石墨炉原子吸收法测定肉制品中镉的过程中的不确定度评定

陈妙瑞[1]，闫鹤[1,2]，石磊[1,2]
（1. 肉食品安全生产技术国家重点实验室，厦门银祥集团有限公司，福建厦门 361000）
（2. 华南理工大学轻工与食品学院，广东广州 510640）

摘要：本实验参照国家标准GB/T 5009.15-2003[4]《食品中镉的测定》，采用原子吸收石墨炉法测定肉制品中镉的含量。通过对镉的测定进行测量不确定度的评估实验，分析和识别检测过程中不确定度的来源并进行评定，得出影响检测结果的主要因素，为有效地提高检测的准确度提供可靠的理论依据。

关键词：测量不确定度；原子吸收石墨炉法；镉；肉制品
文章篇号：1673-9078(2012)6-709-711

Evaluation of Uncertainty in Determination of Cadmium in Meat Products by GFAAS

CHEN Miao-rui[1], YAN He[1,2], SHI Lei[1,2]
(1.State Key Laboratory of Food Safety Technology for Meat Products, Xiamen Yinxiang Group Co., Ltd, Xiamen 361100, China)
(2.College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstracts: Based on GB/T 5009.15-2003, the content of cadmium can be determined with graphite furnace atomic absorption spectrometry. By estimation of uncertainty in measurement of cadmium evaluated, the sources of uncertainty in the detection process were analyzed and identified. After the assessment of uncertainty, the key factors affecting the test results were found. The research provided reliable theoretical basis for effectively improving the detection accuracy.

Key words: uncertainty of measurement;graphite furnace atomic absorption spectrometry; cadmium; meat products

不确定度是一个合理表征测量结果分散性的参数，它是一个容易定量、便于操作的质量指标。测量结果是否有用，在很大程度上取决于其不确定度的大小，所以测量结果必须有不确定度说明时才是完整和有意义的。不确定度对检测工作的质量控制有一定指导意义，尤其是检测值处于标准的临界值时，计算不确定度一方面能检查检测结果是否准确，另一方面也能减少检测人员和检测机构的风险，更利于检测结论的判定。本研究依据ISO/IEC17025[1]“检测和校准实验室能力的通用要求”的规定及“不确定度评定与表示”的有关标准[3]对原子吸收石墨炉法测定肉制品中镉的测量不确定度进行了评定，从而保证检测结果的有效性和合理性，为肉制品质量控制提供有效、可靠、可溯源的测量数据。

收稿日期：2012-03-23
基金项目：国家重点基础研究发展计划 973 项目（2010CB735700）
作者简介：陈妙瑞（1981-），女，质量工程师，从事食品安全方面的研究
通讯作者：石磊教授

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 AAS-SOLAAR M6原子吸收光谱仪(美国热电)
1.1.2 SW-4微波消解系统（德国BERGHOF）

1.2 肉制品中镉的测定方法

2 概述

测量仪器：AAS-SOLAAR M6原子吸收光谱仪(美国热电)。

测量条件：GB/T 5009.12-2003 石墨炉原子吸收光谱法。

环境温度：温度20±5 ℃，相对湿度≤75%。

测量过程：称取0.2~0.5 g样品，利用微波消解法进行消解处理得到样品溶液，通过测量已知浓度的标准溶液系列，得到浓度和响应值相关的一次线性方程，

并利用得到的线性方程，通过测定样品的响应值测得样品的浓度。

3 肉制品中镉含量测量不确定度的来源分析

应用石墨炉原子吸收法检测过程，需要考虑的不确定度主要包括两大部分：

第一部分：绘制校准曲线过程。这里面又主要包括以下几个方面的不确定度：(1)标准储备液配制成标准工作溶液；(2)校准曲线的拟合；(3)检测仪器的灵敏度、重复性、最小分辨率等。

第二部分：样品处理部分的不确定度。主要有样品的定容体积、称量误差、测量过程等方面。

4 数学模型

$$X=\frac{C\times V\times f\times 1000}{m\times 1000\times 1000}$$

式中：X-为被测试样中 Cd 的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）或毫克每升（mg/L）；C-为试样被测液的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；f-稀释倍数；V-为试样消化液定容体积，单位为毫升（mL）；m-为试样质量或体积，单位为克或毫升（g或 mL）。

5 肉制品中镉测量不确定度的计算

5.1 绘制标准工作曲线引入的不确定度

5.1.1 配制标准工作溶液产生的不确定度(Ucg)的计算

10 ng/mL镉标准工作溶液的配制过程：用1 mL移液管准确移取l mL浓度为l00 μg/mL的镉标准溶液，置于100 mL容量瓶中，用0.5 mol/L硝酸溶液稀释至刻度摇匀，制成浓度为l μg/mL的镉标准工作中间溶液；用1 mL移液管准确移取1 mL浓度为l μg/mL的镉标准工作中间溶液，置于100 mL容量瓶中，用0.5 mol/L硝酸溶液稀释至刻度摇匀，制成浓度为10 ng/mL的镉标准工作溶液。标准溶液的浓度计算公式：

$$Cg=\frac{Cm\times Vm\times Vz}{Vg\times Vr}$$

式中：Cm-浓度(100 μg/mL)；Vm-母液的用量(1 mL)；Vg-工作液所用容量瓶的体积(100 mL)；Vz-依所配工作液的浓度而定，配制100 ng/mL的工作溶液所需中间液1 mL；Vr-中间标准液所需容量瓶的体积(100 mL)。

各分量不确定的计算：

(1) 标准母液产生的不确定度，属于B类不确定度，按正态分布计算：

传播系数：$Kcm=\frac{\partial c_R}{\partial c_m}=\frac{v_m\times v_Z}{v_r\times v_g}=1\times 10^{-4}$

标准不确定度：Ucm=(10×1%)/2=0.05(μg/mL)

(2) l mL移液管移取标准母液引入的不确定度，属于A类不确定度，按三角分布计算。

标准不确定度：$U_{vm}=\frac{U}{K}=\frac{0.003}{\sqrt{6}}=1.22\times 10^{-3}$

传播系数：$Kvm=\frac{\partial c_R}{\partial v_m}=\frac{c_m\times v_Z}{v_r\times v_g}=0.001$

(3) 容量瓶体积V引入的不确定度[5]，属于B类不确定度，按正态分布计算。影响体积不确定度主要有三个方面因素：校准、重复性、温度。

① 校准：制造商提供的容量瓶在20 ℃的体积为(100±0.1 mL)，计算其标准不确定度采用三角形分布计算，$0.1/\sqrt{6}$ =0.041 mL。

② 重复性：通过对实验室配制标准溶液的典型容量瓶充满10次水溶液并称量的实验，通过计算得出标准偏差为0.02 mL。将其值直接用作标准不确定度。

③ 温度：计算温度的标准不确定度采用矩形分布；由于在配制标准工作溶液时实验室温度一般控制在±5 ℃之间；根据经验，容量瓶的体积膨胀远比溶液的体积膨胀小 因此在考虑温度对体积的影响时，只需考虑溶液体积膨胀的影响，水的体积膨胀系数2.1×10^{-4} ℃$^{-1}$。故此，其标准不确定度：$\pm(100\times 5\times 2.1\times 10^{-4})/\sqrt{3}$ =0.061 mL

三种分量得到体积的标准不确定度U(v):

U(vr)= $\sqrt{0.041^2+0.02^2+0.061^2}$ =0.0762 mL

传播系数：$Kvr=\frac{\partial c}{\partial v_r}=\frac{c_m\times v_m\times v_Z}{-v_g\times v^2 r}=-0.01$

(4) 1 mL移液管移取标准中间液引入的不确定度，属于A类不确定度，按三角分布计算。。

标准不确定度：$Uvz=\frac{U}{K}=\frac{0.003}{\sqrt{6}}=1.22\times 10^{-3}$

传播系数：$Kvz=\frac{\partial c}{\partial v_z}=\frac{c_m\times v_m}{v_g\times v_r}=0.01$

(5) 容量瓶体积Vg引入的不确定度，属于B类不确定度，按正态分布计算。其标准不确定度的计算同(3)。

标准不确定度：U(vg) =0．0762(mL)

传播系数：$Kvg=\frac{\partial c}{\partial v_g}=\frac{c_m\times v_m\times v_z}{-v^2{}_g\times v_r}=0.0001$

$U(cg)=\sqrt{(K_{cm}\cdot U_{cm})^2+(K_{vm}\cdot U_{vm})^2+(K_{vr}\cdot U_{vr})^2+(K_{vz}\cdot U_{vz})^2+(K_{vg}\cdot U_{vg})^2}$

=7.62×10^{-4} ng/mL

相对标准不确定度Ucg/cg=7.62×10^{-5}

5.1.2 仪器拟合标准曲线引入的不确定度(Ux)

AAS-SOLAAR M6原子吸收光谱仪(美国热电)

用美国热电SOLAAR M6型原子吸收光谱仪测定

所配制标准工作液的吸光度，每个浓度的测定3次，结果列于表1。

表1 拟合标准曲线的相关数据

Table 1 Absorption data for standard curve fitting

标准点	浓度x_i /(ng/mL)	吸收值 y_i1	吸收值 y_i2	吸收值 y_i3	平均吸收值 y_j
1	0.0000	0.003	0.003	0.003	0.003
2	0.5000	0.071	0.070	0.072	0.071
3	1.0000	0.124	0.127	0.124	0.125
4	2.0000	0.246	0.245	0.244	0.245
5	4.0000	0.458	0.459	0.457	0.458
6	5.0000	0.563	0.569	0.566	0.556

通过上述数据，经拟合得到一次线性方程：Y=0.1115x+0.0123，其中斜率b=0.1115，截距a=0.0123，相关系数为0.9992。对于被测量x应用此线性方程来说，计算公式应为：x=(y-0.0123)/0.1115。因此可通过y-a、b三个因子不确定度计算来求出样品浓度x的不确定度：

方差：$u_c^2(x)= c^2(y)\ u^2(y)+ c^2(a)\ u^2(a)+ c^2(b)\ u^2(b)$

其中：$c(y)=1/b=8.97$；$c(a)=-1/b=-8.97$；

$c(b)=(a-y)/b^2=-18.65$

y值以x的平均值代入一次性方程计算得出y=0.2442。

表2 标准曲线标准偏差的计算数据

Table 2 Calculation of RSD values of the standard curve

名称	标准曲线的标准偏差[u(y)=Sy/z]	截距的标准偏差[u(a)]	斜率的标准偏差[u(b)]
标准偏差	1.316×10^{-3}	7.515×10^{-3}	1.205×10^{-2}
计算公式	$\sqrt{\frac{\sum\sum(yiyi-yj)^2}{mn-3}}$	$\frac{S_{y/z}}{\sqrt{\sum(xi-x)^2}}$	$S_{y/z}=\sqrt{\frac{\sum x^2}{nm\sum(xi-\bar{x})^2}}$

由表2中各分量合成标准曲线的标准不确定度：

$$Uc(x)=\sqrt{u^2_{(y)}\cdot c^2_{(y)}+u^2_{(a)}\cdot c^2_{(a)}+u^2_{(b)}\cdot c^2_{(b)}}=0.235\ \text{ng/mL}$$

根据应用标准曲线法进行样品测定原理，样品处理后溶液的浓度在标准曲线中间位置时，达到的测量效果最佳。故此推断其最佳浓度为2.087 ng/mL。应用标准曲线引入的相对标准不确定度：

$$\frac{u_c(x)}{C}=\frac{0.235}{2.087}=0.113$$

所以，由3.1.1和3.1.2合成的绘制标准工作曲线引入的相对不确定度：

$$U(Cg)=\sqrt{(0.113)^2+0.0000762^2}=0.113\ \text{ng/mL}$$

$$=1.13\times10^{-4}\ \mu\text{g/mL}$$

5.2 样品处理后定容体积、称量质量、重复测定所引入的不确定度

5.2.1 样品处理过程中定容体积V的标准不确定度，为B类不确定度

样品经前处理后的消解液用25 mL的容量瓶进行定容，根据证书允许误差为＋0.04 mL，按矩形分布计算，$u=0.04/\sqrt{3}=2.31\times10^{-2}$ mL，相对标准不确定度：

$u(v)=2.31\times10^{-2}/25=9.24\times10^{-4}$

5.2.2 样品称量过程W所引入的不确定度，B类不确定度本次样品称量过程使用电子天平，平均称样量为0.4821 g，其最大偏差为±1 mg，重复性为1 mg，按正态分布处理，则有：

$u(w)=0.001/\sqrt{3}=5.77\times10^{-4}$

相对标准不确定度：

$$u(w)=\frac{5.77\times10^{-4}}{0.4821}=1.2\times10^{-3}$$

5.2.3 测量过程中重复性的不确定度

经过3次测定得到样品平均浓度为1.1247 ng/mL，极差为0.1134 ng/mL。由于在测量过程中采用了重复测量的方式进行，故此每次进样仪器读数变化引起的不确定度就不再予以考虑。其所引入不确定度按A类不确定度进行计算：

$$u_{A(x)}=S_x=\frac{R}{C}=\frac{0.1134}{1.64}=0.06915\text{ng/mL}$$

式中：R是极差，C是查JJF1059-1999[2]表1“极差系数及自由度ν”表得出的系数。

相对标准不确定度计算，则有

$$U(x)=0.06915/1.1247=0.0.0615$$

6 最后合成相对标准不确定度

$$\frac{u(x)}{x}=\sqrt{0.000113^2+0.000924^2+0.0012^2+0.0615^2}=0.0615$$

$u(x)=(0.0615\times1.1247)/1000=0.000069$ mg/kg

7 扩展不确定度

取置信概率95%，且取扩展因子为2。

则其扩展不确定度为0.000069×2=0.00014 (mg/kg)

8 结果的表示

肉制品中镉的含量为：(0.05832±0.00014) mg/kg(置信概率95%，扩展因子为2)。

9 讨论

采用原子吸收光谱法测定肉制品中镉含量，测定结果的扩展不确定度为0.00014 mg/kg，测定结果表示为：(0.05832±0.00014) mg/kg，k=2。在测定过程中，

不确定度主要来自测量过程中的重复性，故控制测量平行样的极差来减少不确定度的分量。

参考文献

[1] ISO/IEC 17025.General requirements for the competence of testing and calibration laboratories[S],2005

[2] JJF1059-1999.测量不确定度评估与表示[M].北京:中国计量出版社,2000

[3] 国家质量技术监督局计量司.测量不确定评定与表示指南[M].北京:中国计量出版社,2000

[4] GB/T5009.1~5009.100-2003 食品卫生检验方法理化部分（一）[S].北京:中国标准出版社,2003

[5] JJG196-2006 中华人民共和国计量检定规程常用玻璃仪器[S].北京:中国计量出版社,2006

现代食品科技