碎,过 80 目筛,混匀后装入塑料

瓶中密封避光保存。

汞标准溶液(173038-2):1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心研制。

DMA-80 型全自动测汞仪:意大利 Milestone 公司;CPA-224S 电子天平:北京赛多利斯天平有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 原理

汞蒸气对波长 253.7 nm 的共振线有强烈的吸收。样品经干燥燃烧分解,再经催化、齐化反应后,样品中的汞转化成元素汞,由载气带入检测器。在一定范围内,其吸收值与汞含量成正比,与标准系列比较定量^[11]。

1.2.2 样品测定

将样品舟预先放入马弗炉中 600 ℃ 烧 30 min,冷却,准确称取 0.100 0 g 左右的样品放入样品舟中。按仪器设定的程序依次进入标准、空白、样品,与标准系列定量,得到实验结果。

1.3 数学模型的建立

数学模型是评定不确定度的依据。直接测汞仪测定菠菜中汞含量按式(1)和式(2)计算:

$$Y=a+bX \quad (1)$$

$$C=\frac{X}{m} \quad (2)$$

式中: Y 为峰高; C 为试样中汞的含量,μg/kg; a 为工作曲线的截距; b 为工作曲线的斜率; X 由标准曲线得出试样中汞的质量,ng; m 为称样质量,g。

1.4 不确定度来源分析

根据测定过程和数学模型的分析可知,测汞仪直接测定菠菜中汞含量的不确定度主要来源于试样中汞的质量 X 、样品质量 m 、标准曲线、重复性等因素。CNAS-GL006—2018^[12]中规定,与偏差确定有关的不确定度始终是总不确定度的一个基本分量,分析方法的偏差可以用回收率来表示,因此本实验将加标回收率纳入不确定度分量进行评定,各相关不确定度因果关系如图 1 所示。

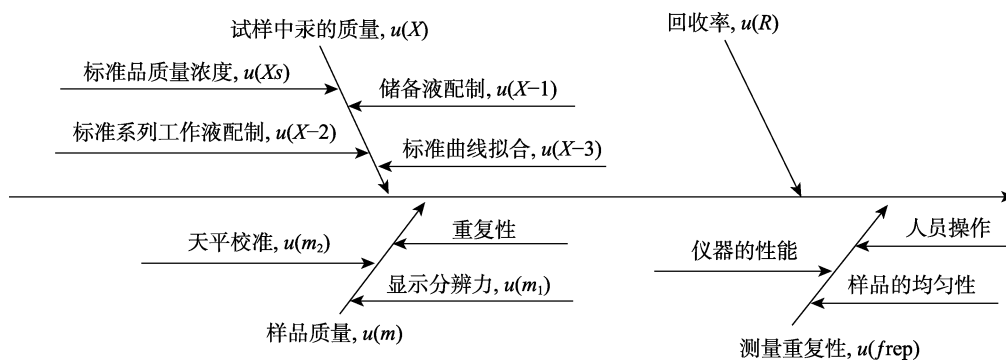


图 1 汞含量测定的不确定度来源

2 结果与分析

2.1 样品质量引入的不确定度 $u(m)$

m 的不确定度主要来自于天平分辨力引入的不确定度 $u(m_1)$ 、天平校准引入的不确定度 $u(m_2)$ 和称量过程中的随机变化引入的不确定度 $u(m_3)$ 。其中, $u(m_3)$ 已经包括在测量重复性因素 $u(frep)$ 中。

2.1.1 天平显示分辨力引入的不确定度 $u(m_1)$

测量中显示天平分辨力 0.1 mg, 称样量为 0.1 g, 据 JJF1059.1-2012 和钱承^[13]对电子天平示值误差测量结果的不确定度分析中可知, 天平分辨力引入的不确定度按 B 类评定, 假设为矩形分布, 包含因子 $K=\sqrt{3}$, 则由天平分辨力引入的标准不确定度和相对标准不确定度分别是:

$$u(m_1) = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.0289\text{mg} = 2.89 \times 10^{-5} \text{g}$$

$$u_{\text{rel}}(m_1) = \frac{u(m_1)}{m} = \frac{2.89 \times 10^{-5}}{0.1} = 2.89 \times 10^{-4}$$

2.1.2 天平校准引入的不确定度

参考 JJG 1036—2008^[14]和邵勇强^[15]对电子天平示值测量结果不确定度分析, 运用不确定度传播律, 应将天平校准引入的各项不确定度分量进行合成。天平检定证书表明, 由天平校准引入的不确定度主要有偏载误差、重复性和示值误差三部分组成。天平重复性已经包含在测量重复性因素 $u(frep)$ 中, 按 A 类评定。

偏载误差和示值误差假设按 B 类评定中的矩形分布; 天平偏载最大允许误差 (MPE) 为 $\pm 1.0 \text{mg}$; 当称样量在 $0 \text{g} \sim 50 \text{g}$ 时, 天平示值的最大允许误差为 $\pm 0.5 \text{mg}$, 则由天平校准引入的标准不确定度和相对标准不确定度分别是:

$$u(m_2) = \sqrt{\left(\frac{0.5}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.645\text{mg} = 6.45 \times 10^{-4} \text{g}$$

$$u_{\text{rel}}(m_2) = \frac{u(m_2)}{m} = \frac{6.45 \times 10^{-4}}{0.1} = 6.45 \times 10^{-3}$$

由样品质量引入的合成相对标准不确定度是:

$$u_{\text{rel}}(m) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_1) + u_{\text{rel}}^2(m_2)} = \sqrt{(2.89 \times 10^{-4})^2 + (6.45 \times 10^{-3})^2} = 6.46 \times 10^{-3}$$

2.2 试样中汞的质量引入的不确定度 $u(X)$

X 的不确定度主要由标准系列工作液配制产生的不确定度和标准曲线的直线拟合求得 X 时产生的不确定度两部分组成。标准系列工作液配制又包括储备液的配制和标准使用液配制两个过程。

2.2.1 储备液配制过程引入的不确定度 $u(X-1)$

储备液配制过程产生的不确定度来源主要有: 标准物质自带的的标准不确定度 $u(Xs)$ 和配制储备液中所使用的移液管和容量瓶所产生的不确定度。

准确吸取 1.0 mL 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 汞标准液, 用 1% HNO_3 稀释定容至 100 mL 容量瓶中, 得 10 mg/L 的一次储备液, 再准确吸取 1.0 mL 10 mg/L 的一次储备液 1% HNO_3 稀释定容至 100 mL 容量瓶中, 得 100 $\mu\text{g/L}$ 的二次稀释液; 再准确吸取 5.0 mL 100 $\mu\text{g/L}$ 的二次稀释液用 1% HNO_3 稀释定容至 50 mL 容量瓶中, 得 10 $\mu\text{g/L}$ 的标准储备液。

2.2.1.1 标准物质质量浓度引入的不确定度 $u(Xs)$

根据标准物质证书提供的信息, 汞标准储备液的相对扩展不确定度 $u(Xs)=0.7\%$, 按 CNAS-GL006—2018^[12]附录 G 中规定, 该不确定度按矩形分布计算, $k=\sqrt{3}$, 其相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(Xs) = \frac{u(Xs)}{k} = \frac{0.7\%}{\sqrt{3}} = 4.04 \times 10^{-3}$$

2.2.1.2 体积引入的不确定度 $u(X_v)$ 体积引入的不确定度主要表现为器具的容量允差、重复性偏差和温度变化引起的体积膨胀。重复性偏差已包含在 $u(f_{rep})$ 中,故只考虑容量允差和温度变化引起的体积膨胀两方面对体积产生的不确定度^[16]。储备液配制过程中使用的玻璃量具,容量允差符合 JJG 196—2006《常用玻璃量器》^[17]的规定,100 mL 单标线容量瓶和分度吸液管按矩形分布计算, $k = \sqrt{3}$ ^[18],由器具校准引起的不确定度见表 1。实验室的温度变化范围一般为 ± 3 , 20 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} / 硼硅玻璃膨胀系数为 1.0×10^{-5} ^[19],因此玻璃容器的膨胀系数可忽略不计,假设温度变化属于矩形分布, $k = \sqrt{3}$,相对标准并不确定

$$\text{计算公式为: } \frac{\text{半宽度} \times \text{膨胀系数} \times \text{量具体积}}{k \times \text{量具体积}} \text{ [20]}$$

则实验过程中 100 mL 单标线容量瓶、1 mL、0.5 mL 吸量管由温度变化产生的相对不确定度相同, $u_1 = 3.64 \times 10^{-4}$ 。因储备液配制需三次稀释,使用两次 1 mL 吸量管、100 mL 容量瓶,1 次 5 mL 吸量管、50 mL 容量瓶,则合成相对不确定度 $u(V_2) = \sqrt{6u_1^2} = 8.92 \times 10^{-4}$ 。

储备液稀释中,由器具校准引起体积变化的合成相对不确定度为:

$$u(V_1) = \sqrt{2 \times (5.78 \times 10^{-4})^2 + 2 \times (4.62 \times 10^{-3})^2 + (5.77 \times 10^{-4})^2 + (2.89 \times 10^{-3})^2} = 7.21 \times 10^{-3}$$

表 1 储备液配制过程中器具校准引起的不确定度

玻璃器具 A 级	计算公式	容量允差/mL	使用次数	相对标准不确定度 $u_{rel}(V_1)$
100 mL 单标线容量瓶		± 0.10	2	5.78×10^{-4}
50 mL 单标线容量瓶	$\frac{\text{半宽度}}{k \times \text{量具体积}}$	± 0.05	1	5.77×10^{-4}
1 mL 分度吸量管		± 0.008	2	4.62×10^{-3}
5 mL 分度吸量管		± 0.025	1	2.89×10^{-3}

体积引入的相对标准不确定度是:

$$u_{rel}(X_v) = \sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_2)} = \sqrt{(7.21 \times 10^{-3})^2 + (8.92 \times 10^{-4})^2} = 7.27 \times 10^{-3}$$

则标准储备液配制过程中产生的相对不确定度 $u_{rel}(X-1)$ 为:

$$u_{rel}(X-1) = \sqrt{u^2(X_s) + u^2(X_v)} = \sqrt{(4.04 \times 10^{-3})^2 + (7.27 \times 10^{-3})^2} = 8.31 \times 10^{-3}$$

2.2.2 标准系列工作液配制引入的不确定度 $u(X-2)$

依次准确吸取 0.01、0.05、0.10、0.20、0.50、1.0 mL $10 \mu\text{g/L}$ 标准储备液于空白值低于 0.003 ng 的石英舟中,设定好程序后,仪器自动测各个曲线点,各标准相当于含汞 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 ng。由分析过程可知,标准曲线工作液配制过程引入的不确定度主要为移液器使用所产生的不确定度和石英舟所带来的不确定度。石英舟所带来的不确定度主要表现在重复测定时其本底值不同,该不确定度包含测量重复性 $u(f_{rep})$ 中,故只考虑移液器使用所产生的不确定度。

标准工作液配制时使用的移液器刻度误差符

合 JJG 646—2006《移液器检定规程》^[21]的要求。移液器的不确定度主要表现为校准时器具的容量允差 u_2 、温度效应 u_3 和重复性,重复性包含在 $u(f_{rep})$ 中,故只考虑器具容量允差和温度效应产生的不确定度,因器具校准引起的不确定度宜采用不确定度 B 类评定,服从矩形分布, $k = \sqrt{3}$,计算公式为 $\frac{\text{半宽度}}{k \times \text{量具体积}}$,器具校准引起的不确定度详见表 2。

表 2 标准工作液配制过程中器具校准引起的不确定度

标称容量/ μL	使用容量/ μL	使用次数	容量允差/ $\pm\%$	相对标准不确定度
10	10	1	8.0	4.62×10^{-3}
100	50	1	3.0	3.46×10^{-4}
	100	1	2.0	1.15×10^{-4}
200	200	1	1.5	4.33×10^{-5}
	500	1	1.0	1.15×10^{-5}
1 000	1 000	1	1.0	5.77×10^{-6}

标准工作液配制过程中因器具校准引起的合成相对不确定度 u_3 为:

$$u_2 = \sqrt{(4.62 \times 10^{-3})^2 + (3.46 \times 10^{-4})^2 + (1.15 \times 10^{-4})^2 + (4.33 \times 10^{-5})^2 + (1.15 \times 10^{-5})^2 + (5.77 \times 10^{-6})^2} = 4.63 \times 10^{-3}$$

10~100 μL 移液枪的活塞和枪头的材质均为塑料，塑料在室温下的体胀系数约为 3.6×10^{-4} ，水的体胀系数为 2.1×10^{-4} [19]，实验室温度变化为 ± 3 ，温度变化对器具体积变化的影响假设按矩形分布考虑， $k = \sqrt{3}$ ，温度变化引起器具体积变化的相对不确定度计算公式为 $\frac{\text{半宽度} \times \text{膨胀系数} \times \text{量具体积}}{k \times \text{量具体积}}$ ，

塑料和水的相对不确定度分别为： $u_{\text{塑料}} = 6.24 \times 10^{-4}$ ， $u_{\text{水}} = 3.64 \times 10^{-4}$ ，合成相对不确定度 $u_3 = \sqrt{u_{\text{塑料}}^2 + u_{\text{水}}^2} = 7.22 \times 10^{-4}$ 。

标准系列工作液配制过程中引入的合成相对不确定为：

$$u_{\text{rel}}(X-2) = \sqrt{u_2^2 + u_3^2} = \sqrt{(4.63 \times 10^{-3})^2 + (7.22 \times 10^{-4})^2} = 4.68 \times 10^{-3}$$

2.2.3 标准曲线拟合引入的不确定度 $u(X-3)$

将每个含量的汞分别加到样品舟里进行测定，得到相应的峰高，仪器自动拟合，得线性回归方程 $A = a + bX$ ，其中 a 为截距， b 为斜率，测定结果见表 3。表 3 中 A 为仪器测得的峰高， A_i 为由回归方程求得的峰高。

表 3 标准曲线数据

汞含量 X/ng	0.0	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
A	0.001 1	0.001 7	0.015 3	0.046 9	0.098 2	0.238 4	0.464 0
A_i	-0.000 716	0.003 96	0.022 7	0.046 1	0.092 9	0.233 3	0.467 3

回归方程： $A = -0.000 716 + 0.046 8 \times \text{Hg}$ ， $r = 0.999 6$

取制备好的菠菜粉上机测定 6 次，测定结果见表 4，则由标准工作曲线拟合所产生的不确定度 u_5 按式 (3) 计算。

表 4 菠菜粉中汞含量平行测量结果

样品号	1	2	3	4	5	6	平均值 \bar{X}
结果/ ng	2.672 6	2.584 6	2.547 7	2.683 4	2.713 1	2.645 8	2.641 2

$$u_5 = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{X} - \overline{Hg})^2}{\sum_{i=1}^n (Hg_i - \overline{Hg})^2}} \quad (3)$$

式中： S_R 为从标准曲线求得的 A 与相应测得值 A_i 之差求出的标准偏差，计算公式为 $S_R = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n [A - A_i]^2}$ ； P 为样品测定总次数， $P=6$ ； n 为拟合直线的数据对总数， $n=7$ ； \bar{X} 为样品中汞含量的平均值， ng ； \overline{Hg} 为标准溶液中汞含量的平均值， $\overline{Hg} = 2.657 \text{ ng}$ ； Hg 为标准溶液中汞的含量。

$$S_R = \sqrt{\frac{(0.0011 + 0.000716)^2 + (0.0017 - 0.00396)^2 + \dots + (0.4640 - 0.4673)^2}{7-2}} = 5.08 \times 10^{-3}$$

$$u_5 = \frac{5.08 \times 10^{-3}}{0.0468} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{7} + \frac{(2.6412 - 2.657)^2}{80.837}} = 6.04 \times 10^{-2}$$

样品因标准曲线拟合引入的相对不确定度

$$u_{\text{rel}}(X-3) = \frac{u_5}{X} = 2.29 \times 10^{-2}$$

则试样中汞的质量引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(X) =$

$$\sqrt{u_{(X-1)}^2 + u_{(X-2)}^2 + u_{(X-3)}^2} = 0.024 8$$

2.3 测量重复性引入的不确定度 $u(\text{frep})$

重复性表示在短时间内由同一操作人员操作同一设备在同一间实验室内观察到的变异性 [17]。由定义可知，重复性引入的不确定度，主要受实验人员的技术水平、仪器自身性能和环境等因素影响，包括仪器重复性、样品偏析（均匀度）、称量重复性、读数重复性等，属于 A 类不确定度 [22]。为了获得本实验重复性的不确定度，称取菠菜粉上机测定 6 次，测定结果见表 5。

表 5 重复性测定结果

项目	样品						平均值 \bar{X}
	1	2	3	4	5	6	
质量/ g	0.103 4	0.099 6	0.099 1	0.101 5	0.104 2	0.100 4	0.101 4
结果/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	25.847	25.950	25.708	26.437	26.037	26.353	26.06

应用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准差

$$S(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (X_i - \bar{X})^2}{6-1}} = 0.37 \mu\text{g/kg}$$

为： $S(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (X_i - \bar{X})^2}{6-1}} = 0.37 \mu\text{g/kg}$ ，则由测量重复性引入的标准不确定度和相对标准不确定度分别是：

$$u(\text{frep}) = S(\bar{X}) = \frac{s(X)}{\sqrt{n}} = \frac{0.37}{\sqrt{6}} = 0.15 \mu\text{g/kg}$$

$$u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}}) = \frac{u(\text{frep})}{\bar{X}} = \frac{0.15}{26.070} = 5.80 \times 10^{-3}$$

2.4 回收率引入的不确定度 $u(R)$

测试样品的制备到结果测定均由仪器自动完成，要找到具体因素对测量结果产生的不确定影响比较难，可采用加标回收来评定由样品制备过程产生的不确定度。本实验在样品中加入 2.5 ng 汞的标准溶液（接近菠菜粉中汞含量）做回收率实验，结果回收率分别为 105.4%、103.6%、98.7%、96.5%、94.8%、95.1%，均值为 99.0%。该不确定度可按 A 类评定，应用贝塞尔公式计算单个回收

$$S(R) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} = 4.5\%$$

率的标准差为： $S(R) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} = 4.5\%$ ，因此由回收率引入的标准不确定度和相对标准不确定

度分别是：

$$u(R) = S(\bar{R}) = \frac{S(R)}{\sqrt{n}} = \frac{4.5}{\sqrt{6}} = 1.84\%$$

$$u_{\text{rel}}(R) = \frac{u(R)}{\bar{R}} = \frac{1.84}{99.02} = 0.0185 = 1.85 \times 10^{-2}$$

为了确定回收率是否计入汞含量的计算中，应对平均回收率 \bar{R} 与 100% 进行 t 检验：该组实验

$$t = \frac{|\bar{R} - 100\%|}{S(\bar{R})} = 0.53$$

$\alpha = 0.05$ 时，查 t 界值表， $t_{0.05,5} = 2.57$ $t < t_{0.05,5}$ $P > 0.05$ 说明该组实验与 100% 回收率在统计学上无显著差异。刘庆^[23]等认为，虽然所测得回收率与 100% 无显著差异可以不进行回收率修正，但是在评定测量结果不确定度时，把回收率看做不确定度来源之一。因此本实验将由回收率引起的不确定度分量计算入内。

2.5 相对标准不确定度的合成

各不确定度分量相互独立，不需要考虑分量间的相关性，各分量汇总及对合成相对标准不确定度的相对贡献见表 6，菠菜粉中汞含量的合成相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(f_{\text{rep}}) + u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(X) + u_{\text{rel}}^2(m)} = \sqrt{0.0058^2 + 0.0185^2 + 0.0248^2 + 0.00646^2} = 0.032$$

表 6 相对标准不确定度分量与相对贡献

不确定度分量	不确定度来源	类型	相对不确定度		相对贡献 ^[24] /%	
$u_{\text{rel}}(m)$	天平显示分辨力	B 类	2.89×10^{-4}	6.46×10^{-3}	4.08	
	天平校准		6.45×10^{-3}			
$u_{\text{rel}}(c)$	储备液配制	B 类	8.31×10^{-3}	2.48×10^{-2}	3.56	60.1
	标准系列工作液配制	B 类	4.68×10^{-3}			
	标准曲线拟合	B 类	2.29×10^{-2}			
$u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}})$	测量重复性	A 类	5.80×10^{-3}		3.28	
$u_{\text{rel}}(R)$	测量偏差	A 类	1.85×10^{-2}		33.4	

2.6 扩展不确定度及结果表示

依据 JJF 1135—2005^[6]，对于大多数测量采用扩展因子 $K=2$ （95%置信度）衡量。本实验中菠菜粉中汞含量 X 为 $26.06 \mu\text{g/kg}$ ，其标准不确定度 $U_X = u_{\text{rel}}(C) \times X = 0.83 \mu\text{g/kg}$ ，相对扩展不确定度 $U = U(X) \times K = 1.67 \mu\text{g/kg}$ ，实验结果的不确定度

可表示为 $(26.06 \pm 1.67) \mu\text{g/kg}$ 。

3 结论

通过全自动测汞仪对菠菜粉中汞含量的不确定度评定可知：对测量结果不确定度贡献最大的为样品中汞的质量这一过程，其次为试样处理过程中引起的测量偏差，最后为样品称量和测量重

复性。样品中汞含量测定这一过程引入的不确定度贡献最大的为标准曲线拟合,其次为储备液配制,最后为标准系列工作液配制;高帅^[25]等对原子吸收法测定酱油中的钠不确定度进行评定,认为该分析过程中不确定度主要来源于最小二乘法拟合校准标准曲线,在实际工作中,应尽量减小标准曲线拟合误差,提高样品检测的准确度,实验中使用标准物质配制储备液及稀释过程引入的不确定也应引起重视。用回收率表示的分析方法偏差对测定不确定的贡献比较大,本实验经显著性检验,虽然未将其纳入数学模型中进行修正,但是其引入的不确定度不容忽视。在实验中,由于仪器的自动化程度比较高,因此在制样过程尽量将样品粉碎均匀,增加测定次数并选用更高精度的量具,则可以将结果的不确定度进一步减小,同时严格规范操作,定期检定仪器,从而保证检测结果的准确性。

参考文献:

- [1] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 299.
- [2] 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定: GB 5009.17—2014[S].
- [3] 国家食品安全风险评估中心. 2018 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册[Z]. 2018.
- [4] 赵翊, 祁婷. 原子荧光光度计和直接测汞仪测定奶粉中汞含量的方法比较研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(3): 331-332, 335.
- [5] 魏振易. 微波消解-原子荧光分析法测定食品中汞含量的不确定度评定[J]. 质量技术监督研究, 2011(4): 17-22.
- [6] 化学分析测量不确定度评定: JJF 1135—2005[S].
- [7] 赵晶晶, 张振华, 刘青, 等. 免疫亲和层析净化超高效液相色谱法测定玉米中脱氧雪腐镰刀菌烯醇含量结果的不确定度评价[J]. 中国粮油学报, 2018, 6(网络版): 61-68.
- [8] 常晓途, 陈新焕, 杨代明, 等. 直接测汞仪测定大米中汞的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2010, 26(3): 85-87.
- [9] 顾露萍. HYDRA2AA 测汞仪测定水中汞的不确定度评定[J]. 中国实用医药, 2009, 30(4): 247-248.
- [10] 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S].
- [11] 陈辉, 林明珠. DMA80 直接测汞仪测定螺旋藻粉中的总汞[J]. 现代预防医学, 2006, 33(12): 2423-2424.
- [12] 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL006—2018[S].
- [13] 钱承. 电子天平示值误差测量结果的不确定度分析[J]. 工业计量, 2012(z1): 224-225.
- [14] 计量检定规程-电子天平: JJG 1036—2008[S].
- [15] 邵勇强. 电子天平示值测量结果不确定度分析及动态性研究[J]. 计量与测试科技, 2007(9): 47.
- [16] 盖丽娟, 刘永刚. 氨基酸分析仪测定玉米浆中 17 种游离氨基酸的不确定度评定[J]. 食品工业科技, 2014, 7(35): 303-307.
- [17] 常用玻璃量器检定规程: JG196—2006[S].
- [18] 王天顺, 何洁, 牙禹, 等. 测汞仪直接测定果蔗地土壤中总汞的不确定度评定[J]. 计量与测试技术, 2015, 42(11): 4-6, 9.
- [19] 赵海峰, 张辉珍, 谢寒冰, 等. 移液枪和移液管对测量结果不确定度的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(21): 3775-3778.
- [20] 曹宏燕. 分析测试中测量不确定度及评定 第五部分 测量不确定度评定中要注意的一些问题[J]. 冶金分析, 2006, 26(4): 89-94.
- [21] 移液器检定规程: JJG 646—2006[S].
- [22] 姜涛, 龚求娣, 程蕾等. A 类不确定度评定需注意的事项[J]. 检验检疫学刊, 2016(1): 29-30, 18.
- [23] 刘庆, 万力, 王新平, 等. 如何评估回收率测量结果不确定度[J]. 中国测试, 2015, 41(z1): 82-84.
- [24] 李万鹏, 弓丽华, 付爽. HPLC 法测定粮谷中赭曲霉毒素 A 含量结果的不确定度评定[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2015, 30(3/4): 20-25.
- [25] 高帅, 薛海燕. 原子吸收法测定酱油中钠的不确定度评定[J]. 广州化工, 2014, (42)12: 139-140, 204. 