

明胶中总铅、总铬标准物质的研制

王乐*, 陈晔, 张欢欢

(济南海关技术中心, 济南 250014)

摘要: **目的** 建立食用明胶中总铅和总铬标准物质的研制和定值方法。**方法** 以食用明胶为研究基体, 研制了明胶中总铅、总铬成分分析标准物质。经过目标物基体添加、熔融混匀、冷却、干燥、灭菌等特殊工艺过程制备并分装。采用 *F*-检验评价标准物质的均匀性, 采用 *t* 检验(*t*-test)评价标准物质的长期和短期稳定性, 采用 10 家权威实验室多种测量方法联合定值的方式赋值, 并对定值结果进行了不确定度评估。**结果** 明胶中总铅、总铬标准物质定值结果为: 总铅(32.2±1.6) mg/kg, *k*=2; 总铬(43.0±2.2) mg/kg, *k*=2。**结论** 该标准物质对持续填补我国明胶中总铅、总铬成分分析标准物质起到重要作用。

关键词: 明胶; 总铅; 总铬; 标准物质

Preparation for reference material of total lead and total chromium in gelatin

WANG Le*, CHEN Xi, ZHANG Huan-Huan

(Technology Center of Jinan Customs, Jinan 250014, China)

ABSTRACT: Objective To establish the preparation and certification method of total lead and total chromium standard substance in edible gelatin. **Methods** The edible gelatin was used as the research matrix, and the analytical standard substances for total lead and total chromium in gelatin were developed, and the preparation and subpackaging was through special proces such as adding a target substrate, melting and mixing, cool, drying, sterilizing and that like. The *F*-test was used to evaluate the homogeneity of the reference substance, and the *t*-test was used to evaluate the long-term and short-term stability of the reference substance. A combination of multiple measurement methods and setting method from 10 authoritative laboratories was used for assignment, and the uncertainty of the setting result was evaluated. **Results** The certified values of total lead and total chromium in gelatin were as follows: total lead (32.2±1.6) mg/kg, *k*=2; total chromium (43.0±2.2) mg/kg, *k*=2. **Conclusion** The standard substance plays an important role in continuously filling that analysis standard substance of the total lead and the total chromium in the gelatin in China.

KEY WORDS: gelatin; total lead; total chromium; standard substance

基金项目: 海关总署科研项目(2017IK039)

Fund: Supported by the Research Program of General Administration of Customs (2017IK039)

*通信作者: 王乐, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品中有毒有害物质检测与分析。E-mail: 183825851@qq.com

*Corresponding author: WANG Le, Ph.D, Senior Engineer, Technology Center of Jinan Customs, No. 5812, East 2nd Ring Road, Lixia District, Jinan 250014, China. E-mail: 183825851@qq.com

0 引言

明胶是一种兼具营养和疗效功能的优质蛋白质,是以动物的骨、皮等结缔组织和硬骨组织为原料^[1],经过几十道物理及化学反应工序得到的多种氨基酸聚合物^[2],可以直接食用或作为增稠剂、澄清剂、添加剂,广泛地应用于食品、医药、化妆品等生产领域^[3]。在国内外市场上,明胶已成为供不应求的热门货。近年来爆发的毒胶囊和老酸奶事件将“蓝帆皮”生产的工业明胶推到了风口浪尖,由于皮革在工业加工鞣制时使用了含铬的鞣制剂,重金属铬的含量一般都会超标^[4]。铬容易进入人体细胞,对肝、肾等内脏器官和DNA造成损伤,在人体内蓄积具有致癌性并可能诱发基因突变^[5-6]。另外,由于明胶加工原料的来源渠道复杂,生产过程不规范,很可能导致明胶中带入除铬以外的其他生物毒性显著的重金属元素,如铅等,这些元素在体内蓄积若超出限度同样会显现出致病性。

我国GB 6783—2013《食品安全国家标准 食品添加剂 明胶》和国外标准对食用明胶中重金属元素含量均有严格限量,国内外药典、标准和文献亦报道了明胶中多种重金属的检测方法^[7-10]。明胶重金属测定过程中,不同的前处理或仪器方法所得的检测结果常常不一致,仅仅依赖纯品标准品已难以保证不同实验室检测结果的一致性,需要基质相同的标准物质进行检测质量控制,从而保证相关领域检测结果的有效、可靠和实现国际互认。本研究依据国家标准物质技术规范JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》^[11],对样品制备,均匀性、稳定性等过程进行研究,研制明胶中总铅、总铬成分分析标准物质,给出标准物质的特性量值并进行不确定度评定^[12-14],以期对我国明胶中有毒有害成分标准物质体系的进一步完善做出重要贡献。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

食用明胶(食品级,青岛日昇昌食品配料有限公司);铬酸钠、碱式碳酸铅(分析纯,西亚试剂有限公司);羟苯乙酯(药用级,青岛优素化学科技有限公司);甘油(药用级,广州市中业化工有限公司)。

标准物质:铅(GBW 08619)、铬(GBW 08614)[标准值1.00 mg/mL,相对扩展不确定度1 mg/mL($k=2$),中国计量科学研究院];硝酸(优级纯,德国密理博有限公司);去离子水,符合GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》分析实验室用水规格-实验室二级用水。

1.2 仪器与设备

ICP-6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国

Thermo 公司); XQM 双行星球磨机(长沙天创粉末技术有限公司); KH-200 振动筛(上海凯贺机电科技有限公司); XZ 真空泵(南京思欧仪器设备有限公司); XJJB 行星真空搅拌机(上海世赫双行星搅拌机); KW-GZX-1800 鼓风烘箱(东莞市科文试验设备有限公司); RT-25 气流粉碎机(上海比朗仪器制造有限公司); Y132S1 精密磨粉机(南京爵玛电机有限公司); XY-ZG 紫外线臭氧消毒柜(广州心宇机电设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 实验室检测方法

(1)光谱条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES)的参数设置:射频(radio frequency, RF)功率:1.2 kW; 等离子体气流量:12 L/min; 辅助气流量:1.5 L/min; 蠕动泵转速:15 r/min; 雾化器压力:200 kpa; 延迟读取时间:25 s。检测谱线:铅(Pb)220.353 nm、铬(Cr)267.716 nm。

(2)样品前处理

称取约0.1 g 试样(精确到0.05 g),于聚四氟乙烯内罐,加硝酸5~8 mL 预消解2 h。盖好内盖,旋紧外套,放入微波消解仪,按照表1的程序消解,消解完全后,过滤,用纯水转移至25 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。同时做试剂空白实验以及加标回收实验。

表1 微波消解程序设置
Table 1 Microwave digestion program setting

步骤	功率/W		升温时间 /min	设定温度 /°C	恒温时间 /min
	Max	%			
1	1600	100	5:00	120	3:00
2	1600	100	5:00	150	5:00
3	1600	100	5:00	185	15:00

(3)计算公式

计算公式如式(1)。

$$w = \frac{C-C_0}{m} \times V \times f \quad (1)$$

式中:

C—溶液的浓度, mg/L;
C₀—空白的浓度, mg/L;
m—样品重量, g;
V—溶液体积, mL;
f—测试溶液稀释倍数;
w—样品含量, mg/kg。

1.3.2 标准物质的制备

(1)按照配比称量好的明胶粉末原料、塑化剂和防腐剂加入玻璃缸中浸泡2 h后投入行星真空搅拌机,将按比例

准确称量的目标物质铬酸钠用纯净水溶解、碱式碳酸铅用稀硝酸溶解并用水稀释后,逐步加入至原料中,并投入适量纯净水,关闭搅拌机外盖,使搅拌机腔密封。

(2)开启搅拌机搅拌和夹套升温程序,夹套温度设置为 70 °C,边混合边升温,同时监控物料温度。待物料温度升至 70 °C时,将搅拌转速提高确保明胶溶解充分,计时搅拌 2 h。

(3)将搅拌均匀的物料转移到玻璃盘后,放入鼓风烘箱进行干燥。干燥后用气流粉碎机粉碎并输送至振动筛筛选。

(4)将筛选过的粉末放入紫外线臭氧消毒柜中灭菌 30 min。在无尘车间分装于玻璃瓶中,每瓶约 20 g,分装 374 瓶,将分装的样品放置室温干燥避光保存。

1.3.3 均匀性和稳定性实验

(1)均匀性实验

依据规范 JJF 1343—2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》^[11],将分装样品分别按顺序编号后,随机抽取 15 个样品进行均匀性测定。对待测的明胶中重金属铅(Pb)、铬(Cr)元素进行了均匀性检验,取样量为(0.1±0.05) g,每瓶独立取 3 个样品,使用优化后的 1.3.1 进行均匀性测试。采用方差分析法对样品进行均匀性检验。

(2)稳定性实验

①长期稳定性:本标准物质在 18 个月时间内,进行了 9 次长期稳定性监测,时间间隔为 0、1、2、4、6、9、12、15、18 个月,每次 5 个样品,每个样品测定 1 次,以平均值作为检测结果。利用 *t* 检验法对样品长期稳定性进行评价。

②短期稳定性:考察运输储存环境对总铅总铬含量测定结果的影响。随机抽取 5 个样品,置于 60 °C 恒温箱中,分别在第 0、6、12、18 d 抽取 1 个样品进行含量测定,每个样品测定 1 次,以平均值作为检测结果。利用 *t* 检验法对样品的短期稳定性进行检验。

1.3.4 标准物质的定值及溯源性

采用 3 种不同原理的测定方法,10 家实验室联合定值。

分别向各定值机构发送 2 瓶样品,每瓶样品分别平行测定 3 组数据。不确定度评定按照标准 GB/T 15000.3—2008^[15] 执行(包含因子 $k=2$)。

通过国家有证 Pb、Cr 标准溶液溯源,以有证标准溶液制作校准曲线,以保证溯源性。

2 结果与分析

2.1 均匀性检验

选取编号为 RMF001 的标准物质样本进行均匀性、稳定性及后续研究。均匀性检验方法取样量为 0.1 g,测定结果采用方差统计方法进行数据统计分析。经统计计算,标准物质样品中总铅(Pb)、总铬(Cr)元素的均匀性测定和分析结果如表 2 所示,所有标准物质样品中重金属元素的 *F* 值均小于 $F_{0.05}(14,15) = 2.42$,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)分别为 2.44% 和 1.46%,该标准物质样品中铅(Pb)、铬(Cr)元素的均匀性良好。

表 2 明胶中总铅、总铬标准物质均匀性检验结果

Table 2 Uniformity test results of total lead and total chromium reference substances in gelatin

样品	铅		铬	
	<i>F</i> 值	RSD/%	<i>F</i> 值	RSD/%
RMF001	1.34	2.44	2.13	1.46

2.2 稳定性检验

2.2.1 长期稳定性检验

长期稳定性是指在规定的保管、储存和使用条件下,在规定的时间内,使其描述的特性值保持在规定范围内的能力。瓶间均匀性已被验证,通过回归曲线方法进行稳定性监测结果判断。采用 1.3.1 的方法进行长期稳定性实验,结果见表 3。

表 3 明胶中总铅总铬标准物质长期稳定性测试结果

Table 3 Test results of long-term stability of total lead and total chromium in gelatin

元素	时间(年/月)	时间间隔/月	测量结果/(mg/kg)					平均值/(mg/kg)	精度 <i>S</i>	<i>t</i> 值
			v-1	v-2	v-3	v-4	v-5			
铅(Pb)	2015.1	0	32.5	31.7	32.7	31.8	32.1	32.17	-	-
	2015.2	1	32.7	32.8	31.6	32.1	32.6	32.38	0.47	0.68
	2015.3	2	32.7	33.0	32.2	31.4	32.6	32.38	0.54	0.61
	2015.5	4	32.1	32.1	32.1	32.1	32.8	32.25	0.38	0.32
	2015.7	6	32.2	31.4	31.6	32.8	32.1	32.01	0.48	0.53
	2015.10	9	31.9	32.7	32.4	32.8	32.1	32.38	0.42	0.77
	2016.1	12	32.6	31.7	32.5	31.9	31.4	32.02	0.47	0.51
	2016.4	15	32.1	32.3	32.3	32.3	32.2	32.26	0.32	0.41
	2016.7	18	32.8	32.2	32.0	32.7	32.6	32.46	0.40	1.12

表 3(续)

元素	时间(年/月)	时间间隔/月	测量结果/(mg/kg)					平均值 /(mg/kg)	精度 <i>S</i>	<i>t</i> 值
			v-1	v-2	v-3	v-4	v-5			
铬(Cr)	2015.1	0	43.3	44.6	43.7	42.9	43.1	43.53	-	-
	2015.2	1	43.5	43.4	44.5	43.2	44.0	43.71	0.61	0.46
	2015.3	2	43.0	44.1	43.1	43.5	42.8	43.28	0.59	0.67
	2015.5	4	43.8	42.5	43.9	42.9	43.7	43.36	0.64	0.44
	2015.7	6	44.5	43.3	43.4	44.7	43.1	43.79	0.70	0.58
	2015.10	9	42.5	44.4	43.4	44.0	43.8	43.62	0.69	0.20
	2016.1	12	44.0	44.2	43.1	43.4	44.0	43.75	0.56	0.60
	2016.4	15	42.1	43.6	43.0	43.5	43.8	43.21	0.66	0.77
	2016.7	18	42.9	44.4	44.2	43.0	43.5	43.60	0.68	0.17

将表 3 中的数据, 以 *X* 代表时间, 以 *Y* 代表标准物质的特性量值, 拟合成一条直线来进行稳定性监测结果判断。基于斜率 β_1 的标准偏差 $S(\beta_1)$, 可用 *t* 检验进行以下判断: $|\beta_1| < t_{(0.05,8)} \cdot S(\beta_1)$, 则表明斜率不显著, 没有观察到不稳定性, 斜率的显著性验证见表 4。

表 4 明胶标准物质样品中长期稳定性统计结果
Table 4 Statistical result of long-term stability of gelatin reference material

样品	组分	斜率 β_1	截距 β_0	斜率的标准 偏差 $S(\beta_1)$	$t_{(0.05,8)} \cdot S(\beta_1)$
RMF001	铅(Pb)	0.002	33.2	0.00995	0.024
	铬(Cr)	-0.0005	43.5	0.0143	0.034

长期稳定性的 *t* 值均小于 $t_{(0.05,8)}=2.31$, $\beta_1 < t_{(0.05,8)} \cdot S(\beta_1)$, 因此没有观察到不稳定性。综上所述, 各标准物质的目标物在该包装储存条件下, 18 个月内是稳定的。

2.2.2 短期稳定性检验

采用一元线性回归分析标准物质短期稳定性, 斜率的显著性验证见表 5, $|\beta_1| < t_{(0.05,3)} \cdot S(\beta_1)$ 时, 斜率不显著, 因此没有观察到不稳定性。

表 5 明胶标准物质样品中短期稳定性统计结果
Table 5 Statistical result of short-term stability of gelatin reference material

样品	组分	储存环境	斜率 β_1	截距 β_0	斜率的标准 偏差 $S(\beta_1)$
RMF001	总铅	高温	0.006	32.2	0.0136
		低温	0.019	31.9	0.0127
	总铬	高温	0.005	43.7	0.0188
		低温	-0.021	43.6	0.0188

2.3 多家实验室定值

10 家实验室定值结果数据见表 6。10 家实验室合作定值时需对测量数据进行处理, 先采取偏态系数 $A = |m_3| / \sqrt{(m_2)^3}$ 和峰态系数 $B = m_4 / (m_2)^2$ 所有数据进行正态分布检验。定值数据正态分布检验见表 7。该组测量数据偏态系数 *A* 和峰态系数 *B* 分别小于相应的临界值 *A*₁ 和落入区间 *B*₁-*B*'₁ 中, 其中 $A_{(95\%,80)}=0.43$; $B_{(95\%,75)}=2.27\sim 3.87$, 各组分数据全部服从正态分布。

再用格拉布斯法进行组内可疑值检验。对每一组独立测量的数据进行格拉布斯法检验, 有残差 $|v_i| = |x_i - \bar{x}|$ 。当 $v_i > \lambda_{(\alpha, n)}S$ 时, 则 x_i 应被剔除。在 *n*=6 时, 格拉布斯的临界值为 $G_{(0.05)}$ 为 1.887, 所有组分的数据残差均小于 $\lambda_{(0.95, 6)}S$ 的值。10 家 6 组分数据全部通过格拉布斯检验, 无可疑值。

10 家实验室定值数据的等精度检验采用柯克伦法进行, 10 家各组分最终计算值 *C* 均小于临界值 $C_{(0.05,10,6)}=0.2823$, 各组数据是等精度的。对每一组独立测量的数据进行格拉布斯法检验以判断 10 家实验室各组分平均值是否有显著性差异, 在 *n*=10 时, 格拉布斯的临界值为 $G_{(0.05)}$ 为 2.29, 10 家实验室各组分定值数据平均值残差均小于 $\lambda_{(\alpha, n)}S$ 的值。10 家 6 组分数据全部通过格拉布斯检验, 组间数据无显著性差异, 总体平均值即为标准值。

2.4 不确定度评定

对于标准物质, 定值结果的不确定度由 3 部分组成, 分别为: 均匀性引入的不确定度(*u*_{bb})、稳定性引入的不确定度(*u*_s)、定值过程引入的不确定度(*u*_{char})。

表 6 10 家实验室定值结果数据
Table 6 Quantification results of 10 laboratories

组分	定值机构	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	平均值	标准偏差 S	方差 S^2
总铅	A	34.2	33.8	32.9	33.8	33.7	33.8	33.7	0.436	0.190
	B	33.8	34.3	33.4	34.8	34.3	34.3	34.1	0.482	0.232
	C	31.9	32.8	31.9	31.4	32.6	31.9	32.1	0.517	0.268
	D	30.7	31.1	30.8	31.1	31.3	30.9	31.0	0.201	0.040
	E	32.1	32.5	32.2	32.5	32.2	33.0	32.4	0.348	0.121
	F	32.9	33.0	32.6	33.1	33.0	32.7	32.9	0.223	0.050
	G	31.4	31.7	31.5	31.8	31.6	31.7	31.6	0.132	0.018
	H	31.2	30.6	29.5	30.7	30.2	30.5	30.5	0.571	0.326
	I	32.5	32.0	33.7	32.8	31.9	32.3	32.5	0.663	0.439
	J	31.2	31.3	30.1	32.0	30.9	31.3	31.1	0.604	0.365
总铬	A	41.3	40.5	39.8	40.9	41.5	41.1	40.9	0.629	0.395
	B	42.0	41.5	41.4	41.7	41.2	42.7	41.8	0.552	0.304
	C	43.1	42.5	42.9	43.0	42.5	43.0	42.8	0.255	0.065
	D	43.4	43.4	43.4	43.5	43.4	43.5	43.4	0.043	0.002
	E	44.2	43.9	43.8	43.9	43.9	44.1	44.0	0.161	0.026
	F	43.8	43.1	42.5	43.2	43.2	43.2	43.2	0.409	0.167
	G	42.7	41.1	43.1	42.5	42.9	41.4	42.3	0.845	0.714
	H	41.4	42.9	41.1	41.3	40.7	41.9	41.5	0.767	0.589
	I	46.2	45.1	45.1	45.9	45.4	46.2	45.6	0.515	0.265
	J	45.0	44.4	44.2	44.6	44.6	44.8	44.6	0.285	0.081

表 7 正态分布检验
Table 7 Normal distribution test

样品	组分	\bar{X}	$m_2 = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n$	$m_3 = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^3 / n$	$m_4 = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^4 / n$	A	B
RMF001	Pb	32.2	1.433	0.260	4.814	0.151	2.344
	Cr	43.0	2.162	0.371	11.576	0.117	2.476

2.4.1 均匀性引入的不确定度

在评定 u_{bb} 时一般需要考虑 2 个方面的因素：一是标准物质的均匀程度，用瓶间的标准偏差估计量 s_{bb} 衡量，它反应抽检样品瓶间的不均匀程度；二是检测方法的重复性水平即检测方法的重复性标准偏差 s_r 对瓶间标准偏差的贡献，用估计量 u'_{bb} 衡量。将 2.1 均匀性方差分析结果与所用方法的重复性以及该特性值标准不确定度的预期目标进行比较后，均匀性评估的测量方法重复性较差，有可能导致

$S_1^2 < S_2^2$ ，此时 $u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{S_2^2}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{u_{s_2^2}}}$ ， $u_{s_2^2}$ 为 S_2^2 自由度。其相对

不确定度 $u_{rel(bb)} = \frac{u_{bb}}{\bar{X}}$ ， \bar{X} 为均匀性验证的整体平均值。由此计算得到本系列明胶标准物质中铅(Pb)、铬(Cr)不均匀性带来的不确定度见表 8。

表 8 明胶标准物质样品中由不均匀性带来的不确定度(u_{bb})
Table 8 Uncertainty due to inhomogeneity in gelatin reference material samples (u_{bb})

样品	铅		铬	
	u_{bb}	$u_{rel(bb)}$	u_{bb}	$u_{rel(bb)}$
RMF001	0.301	0.00933	0.385	0.00881

2.4.2 稳定性引入的不确定度

对标准物质进行 4 次短期稳定性(18 d)和 9 次长期稳定性(18 个月)考察, 通过回归曲线方法来进行稳定性引起不确定度分量的计算。在表 4 和表 5 的计算前提下, $u_s = S(\beta_1) \cdot t$ (式中长期稳定性 t -给定的保存期限 18 个月, 短期稳定性 t -给定的保存期限 18 d), 由此计算得到本系列明胶标准物质中铅(Pb)、铬(Cr)长期稳定性带来的不确定度见表 9, 短期稳定性带来的不确定度见表 10。

表 9 明胶标准物质样品中由长期稳定性带来的不确定度
Table 9 Uncertainty to long-term stability in gelatin reference material samples

样品	组分	$u_s/(mg/kg)$	$u_{rel}(S)$
RMF001	铅(Pb)	0.358	0.0111
	铬(Cr)	0.514	0.0118

表 10 明胶标准物质样品中由短期稳定性带来的不确定度
Table 10 Uncertainty to short-term stability in gelatin reference material samples

样品	组分	储存环境	u_{rel}	$u_{rel}(sts)$
RMF001	总铅	高温	0.00757	0.0104
		低温	0.00711	
	总铬	高温	0.00774	0.0110
		低温	0.00778	

2.4.3 定值引入的不确定度

参与协同定值的所有数据经过检验, 均可以采纳进

行定值, 即本研究实验材料的特性值是各组平均值的均值。定值过程引入的不确定度 $u_{rel}(char)$ 主要包括联合定值(方法差异等)引入的不确定度 $u_{0rel}(char)$ 和定值过程(标准溶液等)引入的不确定度 $u_{rel}(C)$ 。

联合定值引入的不确定度由定值统计结果得出, 利用格拉布斯进行组间显著性差异检验时求得的标准偏差 S , 合成不确定度 $u_{0rel}(char) = \frac{S}{\sqrt{p}}$, 结果见表 11。

标液不确定度 $u_{rel}(C)$ 包括: 标液曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{1rel}(c_0)$ 、原标准溶液证书的相对标准不确定度 $u_{2rel}(c_0)$ 和一级稀释过程引入的不确定度 $u_{rel}(v_0)$, 合成标准溶液引起的相对标准不确定度为 $u_{rel}(C) = \sqrt{u_{1rel}^2(c_0) + u_{2rel}^2(c_0) + u_{rel}^2(v_0)}$, 合成结果见表 12。

合成定值引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(char)$ 合成公式如式(2)。

$$u_{rel}(char) = \sqrt{u_{rel}^2(C) + u_{0rel}^2(char)} \quad (2)$$

其中: $u_{0rel}(char)$: 定值结果统计得出的相对标准不确定度; $u_{rel}(C)$: 标准溶液本身的相对标准不确定度; m : 定值结果的总体平均值。定值引入的不确定度合成结果见表 13。

综上, 明胶中铅(Pb)、铬(Cr)元素含量的扩展不确定度是通过合成测定、均匀性和稳定性对特性值总不确定度的贡献来估计的, 合成公式如式(3)。

$$U_{CRM} = k \times m \times \sqrt{u_{rel}^2(char) + u_{rel}^2(bb) + u_{rel}^2(S) + u_{rel}^2(sts)} \quad (3)$$

式中, $k=2$, m 为各元素定值的总体平均值, 最终结果见表 14。

表 11 联合定值引入的各物质不确定度分量

Table 11 Uncertainty components of each substance introduced by joint determination

样品	组分	总体平均值/(mg/kg)	标准偏差 S	不确定度 U_{0char}	相对标准不确定度 $u_{0rel}(char)$
RMF001	铅(Pb)	32.2	1.18	0.374	0.0116
	铬(Cr)	43.0	1.47	0.465	0.0108

表 12 合成标准溶液引入的相对不确定度

Table 12 Relative uncertainty introduced by the synthetic standard solution

不确定度	铅	铬
$u_{1rel}(c_0)$	0.00753	0.0107
$u_{2rel}(c_0)$	0.001	0.0005
$u_{rel}(v_0)$	0.00659	0.00659
$u_{rel}(C)$	0.0101	0.0126

表 13 合成定值引入的相对不确定度 $u_{rel}(char)$

Table 13 Relative uncertainty introduced by the resultant fixed value $u_{rel}(char)$

样品	组分	$u_{rel}(char)$
RMF001	铅(Pb)	0.0154
	铬(Cr)	0.0166

2.5 定值结果

在置信水平为 95%, $k=2$ 时, 得到重金属元素的最终结果见表 15, 不确定度表达采取只进不舍的原则进行修约。

3 结论

本研究以明胶为基体作为研究目标, 综合考虑国内

外实验室质量控制使用总铅、总铬标准物质质量要求, 通过大量实验尝试, 最终制备成明胶中总铅、总铬成分分析标准物质, 对样品制备均匀性、稳定性等过程进行研究, 并对所获得的样本进行定值与不确定度评定, 给出样品的特性量值, 对我国明胶中有毒有害成分标准物质体系的进一步完善做出重要贡献

表 14 明胶标准物质样品中各组分不确定度(U_{CRM} , mg/kg)
Table 14 Uncertainty of each component in the gelatin reference material sample (U_{CRM} , mg/kg)

样品	组分	$u_{rel}(char)$	$u_{rel}(bb)$	$u_{rel}(s)$	$u_{rel}(sts)$	$u_{rel}(CRM)$	$U_{CRM}(k=2)$
RMF001	铅(Pb)	0.0154	0.00933	0.0111	0.0104	0.0236	1.52
	铬(Cr)	0.0166	0.00881	0.0118	0.0110	0.0248	2.13

表 15 明胶标准物质最终标准值(mg/kg)
Table 15 Final standard value of gelatin reference substance(mg/kg)

样品	铅(Pb)		铬(Cr)	
	标准值/(mg/kg)	$U(k=2)$ /(mg/kg)	标准值/(mg/kg)	$U(k=2)$ /(mg/kg)
RMF001	32.2	1.6	43.0	2.2

参考文献

- 张换换, 李明霞, 李文飞, 等. 明胶的制备及其在日用化学品中的应用[J]. 口腔护理用品工业, 2011, 21(2): 29-31.
ZHANG HH, LI MX, LI WF, *et al.* Preparation and application in daily chemicals of gelatin [J]. Oral Care Ind, 2011, 21(2): 29-31.
- 缪进康. 明胶及其在科技领域中的利用[J]. 明胶科学与技术, 2009, 29(1): 28-49, 51.
LIAO JK. Application in science and technology field of gelatin [J]. Sci Technol Gelatin, 2009, 29(1): 28-49, 51.
- 谢观凤, 李培源. 明胶的制备及其应用研究[J]. 山东化工, 2009, 48(19): 76-81.
XIE GF, LI PY. Preparation and application of gelatin [J]. Shandong Chem Ind, 2009, 48(19): 76-81.
- 潘云雪, 陈成飞, 金朦娜, 等. ICP-MS 测定明胶空心胶囊中铅、铬、镉、砷、铜的含量[J]. 中国现代应用药学, 2014, 31(3): 339-342.
PAN YX, CHEN CF, JIN MN, *et al.* Determination of Pb, Cr, Cd, As and Cu in vacant gelatin capsules by ICP-MS [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2014, 31(3): 339-342.
- 徐娇. 试论非食用物质的危害与管理[J]. 中国卫生监督杂志, 2012, 19(3): 244-248.
XU J. Discussion of harm and management of non-food materials [J]. Chin J Health Inspect, 2012, 19(3): 244-248.
- 陈超, 陈瑜, 俞辉. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定胶囊和片剂用明胶中铬含量[J]. 分析化学, 2006, 34(12): 1820.
CHEN C, CHEN Y, YU H. Determination of chromium in gelatin for capsules and tablets by graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion [J]. Chin J Anal Chem, 2006, 34(12): 1820.
- GB 6783—2013 食品安全国家标准 食品添加剂 明胶[S].
GB 6783—2013 National food safety standard-Food additive-Gelatin [S].
- 张颖, 张大成, 马新文, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术定量分析食用明胶中的铬元素[J]. 物理学报, 2014, 63(14): 145202.
ZHANG Y, ZHANG DC, MA XW, *et al.* Quantitative analysis of chromium in edible gelatin by using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Acta Phys Sin, 2014, 63(14): 145202.
- 张丽平, 余晓琴, 王颖. ICP-MS 法测定保健食品用明胶空心胶囊中的重金属[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 104-106, 188.
ZHANG LP, YU XQ, WANG Y. Determination of heavy metal elements in vacant gelatin capsules by ICP-MS [J]. Food Mach, 2012, 28(5): 104-106, 188.
- 贺峥, 黄雅钦, 石绍军. 湿法消解测定食用明胶中的微量铬[J]. 分析实验室, 2009, 28(5): 97-100.
HE Z, HUANG YQ, SHI SJ. Determination of microscale Cr in edible gelatin by wet digestion [J]. Chin J Anal Lab, 2009, 28(5): 97-100.
- JJF 1343—2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S].
JJF 1343—2012 General and statistical principles for characterization of reference materials [S].
- 郎爽, 王颖, 陈冬梅, 等. 香蕉汁中苯甲酸、柠檬黄和日落黄标准物质的研制[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6417-6423.
LANG S, WANG Y, CHEN DM, *et al.* Preparation of reference materials of benzoic acid, lemon yellow and sunset yellow in banana juice [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(18): 6417-6423.
- 孟凡敏, 阚莹. 标准物质稳定性不确定度的评估[J]. 计量学报, 2010, 31(1): 112-114.

- MENG FM, KAN Y. Stability uncertainty evaluation of reference material [J]. *Acta Metrol Sin*, 2010, 31(1): 112–114.
- [14] 尹太坤, 杨方, 刘正才, 等. 全蛋冻干粉中4种苏丹染料残留基体标准物质的研制[J]. *分析实验室*, 2015, 34(11): 1286–1290.
- YIN TK, YANG F, LIU ZC, *et al.* Preparation of matrix reference material for sudan residues in freeze-dried egg powder [J]. *Chin J Anal Lab*, 2015, 34(11): 1286–1290.
- [15] GB/T 15000.3—2008 标准样品工作导则(3)标准样品定值的一般原则和统计方法[S].
- GB/T 15000.3—2008 Directives for the work of reference materials(3)-Reference materials-General and statistical principles for

certification [S].

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介

王 乐, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品中有毒有害物质检测与分析。
E-mail: 183825851@qq.com