

# 石墨炉原子吸收法检验猪肝中铅回收率不确定度的评估

占永革<sup>1</sup>, 龚剑<sup>1</sup>, 黄湘燕<sup>2</sup>

(1.广州大学环境检测中心, 广东 广州 510006; 2.中山市供水有限公司水质检测中心, 广东 中山 528403)

**摘 要:** 以加标回收实验实际过程及其计算模型为依据, 评估石墨炉原子吸收法检验猪肝标准样品中铅含量平均回收率的总不确定度。结果显示, 平均回收率的重复性不确定度只占其总不确定度的 16%; 标准储备液的不确定度只占加标稀释过程总不确定度的 38%, 是平均回收率总不确定度的 0.5%; 而加标量观测值的不确定度是平均回收率总不确定度的主要分量, 占 81%, 主要来源于曲线拟合浓度的不确定度。以实际过程及其计算模型为依据的回收率不确定度的评估结果具有更高的严密性和针对性。

**关键词:** 化学检测; 食品检验; 方法偏差; 回收率; 不确定度

## Uncertainty Evaluation of Recovery in the Measurement of Lead in Pigs Liver by GF-AAS

ZHAN Yong-ge<sup>1</sup>, GONG Jian<sup>1</sup>, HUANG Xiang-yan<sup>2</sup>

(1. Center of Analytical and Testing, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

2. Testing Center for Water Quality, Zhongshan City Water Supply Co. Ltd., Zhongshan 528403, China)

**Abstract:** Using the actual process of spiking standard recovery experiments and computing model, the total uncertainty of lead measurement using graphite furnace atomic absorption spectrometry pig's liver was evaluated. The results shows that the repeatable uncertainty of an average recovery rate composes only 16% of the total uncertainty; standard stock solution composes only 38% of the uncertainty of the spiked dilution process, which is 0.5% of the average recovery rate, whereas the uncertainty of plus scalar observations composes major part of the total uncertainty, accounting for 81%, mainly from the curve fitting the concentration uncertainty. There are higher rigor and relevance if the assessment of recovery rate bases on actual process and computing models.

**Key words:** chemical detection; food inspection; measuring deviation; recovery; uncertainty

中图分类号: TB99

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)10-0155-06

食品检验系符合性检验, 当测试结果处于规定指标临界值附近时, 测量不确定度对判断结果符合性会产生影响<sup>[1]</sup>, 因而合理评估测量不确定度对食品安全检验机构具有重要意义。

食品检验常有较复杂的样品处理过程而给检验结果带来偏差。规范<sup>[1]</sup>虽给出了不同含量的回收率所允许的参考范围, 但并未要求对范围内的非 100% 回收进行校正, 方法偏差便转化为测量不确定度, 常成为测量不确定度的主要分量而日益受到重视。

方法偏差及其不确定度的度量常采用标准样品回收法或样品加标回收法。文献[2-12]中常见将平均回收率

的重复性不确定度作为其总不确定度, 或者将标准物质证书给的不确定度与平均回收率重复性的不确定度进行合成后的结果作为平均回收率总不确定度的处理方法, 较少与回收实验过程及其计算模型相联系。本实验尝试以加标回收实验的实际过程及其计算模型为依据的角度, 评估石墨炉原子吸收法检验猪肝标样中铅含量的方法偏差的不确定度, 获得更严密和更有针对性的评估结果, 提高符合性判断的可靠性, 对同行测定具有一定的参考作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

收稿日期: 2011-06-06

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(40903040)

作者简介: 占永革(1957—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为分析测试。E-mail: zhanyongge@163.com

实验样品为猪肝成分分析标准样品(GBW08551, Pb 含量  $X = (0.54 \pm 0.04) \text{ mg/kg}$ ,  $k = 2$ ); Pb 校准液和加标液均由 Pb 标准物质(GBW(E)080129, Pb 质量浓度  $100.0 \mu\text{g/mL}$ ,  $U = 0.8\%$ ,  $k = 2$ )配制; 消解用硝酸、高氯酸等试剂均为分析纯; 实验用水均为超纯水。

## 1.2 仪器与设备

ICE3500 原子吸收光谱仪 美国 Thermo 公司; BT124S 120g/0.1mg 电子天平 德国 Sartorius 公司; PH-30D 陶瓷涂层精密温控电热板 韩国 Daihan Scientific 公司。

## 1.3 校准曲线及其溶液配制

吸取  $V_{移1} = 1.00 \text{ mL}$  Pb 质量浓度为  $100.0 \mu\text{g/mL}$  的标准储备液  $C_{50}$ , 用  $0.5 \text{ mol/L}$  硝酸定容于  $V_{容1} = 100 \text{ mL}$  容量瓶中, 得含 Pb 质量浓度值  $c_{s1} = 1000 \text{ ng/mL}$  的标准使用液。

分别吸取标准使用液  $0.00$ 、 $1.00$ 、 $2.00$ 、 $4.00$ 、 $6.00$ 、 $8.00 \text{ mL}$  于  $6$  个  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用  $0.5 \text{ mol/L}$  硝酸定容, 得 Pb 含量  $0$ 、 $10$ 、 $20$ 、 $40$ 、 $60$ 、 $80 \text{ ng/mL}$  的校准溶液系列。

所用吸量管为 A 级硼硅玻璃, 容量瓶为 A 级钠钙玻璃。配制校准溶液时的平均水温  $15^\circ\text{C}$ , 上机时的  $18^\circ\text{C}$ 。Pb 校准曲线数据见表 1。

表 1 铅校准曲线

Table 1 calibration curve of lead

系列编号	1	2	3	4	5	6	均值
配制质量浓度/(ng/mL)	0.0	10	20	40	60	80	35
吸光度(A)	0.014	0.111	0.192	0.398	0.574	0.770	0.343

注: 回归方程:  $y = 0.0127 + 0.0094x$ ,  $r = 0.9997$ ,  $y$  为吸光度,  $x$  为质量浓度,  $a = 0.0127$ ,  $b = 0.0094$ 。

## 1.4 样品处理

实验猪肝样品在  $80^\circ\text{C}$  条件下烘  $4 \text{ h}$  后密闭自然冷却至室温, 分别称量  $14$  份  $1 \text{ g}$  样品于  $50 \text{ mL}$  高脚烧杯中,  $7$  份作为加标回收实验的非加标样品, 另  $7$  份加入  $0.5 \text{ mL}$  标准

使用液作为回收实验的加标样品。另作试剂空白  $3$  份。

采用湿式消解法, 消解试样用  $0.5 \text{ mol/L}$  硝酸溶液定容至  $25 \text{ mL}$  容量瓶中。定容时的溶液温度  $15^\circ\text{C}$ , 上机检测时的溶液温度  $18^\circ\text{C}$ 。

## 1.5 偏差实验

测定方法按照 GB 5009.12—2010《食品中铅的测定: 石墨炉原子吸收法》。方法偏差实验结果见表 2。

## 2 方法偏差不确定度来源分析及其计算模型

### 2.1 计算模型及不确定度来源

方法偏差  $S_F$  的不确定度  $u(S_F)$  评估模型:

$$S_F = \bar{R} f_{\text{行为}} f_{\text{回收}} \quad (1)$$

式中:  $\bar{R}$  为平均回收率;  $f_{\text{行为}}$  为加标物质与实际物质行为差异的校正因子;  $f_{\text{回收}}$  为平均回收率与回收期望值  $100\%$  的偏差的校正因子。式中右边的  $3$  个因子是方法偏差  $S_F$  不确定度  $u(S_F)$  的主要来源。

### 2.2 方法偏差不确定度的合成算式

$$U_{\text{rel}}^2(S_F) = \left[ \frac{u(S_F)}{S_F} \right]^2 = \left[ \frac{u(\bar{R})}{\bar{R}} \right]^2 + \left[ \frac{u(f_{\text{行为}})}{\bar{R}} \right]^2 + \left[ \frac{u(f_{\text{回收}})}{\bar{R}} \right]^2 \quad (2)$$

## 3 不确定分量的估计

### 3.1 平均回收率( $\bar{R}$ )的相对不确定度的平方 $u_{\text{rel}}^2(\bar{R})$ :

#### 3.1.1 计算模型及不确定度来源

$$\bar{R} = \frac{X_{\text{标}}}{X_{\text{s}}} f_{\text{溶液}} f_{\text{重复}} \quad (3)$$

式中:  $\bar{X}_{\text{标}}$  为被测物含量观测值或加标量观测值;  $X_{\text{s}}$  为含量标称值或加标量标称值;  $f_{\text{溶液}}$  为校准溶液浓度因子;  $f_{\text{重复}}$  为回收率重复性因子。平均回收率( $\bar{R}$ )不确定度主要来源于式中右边的  $4$  个分量。

#### 3.1.2 $u_{\text{rel}}^2(\bar{R})$ 的合成算式

表 2 方法偏差实验结果

Table 2 standard deviation of methods

样品号	标样称量 $m_{\text{样}}/\text{g}$	加标样称量 $m_{\text{加标}}/\text{g}$	标样观测值 $X_{\text{样}}/(\text{mg/kg})$	标样回收率 $R_{\text{样}}/\%$	加标样观测值 $X_{\text{加标}}/(\text{mg/kg})$	加标回收率 $R_{\text{加标}}/\%$	标样质量浓度 $c_{\text{样}}/(\text{ng/mL})$	加标样质量浓度 $c_{\text{加标}}/(\text{ng/mL})$
1	0.998	1.001	0.48	89	1.03	110	19.2	41.2
2	1.000	1.002	0.49	91	0.99	100	19.6	39.6
3	1.002	1.000	0.51	94	1.04	106	20.5	41.6
4	1.001	1.002	0.52	96	1.01	98	20.8	40.4
5	1.001	0.999	0.55	102	1.10	110	22.0	44.0
6	0.999	0.998	0.53	98	1.11	116	21.2	44.3
7	1.002	1.000	0.50	93	1.02	104	20.1	40.8
均值	1.000	1.000	0.51	95	1.04	106	20.5	41.7

注: 标样标准值  $X_{\text{s}} = 0.54 \text{ mg/kg}$ ; 加标量  $0.5 \text{ mg/kg}$ ; 试液体积( $V$ )  $25 \text{ mL}$ ; 试剂空白样品质量浓度均值( $c_0$ )  $0.016 \text{ ng/mL}$ 。

$$u^2_{\text{rel}}(\bar{R}) = \left[ \frac{u(\bar{R})}{\bar{R}} \right]^2 = \left[ \frac{u(\bar{X}_{\text{标}})}{\bar{X}_{\text{标}}} \right]^2 + \left[ \frac{u(X_s)}{X_s} \right]^2 + \left[ \frac{u(f_{\text{溶液}})}{f_{\text{溶液}}} \right]^2 + \left[ \frac{u(f_{\text{重复}})}{f_{\text{重复}}} \right]^2 \quad (4)$$

3.1.2.1 被测物加标量观测值  $\bar{X}_{\text{标}}$  的相对不确定度的平方  $u^2_{\text{rel}}(\bar{X}_{\text{标}})$

(1) 相对不确定度平方  $u^2_{\text{rel}}(X - \text{标})$  的计算模型及主要不确定度来源

对于加标回收, 式(4)中的  $\bar{X}_{\text{标}}$  为:  $\bar{X}_{\text{标}} = \bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样}}$ , 则式(4)等号右边第1项为:

$$u^2_{\text{rel}}(\bar{X}_{\text{标}}) = \left[ \frac{u(\bar{X}_{\text{标}})}{\bar{X}_{\text{标}}} \right]^2 = \frac{u^2(\bar{X}_{\text{加标}}) + u^2(\bar{X}_{\text{样}})}{(\bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样}})^2} \quad (5)$$

式中:  $\bar{X}_{\text{加标}}$  为加标平行样中被测物含量的均值;  $\bar{X}_{\text{样}}$  为非加标平行样中被测物含量的均值。本例被测物 Pb 含量  $\bar{X}_{\text{加标}}$  和  $\bar{X}_{\text{样}}$  的算式为:

$$\bar{X}_{\text{加标}} = \frac{(\bar{c}_{\text{加标}} - \bar{c}_0) \times V_{\text{加标}} \times 1000}{\bar{m}_{\text{加标}}}; \quad \bar{X}_{\text{样}} = \frac{(\bar{c}_{\text{样}} - \bar{c}_0) \times V_{\text{样}} \times 1000}{\bar{m}_{\text{样}}}$$

则式(5)等号右边分子上的第1项和第2项分别为:

$$u^2(\bar{X}_{\text{加标}}) = \bar{X}_{\text{加标}}^2 \left[ \frac{u^2(\bar{c}_{\text{加标}}) + u^2(\bar{c}_0)}{(\bar{c}_{\text{加标}} - \bar{c}_0)^2} + \frac{u^2(V_{\text{加标}})}{V_{\text{加标}}^2} + \frac{u^2(\bar{m}_{\text{加标}})}{\bar{m}_{\text{加标}}^2} \right] \quad (6)$$

$$u^2(\bar{X}_{\text{样}}) = \bar{X}_{\text{样}}^2 \left[ \frac{u^2(\bar{c}_{\text{样}}) + u^2(\bar{c}_0)}{(\bar{c}_{\text{样}} - \bar{c}_0)^2} + \frac{u^2(V_{\text{样}})}{V_{\text{样}}^2} + \frac{u^2(\bar{m}_{\text{样}})}{\bar{m}_{\text{样}}^2} \right] \quad (7)$$

根据经验, 体积不确定度  $u(V)$ 、称量不确定度  $u(m)$  与相关系数  $r < 0.9999$  的曲线拟合浓度的不确定度  $u(c)$  相比, 一般可以忽略, 即式(6)和式(7)中的体积项  $V$  和质量项  $m$  可忽略并代入式(5), 便得到被测物加标量平均观测值  $\bar{X}_{\text{标}}$  的相对不确定度平方  $u^2_{\text{rel}}(\bar{X}_{\text{标}})$  的简化展开式:

$$u^2_{\text{rel}}(\bar{X}_{\text{标}}) = \left[ \frac{u(\bar{X}_{\text{标}})}{\bar{X}_{\text{标}}} \right]^2 = \frac{\left\{ \bar{X}_{\text{加标}}^2 \left[ \frac{u^2(\bar{c}_{\text{加标}}) + u^2(\bar{c}_0)}{(\bar{c}_{\text{加标}} - \bar{c}_0)^2} \right] + \bar{X}_{\text{样}}^2 \left[ \frac{u^2(\bar{c}_{\text{样}}) + u^2(\bar{c}_0)}{(\bar{c}_{\text{样}} - \bar{c}_0)^2} \right] \right\}}{(\bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样}})^2} \quad (8)$$

式中:  $\bar{c}_{\text{加标}}$  为加标平行样曲线拟合浓度的平均值;  $\bar{c}_{\text{样}}$  为非加标平行样曲线拟合浓度的平均值;  $\bar{c}_0$  为试剂空白平行样曲线拟合浓度的平均值。构成被测物加标量平均观测值  $\bar{X}_{\text{标}}$  不确定度的主要分量是式中右边的3个分量。

(2) 各分量的计算

曲线拟合浓度  $\bar{c}_{\text{加标}}$ 、 $\bar{c}_{\text{样}}$ 、 $\bar{c}_0$  的不确定度  $u(\bar{c}_{\text{加标}})$ 、 $u(\bar{c}_{\text{样}})$ 、 $u(\bar{c}_0)$  的计算式:

$$u(\bar{c}) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{c} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2}} \quad (9)$$

式中:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n - 2}} \quad (10)$$

式(9)和式(10)中:  $c$  为试样的曲线拟合浓度;  $S_R$  为校准曲线的剩余标准差;  $b$  为校准曲线回归方程的斜率;  $p$  为试样测量次数, 本例  $p=7$ ;  $n$  为绘制校准曲线的点数, 本例  $n=6$ ;  $\bar{x}$  为绘制校准曲线各浓度点数值值的平均值, 本例  $\bar{x}=35$ ;  $x_i$  为绘制校准曲线各点的浓度值;  $y_i$  为绘制校准曲线各点的信号值;  $a$  为校准曲线回归方程的截距。

将表1、2的对应数据代入式(9)、(10)计算结果为:

$S_R=0.0074$ ;  $u(\bar{c}_{\text{加标}})=0.44\text{ng/mL}$ ;  $u(\bar{c}_{\text{样}})=0.47\text{ng/mL}$ ;  $u(\bar{c}_0)=0.59\text{ng/mL}$ 。

则式(8)分子上第1项和第2项的因式值分别为:

$$\frac{u^2(\bar{c}_{\text{加标}}) + u^2(\bar{c}_0)}{(\bar{c}_{\text{加标}} - \bar{c}_0)^2} = \frac{0.44^2 + 0.59^2}{(41.7 - 0.016)^2} = 3.12 \times 10^{-4};$$

$$\frac{u^2(\bar{c}_{\text{样}}) + u^2(\bar{c}_0)}{(\bar{c}_{\text{样}} - \bar{c}_0)^2} = \frac{0.47^2 + 0.59^2}{(20.5 - 0.016)^2} = 1.36 \times 10^{-3}$$

(3) 相对合成不确定度的平方  $u^2_{\text{rel}}(\bar{X}_{\text{标}})$

$$u^2_{\text{rel}}(\bar{X}_{\text{标}}) = \left[ \frac{u(\bar{X}_{\text{标}})}{\bar{X}_{\text{标}}} \right]^2 = \frac{1.04^2 \times 3.12 \times 10^{-4} + 0.51^2 \times 1.36 \times 10^{-3}}{(1.04 - 0.51)^2} = 2.46 \times 10^{-3}$$

3.1.2.2 被测物加标量标称值  $X_s$  的相对不确定度平方  $u^2_{\text{rel}}(X_s)$

从1.4节样品处理过程可知, 标准加入量的关系为:

$$X_s = \frac{V_{\text{移}2} \times C_{s1}}{\bar{m}_{\text{加标}}} = \frac{V_{\text{移}2}}{\bar{m}_{\text{加标}}} \times \frac{V_{\text{移}1} \times C_{s0}}{V_{\text{容}1}} \quad (11)$$

$$u^2_{\text{rel}}(X_s) = \left[ \frac{u(X_s)}{X_s} \right]^2 = \left[ \frac{u(V_{\text{移}2})}{V_{\text{移}2}} \right]^2 + \left[ \frac{u(\bar{m}_{\text{加标}})}{\bar{m}_{\text{加标}}} \right]^2 + \left[ \frac{u(V_{\text{移}1})}{V_{\text{移}1}} \right]^2 + \left[ \frac{u(C_{s0})}{C_{s0}} \right]^2 + \left[ \frac{u(V_{\text{容}1})}{V_{\text{容}1}} \right]^2 \quad (12)$$

式中:  $V_{\text{移}2}$  为移取标准使用液的体积, 0.5mL;  $V_{\text{移}1}$  为移取标准储备液的体积, 1.00mL;  $V_{\text{容}1}$  为标准使用液的定容体积, 100mL;  $C_{s1}$  为标准使用液的质量浓度, 1000ng/mL;  $C_{s0}$  为标准储备液的质量浓度, 100.0 μg/mL,  $U=0.8\%$ ,  $k=2$ ;  $\bar{m}_{\text{加标}}$  为样称量质量的平均值, 1.000mg。

(1) 移液和定容体积  $V_{\text{移}2}$ 、 $V_{\text{移}1}$ 、 $V_{\text{容}1}$  的不确定度  $u(V_{\text{移}2})$ 、 $u(V_{\text{移}1})$  和  $u(V_{\text{容}1})$

构成体积  $V$  不确定度  $u(V)$  的主要分量有3个: 量器示值误差引入的不确定度  $u(\Delta V_{\text{示值}})$ ; 配制溶液时溶液温度偏离标准温度引入的工标体积差不确定度  $u(\Delta V_{\text{工标}})$ ; 使用溶液时的液温偏离配制溶液时的液温引入的温变体积

差不确定度  $u(\Delta V_{\text{温变}})$ 。其中, 移液体积可有工标体积差而无温变体积差, 定容体积既可有工标体积差也可有温变体积差。

① 量器示值误差的不确定度  $u(\Delta V_{\text{示值}})$ : 查知 0.5mL 分度吸量管允差  $\pm 0.005\text{mL}$ , 1mL 单标线吸量管  $\pm 0.007\text{mL}$ , 100mL 容量瓶  $\pm 0.10\text{mL}$ , 取三角分布  $k=\sqrt{6}$ , 则:

$$u(\Delta V_{\text{示值}})_{0.5} = \frac{0.005}{\sqrt{6}} = 2.04 \times 10^{-3}\text{mL}$$

$$u(\Delta V_{\text{示值}})_{1.0} = \frac{0.007}{\sqrt{6}} = 2.86 \times 10^{-3}\text{mL}$$

$$u(\Delta V_{\text{示值}})_{100} = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 4.08 \times 10^{-2}\text{mL}$$

② 配制溶液时工标体积差的不确定度  $u(\Delta V_{\text{工标}})$ : 由于水密度随温度的变化呈非线性, 用体胀法  $\Delta V = V \beta \Delta t$  (适用对象是密度随温度的变化呈线性的溶液) 计算温度变动导致水溶液的体积变化是不适合的。可根据密度定义式推导出体积变化算式, 再用密度修正值代替密度值便可进行准确计算:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = V_1 \left[ \frac{K(t_2)}{K(t_1)} - 1 \right] \quad (13)$$

式中:  $\Delta V$  为温度从  $t_1$  变化到  $t_2$  时的溶液体积变化;  $V_1$  为溶液在  $t_1$  时的体积;  $K(t_2)^{-1}$  和  $K(t_1)^{-1}$  分别为  $t_2$  和  $t_1$  时水的密度修正值, 其倒数值可在 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》和 JJG 646—2006《移液器检定规程》中查得: 钠钙玻璃的  $K(20)=1.00285$ ;  $K(18)=1.00251$ ;  $K(15)=1.00208$ ; 硼硅玻璃的  $K(20)=1.00285$ ;  $K(18)=1.00247$ ;  $K(15)=1.00200$ 。

将对应数据代入式(13):

$$u(\Delta V_{\text{工标}})_{0.5} = \frac{|\Delta V_{\text{工标}}|_{0.5}}{\sqrt{3}} = \frac{0.5 \times (1.00200/1.00285 - 1)}{\sqrt{3}} = 2.45 \times 10^{-4}\text{mL}$$

$$u(\Delta V_{\text{工标}})_{1.0} = \frac{|\Delta V_{\text{工标}}|_{1.0}}{\sqrt{3}} = \frac{1.0 \times (1.00200/1.00285 - 1)}{\sqrt{3}} = 4.89 \times 10^{-4}\text{mL}$$

$$u(\Delta V_{\text{工标}})_{100} = \frac{|\Delta V_{\text{工标}}|_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{100 \times (1.00208/1.00285 - 1)}{\sqrt{3}} = 4.43 \times 10^{-2}\text{mL}$$

③ 使用 100mL 溶液时的温变体积差不确定度  $u(\Delta V_{\text{温变}})$

$$u(\Delta V_{\text{温变}})_{100} = \frac{|\Delta V_{\text{温变}}|_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{100 \times (1.00251/1.00208 - 1)}{\sqrt{3}} = 2.48 \times 10^{-2}\text{mL}$$

④ 体积不确定度  $u(V)$  的合成及其  $u^2_{\text{rel}}(V_{\text{移}2})$ 、 $u^2_{\text{rel}}(V_{\text{移}1})$  和  $u^2_{\text{rel}}(V_{\text{容}1})$

$$u(V_{\text{移}2})_{0.5} = \sqrt{u^2(\Delta V_{\text{示值}}) + u^2(\Delta V_{\text{工标}})} \\ = \sqrt{(2.04 \times 10^{-3})^2 + (2.45 \times 10^{-4})^2} \\ = 2.05 \times 10^{-3}\text{mL}$$

$$u^2_{\text{rel}}(V_{\text{移}2}) = \left[ \frac{u(V_{\text{移}2})}{V_{\text{移}2}} \right]^2 = \left( \frac{2.05 \times 10^{-3}}{0.5} \right)^2 = 1.68 \times 10^{-5}$$

$$u(V_{\text{移}1})_1 = \sqrt{(2.86 \times 10^{-3})^2 + (4.89 \times 10^{-4})^2} \\ = 2.90 \times 10^{-3}\text{mL}$$

$$u^2_{\text{rel}}(V_{\text{移}1}) = \left[ \frac{u(V_{\text{移}1})}{V_{\text{移}1}} \right]^2 = \left( \frac{2.90 \times 10^{-3}}{0.1} \right)^2 = 8.41 \times 10^{-6}$$

$$u(V_{\text{容}1})_{100} = \sqrt{u^2(\Delta V_{\text{示值}}) + u^2(\Delta V_{\text{工标}}) + u^2(\Delta V_{\text{温变}})} \\ = \sqrt{(4.08 \times 10^{-2})^2 + (4.43 \times 10^{-2})^2 + (2.48 \times 10^{-2})^2} \\ = 6.5 \times 10^{-2}\text{mL}$$

$$u^2_{\text{rel}}(V_{\text{容}1}) = \left[ \frac{u(V_{\text{容}1})}{V_{\text{容}1}} \right]^2 = \left( \frac{6.5 \times 10^{-2}}{100} \right)^2 = 4.23 \times 10^{-7}$$

(2) 试样称量质量  $\bar{m}_{\text{加标}}$  的不确定度  $u(\bar{m}_{\text{加标}})$

查得天平称量 50g 以下质量范围的允差  $\pm 0.5\text{mg}$ , 减量法称量两次得到样品质量, 则:

$$u(\bar{m}_{\text{加标}}) = \sqrt{\left( \frac{0.52}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{0.52}{\sqrt{3}} \right)^2} = 0.760\text{mg}$$

$$u^2_{\text{rel}}(\bar{m}_{\text{加标}}) = \left( \frac{0.760}{1 \times 1000} \right)^2 = 5.77 \times 10^{-7}$$

(3) 标准储备液浓度  $c_{s0}$  的相对不确定度平方  $u^2_{\text{rel}}(c_{s0})$

$$u^2_{\text{rel}}(c_{s0}) = \left[ \frac{u(c_{s0})}{c_{s0}} \right]^2 = \left[ \frac{U}{k} \right]^2 = \left[ \frac{100 \times 0.8\%}{100 \times 2} \right]^2 = 1.60 \times 10^{-5}$$

(4)  $u^2_{\text{rel}}(X_s)$  的合成

分别将以上  $u^2_{\text{rel}}(V_{\text{移}2})$ 、 $u^2_{\text{rel}}(\bar{m}_{\text{加标}})$ 、 $u^2_{\text{rel}}(V_{\text{移}1})$ 、 $u^2_{\text{rel}}(c_{s0})$ 、 $u^2_{\text{rel}}(V_{\text{容}1})$  的计算值代入式(12), 计算得:

$$u^2_{\text{rel}}(X_s) = \left[ \frac{u(X_s)}{X_s} \right]^2 = 1.68 \times 10^{-5} + 5.77 \times 10^{-7} + 8.41 \times 10^{-6} + 1.60 \times 10^{-5} + 4.23 \times 10^{-7} = 4.22 \times 10^{-5}$$

3.1.2.3 配制校准溶液的浓度变化  $f_{\text{溶液}}$  引入的不确定度  $u(f_{\text{溶液}})$

从 1.3 节校准溶液配制过程可知, 校准液由标准储备液经二次稀释而得, 关系式为:

$$c_i = \left[ V_i \times \left( \frac{V_{\text{移}1} \times c_{s0}}{V_{\text{容}1}} \right) \right] \times \frac{1}{V_{\text{容}2}}, \text{ 则:}$$

$$u^2_{\text{rel}}(f_{\text{溶液}}) = \left[ \frac{u(c_i)^2}{c_i^2} \right] + \left[ \frac{u(V_i)^2}{V_i^2} \right] + \left[ \frac{u(V_{\text{容}2})^2}{V_{\text{容}2}^2} \right] + \left[ \frac{u(V_{\text{移}1})^2}{V_{\text{移}1}^2} \right] + \left[ \frac{u(c_{\text{S}0})^2}{c_{\text{S}0}^2} \right] + \left[ \frac{u(V_{\text{容}1})^2}{V_{\text{容}1}^2} \right] \quad (14)$$

式中： $c_i$ 为配制的校准溶液第*i*点的浓度； $V_i$ 为配制第*i*点浓度吸取标准使用液的体积； $V_{\text{容}2}$ 为配制第*i*点浓度的定容体积； $V_{\text{移}1}$ 为吸取标准储备液的体积； $V_{\text{容}1}$ 为配制标准使用液的定容体积。

#### (1) 式(14)中各分量的计算

本例中，因量器示值误差取其允差、溶液配制和使用时的温度相同，所以式(14)中右边的第2项与第5项等值，且第3、4、5项已在3.1.2.2(1)④和3.1.2.2(3)节给出。

式(14)中的第1项，取6个校准点中相对不确定度最大的5号点作为评估对象：查得10mL A级分度吸量管允差±0.05mL，则：

$$u^2_{\text{rel}}(V_5) = \left[ \frac{u(V_5)^2}{V_5^2} \right] + \left[ \frac{0.05\sqrt{6}}{6} \right]^2 + \left[ \frac{6 \times (1.00200/1.00285 - 1)^2}{6 \times \sqrt{3}} \right] = 1.18 \times 10^{-5}$$

#### (2) $u^2_{\text{rel}}(f_{\text{溶液}})$ 的合成

将已算得的各分量代入式(14)：

$$u^2_{\text{rel}}(f_{\text{溶液}}) = \left[ \frac{u(c_i)^2}{c_i^2} \right] = 1.18 \times 10^{-5} + 2 \times 4.23 \times 10^{-7} + 8.41 \times 10^{-6} + 1.60 \times 10^{-5} = 3.71 \times 10^{-5}$$

#### 3.1.2.4 回收率重复性 $f_{\text{重复}}$ 相对不确定度的平方 $u^2_{\text{rel}}(f_{\text{重复}})$

将表2加标回收率数据代入贝塞尔公式：

$$u(f_{\text{重复}}) = S(\bar{R}) = \frac{1}{\sqrt{7}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{7-1}} = \frac{6.26}{\sqrt{7}} = 2.37$$

$$u^2_{\text{rel}}(f_{\text{重复}}) = \left[ \frac{u(f_{\text{重复}})^2}{f_{\text{重复}}^2} \right] = \left( \frac{2.37^2}{106} \right) = 5.00 \times 10^{-4}$$

#### 3.1.2.5 回收率 $\bar{R}$ 的不确定度合成及其相对不确定度的平方 $u^2_{\text{rel}}(\bar{R})$

将以上算出的各分量值代入式(4)：

$$\begin{aligned} u^2_{\text{rel}}(\bar{R}) &= \left[ \frac{u(\bar{R})^2}{\bar{R}^2} \right] + \left[ \frac{u(\bar{X}_{\text{标}})^2}{\bar{X}_{\text{标}}^2} \right] + \left[ \frac{u(\bar{X}_{\text{S}})^2}{\bar{X}_{\text{S}}^2} \right] + \left[ \frac{u(f_{\text{溶液}})^2}{f_{\text{溶液}}^2} \right] + \left[ \frac{u(f_{\text{重复}})^2}{f_{\text{重复}}^2} \right] \\ &= 246 \times 10^3 + 422 \times 10^5 + 3.71 \times 10^5 + 5.00 \times 10^4 \\ &= 3.04 \times 10^3 \end{aligned}$$

#### 3.2 加标物质与实际物质行为差异 $f_{\text{行为}}$ 引入的不确定度 $u(f_{\text{行为}})$

##### 3.2.1 标样回收率均值 $\bar{R}_{\text{样}}$ 与加标回收率均值 $\bar{R}_{\text{加标}}$ 差异的显著性检验<sup>[13]</sup>

分别将表2中的 $R_{\text{样}}$ 和 $R_{\text{加标}}$ 数据代入贝塞尔公式算得：

$$S^2(R_{\text{样}}) = 4.46^2 = 19.9; S^2(R_{\text{加标}}) = 6.26^2 = 39.2。$$

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n_{\text{加标}}-1)S^2(R_{\text{加标}}) + (n_{\text{样}}-1)S^2(R_{\text{样}})}{n_{\text{加标}} + n_{\text{样}} - 2}} = \sqrt{\frac{(7-1) \times 39.2 + (7-1) \times 19.9}{7+7-2}} = 5.44$$

$$t = \frac{\bar{R}_{\text{加标}} - \bar{R}_{\text{样}}}{\bar{S} \sqrt{\frac{n_{\text{加标}} n_{\text{样}}}{n_{\text{加标}} + n_{\text{样}}}}} = \frac{106 - 95}{5.44 \sqrt{\frac{7 \times 7}{7+7}}} = 3.78$$

查得 $t_{0.05,12} = 2.18$ ，因 $t = 3.78 > t_{0.05,12} = 2.18$ ，表明 $\bar{R}_{\text{样}}$ 与 $\bar{R}_{\text{加标}}$ 有显著性差异，加标物质与实际物质在方法中存在行为差异。

##### 3.2.2 加标物质与实际物质行为差异引入的相对不确定度平方 $u^2_{\text{rel}}(f_{\text{行为}})$

$$u^2_{\text{rel}}(f_{\text{行为}}) = \left[ \frac{u(f_{\text{行为}})^2}{f_{\text{行为}}^2} \right] + \left[ \frac{(\bar{R}_{\text{加标}} - \bar{R}_{\text{样}})^2}{\bar{R}_{\text{加标}}^2} \right] = \left( \frac{106 - 95}{106} \right)^2 = 3.59 \times 10^{-3}$$

#### 3.3 平均回收率 $\bar{R}$ 与期望值100%的差异引入的不确定度 $u(f_{\text{回收}})$

##### 3.3.1 差异的显著性检验

$$S(\bar{R}_{\text{加标}}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{R}_{\text{加标}i} - \bar{R}_{\text{加标}})^2}{7 \times (7-1)}} = 2.37$$

$$t = \frac{\bar{R}_{\text{加标}} - 100\%}{S(\bar{R}_{\text{加标}})} = \frac{106\% - 100\%}{2.37} = 2.53$$

查得 $t_{0.05,6} = 2.45$ ，因 $t = 2.53 > t_{0.05,6} = 2.45$ ，表明平均回收率 $\bar{R}$ 与期望值100%之间存在显著性差异。

##### 3.3.2 差异引入的相对不确定度平方 $u^2_{\text{rel}}(f_{\text{回收}})$

$$\left[ \frac{u(f_{\text{回收}})^2}{f_{\text{回收}}^2} \right] + \left[ \frac{(\bar{R}_{\text{加标}} - 100\%)^2}{\bar{R}_{\text{加标}}^2} \right] + \left[ \frac{(106\% - 100\%)^2}{106\%} \right] = 1.07 \times 10^{-3}$$

#### 4 方法偏差相对不确定度 $u_{\text{rel}}(S_F)$ 的合成

将3.1.2.5、3.2.2、3.3.2节的计算结果代入式(2)：

$$u_{\text{rel}}(S_F) = \sqrt{3.04 \times 10^{-3} + 3.59 \times 10^{-3} + 1.07 \times 10^{-3}} = \sqrt{7.70 \times 10^{-3}} = 8.77 \times 10^{-2}$$

#### 5 讨论

5.1 从3.1.2.5节可知，本例平均回收率的总不确定度为 $u^2_{\text{rel}}(\bar{R}) = 3.04 \times 10^{-3}$ ，其重复性不确定度 $u^2_{\text{rel}}(f_{\text{重复}}) = 5.00 \times 10^{-4}$ ，只占其总不确定度的16%，如果校准曲线的相关系数低于0.999或者回收率重复性的精密度再高一点，它便被忽略；从3.1.2.2(3)和(4)节可知，本例中证书给的储备液的不确定度 $u^2_{\text{rel}}(c_{\text{S}0}) = 1.60 \times 10^{-5}$ ，只占加标稀释过程总不确定度 $u^2_{\text{rel}}(X_{\text{S}}) = 4.22 \times 10^{-5}$ 的38%，只是平均回收率总不

确定度的0.5%，是一个可以忽略的分量；若将回收率的重复性不确定度 $u^2_{\text{rel}}(f_{\text{重复}})$ 与证书给的储备液的不确定度 $u^2_{\text{rel}}(c_{s0})$ 合成，其结果也只占回收率总不确定度 $u^2_{\text{rel}}(\bar{R})$ 的17%；比较3.1.2.1(3)与3.1.2.5节可知，加标量观测值的不确定度 $u^2_{\text{rel}}(\bar{X}_{\text{标}})=2.46 \times 10^{-3}$ ，占到平均回收率总不确定度 $u^2_{\text{rel}}(\bar{R})$ 的81%，主要来源于曲线拟合浓度的不确定度。可见， $\bar{R}$ 值的获得贯穿于整个检测过程，过程中的每个环节都会给 $\bar{R}$ 值的不确定度带来贡献，故平均回收率 $\bar{R}$ 的不确定度若只考虑其重复性和标物证书这二个因素是不够的，除非其他因素与其相比可以忽略。

5.2 从3.1.2.1节可知，若回收实验的方法不同则过程不同，构成回收率不确定度的分量也不同。例如，对于加标回收法，若加入的是固体标准，则体积因素减少称量因素增加；若加标量按绝对量计不按浓度计，模型中体积因素将减少；若加入的标准经过多次稀释，则模型中将涉及更多的移液体积和定容体积。如果采用标样回收法，则实验过程与计算模型都不同于加标回收法。可见，回收率值具有与过程紧密联系的特性，以回收实验的实际过程及其计算模型为依据的评估结果具有更高的严密性和针对性。

5.3 回收率值是一个与过程密切相关的量值，没有过程便得不到回收率结果，过程不同评定结果不同，虽然其不确定度的评估对象及其过程与被测物的相似且工作量更大，但这是它的特性决定的，是应当遵守的；如果回收实验与被测物检测实验的过程与条件相同，则它们是可以共享有关分量的。

5.4 本例采用标准样品的加标实验，目的是考察被测物的加入形态与样品中的固有形态在方法中存在的行为差异。实际上它们在方法中有时是存在差异的，加标法不见得都能真实反映被测物的回收情况。故当采用加标回收法又有标准样品时，可深入考察行为偏

差及其影响，否则只能假设行为因子为1。如果回收实验采用标样法，则行为偏差为零。

5.5 常见将一组实验获得的回收率数据代入近似公式的处理方法<sup>[14-16]</sup>。近似公式作为一种B类评估方法，适合用到从资料获取数据的场合。既然已由实验获得了数据，采用A类方法更合理并更具有针对性。

#### 参考文献：

- [1] 全国认证认可标准化技术委员会. GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范食品理化检测[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 北京市环境保护监测中心. 环境监测测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2009: 49-53.
- [3] 昞向君, 陈世山, 刘心同, 等. 食品安全检测实验室测量不确定度的评定与应用[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2007: 106-111.
- [4] 罗珀. 标准物质及其在分析化学中的应用[M]. 李红梅, 刘菲, 李孟婉, 译. 北京: 中国计量出版社, 2006: 118-125.
- [5] 李慎安. 回收率及其不确定度[J]. 中国计量, 2007(1): 89-90.
- [6] 林小莉, 董艳峰, 于静泉. 高效液相色谱法测定鸡肉中噻唑酸残留量的测量不确定度评定[J]. 食品科学, 2009, 30(14): 219-222.
- [7] 汪辉, 曹小彦, 彭新凯, 等. 高效液相色谱法测定小麦粉与大米粉中甲醛次硫酸氢钠含量的不确定度评定[J]. 食品科学, 2009, 30(12): 205-208.
- [8] 崔淑华, 郭庆龙, 刘冰, 等. 液相色谱法测定鸡肉中二氯二甲吡啶酚残留量的测量不确定度评定[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 397-400.
- [9] 王莹, 张红, 曾青, 等. 气相色谱-质谱联用法测定姜中丙炔氟草胺的不确定度评定[J]. 食品科学, 2009, 30(2): 176-179.
- [10] 霍艳敏, 王艳丽, 王骏, 等. 高效液相色谱法测定婴幼儿乳粉中烟酰胺的不确定度评定[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 330-333.
- [11] 魏大伟, 程江山, 郑玉芝. 液相色谱法测定饼干中日落黄含量的测量不确定度评定[J]. 食品工业科技, 2011, 32(6): 414-417.
- [12] 付登洲, 杨雪娇, 黄伟. HPLC法测定乳制品中三聚氰胺含量的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2011(2): 108-112.
- [13] 邓勃. 数理统计方法在分析测试中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 70.
- [14] 杨洋, 徐春祥, 车文军. 高效液相色谱法测定奶粉中的三聚氰胺及其不确定度分析[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 250-253.
- [15] 林媚, 平新亮, 姚周麟. 茶叶中铜含量测定的不确定度分析[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(8): 63-68.
- [16] 徐文峰. HPLC法联测番杏中VC、VB<sub>2</sub>和VPP的不确定度评定[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(2): 443-446.