

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.01.023

王邱, 刘德群, 周铭林, 等. 高效液相色谱法对食品中苯并芘含量测定的不确定度评定[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(1): 173-179.

WANG Q, LIU D Q, ZHOU M L, et al. Uncertainty evaluation of benzopyrene determination in foods by HPLC[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(1): 173-179.

高效液相色谱法对食品中苯并芘含量测定的不确定度评定

王 邱, 刘德群, 周铭林, 江 琦, 何海彤

(广东产品质量监督检验研究院, 广东佛山 528000)

摘 要: 采用高效液相色谱法对食品中苯并芘含量的测定过程进行不确定度评定, 评估方法的偏倚程度和精密度, 并对不确定度各个分量进行分析, 得到三种不同基质试样(大米试样、烟熏肉试样、食用植物油试样)的合成不确定度和扩展不确定度。评定结果表明: 大米试样、烟熏肉试样和食用植物油试样的扩展不确定度均为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 发现标准溶液配制过程对三种不同基质试样的影响均较大, 其合成相对不确定度为 0.023 26, 同时发现电子天平称样过程对食用植物油的影响最大, 其相对不确定度为 0.010 21。

关键词: 不确定度; 苯并芘; 高效液相色谱法

中图分类号: TS207.3; O65 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2021)01-0173-07

Uncertainty Evaluation of Benzopyrene Determination in Foods by HPLC

WANG Qiu, LIU De-qun, ZHOU Ming-lin, JIANG Qi, HE Hai-tong

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan, Guangdong 528000, China)

Abstract: To assess the precision and accuracy of the benzopyrene detection method, uncertainty evaluation model was established by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Uncertainties in each components were analyzed in this paper, and the composed and expanded uncertainties of three different food samples (rice samples, smoked meat samples and edible vegetable oil samples) were measured. The results of the expanded uncertainties of rice samples, smoked meat samples and edible vegetable oil samples were all 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The assessing results showed that calibration solution preparation had the most impact on all these three different food samples, and the relative composite uncertainty was 0.02326. Meanwhile, the uncertainty from electronic balance for edible vegetable oil samples was the highest among the three samples and the relative composite uncertainty was 0.010 21.

Key words: uncertainty; benzopyrene; high performance liquid chromatography (HPLC)

苯并芘又称苯并(a)芘、3,4-苯并芘, 英文缩写为 Bap, 是一种常见的高活性间接致癌物和突变原^[1]。若被释放至大气中以后, 容易与大气

中各种类型的微粒所形成的气溶胶结合在一起, 在 8 μm 以下可吸入尘粒中, 易经呼吸道吸入至肺部, 进入肺泡甚至血液, 从而导致肺癌和心血管疾病^[2-3]。

测量不确定度的评定工作是分析测试实验中一项非常重要的内容, 它能够定量反映测量结果

收稿日期: 2020-04-14

作者简介: 王邱, 女, 1989 年出生, 工程师, 研究方向为食品安全质量检测。E-mail: 992782315@qq.com.

正确性的可疑程度^[4]。一个完整的测量结果应至少含有两个基本量：一是被测量的最佳估计值；二是表述该测量结果的离散型程度即为测量结果不确定度^[3,5-7]

本研究依据 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》^[8-10]和 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》^[11-13]，按照 GB 5009.27—2016《食品安全国家标准食品中苯并(a)芘的测定》^[14]对三种不同基质试样(大米试样、烟熏肉试样、食用植物油试样)进行处理，分别对不同试样中苯并芘含量测定过程中的不确定度的各个分量进行评定，并给出扩展不确定度，以期建立一套合理、完整的评定方案，可以作为改善食品中苯并芘含量测定的测量程序，提高其测量准确性和精密密度等方面的理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

苯并(a)芘标准品(批号为 H419128AL, 浓度为 10.00 mg/L): 德国 DR 公司; 大米试样: 华润五丰米业(中国)有限公司; 烟熏肉试样: 佛山市顺德区东龙烤鳗有限公司; 食用植物油试样: 东莞鲁花食用油有限公司; 苯并(a)芘分子印迹柱(货号为 50610020, 规格为 200 mg, 3 mL): 上海安谱公司; 正己烷、二氯甲烷(均为色谱纯): 美国 honeywell 公司; 乙腈(色谱纯): 美国 TEDIA 公司。

1.2 仪器与设备

超高效液相色谱仪, 配置荧光检测器(型号为 LC30-AD, 工作站为 LabSolution): 日本 SHIMADZU 公司; 电子天平(感量为 1 mg, 0 g ≤ m ≤ 50 g 时, 最大允许误差为 0.005 g): 广东省中科进出口有限公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

吸取 1.0 mL 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 得到 100 ng/mL 苯并(a)芘标准储备液。系列标准工作溶液配制方法见表 1。用乙

腈配制成 0.5、1、2、5、10、20 ng/mL 6 个浓度点, 每个浓度重复进样三次, 以期获得峰面积与浓度之间的线性关系以考察标准曲线拟合所引入的不确定度。

表 1 标准工作溶液的配制
Table 1 Preparation of standard working solution

标准溶液浓度/(ng/mL)	吸取储备液体积/μL	使用的移液枪量程/μL	使用移液枪次数	定容体积/mL
0.5	50	0~100	1	10
1	100	20~200	1	10
2	200	20~200	1	10
5	500	100~1 000	1	10
10	1 000	100~1 000	1	10
20	2 000	100~1 000	2	10

1.3.2 样品前处理方法

1.3.2.1 大米试样 称取 1 g(精确到 0.001 g)试样(每个试样称 2 次, 取两次称量结果的平均值), 加入 5 mL 正己烷, 旋涡混合 0.5 min, 40 °C 下超声提取 10 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 转移出上清液。再加入 5 mL 正己烷重复提取一次。合并上清液, 转移至预先已活化完全的苯并芘分子印迹柱中(依次用 5 mL 二氯甲烷及 5 mL 正己烷活化柱子), 将待净化液转移进柱中, 待液面降至柱床时, 用 6 mL 正己烷淋洗柱子, 弃去流出液。用 6 mL 二氯甲烷洗脱并收集净化液到试管中。将净化液在 40 °C 下氮气吹干, 准确吸取 1 mL 乙腈涡旋复溶 0.5 min, 过微孔滤膜后供液相色谱测定。

1.3.2.2 烟熏肉试样 提取和净化方法同大米试样一致。

1.3.2.3 植物油试样 除称样 0.4 g(精确到 0.001 g)和最后用 0.4 mL 乙腈定容外, 其余处理均与大米试样一致^[14]。

1.3.2.4 空白试样 加标回收率实验前处理方法: 按照上述前处理方法选出三种不同基质试样的空白样品(即含量为未检出), 在空白大米试样、空白烟熏肉试样、空白食用油试样均添加 10 ng 的标准溶液, 每种试样各做 6 个平行, 再按照上述前处理方法进行提取、过柱、氮吹以及复溶等步骤后过滤膜上机。

1.3.2.5 加标试样 选择其中一个加标试样重复上机测定 6 次以考察高效液相色谱仪重复进样引入的相对标准不确定度。

1.3.3 色谱条件

色谱柱: C₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 4 μm); 流动相: 乙腈-水 (88:12, v/v) 等度洗脱; 流速: 1.0 mL/min; 激发波长 384 nm, 发射波长 406 nm; 柱温: 室温; 进样量: 20 μL。

2 结果与分析

2.1 数学模型以及不确定来源分析

根据公式 $X=C \times V \times F \times 1\,000 / (m \times 1\,000)$

其中: X: 试样中苯并 (a) 芘含量 (μg/kg); C: 从标准工作曲线得到被测组分的质量浓度 (ng/mL); m: 样品称样量 (g); V: 定容体积 (mL); F: 稀释因子, 按照标准处理方法 F=1; 1 000: 由 ng/g 换算成 μg/kg 的换算因子。

结果保留到小数点后一位。

从数学模型和实际实验过程来看, 食品中苯并芘含量测定的不确定度主要来源于标准溶液配制、标准曲线拟合、样品前处理过程、高效液相色谱仪 (重复测定) 等方面。

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

2.2.1.1 标准物质纯度引入的相对标准不确定度 $u_{ref(标)}$ 经查苯并 (a) 芘标准品证书, 标准溶液浓度为 10.00 mg/L, 其扩展不确定度为 0.31 mg/L ($k=2$), 按矩形分布处理^[15], 则标准溶液的相对标

$$u_{ref(枪)} = \sqrt{0.009\,238^2 + 0.006\,928^2 + 0.003\,464^2 + 0.006\,928^2 + 0.006\,000^2} = 0.015\,14$$

表 3 标准工作溶液配制过程中移液枪的不确定度

Table 3 Uncertainties of pipettes form calibration solution preparation

吸取体积 V/μL	移液枪量程/μL	最大允许误差/μL	使用次数 n	相对标准不确定度 $u_{ref(移液枪)}$
50	10~100	±0.8	1	0.009 238
100	20~200	±1.2	1	0.006 928
200	20~200	±1.2	1	0.003 464
500	100~1 000	±6.0	1	0.006 928
1 000	100~1 000	±6.0	3	0.006 000

2.2.1.3 标准溶液配制过程中温度变化引起的溶剂体积改变引入的相对标准不确定度 $u_{ref(溶剂)}$ 实

准不确定度为: $u_{ref(标)} = \frac{0.31}{2 \times 10.00} = 0.015\,5$ 。

2.2.1.2 标准工作溶液配制过程中容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{ref(容)}$ 和移液枪引入的相对标准不确定度 $u_{ref(枪)}$ 标准工作溶液配制过程中容量瓶使用情况以及不同容量瓶的相对标准不确定度见表 2。单标线 10 mL 容量瓶和单标线 100 mL 容量瓶经检定均为 A 级, 服从三角分布^[16], 相对标准不

确定度公式为 $u_{ref(容量瓶)} = \sqrt{n \times \left(\frac{\text{最大允许误差}}{\sqrt{6} \times V} \right)^2}$ 。因此, 标准工作溶液配制过程中容量瓶引入的总相

对标准不确定度为

$$u_{ref(容)} = \sqrt{0.002\,000\,0^2 + 0.000\,408\,2^2} = 0.002\,041$$

表 2 标准工作溶液配制过程中容量瓶引入的不确定度
Table 2 Uncertainties of volumetric flasks form calibration solution preparation

容量瓶定容体积 V/mL	最大允许误差/mL	使用次数 n	相对标准不确定度 $u_{ref(容量瓶)}$
10	±0.020	6	0.002 000 0
100	±0.100	1	0.000 408 2

标准工作溶液配制过程中移液枪使用情况以及不同移液枪的相对标准不确定度见表 3。按照矩形分布计算^[17], 其相对标准不确定度公式为

$u_{ref(移液枪)} = \sqrt{n \times \left(\frac{\text{最大允许误差}}{\sqrt{3} \times V} \right)^2}$ 。因此标准工

作溶液配制过程中移液枪引入的总相对标准不确定度为

实验室温度在 (20±3) °C 范围内波动, 玻璃器具受温度波动的影响较小, 可忽略不计, 但温度波动引起溶剂体积的改变需考虑。本次标准储备液和标准工作溶液均由乙腈配制, 20 °C 时乙腈的体积膨胀系数 (α) 为 $1.37 \times 10^{-3} \text{ °C}^{-1}$ ^[18], 相对标准不确

定度公式为 $u_{(ref_{乙腈})} = \sqrt{n \times \left(\frac{\Delta T \times \alpha}{\sqrt{3}} \right)^2}$, $\Delta T=3 \text{ °C}$, n

为使用次数。标准溶液配制的全部过程均由容量瓶和移液枪完成, 环境温度变化引入的容量瓶和

移液枪中溶剂体积改变的相对标准不确定度见表 4。

因此,环境温度变化引入的相对标准不确定度为:

$$u_{(ref_{溶剂})} = \sqrt{0.005\ 812^2 + 0.002\ 373^2 + 0.002\ 373^2 + 0.002\ 373^2 + 0.004\ 100^2} = 0.008\ 215$$

表 4 环境温度变化引入的不确定度

Table 4 Uncertainties form temperature changes in the experimental environment

使用次数 n	相对标准不确定度 $u_{ref(移液枪)}$
10 mL 容量瓶	6
100 mL 容量瓶	1
10~100 μ L 移液枪	1
20~200 μ L 移液枪	1
100~1 000 μ L 移液枪	3

2.2.1.4 标准溶液配制过程的合成相对标准不确定度 $u_{ref}(1)$ 标准溶液配制过程引入的不确定度主要由标准物质纯度的不确定度、配制时容量瓶引入的不确定度、配制时移液枪引入的不确定度以及环境温度变化时乙腈体积改变引入的不确定度这几部分组成。

$$u_{ref}(1) = \sqrt{u_{ref(标)}^2 + u_{ref(容)}^2 + u_{ref(枪)}^2 + u_{ref(溶剂)}^2} = \sqrt{0.015\ 5^2 + 0.002\ 041^2 + 0.015\ 14^2 + 0.008\ 215^2} = 0.023\ 26$$

2.2.2 样品前处理过程引入的不确定度

2.2.2.1 称量试样时天平引入的不确定度 $u_{ref(天平)}$ 样品前处理称样时使用的是千分之一天平,其最大允许误差为 ± 0.005 g,属均匀分布^[16],且样品称样量是由每个试样的两次称样所得,三种不同试样称量时天平引入的相对标准不确定度见表 5。按照矩形公式计算,其相对标准不确定度公式为

$$u_{ref(天平)} = \sqrt{n \times \left(\frac{0.005}{\sqrt{3} \times m} \right)^2}$$

表 5 三种不同试样称量时天平引入的不确定度

Table 5 Uncertainties form weighing of electronic balance of three different samples

样品	称样质量 m/g	天平最大允 许误差/g	每个试样称 量次数 n	相对标准不确 定度 $u_{ref(天平)}$
大米试样	1.0	± 0.005	2	$u_{ref(天平-M)} = 0.004\ 082$
烟熏肉试样	1.0	± 0.005	2	$u_{ref(天平-R)} = 0.004\ 082$
食用植物油试样	0.4	± 0.005	2	$u_{ref(天平-Y)} = 0.010\ 210$

2.2.2.2 加标回收率引入的不确定度 $u_{ref(回收)}$ 样品前处理过程较为复杂,需经过提取、均质、过柱净化、氮吹等步骤,难以对每个环节逐一进行评定,可通过对样品称样后加标测定其回收率的方式对样品前处理过程进行不确定度评定。不同样品加标回收率结果见表 6。加标回收率的平均值 \bar{R} 的标准不确定度 $u_{(回收)} = \frac{S_{(\bar{R})}}{\sqrt{6}}$ ($S_{(\bar{R})}$ 为标准偏

差), $u_{ref(回收)} = \frac{u_{(\bar{R})}}{R}$ 。《测量不确定度表示指南》^[19]

中要求校正明显的系统误差,因此应进行 t 检验

(公式为 $t = \left| \frac{100\% - \bar{R}}{u_{(\bar{R})}} \right|$) 以考察平均回收率 \bar{R} 与

100%之间的差异是否具有统计学意义,如果差异具有统计学意义 ($t \geq t_{95,5} = 2.57$),则需要用回收率校正因子 $f (f = 1/\bar{R})$ 校正结果,应归入到样品质量分数的计算中,否则不必进行校正。三种不同基质试样加标回收率的相对标准不确定度和 t 检验结果见表 7。

表 6 三种不同基质试样 6 次平行试验的加标回收率

Table 6 Recoveries of three different samples at six parallel experiments

样品加标回收率	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6
大米试样	80	82	83	82	83	84
烟熏肉试样	82	83	80	81	83	83
食用植物油试样	87	86	87	88	87	89

2.2.2.3 样品前处理过程引入的合成相对标准不确定度 $u_{ref}(2)$ 样品前处理过程引入的不确定度主要由称量试样时天平引入的不确定度和加标回收实验引入的不确定度两部分组成: $u_{ref}(2) = \sqrt{u_{ref(天平)}^2 + u_{ref(回收)}^2}$ 。因此,三种不同基质试样前处理过程引入的合成相对标准不确定度为:

表 7 三种不同基质试样加标回收率的不确定度和 t 检验结果

Table 7 Uncertainties and t test results of recoveries of three different samples

样品	回收率平均值 \bar{R} /%	标准偏差 $S(\bar{R})$	标准不确定度 $u(\bar{R})$	相对标准不确定 $u_{ref}(\bar{R})$	t 检验结果
大米试样	83	0.013 46	0.005 578	$u_{ref}(\text{回收-M})=0.006 775$	29.4
烟熏肉试样	82	0.012 65	0.005 164	$u_{ref}(\text{回收-R})=0.006 298$	34.9
食用植物油试样	87	0.010 33	0.004 216	$u_{ref}(\text{回收-Y})=0.004 828$	30.8

$$u_{ref}(2-M) = \sqrt{u_{ref(\text{天平-M})}^2 + u_{ref(\text{回收-M})}^2} = \sqrt{0.004 082^2 + 0.005 578^2} = 0.006 912;$$

$$u_{ref}(2-R) = \sqrt{u_{ref(\text{天平-R})}^2 + u_{ref(\text{回收-R})}^2} = \sqrt{0.004 082^2 + 0.006 298^2} = 0.007 496;$$

$$u_{ref}(2-Y) = \sqrt{u_{ref(\text{天平-Y})}^2 + u_{ref(\text{回收-Y})}^2} = \sqrt{0.010 21^2 + 0.004 828^2} = 0.011 29。$$

2.3.3 最小二乘法拟合标准曲线时引入的相对不确定度 $u_{ref}(3)$

标准曲线拟合的不确定度由标准系列溶液进行测定得到。峰面积 Y 与浓度的线性关系表 8。

表 8 标准溶液的浓度-峰面积对应表

Table 8 Concentration peak area of standard solutions

浓度, X_i /(ng/mL)	0.5	1.0	2.0	5.0	10	20	
峰面积, Y	Y1	3 171	6 929	13 739	33 943	69 967	138 182
	Y2	3 236	7 025	13 527	33 643	69 444	138 869
	Y3	3 261	6 796	13 524	33 447	69 640	138 658
平均值		3 223	6 917	13 597	33 678	69 684	138 570
线性回归方程	$y = bx + a, R_2 = 0.999 9$						
斜率 b 为	6 947.7						
截距 a 为	-303.16						

以三种不同基质的空白加标样品的峰面积经过线性回归方程计算后得到的质量浓度 C 为例, 见表 9。

表 9 三种不同基质的空白加标样品的含量结果

Table 9 Determine results of three different spiked samples

样品质量浓度	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
大米试样	8.0	8.2	8.3	8.2	8.3	8.4
烟熏肉试样	8.2	8.3	8.0	8.1	8.3	8.3
食用植物油试样	8.7	8.6	8.7	8.8	8.7	8.9

标准曲线拟合时的不确定度公式^[20]为: $u_{(c_0)} =$

$$\frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}},$$

其中 S 为标准曲线的标准偏差, 公式为: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n-2}} = 455.888,$

b 为线性回归方程的斜率, $b=6 947.7,$ p 为样品平行测定的次数, $p=6;$ n 为标准曲线每个浓度点测定的总次数, $n=18;$ C_0 为样品的平均浓度; \bar{C} 为所有标准溶液的质量浓度平均值, $\bar{C}=6.4$ ng/mL; 且三种不同基质试样的相对标准不确定度

$$u_{ref}(3) = \frac{u_{(c_0)}}{C_0},$$

见表 10。

表 10 三种不同基质试样的加标样品含量平均值的不确定度

Table 10 Uncertainties of average content results of three different spiked samples

样品	加标样品质量浓度平均值 C_0 /(ng/mL)	标准不确定度 $u(c_0)$	相对标准不确定度
大米试样	8.3	0.041 52	$u_{ref}(3-M)=0.005 002$
烟熏肉试样	8.2	0.040 88	$u_{ref}(3-R)=0.004 985$
食用植物油试样	8.7	0.040 66	$u_{ref}(3-Y)=0.004 674$

2.2.4 高效液相色谱仪重复进样引入的相对标准不确定度 $u_{ref}(4)$

加标样品重复 6 次进样得到的苯并芘含量见

表 11。含量平均值 $\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n \chi_i}{n} = 8.3,$ 标准差 $s(d) =$

$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} = 0.030 47;$$

相对标准差 $\frac{s(d)}{\bar{C}} =$

$$\frac{0.030 47}{8.3} = 0.003 671,$$

高效液相色谱仪引入的不确定度由峰面积平均值的相对标准不确定度表示,

$$u_{ref}(4) = \frac{0.003 671}{\sqrt{6}} = 0.001 499。$$

表 11 加标试样 6 次重复进样每一针的浓度
Table 11 Six concentrations of each injection of the spiked sample

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
8.3	8.4	8.4	8.3	8.4	8.3

2.3 合成相对标准不确定度 U_{ref}

综上所述, 高效液相色谱法测定食品(大米类、烟熏肉类、食用植物油类)中苯并芘含量的相对标准不确定度由标准溶液配制过程引入的合成相对标准不确定度 $u_{ref}(1)$ 、试样前处理过程引入的合成相对标准不确定度 $u_{ref}(2)$ 、标准曲线拟合时引入的相对标准不确定度 $u_{ref}(3)$ 和高效液相色谱仪重复进样引入的相对标准不确定度 $u_{ref}(4)$ 这四个主要部分构成, 不同基质试样的合成相对不确定度分别为:

$$U_{ref}(M) = \sqrt{u_{ref}^2(1) + u_{ref}^2(2-M) + u_{ref}^2(3-M) + u_{ref}^2(4)} = 0.02482;$$

$$U_{ref}(R) = \sqrt{u_{ref}^2(1) + u_{ref}^2(2-R) + u_{ref}^2(3-R) + u_{ref}^2(4)} = 0.02499;$$

$$U_{ref}(Y) = \sqrt{u_{ref}^2(1) + u_{ref}^2(2-Y) + u_{ref}^2(3-Y) + u_{ref}^2(4)} = 0.02632。$$

2.5 检测结果的表述

一般情况下, 检测结果取包含因子 $k=2$, 置信区间 95%, 表明被测量值的大约 95% 概率可望包含于此区间, 则扩展不确定度 $U=U_{ref} \times k \times C_0$ (C_0 为被测样品含量的平均值, 由数学模型获得), 因此:

大米试样的扩展不确定度 $U_M=U_{ref}(M) \times k \times C_{0(M)}=0.02482 \times 2 \times 8.3=0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 检测结果表述为大米试样含量 $X_M=(8.3 \pm 0.4) \mu\text{g}/\text{kg}$, $k=2$;

烟熏肉试样的扩展不确定度 $U_R=U_{ref}(R) \times k \times C_{0(R)}=0.02499 \times 2 \times 8.2=0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 检测结果表述为烟熏肉试样含量 $X_R=(8.2 \pm 0.4) \mu\text{g}/\text{kg}$, $k=2$;

食用植物油试样的扩展不确定度 $U_M=U_{ref}(M) \times k \times C_{0(M)}=0.02632 \times 2 \times 8.7=0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 检测结果表述为食用植物油试样含量 $X_Y=(8.7 \pm 0.5) \mu\text{g}/\text{kg}$, $k=2$;

3 讨论与结论

通过高效液相色谱法对食品中苯并芘含量测

定的不确定度各分量的评定, 可见最终检测结果的不确定度主要由标准溶液配制过程、样品前处理过程以及标准曲线拟合引入, 其次为高效液相色谱重复测定引入。因此, 实际操作过程中, 可通过选择纯度较高或者扩展不确定较小的标准溶液、选择精度更高的天平和玻璃量器、增加每个试样的称样次数、优化前处理方法提高样品加标回收率、增加平行样品测定次数等方式来减小不确定度的引入, 以提高检测结果的准确性。

此外, 本次对大米试样、烟熏肉试样和食用植物油试样进行平行不确定度评定, 结果发现电子天平称样过程对食用油的不确定度贡献较其它两种试样大, 可能原因是样品称样量最小为 0.4 g, 其它两种为 1.0 g。通过考察三种不同基质样品的加标回收率, 发现食用植物油样品的加标回收率最高且引入的不确定度最小, 说明食用油基质对回收率的影响最小。从最终检测结果的表述中可以看出三种不同基质的扩展不确定度差别不大。

参考文献:

- [1] 孔蒙蒙, 黄忠民, 潘志利, 等. 食品中致癌物质苯并芘检测方法研究进展[J]. 食品与营养科学, 2018, 7(4): 251-256.
KONG M M, HUANG Z M, PAN Z L, et al. Research progress on detection methods of benzo[a] pyrene as a carcinogen in food[J]. Hans Journal of Food and Nutrition Science, 2018, 7(4): 251-256.
- [2] CORMAN M E, ARMUTCU C, UZUN L, et al. Rapid, efficient and selective preconcentration of benzo[a]pyrene(Bap) by molecularly imprinted composite cartridge and HPLC[J]. Materials Science & Engineering C. 2017, 70(1): 41-53.
- [3] 贾涛. 液相色谱法检测饲料用油中苯并芘的方法研究[J]. 饲料广角, 2014(13): 37-39.
JIA T. Determination of benzopyrene in feed oil by HPLC[J]. Feed China, 2014(13): 37-39.
- [4] 陈军. 测量不确定度在基础实验中的应用研究[D]. 山东农业大学, 2010.
CHEN J. Application of measurement uncertainty in basic experiment[D]. Shandong Agricultural University, 2010.
- [5] 柯瑞华, 胡晓燕. 化学分析测量结果不确定度评定中若干问题的论述[J]. 中国标准化, 2006(4): 19-23.
KE R H, HU X Y. Discussion on some problems in uncertainty evaluation of chemical analysis measurement results[J]. China Standardization, 2006(4): 19-23.
- [6] 宋明顺, 顾龙芳. 最小二乘测量结果不确定度的评定及案例

- [J]. 计量技术, 2000(1): 43-45.
SONG M S, GU L F. Evaluation and case of uncertainty of measurement results by least square method[J]. Measurement Technique, 2000(1): 43-45.
- [7] 丁仕兵, 岳春雷, 曲晓霞. 化学分析法测量结果不确定度的计算[J]. 分析测试技术与仪器, 2005, 11(3): 206.
DING S B, YUE C L, QU X X. Calculation of uncertainty of measurement results by chemical analysis method[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2005, 11(3): 206.
- [8] 邱英, 彭延岭. 测量不确定度评定与表示[J]. 机械工程师, 2007, (4): 60-62.
QIU Y, PENG Y L. Evaluation and expression of measurement uncertainty[J]. Mechanical engineer, 2007, (4): 60-62.
- [9] 李慎安. JJF1059—1999《测量不确定度评定与表示》讨论之二 A、B 两类标准不确定度[J]. 工业计量, 2005, 15(6): 30-31.
LI S A. JJF1059—1999《Evaluation and expression of measurement uncertainty》Discussion the second part—A. B two kinds of standard uncertainty[J]. Industrial metrology, 2005, 15(6): 30-31.
- [10] 李慎安. JJF1059—1999《测量不确定度评定与表示》讨论之四方法确认的重复性标准差与复现性标准差[J]. 工业计量, 2006, 16(2): 35-37.
LI S A. JJF1059—1999《Evaluation and expression of measurement uncertainty》Discussion the fourth part— Repeatability standard deviation and reproducibility standard deviation confirmed by methods[J]. Industrial metrology, 2006, 16(2): 35-37.
- [11] 倪晓丽. 化学分析测量不确定度评定指南[M]. 中国计量出版社, 2008.
NI X L. Guide for evaluation of measurement uncertainty in chemical analysis[M]. China Metrology press, 2008.
- [12] 郝玉林. 化学分析测量不确定度评定应用实例[M]. 中国标准出版社. 2011.
HAO Y L. Application example of uncertainty evaluation in chemical analysis measurement[M]. China Standard Press. 2011.
- [13] 李慎安, 王玉莲, 范巧成. 化学实验室测量不确定度[M]. 化学工业出版社. 2007.
LI S A, WANG Y L, FAN F C. Measurement uncertainty of chemical laboratory[M]. Chemical Industry Press. 2007.
- [14] 金雪锋, 薛昆鹏, 任兴发, 等. 串联分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定食用油中苯并(a)芘[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9): 2697-2701.
JIN X F, XUE K P, REN X F, et al. Determination of benzo(a)pyrene in cooking oil by tandem molecularly imprinted solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(9): 2697-2701.
- [15] 卢迎红. 液相色谱法测定空气中苯并[a]芘的不确定度评估[J]. 环境保护科学, 2005(2): 41-43.
LU Y H. Evaluation of uncertainty in determination of benzo[a]pyrene in air by liquid chromatography[J]. Environmental Protection Science, 2005(2): 41-43.
- [16] 程瑞明. 化学分析测量不确定度分量分布类型的研究[J]. 中国卫生产业, 2012(7): 117-118.
CHENG R M. Study on distribution types of uncertainty components in chemical analysis[J]. China Health Industry, 2012(7): 117-118.
- [17] 赵海峰, 张辉珍, 谢寒等. 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.
ZHAO H F, ZHANG H Z, XIE H, et al. Influence of pipette and pipette on uncertainty of measurement results[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2015, 25(21): 3775-3778.
- [18] 黄丹丹, 段云鹏, 付滔, 等. 评定高效液相色谱法测定植物油中苯并芘的不确定度[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(20): 7011-7014.
HUANG D D, DUAN Y P, FU T, et al. Evaluation of uncertainty in determination of benzopyrene in vegetable oil by HPLC[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(20): 7011-7014.
- [19] 杨先麟, 戴克中. 测量不确定度与《测量不确定度表示指南》[J]. 武汉工程大学学报, 2002, 24(1): 74-78.
YANG X L, DAI K Z. Measurement uncertainty and 《Guidelines for the expression of measurement uncertainty》[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2002, 24(1): 74-78.
- [20] 郭兰典, 陈泽明, 陈维青. 仪器分析中线性回归标准曲线法分析结果不确定度评估[J]. 检验检疫科学, 2001, 11(4): 14-17.
GUO L D, CHEN Z M, CHEN W Q. Uncertainty evaluation of analytical results by linear regression standard curve method in instrument analysis[J]. Inspection and Quarantine Science, 2001, 11(4): 14-17. 