

氟离子选择电极法测定氟离子不确定度评定

李建新, 黄双庆, 李秋梅, 韦丽梅, 李诗华*

(汤臣倍健股份有限公司, 珠海 519000)

摘要: 目的 评估氟离子选择电极法测定氟离子的不确定度。**方法** 依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》、CNAS-GL006: 2019《化学分析中不确定度的评估指南》等标准, 首先识别不确定度来源和建立测量模型, 再根据不确定度来源逐一评估每一个分量的不确定度。分别计算 A 类标准不确定度、B 类标准不确定度、合成标准不确定度、扩展不确定度。**结果** 氟离子的测量结果为 3.9 mg/kg, A 类标准不确定度为 0.1902 mg/kg, B 类标准不确定度为 0.01302 mg/kg, 合成标准不确定度为 0.1969 mg/kg, 扩展不确定度为 0.4 mg/kg ($k=2$)。**结论** 不确定度的主要来源为 A 类的不确定度。

关键词: 氟离子; 选择电极法; 不确定度

Uncertainty evaluation for the determination of fluoride ion by fluoride ion selective electrode method

LI Jian-Xin, HUANG Shuang-Qing, LI Qiu-Mei, WEI Li-Mei, LI Shi-Hua*

(By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of fluoride ion measurement by fluoride ion selective electrode method. **Methods** According to JJF 1059.1-2012 *Evaluation and representation of measurement uncertainty*, CNAS-GL006: 2019 *Guidance for the evaluation of uncertainty in chemical analysis* and other standards, firstly, the source of uncertainty was identified and the measurement model was established, and then the uncertainty of each component was evaluated one by one according to the source of uncertainty. The A standard uncertainty, the B standard uncertainty, the composite standard uncertainty, and the expanded uncertainty were calculated respectively. **Results** The measurement result of fluoride ion was 3.9 mg/kg, type A standard uncertainty was 0.1902 mg/kg, type B standard uncertainty was 0.01302 mg/kg, the combined standard uncertainty was 0.1969 mg/kg, and the expanded uncertainty was 0.4 mg/kg ($k=2$). **Conclusion** The main source of uncertainty is the type A uncertainty.

KEY WORDS: fluoride ion; select electrode method; uncertainty

1 引言

氟是一种人体必需的微量元素, 适量的氟对人体大有裨益, 但是过量摄入氟会引起氟斑牙和氟骨症^[1]。目前氟离子的检测方法主要有扩散-氟试剂比色法^[2]、灰化蒸馏

-氟试剂比色法^[2]、氟离子选择电极法^[2-14]、分光光度法^[15,16]、离子色谱法^[17-21]、EDTA 滴定法^[22]。其中氟离子选择电极法的检测原理为氟离子选择电极的氟化镧单晶膜对氟离子产生选择性的对数响应, 氟电极和饱和甘汞电极在被测试液中, 电位差可随溶液中氟离子活度的变化而改

*通讯作者: 李诗华, 主要研究方向为膳食营养补充剂的质量检测。E-mail: 921865587@qq.com

*Corresponding author: LI Shi-Hua, By-Health Co., Ltd, NO.19 Xinghan Road, Sanzao Town, Jinwan District, Zhuhai 519000, China. E-mail: 921865587@qq.com

变, 电位变化规律符合能斯特(Nernst)方程式^[2]。氟离子选择电极法具有操作简便, 测定快速, 不受溶液颜色影响, 容易排除其他离子对实验的干扰等优势^[1]。

本文依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 CNAS-GL006: 2019《化学分析中不确定度的评估指南》等^[23-27]对影响氟离子测定结果的不确定度分量进行分析, 通过计算得出其扩展不确定度, 为日后对氟离子的测量不确定度进行评定提供参考, 以保证选择电极法测定氟离子含量的准确度。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

pH3C 型 pH 计、PF-2-01 型氟离子电极、232-01 型参比电极、E-201-C 型 pH 复合电极(上海仪电科学仪器股份有限公司); XA205 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司); 90-2 型定时恒温磁力搅拌器(上海精科实业有限公司)。

三水合乙酸钠(分析纯)、二水合柠檬酸三钠(分析纯)、乙酸(分析纯)、高氯酸(优级纯)、盐酸(分析纯)(广州化学试剂厂); pH 标准缓冲液 pH=4.00、pH 标准缓冲液 pH=6.86、pH 标准缓冲液 pH=9.18(深圳市博林达科技有限公司); 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氟标准溶液(GNM-SF-002-2013, 国家有色金属及电子材料分析中心)。

2.2 实验方法

2.2.1 工作曲线的配制

参考 GB/T 5009.18-2003《食品中氟的测定》^[2], 吸取 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 氟标准使用液(相当于 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 μg 氟), 分别置于 50 mL 的容量瓶中, 于各容量瓶中分别加入 25 mL 总离子强度缓冲剂, 10 mL 盐酸(1+11), 加水至刻度, 混匀, 备用。

2.2.2 试样的制备

称取 1 g 试样置于 50 mL 容量瓶中, 加 10 mL 盐酸

(1+11), 密闭浸泡提取 1 h(不时轻轻摇动), 应尽量避免试样粘于瓶壁上。提取后加 25 mL 总离子强度缓冲剂, 加水至刻度, 混匀, 备用。

2.2.3 测定

将氟电极和甘汞电极与测量仪器的负端与正端相连接。电极插入盛有水的 25 mL 塑料杯中, 杯中放有套塑料管的铁搅拌棒, 在电磁搅拌中, 读取平衡电位值, 更换 2~3 次水后, 待电位值平衡后, 即可进行标准液与样液的电位测定。

以电极电位为纵坐标, 氟离子浓度为横坐标, 在半对数坐标纸上绘制标准曲线, 根据试样电位值在曲线上求得含量。

2.2.4 计算公式

公式(1)为能斯特(Nernst)方程:

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg C_F \quad (1)$$

$$\text{试样中氟的含量: } X = \frac{C \times V}{m} \quad (2)$$

式中: X —试样中氟的含量, mg/kg ;

C —样液中氟的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

m —试样的质量, g ;

V —样液的总体积, mL 。

3 结果与分析

3.1 分析不确定度来源

影响氟离子测量结果的主要因素有: (1)试样的质量; (2)试样的稀释体积; (3)试样溶液测得电势; (4)计算结果的修约; (5)标准溶液的浓度; (6)吸取氟标准溶液的移液管。

3.2 评定标准不确定度

3.2.1 测量不确定度的 A 类评定

本研究对同一样品的氟离子实验次数为 6 次, 每次实验的测量次数为 8 个, 实验数据见表 1。

表 1 实验结果
Table 1 Test results

核查次数	1/(mg/kg)	2/(mg/kg)	3/(mg/kg)	4/(mg/kg)	5/(mg/kg)	6/(mg/kg)	7/(mg/kg)	8/(mg/kg)
1	3.225	3.909	4.691	3.024	3.902	4.675	3.485	3.756
2	3.885	3.562	3.156	4.558	3.826	3.969	4.175	4.608
3	3.452	3.299	4.712	3.566	3.791	4.008	4.051	3.802
4	3.023	4.121	3.855	3.265	4.709	3.712	4.318	3.759
5	3.956	3.412	4.225	4.125	4.711	3.826	3.335	4.499
6	3.777	3.225	4.663	3.715	4.798	3.259	3.456	3.932

采用极差法计算其标准不确定度,从表 2 中查得极差系数 C , 并按照公式(3)计算。

$$u_A(X) = s(X) = s_p = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \left(\frac{R_j}{C_j \times \sqrt{n}}\right)^2}{m}} \quad (3)$$

公式(3)中:

$u_A(X)$ —A 类标准不确定度;

$s(X)$ —实验标准偏差;

s_p —合并样本标准偏差,是测量过程长期组内标准偏差的统计平均值;

s_j —第 j 次核查时的实验标准偏差;

m —核查次数;

R_j —第 j 次实验时的极差值;

C_j —第 j 次实验时的极差系数;

n —单次实验的测量次数(本文每一次实验的测量次数都是相同的)。

从表 2 中查得极差系数 C 进行计算,表 3 为计算结果。

3.2.2 测量不确定度的 B 类评定

B 类合成相对标准不确定度

$$u_{cB,rel}(X) = \sqrt{\frac{u_{m,rel}(X)^2 + u_{C,rel}(X)^2}{+u_{V,rel}(X)^2 + u_{a,rel}(X)^2}} \quad (4)$$

式中: $u_{cB,rel}(X)$ —B 类合成相对标准不确定度;

$u_{m,rel}(X)$ —试样的质量引入的相对标准不确定度;

$u_{C,rel}(X)$ —样液中氟离子浓度引入的相对标准不确定度;

$u_{V,rel}(X)$ —试样的稀释体积引入的相对标准不确定度;

$u_{a,rel}(X)$ —试样的计算结果修约引入的相对标准不确定度;

(1) 试样的质量引入的相对标准不确定度 $u_{m,rel}(X)$

称量使用的天平(型号: XA204)最大允许误差为 ± 0.5 mg, 假设其按照均匀分布(即 $k=\sqrt{3}$), 试样的质量为 1 g (1000 mg), 则试样的质量引入的相对标准不确定度

$$u_{m,rel}(X) = \frac{u_m(X)}{m} = \frac{a}{k \times m} = \frac{0.5}{\sqrt{3} \times 1000} = 0.0002887。 \quad (5)$$

(2) 样液中氟离子浓度引入的相对标准不确定度 $u_{C,rel}(X)$

由以下不确定度分量组成样液中氟离子浓度引入的相对标准不确定度 $u_{C,rel}(X)$: ①氟标准溶液的浓度引入的标准不确定度 [$u_1(C)$]; ②吸取氟标准溶液的移液管引入的标准不确定度 [$u_2(C)$]; ③制备氟标准使用液所用的容量瓶引入的标准不确定度 [$u_3(C)$]; ④吸取氟标准使用液的移液管引入的标准不确定度 [$u_4(C)$]; ⑤制备工作曲线所用容量瓶引入的标准不确定度 [$u_5(C)$]; ⑥仪器测量的电势值引入的标准不确定度 [$u_6(C)$]。

表 2 极差系数 C 及自由度 ν
Table 2 Range coefficient C and degree of freedom ν

n	2	3	4	5	6	7	8	9
C	1.13	1.69	2.06	2.33	2.53	2.70	2.85	2.97
ν	0.9	1.8	2.7	3.6	4.5	5.3	6.0	6.8

表 3 计算结果
Table 3 Calculation results

实验次数	平均值/(mg/kg)	6次平均值/(mg/kg)	极差值 R /(mg/kg)	极差系数 C	单次实验测量次数	实验标准偏差/(mg/kg)	A 类标准不确定度/(mg/kg)
1	3.83		1.667			0.2068	
2	3.96		1.452			0.1802	
3	3.83		1.413			0.1753	
4	3.84	3.9	1.686	2.85	8	0.2092	0.1902
5	4.01		1.376			0.1707	
6	3.85		1.573			0.1952	

样液中氟离子浓度引入的相

$$u_{C,rel}(X) = \sqrt{\frac{u_{1,rel}(C)^2 + u_{2,rel}(C)^2 + u_{3,rel}(C)^2}{+u_{4,rel}(C)^2 + u_{5,rel}(C)^2 + u_{6,rel}(C)^2}} \quad (6)$$

① 氟标准溶液的浓度引入的相对标准不确定度 $[u_{1,rel}(C)]$

查氟标准溶液证书上的信息浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$, 相对扩展不确定度 $U_r=0.7\%(k=2)$ 。

$$u_{1,rel}(C) = \frac{U_r}{k} = \frac{0.7\%}{2} = 0.0035. \quad (7)$$

② 吸取氟标准溶液的移液管引入的相对标准不确定度 $[u_{2,rel}(C)]$

吸取氟标准溶液 1 mL, 所用的 1 mL 移液管为 A 级的移液管, 其最大允许误差为 ± 0.008 mL, 假设其按照均匀分布(即 $k=\sqrt{3}$)。

$$u_{2,rel}(C) = \frac{u_2(C)}{1} = \frac{a}{k \times 1} = \frac{0.008}{\sqrt{3} \times 1} = 0.004619. \quad (8)$$

③ 制备氟标准使用液所用的容量瓶引入的相对标准不确定度 $[u_{3,rel}(C)]$

定容的 100 mL 容量瓶为 A 级容量瓶, 其最大允许误差为 ± 0.10 mL, 假设其按照均匀分布(即 $k=\sqrt{3}$)。

$$u_{3,rel}(C) = \frac{u_3(C)}{100} = \frac{a}{k \times 100} = \frac{0.10}{\sqrt{3} \times 100} = 0.0005774. \quad (9)$$

④ 吸取氟标准使用液的移液管引入的相对标准不确定度 $[u_{4,rel}(C)]$

吸取氟标准使用液的体积, 所用移液管如表 4 所示, 假设其最大允许误差按照均匀分布(即 $k=\sqrt{3}$)。

⑤ 制备工作曲线所用容量瓶引入的相对标准不确定度 $[u_{5,rel}(C)]$

定容的 50 mL 容量瓶为 A 级容量瓶, 其最大允许误差为 ± 0.05 mL, 假设其按照均匀分布(即 $k=\sqrt{3}$)。

$$u_{5,rel}(C) = \frac{u_5(C)}{50} = \frac{\sqrt{6 \times (\frac{a}{k})^2}}{50} = \frac{\sqrt{6 \times (\frac{0.05}{\sqrt{3}})^2}}{50} = 0.001415. \quad (10)$$

⑥ 仪器测量的电势值引入的相对标准不确定度 $[u_{6,rel}(C)]$

仪器校准证书给出范围在 0.1 ~ 2000 mV 时相对扩展

不确定度 $U_r=0.01\%(k=2)$ 。

$$u_{6,rel}(C) = \frac{U_r}{k} = \frac{0.01\%}{2} = 0.00005 \quad (11)$$

所以样液中氟离子浓度引入的相对标准不确定度

$$u_{C,rel}(X) = \sqrt{\frac{u_{1,rel}(C)^2 + u_{2,rel}(C)^2 + u_{3,rel}(C)^2}{+u_{4,rel}(C)^2 + u_{5,rel}(C)^2 + u_{6,rel}(C)^2}} \quad (12)$$

$$= \sqrt{\frac{0.0035^2 + 0.004619^2 + 0.0005774^2}{+0.008824^2 + 0.001415^2 + 0.00005^2}} = 0.1067.$$

(3) 试样的稀释体积引入的相对标准不确定度 $u_{v,rel}(X)$

试样的稀释体积引入的相对标准不确定度由容量瓶的体积引入的不确定度 $[u_1(V)]$ 和实验过程温度的变化引入的不确定度 $[u_2(V)]$ 组成。

试样定容体积为 50 mL, 所用的容量瓶均为 A 级容量瓶, 50 mL A 级容量瓶的最大允许误差为 ± 0.05 mL, 假设其按照均匀分布(即 $k=\sqrt{3}$)。

$$u_1(V) = \frac{a}{k} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.02887 \text{ mL}. \quad (13)$$

实验室的温度控制要求为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, 假设其按照均匀分布(即 $k=\sqrt{3}$)。水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。

$$u_2(V) = \frac{50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.03032 \text{ mL}. \quad (14)$$

$$u_{v,rel}(X) = \frac{u_v(X)}{V} = \frac{\sqrt{u_1(V)^2 + u_2(V)^2}}{V} = 0.0008374. \quad (15)$$

(4) 试样的计算结果修约引入的相对标准不确定度 $u_{a,rel}(X)$

计算结果的修约为 0.1 mg/kg, 其半宽 (a) 为 0.05 mg/kg, 假设其按照均匀分布(即 $k=\sqrt{3}$)。

$$u_{a,rel}(X) = \frac{u_a(X)}{X} = \frac{a}{k \times X} = 0.007402. \quad (16)$$

3.2.3 计算合成相对标准不确定度 $u_c(X)$

$$u_{cB,rel}(X) = \sqrt{\frac{u_{m,rel}(X)^2 + u_{C,rel}(X)^2}{+u_{v,rel}(X)^2 + u_{a,rel}(X)^2}} \quad (17)$$

$$= \sqrt{\frac{0.0002887^2 + 0.0008374^2}{+0.01067^2 + 0.007402^2}} = 0.01302.$$

表 4 吸取体积及其不确定度
Table 4 Draw volume and its uncertainty

吸取体积/mL	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
移液管体积/mL	1	2	5	5	5
最大允许误差/mL	0.008	0.012	0.025	0.025	0.025
相对标准不确定度	0.004619	0.003465	0.004812	0.003609	0.002887
$[u_{4,rel}(C)]$			0.008824		

$$u_{cB}(X) = u_{cB,rel}(X) \times X = 0.01302 \times 3.9 = 0.05078 \text{ mg/kg}; \quad (18)$$

$$u_c(X) = \sqrt{u_A(X)^2 + u_{cB}(X)^2} = \sqrt{0.1902^2 + 0.05078^2} = 0.1969 \text{ mg/kg}。 \quad (19)$$

3.3 扩展不确定度 U

取包含银子($k=2$)扩展不确定度

$$U = u_c(X) \times k = 0.1969 \times 2 = 0.4 \text{ mg/kg} \quad (20)$$

氟离子的测量结果为(3.9±0.4) mg/kg。

3.4 结果分析

由计算结果得知 A 类的相对标准不确定度 $[u_{A,rel}(X)]$ 为 0.04877、试样的质量引入的相对标准不确定度 $[u_{m,rel}(X)]$ 为 0.0002887、样液中氟离子浓度引入的相对标准不确定度 $[u_{C,rel}(X)]$ 为 0.0008374、试样的稀释体积引入的相对标准不确定度 $[u_{V,rel}(X)]$ 为 0.01067、试样的计算结果修约引入的相对标准不确定度 $[u_{a,rel}(X)]$ 为 0.007402; 由此得出大部分不确定度贡献来自 A 类的不确定度, 在日常分析检测中应注意减少 A 类不确定度带来的影响。

4 结 论

经过计算得出氟离子含量为 3.9 mg/kg, 扩展不确定度 $U=0.4$ mg/kg ($k=2$)。由于大部分的不确定贡献来自 A 类的不确定度, 因此, 为提高检测结果的准确程度应该: (1) 实验员在测量过程中, 要严格按照表的标准操作, 减少重复性出现的偶然误差; (2) 实验室最好建立氟离子检测结果的质量控制图, 以监控检测结果的准确性。

参考文献

- [1] 龚建康, 唐永龙, 叶坪, 等. 生活饮用水中氟离子含量的测定[J]. 广州化工, 2019, 47(7): 105–107.
Gong JK, Tang YL, Ye P, *et al.* Determination of fluoride ion content in drinking water [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2019, 47(7): 105–107.
- [2] GB/T 5009.18-2003 食品中氟的测定[S].
GB/T 5009.18-2003 Determination of fluorine in food [S].
- [3] 刘晨笑, 余松柏. 氟离子选择电极法测定水泥中氟含量影响因素分析[J]. 水泥, 2019, (S1): 97–99.
Liu CX, Yu SB. Analysis of influencing factors for determination of fluorine content in cement by fluoride ion selective electrode [J]. *Cement*, 2019, (S1): 97–99.
- [4] 郎堃, 庞欣, 申桦瑀, 等. 氟离子选择电极法测定饲料中氟的方法研究[J]. 分析检测, 2019, (20): 73.
Lang K, Pang X, Shen HY, *et al.* Method for determination of fluorine in feed by selective electrode with fluoride ion [J]. *Anal Test*, 2019, (20): 73.
- [5] 朱健, 刘阳, 秦绪峰. 氟离子选择性电极测定地下水和自来水中微量氟的氟[J]. 广东化工, 2015, 42(21): 169–172.
Zhu J, Liu Y, Qin XF. Determination of trace fluorine in groundwater and tap water with fluoride ion selective electrode [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2015, 42(21): 169–172.
- [6] 刘宝友, 李凤. 离子选择性电极法测定离子液体中的氟离子[J]. 广州化学, 2019, 44(1): 41–46.
Liu BY, Li F. Determination of fluoride in ionic liquids by ion selective electrode method [J]. *Guangzhou Chem*, 2019, 44(1): 41–46.
- [7] 张德明. 氟离子选择性电极测定水中衡量 F⁻[J]. 民营科技, 2017, (3): 25.
Zhang DM. Fluoride Ion selective electrode determination of water measurement F⁻ [J]. *Priv Sci Technol*, 2017, (3): 25.
- [8] 陈建梅, 顾浩. 分析化学试验中氟离子选择电极测定法有关问题的探讨和研究[J]. 化学世界, 2015, (12): 732–737.
Chen JM, Gu H. Discussion and research on the determination of fluoride ion selective electrode in analytical chemistry experiments [J]. *Chem World*, 2015, (12): 732–737.
- [9] 刘文春. 氟离子电极法测定磷酸中氟含量需注意的问题[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(12): 142.
Liu WC. Problems to be noticed in the determination of fluorine in phosphoric acid by fluoride ion electrode method [J]. *Chem Eng Des Commun*, 2018, 44(12): 142.
- [10] 胡巧开, 余中山. 氟离子与碳酸根共存废水中氟离子的去除研究[J]. 上海化工, 2017, 42(6): 15–18.
Hu QK, Yu ZS. Study on fluoride ion removal in wastewater co-existing with carbonates [J]. *Shanghai Chem Ind*, 2017, 42(6): 15–18.
- [11] 许亮, 余道洋, 刘锦淮. 氟在线测定系统中氟电极标准曲线的校正方法[J]. 仪表技术, 2019, (9): 1–4.
Xu L, Yu DY, Liu JH. Calibration method for standard curve of fluorine electrode in online fluorine measurement system [J]. *Instrum Technol*, 2019, (9): 1–4.
- [12] 刘凤丹, 官宏才, 刘庆. 氟离子选择电极法测定化妆品中氟化物的研究[J]. 化工管理, 2017, (26): 197.
Liu FD, Guan HC, Liu Q. Determination of fluoride in cosmetics by fluoride ion selective electrode method [J]. *Chem Ind Manag*, 2017, (26): 197.
- [13] 詹彬彬. 盐酸中氯离子对氟离子测定结果的影响[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(6): 153–155.
Zhan BB. Influence of chlorine ion in hydrochloric acid on determination of fluoride ion [J]. *Chem Eng Des Commun*, 2019, 45(6): 153–155.
- [14] 蔡漫霞, 刘福平, 刘宏江, 等. 离子选择电极法测定氟离子的影响因素分析[J]. 铜业工程, 2017, (1): 68–70.
Cai MX, Liu FP, Liu HJ, *et al.* Analysis of influencing factors for the determination of fluoride ion by ion selective electrode [J]. *Copper Eng*, 2017, (1): 68–70.
- [15] 吴丽. 氟试剂分光光度法测废水中的氟化物的不确定度评定[J]. 技术研究, 2016, (2): 79, 97.
Wu L. Uncertainty assessment of fluoride in wastewater measured by spectrophotometric method with fluoride reagent [J]. *Tech Res*, 2016, (2): 79, 97.
- [16] 张秋云, 王丽, 刘娟, 等. 分光光度法测定牙膏中氟离子的含量[J]. 广东化工, 2015, 42(16): 203–204.
Zhang QY, Wang L, Liu J, *et al.* Spectrophotometric determination of fluoride ion content in toothpaste [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2015, 42(16): 203–204.
- [17] 俞建国, 周小红, 黄俊杰, 等. 双误差回归评估氟化物测定的不确定度和检出限[J]. 广西师范大学学报, 2012, 30(4): 67–74.
Yu JG, Zhou XH, Huang JJ, *et al.* Uncertainty and detection limit of double error regression evaluation for fluoride determination [J]. *J*

- Guangxi Norm Univ, 2012, 30(4): 67-74.
- [18] 汤文进. 离子色谱法测定水中氟离子含量不确定度评估[J]. 化学工程与设备, 2016, (12): 258-259.
Tang WJ. Uncertainty evaluation for determination of fluoride in water by ion chromatography [J]. Chem Eng Equip, 2016, (12): 258-259.
- [19] 和艳君, 火明建, 李凯芬, 等. 离子色谱法测定水中氟离子含量的不确定度评定[J]. 环境研究与监测, 2018, 31(2): 20-23.
He YJ, Huo MJ, Li KF, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of fluoride content in water by ion chromatography [J]. Environ Res Monit, 2018, 31(2): 20-23.
- [20] 徐芹芹, 王春娟. 离子色谱法测定水中氟离子浓度不确定度评定[J]. 职业健康, 2009, 25(18): 1934-1936.
Xu QQ, Wang CJ. Uncertainty evaluation of determination of fluoride ion concentration in water by ion chromatography [J]. Occup Health, 2009, 25(18): 1934-1936.
- [21] 黄河清, 储德韧, 商照聪, 等. 离子色谱法水中氟离子浓度测量结果不确定度评定[J]. 中国计量, 2017, (12): 115-117.
Huang HQ, Chu DR, Shang ZC, *et al.* Evaluation of uncertainty of measurement results of fluoride ion concentration in water by ion chromatography [J]. China Metrol, 2017, (12): 115-117.
- [22] 乔永莲, 沙春鹏, 张敏, 等. EDTA 滴定法测定钛合金化钛液和酸洗液中氟的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(6): 652-655.
Qiao YL, Sha CP, Zhang M, *et al.* Determination of fluorine content in titanium alloy milling liquid and acid washing liquid by EDTA titration method [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2016, 52(6): 652-655.
- [23] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.1-2012 Evaluation and representation of measurement uncertainty [S].
- [24] CNAS-GL006: 2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL006: 2019 Guidance for the evaluation of uncertainty in chemical analysis [S].
- [25] 李建新. 滴定液扩展不确定度的评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(8): 3155-3159.
Li JX. Evaluation of titrant expansion uncertainty [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(8): 3155-3159.
- [26] 盛昆, 杨劲松, 李春香, 等. 质控图法评定测量不确定度再水泥化学分析领域的应用[J]. 建材与装饰, 2019, (25): 43-44.
Sheng K, Yang JS, Li CX, *et al.* Application of quality control chart method in evaluating uncertainty of measurement in the field of cement chemical analysis [J]. Constr Mater Decora, 2019, (25): 43-44.
- [27] 王宁. 测量不确定度评定中的常见错误解析[J]. 计量与测试技术, 2019, 46(6): 84-86.
Wang N. Analysis of common errors in the evaluation of measurement uncertainty [J]. Metrol Test Technol, 2019, 46(6): 84-86.

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



李建新, 主要研究方向为保健食品的质量检测。

E-mail: 815455530@qq.com



李诗华, 主要研究方向为膳食营养补充剂的质量检测。

E-mail: 921865587@qq.com