

原子荧光法测定稻谷中总汞含量的不确定度评定

段玉林¹, 张少梅², 洗津¹, 龙珍¹, 陈诚¹, 温韬³, 刘珈伶^{4*}

(1. 广西壮族自治区食品药品审评查验中心, 南宁 530028; 2. 广西壮族自治区生态环境监测中心, 南宁 530028;
3. 广西壮族自治区产品质量检验研究院, 南宁 530007; 4. 广西-东盟食品检验检测中心, 南宁 530022)

摘要: **目的** 建立微波消解原子荧光法测定稻谷样品中的总汞含量不确定度模型。**方法** 按照 CNAS-GL006:2018 的评估方法, 建立结果不确定度评估数学模型, 量化不确定度分量, 计算扩展不确定度。**结果** 经评定, 稻谷样品中总汞的测定结果为 0.0338 mg/kg 时, 扩展不确定度为 0.020 mg/kg ($k=2$)。**结论** 影响总汞测定不确定度的主要因素是样品制备过程、重复条件下的标准偏差、标准物质。

关键词: 原子荧光法; 总汞; 稻谷; 不确定度

Uncertainty evaluation for determination of total mercury content in paddy rice by atomic fluorescence spectrometry

DUAN Yu-Lin¹, ZHANG Shao-Mei², XIAN-Jin¹, LONG-Zhen¹, CHEN-Chen¹, WEN Tao³, LIU Jia-ling^{4*}

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Food and Drug Review And Inspection Center, Nanning 530028, China;
2. Guangxi Environmental Protection Monitoring Central Station, Nanning 530028, China; 3. Guangxi Zhuang Autonomous Region Institute of Product Quality Inspection, Nanning 530007, China;
4. Guangxi-ASEAN Food Inspection Center, Nanning 530022, China)

ABSTRACT: Objective To establish a evaluation model of uncertainty for determination of total mercury in paddy rice samples by microwave digestion and atomic fluorescence spectrometer. **Methods** According to the CNAS-GL006:2018, a mathematical model for uncertainty evaluation was established. The component of uncertainty was quantified, and the expanded uncertainty was calculated. **Results** The expanded uncertainties of the methods was 0.020 mg/kg ($k=2$), when the determination results of total mercury were 0.0338 mg/kg. **Conclusions** The main factors affecting the uncertainty of total mercury determination are sample preparation process, standard deviation under repeated conditions and standard substance.

KEY WORDS: atomic fluorescence spectrometry; total mercury; paddy rice; uncertainty

1 引言

中国是世界粮食生产大国和消费大国, 保障国家粮食安全关系整个经济安全、社会安全乃至国家安全, 是国家重大战略。中国粮食安全面临农业资源和生态的约束

日益增强, 重金属污染严重威胁到粮食质量安全, 被污染的粮食通过食物链直接威胁到人们的身体健康和生命安全^[1]。上世纪 50 年代日本爆发了震惊全球的水俣病事件, 汞污染问题受到世界的关注^[2]。汞是环境中毒性最强的重金属元素之一, 有高神经毒性、致癌性、心血管毒性、生

项目基金: 广西地方标准项目(2018-0329)

Fund: Supported by Guangxi Local Standard Project(2018-0329)

通讯作者: 刘珈伶, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测与质量标准研究。E-mail: 80266582@qq.com

Corresponding author: LIU JIA-Ling, Associate Chief Technician, Guangxi-ASEAN Food Inspection Center, No.9, Qinghu Road, Qingxiu District, Nanning 530022, China. E-mail: 80266582@qq.com

殖毒性等, 在自然界中以单质汞、无机汞和有机汞的形态存在, 不同形态的汞, 其毒性、生物积累程度和迁移性不同^[3,4]。水稻等谷物具有很强的甲基汞富集能力, 摄食大米是人群无机汞、甲基汞暴露的途径之一^[5]。因此, 谷物中汞的检测成为衡量粮食质量安全的重要指标之一。我国标准规定总汞限值稻谷低于 0.02 mg/kg^[6]。

目前国内外测定食品中总汞含量的方法主要有: 原子荧光光谱法、冷原子吸收光谱法^[7]、原子吸收光谱法^[8]、电感耦合等离子体质谱法^[9]等。由于原子荧光光谱法成本低, 试样量少, 方法简单、检测限低等特点, 已发展成食品中总汞含量检测的主流方法^[10]。测量不确定度是定量说明测量可信程度的重要参数, 可以有效发现影响检测结果的关键因素。因此中国实验室国家认可委员会 CNAS-CL 01:2018《检测和校准实验室能力认可准则》要求, 开展检测的实验室应评定测量不确定度^[11]。因此, 在进行稻谷重金属含量测定时, 运用测量不确定度的理论开展研究, 具有现实意义价值以及重要的理论意义。本文使用原子荧光法对稻谷的总汞含量进行测定, 对其不确定度进行相应的评定, 反映检测结果的置信度和准确度, 以期实验室质量控制和不确定度评定提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

籼稻阳性样品(100 g/份, 7 份, 采自广西矿区的水稻样品); 硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 过氧化氢(含量 30%, 西陇化工股份有限公司); 重铬酸钾、硫酸(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 氢氧化钾(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 硼氢化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 高氯酸(分析纯, 广东光华科技股份有限公司); 超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

按标准 GB 5009.17-2014 中“3.2 试剂配制”中制备硝酸溶液(1:9, V:V)、硝酸溶液(5:95, V:V)、氢氧化钾溶液(5 g/L)、硼氢化钾溶液(5 g/L)、重铬酸钾的硝酸溶液(0.5 g/L)、硝酸-高氯酸混合溶液(5:1, V:V)。

汞标准溶液: (100±0.8) μg/mL, 编号 GSB07-1274-2000, 基体 3%硝酸(中国计量科学研究院)。

2.2 仪器

RGF-8640 全自动四道原子荧光仪(北京卓信博澳仪器有限公司); ME54TE 电子天平(德国 Mettler Toledo 公司); Multiwave 7000 超级微波消解仪[安东帕(上海)商贸有限公司]; TB-6060 中药不锈钢粉碎机(中山市长柏电子商务有限公司); HT-100 实验陶瓷电热板(广州格丹纳仪器有限公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 标准曲线溶液配制

汞标准使用液(1 μg/mL): 用 1 mL 移液管(A 级)取汞标准储备液(100 μg/mL)于 100 mL 容量瓶(A 级)中, 用重铬酸钾的硝酸溶液(0.5 g/L)稀释定容至刻度, 摇匀即得。配置。

标准曲线溶液: 分别准确移取汞标准使用液(1 μg/mL)0.0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶(A 级)中, 用硝酸溶液(1:9, V:V)稀释至刻度, 混匀, 制得浓度为 0.0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0、20.0 μg/L 的标准曲线溶液。

2.3.2 样品前处理

样品直接研磨, 过 80 目筛, 按标准 GB 5009.17-2014^[7] 中 5.1.2 粮食试样预处理样品。称取 0.10 g 样品于消解罐中后再加入 5 mL 硝酸, 使之能够混合均匀, 然后放置一晚上, 再加入 2 mL 过氧化氢, 后盖上机消解(最高消解温度为 125 °C), 冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上 80 °C 加热 5 min, 赶走棕色气体, 取出消解内罐, 将消化液转移至 25 mL 塑料容量瓶(A 级)中, 用少量水分 3 次洗涤内罐, 洗涤液合并于容量瓶中, 用硝酸溶液(1:9, V:V)定容至刻度, 混匀备用; 同时作空白试验。

2.3.3 原子荧光光谱仪检测

仪器工作参数: 汞空心阴极灯电流: 32 mA; 原子化器高度: 10 mm; 屏蔽氮气流速: 1100 mL/min; 负高压: 245 V; 载氮气流: 550 mL/min; 读数方式: 峰面积; 延迟时间: 1 s; 读数时间: 10 s。

在最佳仪器条件下, 按标准 GB 5009.17-2014^[7] 中 5.3.2 试液测定顺序检测标准曲线溶液、空白和样品溶液。

3 结果与分析

3.1 数学模型建立

依据 CNAS-GL006:2018《化学分析中不确定度的评估指南》^[12]、JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》^[13]和 GB/T 27418-2017《测量不确定度评定和表示》^[14], 分析检测过程中影响不确定度的因素, 其中就包括仪器稳定性(f 仪)以及样品的称量和定容等, 根据以上信息, 评定数学模型为:

$$X = \frac{VC_0}{1000m}$$

式中: X —测试样中汞含量, mg/kg;

C_0 —利用标准曲线上计算得处理液中汞的浓度(扣除样品空白), μg/L;

V —定容样品处理液的总体积, 25 mL;

m —测试样品的称样量, g。

从上述数学公式计算,合成稻谷中汞含量 X 的相对不确定度应该为^[1]:

$$u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(v) + u_{\text{rel}}^2(C_0) + u_{\text{rel}}^2(f)}$$

3.2 不确定度的来源分析

分析其测量原理,可通过以下几方面对不确定度的来源进行相关测量^[15]: (1)样品称量时产生的不确定度 $u(m)$; (2)定容消解液体积时产生的不确定度 $u(v)$; (3)稻谷中汞的真实浓度所引起的不确定度 $u(C_0)$, 其中包含通过标准曲线回归方程拟合 C_0 时的不确定度 $u(C_1)$ 和使用汞标准溶液配制标准曲线溶液时发生的浓度不确定度 $u(C_2)$; (4)原子荧光仪自身的不确定度 $u(f)$ 仪)。

3.3 不确定度评估

3.3.1 样品称量发生的不确定度 $u(m)$

电子天平由于具有线性不确定度的性质,同时还有称量重复性的特点,这是其在称量时产生不确定度的主要原因。使用万分之一电子天平(线性分量为 ± 0.30 mg, 重复性为 ± 0.10 mg)称量样品,其标准不确定度为 $0.300/\sqrt{3}=0.173$ mg 和 $0.10/\sqrt{3}=0.058$ mg, 拟合后的标准不确定度为 $u(m) = \sqrt{2 \times 0.17^2 + 0.058^2} = 2.5 \times 10^{-4}$ g, 稻谷质量为 0.1023 g, 则由稻谷称量产生的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m) = \frac{2.5 \times 10^{-4}}{0.1023} = 0.0024$ 。

3.3.2 定容试样液体积时的不确定度 $u(v)$

根据 DIN 标准 EN ISO1042^[16], 在 20 °C 时 25 mL 塑料容量瓶(A 级)的体积误差为(25 \pm 0.04) mL, 则所产生的体积不确定度为 $0.04/\sqrt{3}=0.0231$ mL, 按照实验步骤称量 10 次, 按照容量瓶的体积误差计算其重复性标准偏差为 0.02 mL, 按照实验室温度在 ± 5 °C 范围之间变化, 水的膨胀系数为 $2.09 \times 10^{-4}/\text{°C}$, 当 k 取 $\sqrt{3}$ 时得其温度差异而产生的不确定度为: $25.0 \times 5 \times 2.09 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.01549$ mL; 经过拟合其相对不确定度 $u_{\text{rel}}(v) = 0.028$ mL, 其不确定度为 $u(v) = 0.0013$ mL。

3.3.3 样品消解液中汞实际浓度的不确定度 $u(C_0)$

样品消化液中汞实际浓度的不确定度 $u(C_0)$ 由以下几个原因引起:

通过标准曲线拟合计算 C_0 时引起的不确定度 $u(C_1)$,

按照实验步骤,将每个标准曲线溶液测定 2 次,扣除空白后的吸光度值见表 1。

表 1 标准曲线的吸光度
Table 1 Absorbance of standard curve

序号	浓度/($\mu\text{g/L}$)	测量吸光度值(A)	
		1	2
1	0.0	0.23	0.23
2	1.0	27.50	27.52
3	2.0	55.02	55.02
4	4.0	110.02	110.02
5	8.0	220.04	220.04
6	10.0	271.01	271.01
7	20.0	552.32	553.12

线性回归法测量不确定度的 EXCEL 计算过程见表 2, 贡的标准曲线见图 1。

根据实验,测定样品处理液进行 6 次,依据线性回归方程可得到结果为 $X=0.13899$ $\mu\text{g/L}$, 则 $u(C_1)$ 可按照以下公式计算得:

$$u(C_1) = \frac{S_R}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (bc_i + a)]^2}{n - 2}}$$

式中:

- b —标准曲线的斜率;
- p —测定样品溶液的次数;
- n —测定标准系列的次数;
- c_0 —测定标准系列中汞的平均浓度, $\mu\text{g/L}$;
- \bar{c} —样品溶液汞的浓度的平均值, $\mu\text{g/L}$;
- c_i —标准系列溶液汞的浓度, $\mu\text{g/L}$;
- A_i —标准系列溶液的吸光度值

将表 2 的有关数据代入上述(2)(3)计算公式,得:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (bc_i + a)]^2}{n - 2}} = 1.831$$

$$Y = 27.571X - 0.5935$$

$$r^2 = 0.9999$$

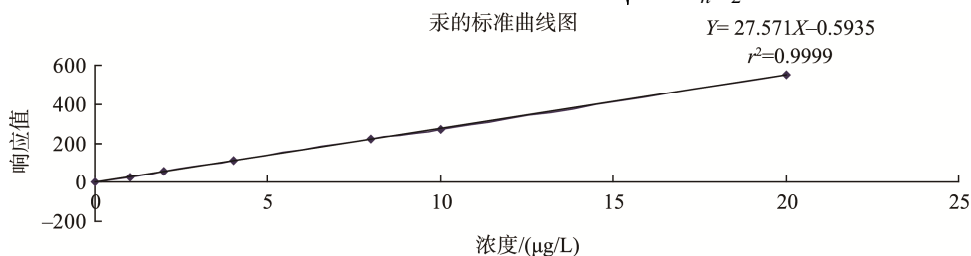


图 1 贡的标准曲线

Fig.1 Standard curve of tribute

表 2 线性回归法测量不确定度 Excel 计算过程
Table 2 Excel calculation process of uncertainty measurement by linear regression method

c_i	A_{ij}	\bar{A}_{ij}	A_i	$A_{ij}-A_i$	$(A_{ij}-A_i)^2$	c_i^2	$c_i - \bar{c}$	$(c_i - \bar{c})^2$																																																																																																						
0	0.23	0.23	-0.594	0.824	0.679	0	-6.429	41.32653																																																																																																						
	0.23			0.824	0.679				1	27.50	27.51	26.978	0.522	0.273	1	-5.429	29.46939	27.52	0.542	0.294	2	55.02	55.02	54.549	0.471	0.222	4	-4.429	19.61224	55.02	0.471	0.222	4	110.02	110.02	109.691	0.329	0.109	16	-2.429	5.897959	110.02	0.329	0.109	8	220.04	220.04	219.975	0.065	0.004	64	1.571	2.469388	220.04	0.065	0.004	10	271.01	271.01	275.117	-4.107	16.863	100	3.571	12.7551	271.01	-4.107	16.863	20	552.32	552.22	550.827	1.493	2.231	400	13.571	184.1837	552.12	1.293	1.673	45	2472.1				40.224			295.7143	$\bar{c} = 6.429$			$\bar{A} = 176.579$			$S_R = 1.831$			平行测定次数 P	6.000			样品吸收值的平均值 $\bar{A} =$		3.211			样品定结果 X	0.13799	
1	27.50	27.51	26.978	0.522	0.273	1	-5.429	29.46939																																																																																																						
	27.52			0.542	0.294				2	55.02	55.02	54.549	0.471	0.222	4	-4.429	19.61224	55.02	0.471	0.222	4	110.02	110.02	109.691	0.329	0.109	16	-2.429	5.897959	110.02	0.329	0.109	8	220.04	220.04	219.975	0.065	0.004	64	1.571	2.469388	220.04	0.065	0.004	10	271.01	271.01	275.117	-4.107	16.863	100	3.571	12.7551	271.01	-4.107	16.863	20	552.32	552.22	550.827	1.493	2.231	400	13.571	184.1837	552.12	1.293	1.673	45	2472.1				40.224			295.7143	$\bar{c} = 6.429$			$\bar{A} = 176.579$			$S_R = 1.831$			平行测定次数 P	6.000			样品吸收值的平均值 $\bar{A} =$		3.211			样品定结果 X	0.13799			X 的标准偏差估计值 $u(C1) =$		0.03672								
2	55.02	55.02	54.549	0.471	0.222	4	-4.429	19.61224																																																																																																						
	55.02			0.471	0.222				4	110.02	110.02	109.691	0.329	0.109	16	-2.429	5.897959	110.02	0.329	0.109	8	220.04	220.04	219.975	0.065	0.004	64	1.571	2.469388	220.04	0.065	0.004	10	271.01	271.01	275.117	-4.107	16.863	100	3.571	12.7551	271.01	-4.107	16.863	20	552.32	552.22	550.827	1.493	2.231	400	13.571	184.1837	552.12	1.293	1.673	45	2472.1				40.224			295.7143	$\bar{c} = 6.429$			$\bar{A} = 176.579$			$S_R = 1.831$			平行测定次数 P	6.000			样品吸收值的平均值 $\bar{A} =$		3.211			样品定结果 X	0.13799			X 的标准偏差估计值 $u(C1) =$		0.03672																				
4	110.02	110.02	109.691	0.329	0.109	16	-2.429	5.897959																																																																																																						
	110.02			0.329	0.109				8	220.04	220.04	219.975	0.065	0.004	64	1.571	2.469388	220.04	0.065	0.004	10	271.01	271.01	275.117	-4.107	16.863	100	3.571	12.7551	271.01	-4.107	16.863	20	552.32	552.22	550.827	1.493	2.231	400	13.571	184.1837	552.12	1.293	1.673	45	2472.1				40.224			295.7143	$\bar{c} = 6.429$			$\bar{A} = 176.579$			$S_R = 1.831$			平行测定次数 P	6.000			样品吸收值的平均值 $\bar{A} =$		3.211			样品定结果 X	0.13799			X 的标准偏差估计值 $u(C1) =$		0.03672																																
8	220.04	220.04	219.975	0.065	0.004	64	1.571	2.469388																																																																																																						
	220.04			0.065	0.004				10	271.01	271.01	275.117	-4.107	16.863	100	3.571	12.7551	271.01	-4.107	16.863	20	552.32	552.22	550.827	1.493	2.231	400	13.571	184.1837	552.12	1.293	1.673	45	2472.1				40.224			295.7143	$\bar{c} = 6.429$			$\bar{A} = 176.579$			$S_R = 1.831$			平行测定次数 P	6.000			样品吸收值的平均值 $\bar{A} =$		3.211			样品定结果 X	0.13799			X 的标准偏差估计值 $u(C1) =$		0.03672																																												
10	271.01	271.01	275.117	-4.107	16.863	100	3.571	12.7551																																																																																																						
	271.01			-4.107	16.863				20	552.32	552.22	550.827	1.493	2.231	400	13.571	184.1837	552.12	1.293	1.673	45	2472.1				40.224			295.7143	$\bar{c} = 6.429$			$\bar{A} = 176.579$			$S_R = 1.831$			平行测定次数 P	6.000			样品吸收值的平均值 $\bar{A} =$		3.211			样品定结果 X	0.13799			X 的标准偏差估计值 $u(C1) =$		0.03672																																																								
20	552.32	552.22	550.827	1.493	2.231	400	13.571	184.1837																																																																																																						
	552.12			1.293	1.673				45	2472.1				40.224			295.7143	$\bar{c} = 6.429$			$\bar{A} = 176.579$			$S_R = 1.831$			平行测定次数 P	6.000			样品吸收值的平均值 $\bar{A} =$		3.211			样品定结果 X	0.13799			X 的标准偏差估计值 $u(C1) =$		0.03672																																																																				
45	2472.1				40.224			295.7143																																																																																																						
$\bar{c} = 6.429$			$\bar{A} = 176.579$			$S_R = 1.831$																																																																																																								
平行测定次数 P	6.000			样品吸收值的平均值 $\bar{A} =$		3.211																																																																																																								
样品定结果 X	0.13799			X 的标准偏差估计值 $u(C1) =$		0.03672																																																																																																								

表 3 容量瓶和移液管的不确定度
Table 3 Uncertainty of volumetric flasks and pipettes

项目	容器允差 ($k = \sqrt{3}$, mL)	读数重复性 (10 次测量, mL)	温度差异($\pm^\circ\text{C}$) ($k = \sqrt{3}$, mL)	合成不确定度 $u(v_i)$	相对不确定度 $u_{rel}(v_i)$
1 mL 移液管	$0.007/\sqrt{3} = 0.00404$	0.01	$1 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$	1.1×10^{-2}	0.011
100 mL 容量瓶	$0.10/\sqrt{3} = 0.058$	0.02	$100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$	8.7×10^{-2}	0.00087

$$u(C_1) = \frac{S_R}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} = 0.03672 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$\text{则 } u_{rel}(C_1) = \frac{u(c_1)}{c_0} = 0.0057$$

用汞的标准储备液时配置不同浓度的标准使用液时的不确定度 $u(c_2)$ 由以下因素组成:

标准储备液引起的不确定度 $u(\text{Hg})$: 测试用的汞标准使用液为 $(100 \pm 0.8) \text{ } \mu\text{g/mL}$, 拟合标准不确定度为 $\frac{0.8}{\sqrt{3}} = 0.460$; 则 $0.80 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 的相对标准不确定度计算为 $u_{rel}(\text{Hg}) = \frac{0.46}{100} = 0.0046$ 。

稀释过程引入的不确定度 $u(fs)$: 汞标准储备液 $(100 \text{ } \mu\text{g/mL})$ 稀释后制得汞标准使用液浓度为 $1 \text{ } \mu\text{g/mL}$, 其中量器示值允差是产生不确定度的一个重要因素, 水的温度膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$, 根据 JJG 196-2006^[17] 中单标线容量瓶和单标线吸量管计量要求, 并充分考虑温度、重复性的影响, 计算容量瓶和移液管的不确定度见表 3。

$$u_{rel}(f100) = [0.00087^2 + 0.011^2]^{1/2} = 0.0110$$

$$u_{rel}(fs) = [2 \times u_{rel}^2(f100)]^{1/2} = 0.016$$

不确定度 $u(c_2)$ 是将配制标准系列溶液中所产生的各种不确定度进行合成而得:

$$u_{rel}(c_2) = \sqrt{u_{rel}^2(fs) + u_{rel}^2(As)} = \sqrt{0.0020^2 + 0.0046^2} = 0.005$$

汞实际浓度的不确定度 $u(c_0)$ 是有由 $u(c_1)$ 和 $u(c_2)$ 合

成的

$$u_{rel}(c_0) = \sqrt{u_{rel}(c_1)^2 + u_{rel}(c_2)^2} = \sqrt{0.0050^2 + 0.0057^2} = 0.0076$$

3.3.4 原子荧光仪产生的不确定度 $u(f$ 仪)

原子荧光仪测量性能(即定量重复性)产生的不确定度主要为示值不确定度和重复测量性的不确定度,根据检定证书给的重复性相对偏差为 0.007,则 $u_{rel}(f$ 仪) $=0.0070$ 。

3.3.5 合成不确定度 $u(x)$ 及扩展不确定度 u

合成不确定度 $u(x)$

$$u_{rel}(x) = \sqrt{u_{rel(m)}^2 + u_{rel(v)}^2 + u_{rel(Co)}^2 + u_{rel(f\text{仪})}^2}$$

$$= \sqrt{0.00024^2 + 0.00012^2 + 0.0076^2 + 0.0070^2} = 0.0103$$

$$X = \frac{VCo}{1000m} = \frac{0.138 \times \frac{25}{1000}}{0.1023} = 0.0338 \text{ mg/kg}$$

则 $u(x) = 0.0337 \times 0.0104 \text{ mg/kg} = 0.00036 \text{ mg/kg}$

其扩展不确定度为 u ,当置信水平为 95%时则 k 值应为 2,则 $u = k \times u(x) = 2 \times 0.00036 \text{ mg/kg} = 0.00072 \text{ mg/kg}$ 。

3.4 测量结果表示

当样品称样量为 0.1024 g 时,原子荧光法测定稻谷中汞含量的值应为: $X = (0.0338 \pm 0.00071) \text{ mg/kg}$, $k=2$ 。

4 结 论

从分析得到的结果中可以发现,在标准物质、样品制备过程、重复条件下,所得到的标准偏差都会对稻谷中总汞的测量不确定度产生不同程度的影响,按照从大到小排序如下:样品制备过程、重复条件下的标准偏差、标准物质。

在制备样品的过程中可以发现很多问题,比如,很多原因都能对标准不确定度产生影响,在这之中,消解回收率则可以产生最大影响,而样品称量以及样品消解液由于其定容体积相对来说非常小,可忽略不计。因此,在测定过程中,将样品进行完全消解就显得尤为重要,这有助于减少待测元素的损失。为了达到上述目的,可以采取优化消解试剂、消解时间、消解方法以及确保进行规范操作等方法对其实施控制。

在重复条件下,由于测量结果具有标准偏差,因此,这就对合成不确定度产生了很大的影响,并且已经远远大于样品制备过程所造成的影响。为了避免在重复条件下对标准偏差产生的影响,可以从以下几方面进行优化,比如将测量仪器的稳定性、精密度以及读数的规范性进行提升改造等。因此,在日常测试中,必须注意计量器具计量合格,并且保持受控状态。为此,可以增加力量器具的期间核查和检定频次,这也有利于确保测试结果准确而科学。

参考文献

[1] 朱忠宝. 粮食重金属的污染防治及检测技术[J]. 现代食品, 2019, 13:

158-161.

Zhu ZB. Pollution control and detection technology of heavy metals in grain [J]. Mod Food, 2019, 13: 158-161.

[2] 袁倩. 日本水俣病事件与环境抗争—基于政治机会结构理论的考察[J]. 日本问题研究, 2016, 30(1): 47-56.

Yuan Q. Japan's minamata disease events and environmental protest—based on political opportunity structure theory [J]. Japanese Res, 2016, 30(1): 47-56.

[3] Hylander LD. Global mercury pollution and its expected decrease after a mercury trade ban [J]. Water Air Soil Poll, 2001, 125(1): 331-344.

[4] 邵雷. 汞污染对食品质量的危害及对人体的伤害[J]. 现代食品, 2016, 1(2): 36-37.

Shao L. Mercury pollution to the harm of food quality and the harm of human body [J]. Mod Food, 2016, 1(2): 36-37.

[5] 程和发, 高旭, 罗晴. 大米汞污染与摄食大米甲基汞暴露研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1665-1676.

Cheng HF, Gao X, Luo Q. Research progress in mercury pollution in rice and methylmercury exposure through rice consumption [J]. J Agro-Environ Sci, 2019, 38(8): 1665-1676.

[6] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].

GB 2762-2017 National food safety standards—Maximum levels of contaminant in food [S].

[7] 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]. GB 5009.17-2014 National food safety standards—Determination of total mercury and organic-mercury in foods [S].

[8] Torres DP, Olivares IR, Queiroz HM. Estimate of the uncertainty in measurement for the determination of mercury in seafood by TDA AAS [J]. J Environ Sci Health Part B, 2015, 50(8): 622-631.

[9] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].

GB 5009.268-2016 National food safety standards—Determination of multi-elements in food [S].

[10] 张宏康, 邵丹, 王中媛, 等. 食品中痕量汞的检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1230-1235.

Zhang HK, Shao D, Wang ZY, et al. Research progress on detection methods of trace mercury in food [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(5): 1230-1235.

[11] CNAS-CL 01: 2018 检测和校准实验室能力认可准则[S].

CNAS-CL 01: 2018 Accreditation criteria for the competence of testing and calibration laboratories [S].

[12] CNAS-GL 006: 2018 化学分析中不确定度的评估指南[S].

CNAS-GL 006: 2018 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].

[13] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].

JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].

[14] GB/T 27418-2017 测量不确定度评定和表示[S].

GB/T 27418-2017 Evaluation and definition of measurement uncertainty

[S].

[15] 祁雄. 微波消解-冷原子吸收法测定大米中汞的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2007, 6(24): 148-154.

QI X. Evaluation of uncertainty in determination of mercury in rice by cold atomic absorption spectrometer [J]. Chin J Spectroscopy Lab, 2007, 6(24): 148-154.

[16] BS EN ISO 1042-2000 Laboratory glassware-One-mark volumetric flasks [S].

[17] JJG 196-2006 常用玻璃量器[S].

JJG 196-2006.Working glass container [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



段玉林, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品及化工产品检测、审评查验。
E-mail: 574025037@qq.com



刘珈伶, 副主任技师, 主要研究方向为食品分析检测与质量标准研究。
E-mail: jialingliu6@163.com



“食品安全风险评估与风险监测”专题征稿函

食品安全风险评估与风险监测对保障人体健康有着重要的意义, 越来越得到国内外广泛关注。

鉴于此, 近期本刊特别策划了“食品安全风险评估与风险监测”专题, 专题将围绕**(1)危害识别、(2)危害特征描述、(3)暴露评估、(4)风险特征描述、(5)区域性风险监测、(6)风险管理**等方面。或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在**2020年6~7月**出版。

我们去年也组织过此专题, 于6月见刊, **专题共收录文章65篇, 独立出版整本期刊**, 是本期刊以学科为分类的最大专题, 影响较为深远。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在**2020年04月30日**前通过网站或E-mail投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**食品安全风险评估与风险监测**):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: **食品安全风险评估与风险监测**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: **食品安全风险评估与风险监测**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部