

标的一致性^[10]。因此,两者配合可以更合理揭示比对结果的可靠性。

本组比对实验中 40 例标本在 Symex KX-21N 上检测 WBC、RBC、Hb、PLT 的结果与 BECKMAN COULTER MAXM 全自动血细胞分析仪具有良好的相关性($r^2>0.950$),配对 t 检验说明两种仪器检测结果的差异无统计学意义($P>0.05$),由此可见本科室现用的两台血常规分析仪部分项目的检验结果具有可比性,向临床提供的检验报告可以互用。

参考文献

[1] 胡晓波,李泳,吴驾浦,等.上海地区血液分析仪准确性的研究和探讨[J].上海医学检验杂志,2001,16(6):355-357.
[2] National Committee for Clinical Laboratory Standards. EPA-9 Method comparsion and bias estimation using patient samples [S]. Wayne,PA:NCCLS,1999.
[3] 王大建,王惠民.临床实验室管理学[M].北京:科学出版社,2004:96.

• 检验技术与方法 •

[4] 从玉隆.临床实验室管理[M].北京:中国医药科技出版社,2004:61-63.
[5] 刘永华,陈化禹.两台血细胞分析仪测定白细胞正确度性能评价[J].国际检验医学杂志,2011,32(6):701-702.
[6] 高原,郑岚,杨剑敏,等.应用新鲜全血对多台血液分析仪比对的临床应用[J].检验医学,2008,23(3):295-297.
[7] 彭黎明,蒋能刚,府伟灵.多台血细胞分析仪校准方法的建立[J].中华检验医学杂志,2005,28(5):539-542.
[8] 张雅芳,张云,陈宝娟,等.强生 Vitros 350 生化分析仪验收及性能的综合评价[J].国际检验医学杂志,2011,32(1):3-5.
[9] 叶应妩,王毓三,申子瑜.全国临床检验操作规程[M].3 版.南京:东南大学出版社,2006:68.
[10] 苏加云.比对验证两台生化分析仪检测结果的一致性研究[J].检验医学与临床,2011,8(1):54-55.

(收稿日期:2011-07-17)

火焰原子吸收光谱法测定空气中锰浓度的不确定度评定

黄小虎,周红妹
(海南省海口市职业病防治所 570102)

摘要:目的 评定锰作业场所空气中锰测量结果的不确定度。方法 依据 JJF059-1999《测量不确定度评定与表达》原理和方法计算作业场所空气中锰的测定值合成标准不确定度。**结果** 工作场所空气锰含量(0.01±0.001)mg/m³,K=2。其不确定度主要包括:(1)标准溶液的配制引入的相对不确定度;(2)样品消解引入的相对不确定度;(3)重复测量引入的相对不确定度;(4)有效数据修约。**结论** 合理选择不确定度分量,建立有效的质量控制,达到对结果不确定度合理分析。

关键词:锰; 火焰原子光谱法; 不确定度
DOI:10.3969/j.issn.1673-4130.2011.21.037 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-4130(2011)21-2506-02

锰是正常机体必需微量元素之一,它构成体内若干种酶的活性基团或辅助因子,又是多种酶的激活剂^[1],其参与人体内各种氧化还原过程,但过量的锰进入机体可导致细胞凋亡,氧化应激可导致中枢神经系统相应区域的神经系统受损症状^[2],锰作业工人长期吸入含锰及其化合物可引起慢性锰中毒。职业性慢性锰中毒是长期接触接触锰的烟尘引起的以神经系统改变为主的疾病^[3]。准确监测作业环境空气中锰的含量对接触锰作业工人的职业健康评价有着极其重要的意义。而测量不确定度是表征合理地赋予被测量值之间的分散性,与测量结果相联系的参数。不确定度评定是 CNAS 重要技术要求^[4],也是保证检测结果质量的关键要素。一个完整的测量结果,除了应给出被测量的最佳估计值之外,还应同时给出测量结果的不确定度^[5-6]。所以要遵循国际规范,与国际要求保持一致。本研究通过对火焰原子吸收光谱法测定工作场所空气中锰的结果进行不确定度的评定并对影响不确定度因素逐项进行分析。现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 标本来源 依据国家标准《工作场所空气中有害物质监测的采样(GBZ159-2004)》,用微孔滤膜(孔径 0.8 μm)对海南某机械厂电焊作业车间现场采集 75L 空气样品,带回实验室待测。

1.2 仪器与试剂 日立 Z-8200 原子吸收光谱仪,锰标准溶液由国家标准物质研究中心提供[浓度 1 000 μg/mL,编号:GBW

(E)08157],所有试剂盐酸、硝酸、高氯酸均为优级纯,实验用水为去离子水。

1.3 实验方法 按国家标准《工作场所空气有毒物质测定-锰及其化合物(GBZ/T160.13-2004)》的要求,采用火焰原子吸收法(波长:279.5 nm,灯电流:8.0 mA,狭缝:0.4 nm,乙炔流量:1.7 L/mL,燃烧器高度:7.5 mm)对每份标本重复测定 6 次,计算标准差,同时对测试过程系统效应产生的不确定度分量进行评估,从而评定其不确定度(样品采集过程影响因素产生的不确定度未评定)。工作场所空气中锰浓度 C 的计算公式为: $C=10\bar{c}/V_0$ (C:空气中锰的浓度,mg/m³; \bar{c} :样品溶液中锰的浓度,μg/mL; V₀:标准采样体积,L;10:样品溶液的体积,mL)。

1.4 不确定度分量的主要来源及其分析 火焰原子吸收法测定工作场所空气中锰浓度的不确定度主要受三个方面的影响:(1)标准物质:包括标准储备液的不确定度、稀释过程[用 1 mL 移液器吸取 1 mL 锰标准储备液,置于 100 mL 容量瓶(A 级)中,用 1%盐酸溶液定容至刻度,制成 10 μg/mL 锰标准使用液]、温度和标准曲线拟合引入的不确定度;(2)样品制备过程:样品制备方法步骤为用 5 mL 移液管吸取 5.0 mL 消化样液,置于 10 mL 容量瓶中定容待测,该过程引入的不确定度包括样品消化过程的定容体积所引入的不确定度;(3)重复测量引入的不确定度。

2 结 果

2.1 标准物质的不确定度

2.1.1 标准储备液的不确定度 锰标准储备液 GBW(E) 08157 质量浓度校准值为 $1\,000\,\mu\text{g/mL}$, 校准证书给出的相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=0.05\%$, 且当 $k=3$ 时, 锰标准储备液的标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(\rho)=U_{\text{rel}}/k=0.001\,7$ 。

2.1.2 可调移液器导致的不确定度 根据国家计量检定规程《常用玻璃量器(JJG196-2006)》的要求, $1\,\text{mL}$ 移液器吸取 $1\,\text{mL}$ 时容量最大允许误差为 $\pm 0.008\,\text{mL}$, 按矩形分布, 则可调移液器导致的标准不确定度计算结果为

$$u(V_{\text{移}1})=0.008/\sqrt{3}=4.6188\,\mu\text{L}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{移}1})=u(V_{\text{移}1})/V_{\text{移}1}=0.004\,62$$

2.1.3 容量瓶体积引入的不确定度 根据国家计量检定规程《常用玻璃量器(JJG196-2006)》的要求, $20\,^{\circ}\text{C}$ 时 $100\,\text{mL}$ 容量瓶(A 级)的容量最大允许误差为 $\pm 0.10\,\text{mL}$, 按矩形分布, 则容量瓶导致的标准不确定度计算结果为

$$u(V_{\text{容}100})=0.10/\sqrt{3}=0.057\,7\,\text{mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{容}100})=u(V_{\text{容}100})/V_{\text{容}100}=0.000\,577$$

2.1.4 温度引入的不确定度 本实验室环境温度恒定为 $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$, 容量瓶和溶液温度与校准时温度不同引起的相对不确定度计算结果为

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{温}100})=5\times 2.1\times 10^{-4}\times 100/(100\times \sqrt{3})=0.000\,606\,2$$

2.1.5 标准曲线最小二乘法拟合带来的不确定度分量 由于火焰原子吸收法每次测量都建立标准曲线, 因此重复性检测中存在由标准曲线最小二乘法拟合所致的不确定度, 不必另行计算。

2.1.6 标准物质引入的不确定度总和 锰标准物质检测引入的不确定度计算结果为

$$u_{\text{rel}}(\text{标准})=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho)+u_{\text{rel}}^2(V_{\text{移}1})+u_{\text{rel}}^2(V_{\text{容}100})+u_{\text{rel}}^2(V_{\text{温}100})}=0.007\,3$$

锰标准溶液浓度计算结果为 $(0.007\,3)$

$$u_{\text{标准}}=10\,\mu\text{g/mL}\times u_{\text{rel}}(\text{标准})=10\times 0.007\,3=0.073\,\mu\text{g/mL}$$

2.2 样品制备过程引入的不确定度

2.2.1 定容体积的影响

2.2.1.1 《常用玻璃量器(JJG196-2006)》规定 $5\,\text{mL}$ 移液器吸取 $5\,\text{mL}$ 时, 容量最大允许误差为 $\pm 0.025\,\text{mL}$, 按矩形分布, 则

$$u(V_{\text{移}5})=0.025/\sqrt{3}=14.434\,\mu\text{L}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{移}5})=u(V_{\text{移}5})/V_{\text{移}5}=0.002\,89$$

2.2.1.2 《常用玻璃量器(JJG196-2006)》规定, $20\,^{\circ}\text{C}$ 时 $10\,\text{mL}$ 容量瓶(A 级)的容量最大允许误差为 $\pm 0.020\,\text{mL}$, 按矩形分布, 则 $10\,\text{mL}$ 容量瓶带来的标准不确定度:

$$u(V_{\text{容}10})=0.020/\sqrt{3}\text{mL}=0.011\,5\,\text{mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{容}10})=u(V_{\text{容}10})/V_{\text{容}10}=0.001\,15$$

2.2.1.3 本实验室是在 $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行的, 因此, 容量瓶和溶液温度与校准时温度不同引起的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{温}10})=0.000\,606\,2$$

2.2.2 样品制备过程引入的相对不确定度总和

$$u_{\text{rel}}(\text{制备})=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{\text{移}5})+u_{\text{rel}}^2(V_{\text{容}10})+u_{\text{rel}}^2(V_{\text{温}10})}=0.003\,17$$

2.2.3 样品重复测量引入的相对不确定度 在重复性条件下, 对样液进行了 6 次独立测试, 所得样液中锰浓度为 $0.107, 0.098, 0.105, 0.103, 0.106, 0.099\,\mu\text{g/mL}$, 则样液中锰浓度

的算术平均值

$$\bar{c}=\Sigma c_i/n=0.103\,\mu\text{g/mL}$$

单次测量的标准不确定度

$$u(c_i)=s(c_i)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(c_i-\bar{c})^2}{(n-1)}}=0.003\,741\,\mu\text{g/mL}$$

算术平均值的不确定度

$$u(\bar{c})=s(c_i)/\sqrt{n}=0.001\,527\,\mu\text{g/mL}$$

$$u_{\text{rel}}(\bar{c})=u(\bar{c})/\bar{c}=0.014\,82$$

2.2.4 试剂空白引入的相对不确定度 本实验所用试剂为优级纯, 符合 GBZ/T160.13-2004 的要求, 因此扣除空白所致的锰的微小变化产生的影响很小, 可忽略不计。

2.3 合成标准不确定度 将上述锰标准物质的相对不确定度、样品制备的相对不确定度、样品重复测量引入的相对不确定度相加得到合成相对标准不确定度为

$$u_{\text{crel}}(C)=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(\text{标准})+u_{\text{rel}}^2(\text{制备})+u_{\text{rel}}^2(\bar{c})}=0.017$$

2.4 扩展不确定度 在没有特殊要求的情况下, 按国际惯例, 测量结果的扩展不确定度取包含因子 $k=2$, 则相对扩展不确定度为

$$u_{\text{rel}}=k\cdot u_{\text{crel}}(C)=0.034$$

$$u=u_{\text{rel}}\times\bar{c}\approx 0.003\,5\,\mu\text{g/mL}$$

2.5 样液中锰的浓度 $c=(0.103\pm 0.003\,5)\mu\text{g/mL}; k=2$

2.6 作业环境空气中锰的浓度

$$c=10c/V_0\pm 0.003\,5\approx(0.01\pm 0.001)\text{mg/m}^3$$

3 讨 论

采用火焰原子吸收光谱法直接测定作业场所空气中锰的含量, 其测量结果的不确定度由多个分量组成, 上述这些分量基本考虑了测量过程中系统效应和随机效应所导致的测量结果的不确定度。这种评定方法从各个分量计算到合成, 思路清晰, 直观, 过程清楚, 考虑因素较全面、明确。本次测量锰含量为 $(0.014\pm 0.001)\text{mg/m}^3, k=2$ 。在实际工作中, 可根据 JJF1135-2005《化学分析测量不确定度评定》要求, 可以量化不确定度: 估计每一个分量对合成不确定度的贡献, 根据测量要求, 可以舍去贡献小于最大分量 $1/10$ 的分量, 以便简化不确定度分量合成, 有利于提高工作效率^[7]。

参考文献

- [1] 何凤生, 王世俊, 任引津. 中华职业医学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999.
- [2] Yoko H, Feng L, Walowitz J, et al. Manganese induced apoptosis in PC 12 Cell[J]. Neurot Oxidel Teratel, 2002, 24: 639-651
- [3] 王蓀兰. 劳动卫生学[M]. 3 版, 北京: 人民卫生出版社, 1992: 44.
- [4] 中国实验室国家认可委员会. CNAS-G206 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [5] 国家质量技术监督局. JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [6] 高良才. 实用测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
- [7] 蒲保忠. 火焰原子吸收法测定水中锰的不确定度分析[J]. 北方环境, 2011, 23(5): 82.

(收稿日期: 2011-07-09)