

分析测试经验介绍 (143~150)

微波消解火焰原子吸收法测定火龙果中铁的不确定度评定

胡新华

(闽西职业技术学院 环境工程系, 福建 龙岩 364021)

摘要: 对微波消解火焰原子吸收法测定火龙果中铁含量的不确定度进行评估. 建立相应的不确定度数学模型, 根据测试过程分析不确定度来源有 7 个方面, 计算各不确定度分量, 得到火龙果中铁含量测定结果是 $X = (1.308 \pm 0.281) \text{ mg}/100 \text{ g} (k=2)$. 测量过程不确定度的主要来源是样品溶液测量、样品空白及样品溶液定容等 3 个方面, 其中, 标准曲线制作和工作曲线拟合引起的不确定度最大. 不确定度评定结果可为水果等营养元素检测方面提供参考, 避免或减少一些不必要检测误差, 使测试结果更加准确.

关键词: 微波消解火焰原子吸收法; 火龙果; 铁; 不确定度

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2020)02-0143-08

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2020.02.011

Evaluation of Uncertainty in Determination of Iron in Pitaya Fruit by Microwave Digestion-Flame Atomic Absorption Spectrometry

HU Xin-hua

(Department of Environmental Engineering, Minxi Vocational and Technical College, Longyan 364021, Fujian China)

Abstract: The uncertainty of the determination of iron in pitaya fruit was evaluated by the microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry. The corresponding uncertainty mathematical model was established. According to the analysis of uncertainty sources in the test process, there were 7 aspects. The uncertainty components were calculated. The result of the determination of iron content in Pitaya was $X = (1.308 \pm 0.281) \text{ mg}/100 \text{ g} (k=2)$. It was found that the main sources of uncertainty in the measurement process were the measurement of sample solution, the blank of sample and the constant volume of sample solution. Among them, the uncertainty caused by standard curve making and working curve fitting was the largest. Uncertainty assessment results can provide references for the detection of nutrients, avoid or reduce some unnecessary detection errors, and make the test results more accurate.

Key words: microwave digestion-flame atomic absorption method; pitaya; iron; uncertainty

铁元素是合成人体血红蛋白的主要成分,也是人体必不可少的重要微量元素之一. 缺铁会影响到人体的健康和发育,最大的影响是缺铁性贫血. 世界卫生组织调查表明,大约有 50% 女童、20% 成年女

性及 40% 孕妇会发生缺铁性贫血. 缺铁引起贫血是世界上最常见的营养缺乏症. 因此补充铁元素对人体健康十分重要. 而通过日常膳食摄入铁元素是补铁的主要途径.

收稿日期: 2020-02-05; 修订日期: 2020-04-03.

作者简介: 胡新华 (1975-), 男, 高级实验师, 工程硕士, 主要从事环境监测实验工作, E-mail: 710175950@qq.com.

火龙果,仙人掌科,量天尺属植物,又称红龙果、龙珠果、仙蜜果、王龙果。现代科学研究表明,火龙果不仅味美香甜,而且含有诸多有益健康及美容的元素。火龙果中铁含量丰富,每100 g 红肉火龙果含铁量大约为1.4 mg,白肉火龙果大约为0.6 mg/100 g,高于一般水果含量。因此食用火龙果,特别是红肉火龙果可以作为人体铁元素的重要补充来源。火龙果中铁元素含量的检测数据具有重要的营养学意义。

本文根据JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》,对火龙果中铁元素含量测定结果的不确定度做出分析,找出影响不确定度的因素,给出不确定度结果,如实反映测量结果的置信度和准确性。常见的分析方法均采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)连续测定多种食品中的金属元素,如钾、镁、钙、铁、锌、铜等。本文使用火焰原子吸收法单独测试铁元素,为其他分析人员使用此方法测试提供参考,避免或减少测试过程中的一些不必要的 uncertainty,使测试结果更加准确。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

TAS-990 AFG 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司,分析参数:波长248.3 nm,光谱带宽0.2 nm,灯电流4.0 mA,滤波系数0.6,积分时间3 s,燃烧器高度8 mm。);TrumpA 密闭式智能微波消解仪(上海元析仪器有限公司);FA2004N 电子天平(上海精科天美仪器有限公司)。

HNO₃(GR),30% H₂O₂(GR),Fe 粉(GBW01402,高纯试剂,福晨化学试剂有限公司)。

1.2 样品前处理

样品为市售某品种红心火龙果。将火龙果清洗干净,然后晾干、去皮,用破壁机研磨成浆状。准确称取1.000 g 浆液样品加入消解罐中,再加入15.00 mL 浓HNO₃和25.00 mL(30%)H₂O₂进行消解,条件如表1所列。消解结束后,将消解液样品转移至锥形瓶中,进行加热除酸,直至样品液呈现粘稠状。移入50 mL 容量瓶中,使用1% HNO₃定容,当天检测或冰箱低温保鲜备测。

1.3 测定

采用原子吸收分光光度计测定火龙果样品溶液中Fe元素的吸光度(重复测定9次),利用标准曲线求出火龙果样品的含量。同时准确称取1.000 g

去离子水按样品同样操作过程进行处理,消解、定容后平行测定空白6次。

表1 火龙果样品微波消解条件

Table 1 Microwave digestion conditions of pitaya samples

步骤	时间/min	温度/°C	压力/MPa
1	3	120	1×10 ⁶
2	6	160	2×10 ⁶
3	5	200	3×10 ⁶

1.4 标准曲线绘制

使用高纯铁粉配制成1 000 mg/L的铁标准储备液,再逐级稀释成10 mg/L的铁标准使用液。使用2 mL 刻度吸管各取0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mL铁标准使用液制成标准系列。采用原子吸收分光光度计测其吸光度。用测得的吸光度对Fe元素的浓度绘制标准曲线。

2 数学模型及不确定度来源

2.1 数学模型

数学模型如式(1):

$$X = \frac{(C - C_0) \times V / 1\ 000}{m \times R} \times 100 \quad (1)$$

式中: X -火龙果中铁的含量,mg/100 g; C -火龙果浆液中Fe的质量浓度,mg/L; C_0 -空白溶液中Fe的质量浓度,mg/L; V -火龙果浆液定容体积,50 mL; m -火龙果样品取样质量,g; R -消解液中Fe的回收率。

2.2 不确定度分量的来源

通过数学模型及分析步骤,列出对测试结果有影响的不确定度分量来源如下:(1)测量重复性引入的不确定度。(2)样品溶液测量的不确定度。(3)样品空白引入的不确定度。(4)样品溶液定容产生的不确定度。(5)样品质量称量过程产生的不确定度。(6)消解回收率引入的不确定度。(7)仪器稳定性引入的不确定度。不确定度分量鱼刺图如图1所示。

3 不确定度分量的评定

3.1 测量重复性引入的相对标准不确定度 $U_{rel}(1)$

称取1.000 g 火龙果浆液,消解后,移入50 mL 容量瓶,使用1% HNO₃定容,重复测定其中的铁元素含量9次,结果如表2所列。

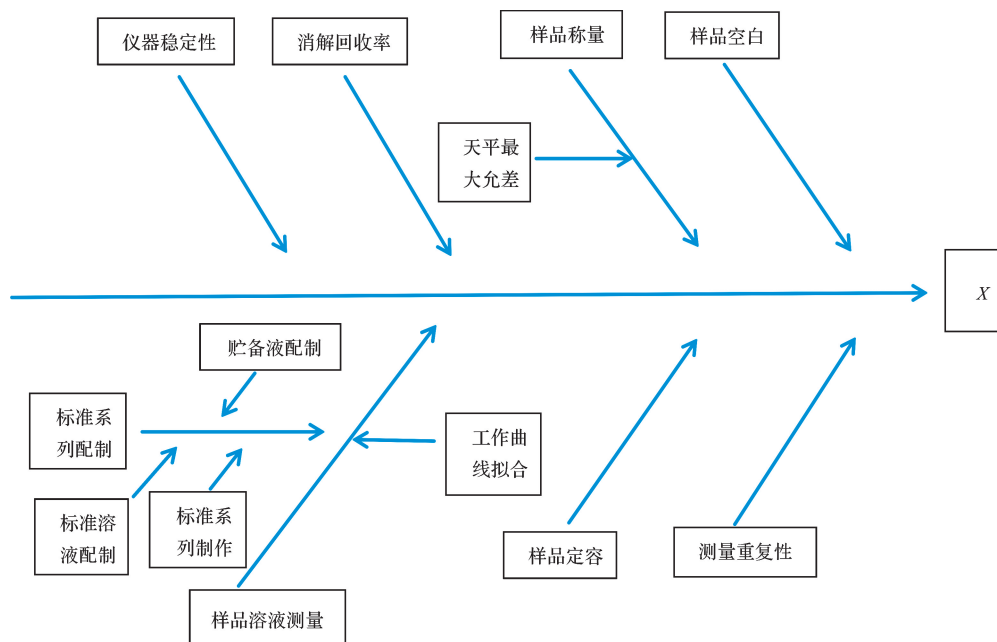


图 1 不确定度分量鱼刺图

Fig. 1 Fishbone diagram of uncertainty components

表 2 重复测定铁含量结果

Table 2 Results of repeated determination of iron content

次数	质量浓度/(mg/L)	Fe 含量/(mg/100 g)
1	0.276	1.361
2	0.274	1.306
3	0.280	1.337
4	0.267	1.270
5	0.271	1.291
6	0.278	1.327
7	0.269	1.281
8	0.282	1.347
9	0.272	1.296
平均值	0.274	1.308
s		0.025 973

按 A 类评定,测量重复性的标准不确定度用 9 次测量结果的算术平均值的标准偏差来定义.

$$u_1 = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0.025\ 973}{\sqrt{9}} = 0.008\ 658\ \text{mg}/100\ \text{g} \quad (2)$$

测量重复性的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(1) = \frac{u_1}{c} = \frac{0.008\ 658}{1.308} = 6.619 \times 10^{-3} \quad (3)$$

3.2 样品空白引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(2)$

取 1.000 g 去离子水按样品同样操作过程进行处理,消解、定容后平行测定 6 次,计算结果如表 3 所列.

表 3 空白溶液测定结果

Table 3 Determination results of blank solution

次数	吸光度	质量浓度/(mg/L)
1	0.001	0.016
2	0.002	0.025
3	0.000	0.008
4	0.001	0.016
5	0.000	0.008
6	0.003	0.033
平均值		0.018
s		0.009 811 6

将样品空白溶液检测出的铁质量浓度标准偏差作为样品空白引入的标准不确定度: $u_2 = 0.009\ 8\ \text{mg}/\text{L}$.

平行测定 9 份样品溶液中 Fe 含量的平均值为 0.274 mg/L. 因此样品空白引入的相对标准不确定

度为:

$$U_{\text{rel}}(2) = \frac{u_2}{c} = \frac{0.009\ 8}{0.274} = 0.035\ 81 \quad (4)$$

3.3 样品称量引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(3)$

选用 FA2004N 电子天平进行称量,分辨率 0.1 mg,合格证书给定扩展不确定度为 0.2 mg,按均匀分布,即:

$$u(m_0) = 0.000\ 2/\sqrt{3} = 1.15 \times 10^{-4}\ \text{g} \quad (5)$$

样品称量由 2 次称量完成,即空罐与空罐+样品,因此电子天平称量引入的不确定度为:

$$u(m) = \sqrt{2}u(m_0) = 1.63 \times 10^{-4}\ \text{g} \quad (6)$$

则称量 1.000 g 样品质量引入的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(3) = \frac{u_m}{1.000} = \frac{1.63 \times 10^{-4}}{1.000} = 1.63 \times 10^{-4} \quad (7)$$

3.4 样品溶液定容引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(4)$

样品消解液使用 50 mL 容量瓶定容,容量瓶为 A 级.

(1) 50 mL A 级容量瓶最大允许误差为 ± 0.05 mL,按三角分布, $k = \sqrt{6}$,按 B 类评定,则 $u_{4A} = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.02$ mL.

(2) 环境温度差为 ± 3 °C,水在 20 °C 时的膨胀系数为 2.1×10^{-4} °C,产生的体积变化为 $\pm(50 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) = 0.031\ 5$ mL,按 B 类评定,温度变化为矩形分布, $k = \sqrt{3}$,温度差别引入的体积不确定度为 $u_{4B} = \frac{0.031\ 5}{\sqrt{3}} = 0.018$ mL,因此样品溶液定容引起的

相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(4) = \sqrt{0.02^2 + 0.018^2} = 2.734 \times 10^{-2} \quad (8)$$

3.5 样品溶液测量引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(5)$

3.5.1 铁贮备液配制引入的相对标准不确定度

$$U_{\text{rel}}(5A)$$

高纯铁粉 (GBW01402g),纯度 (99.99 \pm 0.01)%.称取 1.000 g 高纯铁粉,加 HNO₃ 溶解并定容到 1 000 mL.

(1) 纯度 P 引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(P)$.按均匀分布, $k = \sqrt{3}$,则 $u(P) = \frac{0.000\ 1}{\sqrt{3}} = 0.000\ 058$ g,则:

$$U_{\text{rel}(P)} = \frac{u_P}{P} = \frac{0.000\ 058}{0.999\ 9} = 0.000\ 058 \quad (9)$$

(2) 天平称量引入的相对标准不确定度 U_{rel}

(m).合格证书给出的天平扩展不确定度为 0.2 mg,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$,则:

$$u_m = \frac{0.000\ 2}{\sqrt{3}} = 1.15 \times 10^{-4}\ \text{g} \quad (10)$$

$$U_{\text{rel}(m)} = \frac{1.15 \times 10^{-4}}{1.000} = 1.15 \times 10^{-4} \quad (11)$$

(3) 铁溶液定容到 1 000 mL 引入的相对标准不克确定度 $U_{\text{rel}}(V)$. 1 000 mL 容量瓶允许误差 0.4 mL,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, $u(V1) = \frac{0.4}{\sqrt{3}} = 0.23$ mL.

容量瓶在 20 °C 校准,环境温度 (20 \pm 3) °C,水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} °C,因此 $\Delta V = \pm(1\ 000 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3) = 0.63$ mL,按 B 类评定,矩形分布, $k = \sqrt{3}$,则温度变化引起的体积不确定度为:

$$u(V2) = \frac{a}{k} = \frac{0.63}{\sqrt{3}} = 0.36\ \text{mL} \quad (12)$$

所以贮备溶液定容的不确定度 $u(V) = \sqrt{0.23^2 + 0.36^2} = 0.43$ mL,则定容引起的相对不确定度 $U_{\text{rel}}(V) = \frac{0.43}{1\ 000} = 4.3 \times 10^{-4}$,所以配制 1 000 mg/L 的铁标准贮备液的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(5A) = \sqrt{0.000\ 058^2 + (1.15 \times 10^{-4})^2 + (4.3 \times 10^{-4})^2} = 4.498 \times 10^{-4} \quad (13)$$

3.5.2 铁标准溶液配制引入的相对标准不度确定

$$U_{\text{rel}}(5B)$$

使用 10 mL 单标移液管准确吸取贮备液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶 (A 级) 中,用 0.1 mol/L 稀硝酸定容,得到 100 mg/L 铁标准中间液.再用 10 mL 单标移液管准确移取 10.00 mL 铁中间液于 100 mL 容量瓶 (A 级) 中,用 0.1 mol/L 稀硝酸定容,得到 10 mg/L 的铁标准使用液.

(1) 10 mL 单标移液管引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(5B1)$. 10 mL 单标移液管的允许误差为 ± 0.02 mL,按 B 类评定,均匀分布, $k = \sqrt{3}$,则不确定度为 $u = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.012$ mL.

温度对 10 mL 单标移液管体积影响引入的不确定度:环境温度 (20 \pm 3) °C,水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} °C,因此 $\Delta V = \pm(10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3) = 0.006\ 3$ mL,温度按矩形分布, $k = \sqrt{3}$,则:

$$u = \frac{0.006\ 3}{\sqrt{3}} = 0.003\ 6\ \text{mL} \quad (14)$$

因此,2次使用10 mL单标移液管引入的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(5B1) = \frac{\sqrt{2 \times (0.012^2 + 0.0036^2)}}{10} = 0.00171 \quad (15)$$

(2) 100 mL容量瓶引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(5B2)$. 100 mL容量瓶允许误差为 ± 0.1 mL,按B类评定,均匀分布, $k = \sqrt{3}$,则不确定度为 $u = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058$ mL.

温度对100 mL容量瓶体积影响引入的不确定度:环境温度 (20 ± 3) °C,水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} °C,因此 $\Delta V = \pm (100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3) = 0.063$ mL,温度按矩形分布, $k = \sqrt{3}$,则:

$$u = \frac{0.063}{\sqrt{3}} = 0.036 \text{ mL} \quad (16)$$

因此使用2次100 mL容量瓶引入的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(5B2) = \frac{\sqrt{2 \times (0.058^2 + 0.036^2)}}{100} = 9.646 \times 10^{-4} \quad (17)$$

因此铁标准溶液配制引入的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(5B) = \sqrt{0.00171^2 + (9.646 \times 10^{-4})^2} = 1.963 \times 10^{-3} \quad (18)$$

铁标准溶液配制的不确定度分析过程如表4所列.

表4 铁标准溶液配制的不确定度

Table 4 Uncertainty of preparation of iron standard solution

量具	使用次数	体积允许误差/mL	体积引入的不确定度/mL	温度引入的不确定度/mL	相对不确定度
10 mL单标移液管	2	± 0.02	0.012	0.0036	0.00171
100 mL容量瓶	2	± 0.1	0.058	0.036	9.646×10^{-4}

3.5.3 标准曲线制作过程引入的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(5C)$

(1) 分取标准溶液体积引入的不确定度 $U_{\text{rel}}(5C1)$. 使用2 mL刻度吸管(A级)分别移取0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mL铁标准使用液于50 mL容量瓶.

根据GB/T12806,其体积误差分别为0、 ± 0.012 、 ± 0.012 、 ± 0.012 、 ± 0.012 、 ± 0.012 mL,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$,则标准不确定度 $u = \frac{0.012}{\sqrt{3}} = 0.0069$ mL. 环境温度 (20 ± 3) °C,水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} °C,因此 $\Delta V = \pm (0.25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3) = 1.575 \times 10^{-4}$ mL,温度按矩形分布, $k = \sqrt{3}$,则不确定度 $u = \frac{1.575 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 9.09 \times 10^{-5}$ mL.

移取0.25 mL的不确定度为:

$$u = \sqrt{0.0069^2 + (9.09 \times 10^{-5})^2} = 6.93 \times 10^{-3} \quad (19)$$

移取0.25 mL的相对不确定度为:

$$U_{\text{rel}} = \frac{6.93 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.0277 \quad (20)$$

相对标准不确定度分别为0、0.0277、0.0139、0.00693、0.00462、0.00346.因此,分取标准溶液体积误差引起的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(5C1) = \sqrt{0 + 0.0277^2 + 0.0139^2 + 0.00694^2 + \sqrt{0.00463^2 + 0.00348^2}} = 0.0323 \quad (21)$$

标准曲线移取引入的不确定度分析过程如表5所列.

(2) 50 mL容量瓶定容引起的不确定度 $U_{\text{rel}}(5C2)$. 50 mL容量瓶允许误差0.05 mL,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$,则不确定度 $u = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029$ mL. 环境温度 (20 ± 3) °C,水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} °C,因此, $\Delta V = \pm (50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3) = 0.0315$ mL,温度按矩形分布, $k = \sqrt{3}$,则不确定度 $u = \frac{0.0315}{\sqrt{3}} = 0.018$ mL.

因此,7个容量瓶定容引入的相对不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(5C2) = \sqrt{7 \times (0.029^2 + 0.018^2)} = 0.0904 \quad (22)$$

表 5 标准曲线移取引入的不确定度

Table 5 Uncertainty introduced by moving of standard curve

分取体积 /mL	体积允许 误差/mL	体积引入的 不确定度/mL	温度引入的 不确定度/mL	分取引入的相对 不确定度
0	0	0	0	0
0.25	±0.012	0.006 93	9.09×10 ⁻⁵	0.027 7
0.50	±0.012	0.006 93	1.818×10 ⁻⁴	0.013 9
1.00	±0.012	0.006 93	3.636×10 ⁻⁴	0.006 94
1.50	±0.012	0.006 93	5.454×10 ⁻⁴	0.004 63
2.00	±0.012	0.006 93	7.272×10 ⁻⁴	0.003 48

所以标准曲线制作引入的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(5C) = \sqrt{0.032^2 + 0.090^2} = 0.096 \quad (23)$$

3.5.4 工作曲线拟合的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(5D)$

标准曲线的贝塞尔公式如下:

$$s(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n |y_i - (a + bx_i)|^2}{n - 2}} \quad (24)$$

$$s(x_p) = \frac{s(y)}{b} = \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad (25)$$

式中: $s(y)$ -标准曲线剩余标准差; P -火龙果样品溶液测定次数, $P=9$; b -斜率, $b=0.121 1$; a -截距, $a=-0.001$; n -标准溶液测量次数, $n=6 \times 3=18$; C_i -标准系列各点质量浓度,mg/L; \bar{C} -标准系列质量浓度平均值, $\bar{C}=0.175$ mg/L; C_0 -样品溶液 Fe 质量浓度, $C_0=0.274$ mg/L. 标准曲线测定结果如表 6 所列.

数据的计算过程如下:

$$\bar{C} = \frac{(0.05+0.1+0.2+0.3+0.4) \times 3}{6 \times 3} = 0.175 \text{ mg/L} \quad (26)$$

$$\sum_{i=1}^{18} (C_i - \bar{C})^2 = (0 - 0.175)^2 \times 3 + \dots + (0.4 - 0.175)^2 \times 3 = 0.356 2 \quad (27)$$

表 6 标准曲线测定结果

Table 6 Determination results of standard curve

序号	质量浓度 C_i /(mg/L)	吸光度			吸光度平均值
		1	2	3	
1	0	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.05	0.005	0.004	0.006	0.005
3	0.10	0.009	0.010	0.010	0.010
4	0.20	0.023	0.022	0.024	0.023
5	0.30	0.036	0.035	0.035	0.035
6	0.40	0.047	0.049	0.048	0.048

所以:

$$s(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{18} |y_i - (a + bx_i)|^2}{18 - 2}} = 1.051 \times 10^{-3} \quad (28)$$

$$s(x_p) = \frac{s(y)}{b} = \frac{1.051 \times 10^{-3}}{0.121 1} \sqrt{\frac{1}{9} + \frac{1}{18} + \frac{(0.274 - 0.175)^2}{0.356 2}}$$

$$= 3.824 \times 10^{-3} \quad (29)$$

因此,标准曲线拟合引入的相对标准不确定度为:

$$U_{rel}(5D) = \frac{s(x_p)}{x_p} = \frac{3.824 \times 10^{-3}}{0.274} = 0.014 \quad (30)$$

样品溶液测量引入的相对标准不确定度:

$$\begin{aligned} U_{rel}(5) &= \sqrt{U_{rel}(5A)^2 + U_{rel}(5B)^2 + U_{rel}(5C)^2 + U_{rel}(5D)^2} \\ &= \sqrt{(4.498 \times 10^{-4})^2 + (1.963 \times 10^{-3})^2 + 0.096^2 + 0.014^2} \\ &= 0.097 \end{aligned} \quad (31)$$

3.6 消解回收率引入的相对标准不确定度 $U_{rel}(6)$

由于试样消解不完全,以及消解过程中 Fe 元素的损失或污染,使火龙果试样中 Fe 元素不能 100% 进入到测试溶液中。

移取 Fe 标准溶液 (10 mg/L) 1.00 mL 进行消解,其余操作同火龙果试样。共测定 3 份,回收率分别为 96.8%、98.2%、99.1%,平均率 98.0%。

根据 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》,被测量可能值区间的半宽为 $(99.1\% - 96.8\%) / 2 = 1.15\%$,按矩形分布, $k = \sqrt{3}$:

$$U_{rel}(6) = \frac{1.15\%}{\sqrt{3}} = 6.64 \times 10^{-3} \quad (32)$$

3.7 仪器稳定性引入的相对标准不确定度 $U_{rel}(7)$

仪器检定证书给出的仪器不确定度为 1.28%,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$,因此,由仪器稳定性引入的相对标准不确定度为 $U_{rel}(7) = \frac{1.28\%}{\sqrt{3}} = 7.39 \times 10^{-3}$ 。

3.8 火龙果中铁含量的总合成标准不确定度

火龙果中铁含量的总合成标准不确定度:

$$\begin{aligned} U(X) &= \sqrt{\sum_{i=1}^7 (U_{rel}(i))^2} \\ &= \sqrt{(6.619 \times 10^{-3})^2 + 0.03581^2 +} \\ &\quad \sqrt{(1.63 \times 10^{-4})^2 + (2.734 \times 10^{-2})^2} \\ &\quad \sqrt{+0.097^2 + (6.64 \times 10^{-3})^2 + (7.39 \times 10^{-3})^2} \\ &= 0.1076 \end{aligned} \quad (33)$$

3.9 火龙果铁含量扩展不确定度

置信概率 P 为 95% 时,包含因子 k 为 2,则扩展不确定度 $U = U(X) \times k = 0.1076 \times 2 = 0.2152$ mg/100 g。

3.10 火龙果中铁含量测定结果

火龙果中铁含量测定结果: $X = (1.308 \pm 0.281)$ mg/100 g ($k = 2$)。

4 结论

各分量相对标准不确定度相对大小如图 2 所示。

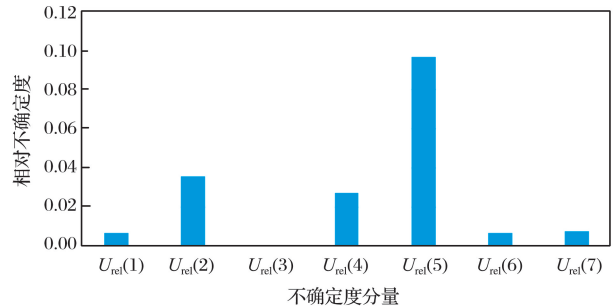


图 2 相对标准不确定度分量图

Fig. 2 Diagram of component of relative standard uncertainty

从图 2 可直观看出,影响火龙果铁含量的不确定度大小依次是:样品溶液测量>样品空白>样品溶液定容>仪器稳定性>消解回收率>测量重复性>样品称量。因此影响火龙果铁含量测定的不确定度主要来源是样品溶液测量、样品空白及样品溶液定容 3 个方面:(1) 在样品测量中主要影响的是标准曲线制作和工作曲线拟合引起的不确定度最大。这一方面应通过加强试验人员的基本操作来减小。另一方面增加拟合曲线试验点数量也可减小不确定度。(2) 针对样品空白应做到减小杂质污染给试验带来的影响,控制试验用水,洗涤试验器皿,清洁试验仪器。(3) 对样品定容,最好使用经检定合格的容量瓶,控制试验环境温度。其他 4 个方面影响较小,其中样品称量引起的不确定度影响最小,可以忽略不计。

通过以上分析,可以了解火龙果中铁元素含量测量过程中,影响不确定度的主要来源,减小这些影响,从而得到更加准确、可靠的试验数据。

参考文献:

- [1] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.1-2012. 测量不确定度评定与表示[S].
- [2] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京:中国计量出版社,2000.
- [3] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京:中国计量出版社,2002.
- [4] 郭智广,张颖,宋延娟,段鹿梅,邵利锋,徐为霞. 微波消解-原子吸收法测定小麦中镉的不确定度评定

- [J]. 安徽农业科学, 2019, 47 (17): 210-213. [Guo Zhi-guang, Zhang Ying, Song Yan-juan, Duan Lu-me, Shao Li-feng, Xu Wei-xia. Evaluation of uncertainty in the determination of cadmium in Wheat by microwave digestion atomic absorption spectrometry [J]. Anhui Agricultural Science, 2019, 47 (17): 210-213.]
- [5] 方军, 张志军, 林晨, 蔡大川, 王李平, 钟宇强. ICP-AES 法测定乳粉中 Na 的不确定度评估[J]. 食品研究与开发, 2017, 38 (5): 169-172. [Fang Jun, Zhang Zhi-jun, Lin Chen, Cai Da-chuan, Wang Li-ping, Zhong Yu-qiang. Uncertainty evaluation of determination of Na in milk powder by ICP-AES[J]. Food Research and Development, 2017, 38 (5): 169-172.]
- [6] 张继, 熊华斌, 高云涛, 皮洲洁. 滇南镍矿区火龙果果实及果园土壤中重金属污染评价[J]. 贵州农业科学, 2016, 44 (6): 164-166. [Zhang Ji, Xiong Hua-bin, Gao Yun-tao, Pi Zhou-jie. Evaluation of heavy metal pollution in the fruit and orchard soil of Pitaya in the nickel mine area of South Yunnan[J]. Guizhou Agricultural Science, 2016, 44 (6): 164-166.]

声明

我部近日接到作者反映,有不法机构冒充我部编辑,将作者所投论文截留并收取审理费用.在此郑重声明,我部在稿件审理阶段是不收取任何费用的,待收到录用通知和校对清样后,才会收取版面费,敬请广大作者周知!

投稿请登录我部官方网站(<http://www.fxcsjssyyq.net>)进行,若有疑问,请拨打我部电话:(0931)4968280,13008723850.

《分析测试技术与仪器》编辑部

通讯地址:兰州市天水中路 18 号 中科院兰州化学物理研究所

邮政编码:730000

E-mail: fxcs@licp.cas.cn

联系人: 张晓鸿