

# 原子吸收光谱法检测含乳饮料中铜的不确定度评定

李海星, 段亚军\*, 马海军, 赵军妮, 康海龙  
(蒙牛乳业(宝鸡)有限公司, 宝鸡 721013)

**摘要:** **目的** 对原子吸收光谱法检测含乳饮料中铜元素含量的不确定度进行评定。**方法** 从测量重复性、校准曲线等方面分析该方法的不确定度来源, 依据 GB/T 5009.13-2003《食品中铜的测定》建立数学模型, 根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度的评定与表示》对测量结果的各不确定度来源进行分析和量化。**结果** 当含乳饮料中铜含量为 0.29 mg/L 时, 其扩展不确定度为 0.022 mg/L ( $k=2$ )。不确定度主要来源于试样测定时标准曲线使用玻璃量具的引入, 其次是测量重复性引入的不确定度。**结论** 本研究可为原子吸收法测定含乳饮料中铜含量的测量准确性提供参考。

**关键词:** 铜; 原子吸收法; 含乳饮料; 不确定度

## Uncertainty evaluation for determination of copper in milk beverage by atomic absorption spectrometry

LI Hai-Xing, DUAN Ya-Jun\*, MA Hai-Jun, ZHAO Jun-Ni, KANG Hai-Long  
(Mengniu Dairy (Baoji) Co., Ltd., Baoji 721013, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the uncertainty for determination of copper content in milk beverage by atomic absorption spectrometry. **Methods** From the measurement repeatability and the standard curve analysis, the uncertainty sources of the method was analyzed. According to GB/T 5009.13-2003 *Determination of copper in the food*, the mathematical model was established. According to JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of measurement uncertainty*, the uncertainty sources of the measured results were analyzed and quantified. **Results** when the copper content in milk beverage was 0.29 mg/L, the expanded uncertainty was 0.022 mg/L ( $k=2$ ). The uncertainty mainly came from standard curve introduced by the using of measuring glass, followed by the uncertainty of measurement repeatability. **Conclusion** This paper can provide reference for measurement accuracy of copper content in milk beverage by atomic absorption spectrometry.

**KEY WORDS:** copper; atomic absorption method; milk beverage; uncertainty

## 1 引言

近年来, 微量元素与人体健康的关系越来越受到人们的重视。铜作为人体内必不可少的微量元素之一, 在人的整个生命过程中具有举足轻重的地位。铜参与人体 30 多种酶的组成和活化, 铜缺乏将使记忆衰退、思维紊乱、反应迟钝, 甚至步态不稳、运动失常等。铜过量会使血红

蛋白变性发生溶血性贫血, 也会引起肝损害出现慢性肝炎, 还会使小脑运动失常引起帕金森氏综合症等<sup>[1]</sup>。

含乳饮料指以乳或乳制品为原料, 加入水及适当辅料经配制或发酵而成的饮料制品<sup>[2]</sup>。本研究采用 GB/T 5009.13-2003《食品中铜的测定》<sup>[3]</sup>中原子吸收光谱法测定某品牌配制型含乳饮料中铜的含量, 依据 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[4]</sup>对检测过程中影响测量结

\*通讯作者: 段亚军, 检验工程师, 主要研究方向为乳品检验分析。E-mail: duanyajun@mengniu.cn

\*Corresponding author: DUAN Ya-Jun, Inspection Engineer, Mengniu Dairy (Baoji) Co., Ltd., Baoji 721013, China, E-mail: duanyajun@mengniu.cn

果不确定性的各种因素进行分析和评定, 从而确定影响不确定度的主要因子, 为改进测量准确性提供参考<sup>[5]</sup>。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

TAS-990 火焰原子吸收分光光度计(北京普析公司); SX2-12-30 马弗炉(北京福马公司); 硝酸(优级纯, 天津福晨公司); 1000  $\mu\text{g/mL}$  铜单元素溶液标准物质(中国计量科学研究院)。

配制型含乳饮料样品, 市售。

### 2.2 样品制备及检测

直接吸取 4 mL 混匀试样置于瓷坩埚中, 放置在电加热板上炭化至不冒烟, 移入马弗炉中(500 $\pm$ 25)  $^{\circ}\text{C}$  灰化 2 h, 冷却后取出, 加入 0.5 mol/L 硝酸溶液进行溶解, 依据 GB/T 5009.13-2003 《食品中铜的测定》<sup>[3]</sup>进行检测。

### 2.3 数学模型建立

原子吸收法检测铜的数学模型:

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times V \times 1000}{m \times 1000}$$

式中:

$X$ —试样中铜的含量, mg/L;

$A_1$ —测定用试样中铜的含量,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$A_2$ —试剂空白液中铜的含量,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$V$ —试样处理后的总体积, mL;

$m$ —试样质量或体积, mL。

## 3 结果与分析

### 3.1 结果分析

配制 0.0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0  $\mu\text{g/mL}$  共 7 个点的铜标准溶液, 每个浓度点测定 3 次, 所得吸光度结果如表 1。

用最小二乘法进行线性拟合, 得标准曲线方程为:  $Y=0.1560X+0.0002$ , 相关系数  $r=0.99964$ 。

对含乳饮料试样中的铜含量进行测定, 所得结果如表 2。

### 3.2 不确定度来源分析

从检测过程及数学模型可知, 样品中铜含量的不确定度来源主要有:

(1) 测量重复性带来的不确定度;

(2) 试样铜含量引入的不确定度: 校准曲线自身(包含仪器自身引入的不确定度)、标准物质浓度本身、标准曲线配制过程使用玻璃仪器;

(3) 量取试样体积引入的不确定度: 移液器量取样品;

(4) 试样定容处理引入的不确定度: 刻度吸管加入 0.5 mol/L 硝酸引入的不确定度。

(5) 炭化、灰化等处理引入的不确定度: 回收率引入的不确定度。

### 3.3 各分量标准不确定度的评估<sup>[6-9]</sup>

#### 3.3.1 测量重复性的相对标准不确定度

将表 2 中 6 组平行样数据依据贝塞尔公式进行计算, 得到标准偏差  $S=0.0149$ ; 样品测量重复性的标准不确定度

表 1 吸光度值结果( $n=3$ )  
Table 1 Results of absorbance value ( $n=3$ )

浓度( $\mu\text{g/mL}$ )	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
吸光度							
1	0.0000	0.015	0.031	0.063	0.094	0.128	0.152
2	0.0000	0.015	0.031	0.064	0.094	0.129	0.153
3	-0.0001	0.015	0.031	0.064	0.095	0.128	0.154

表 2 含乳饮料中铜含量 ( $n=6$ )  
Table 2 Copper content of milk beverage( $n=6$ )

序号	1	2	3	4	5	6
结果/(mg/mL)	0.29	0.29	0.29	0.27	0.30	0.32
平均值/(mg/mL)	0.29					
标准差 $S$	0.0149					

$U_1 = \frac{S}{\sqrt{P}}$ ,  $P$  为测定次数, 计算得  $U_1 = \frac{0.0149}{\sqrt{6}} = 0.0061 \text{ mg/L}$ ,

则测量重复性相对标准不确定度  $U_{1\text{Rel}} = \frac{0.0061}{0.29} = 0.021$ 。

### 3.3.2 试样铜含量引入的不确定度

#### 3.3.2.1 校准曲线自身不确定性引入的不确定度

校准曲线自身引入的不确定度按照公式:

$$U_c(c) = \frac{S_R}{B_1} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{(c - \bar{c})^2}{\sum_{j=1}^{n_2} (c_j - \bar{c})^2}}$$

由 3.1 中得出标准曲线公式为  $Y = 0.1560X + 0.0002$ , 将数据带入式中计算可得,  $S_R = 0.002$ , 则  $U_{2,1} = 0.0065 \text{ mg/L}$ ,

其相对标准不确定度为  $U_{2,1\text{Rel}} = \frac{0.0065}{0.29} = 0.022$ 。

#### 3.3.2.2 标准物质自身引入的不确定度

查标准物质证书, 铜元素标准溶液的浓度为  $1000 \mu\text{g/mL}$ , 扩展不确定度为  $1 \mu\text{g/mL}$ 。按正态分布置信概率  $P = 95\%$ , 包含因子  $k = 2$ , 则铜元素相对不确定度为:

$$U_{2,2\text{Rel}} = \frac{1}{2 \times 1000} = 0.0005。$$

#### 3.3.2.3 标准曲线配制过程中玻璃仪器量取体积引入的不确定度

##### (1) 玻璃仪器校准引入的不确定度

标准溶液配制过程中分别使用了 A 级的 25、50 mL 单标线容量瓶及 1、2、5 mL 刻度吸管, 参照 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[10]</sup>可知, 25、50 mL 单标线容量瓶及 1、2、5 mL 刻度吸管的容量允差分别为  $\pm 0.03$ 、 $\pm 0.05$ 、 $\pm 0.025$ 、 $\pm 0.012$  和  $\pm 0.008 \text{ mL}$ <sup>[10]</sup>, 按均匀分布考虑, 包含因子  $k = 3$ , 则

$$U_{\text{容}25(1)} = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}, U_{\text{容}50(1)} = 0.029 \text{ mL}, U_{\text{吸}5(1)} = 0.014 \text{ mL}, U_{\text{吸}2(1)} = 0.0069 \text{ mL}, U_{\text{吸}1(1)} = 0.0046 \text{ mL}。$$

##### (2) 实验室温度变化引入的不确定度

检测过程中室温变化为  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ mL}/^\circ\text{C}$ , 则  $U_{\text{容}25(2)} = \frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 25}{\sqrt{3}} = 0.015 \text{ mL}$ ,  $U_{\text{容}50(2)} = 0.030 \text{ mL}$ ,  $U_{\text{吸}5(2)} = 0.0030 \text{ mL}$ ,  $U_{\text{吸}2(2)} = 0.0012 \text{ mL}$ ,  $U_{\text{吸}1(2)} = 0.00061 \text{ mL}$ 。

故容量瓶引入的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{容}25\text{Rel}} = \frac{\sqrt{U_{\text{容}25(1)}^2 + U_{\text{容}25(2)}^2}}{25} = 0.00091, U_{\text{容}50\text{Rel}} = 0.00083。$$

使用 5 mL 刻度吸管配制标准曲线时量取体积分别为 5.0、2.5 mL, 因此得出 5 mL 刻度吸管引入的相对不确定度分别为:

$$U_{\text{吸}5,1\text{Rel}} = \frac{\sqrt{U_{\text{吸}5(1)}^2 + U_{\text{吸}5(2)}^2}}{5} = 0.0029, U_{\text{吸}5,2\text{Rel}} = 0.0057。$$

使用 2 mL 刻度吸管配制标准曲线时量取体积分别为 2.0、1.5 mL, 因此得出 2 mL 刻度吸管引入的相对不确定度分别为:

$$U_{\text{吸}2,1\text{Rel}} = \frac{\sqrt{U_{\text{吸}2(1)}^2 + U_{\text{吸}2(2)}^2}}{2} = 0.0035, U_{\text{吸}2,2\text{Rel}} = 0.0047。$$

使用 1 mL 刻度吸管配制标准曲线时量取体积分别为 1.0、0.5、0.25 mL, 因此得出 1 mL 刻度吸管引入的相对不确定度分别为:

$$U_{\text{吸}1,1\text{Rel}} = \frac{\sqrt{U_{\text{吸}1(1)}^2 + U_{\text{吸}1(2)}^2}}{1} = 0.0046, U_{\text{吸}1,2\text{Rel}} = 0.0093, U_{\text{吸}1,3\text{Rel}} = 0.019。$$

在标准溶液配制过程中 25 mL 容量瓶使用 7 次, 50 mL 容量瓶使用 2 次, 5 mL 刻度吸管使用 3 次, 2 mL 刻度吸管使用 2 次, 1 mL 刻度吸管使用 3 次, 则标准溶液配制过程中引入的相对不确定度为:

$$U_{\text{配制Rel}} = \sqrt{7 \times 0.00091^2 + 2 \times 0.00083^2 + 2 \times 0.0029^2 + 0.0057^2 + 0.0035^2 + 0.0047^2 + 0.0046^2 + 0.0093^2 + 0.019^2} = 0.024,$$

则铜含量引入的不确定度为:

$$U_{3,2\text{Rel}} = \sqrt{0.022^2 + 0.0005^2 + 0.024^2} = 0.033。$$

### 3.3.3 量取试样体积引入的不确定度

#### (1) 移液器校准引入的不确定度

在样品制备过程中, 使用 5 mL 移液器吸取 4 mL 样品进行处理, 参照 JJG646-2006《移液器检定规程》<sup>[11]</sup>可知, 5 mL 移液器的容量允差为  $0.6\%$ <sup>[11]</sup>, 按均匀分布考虑, 包含因子  $k = 3$ , 因此,

$$U_{\text{移}5(1)} = \frac{0.6\% \times 5}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}。$$

#### (2) 实验室温度变化引入的不确定度

检测过程中室温为  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ mL}/^\circ\text{C}$ , 则

$$U_{\text{移}5(2)} = \frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.0030 \text{ mL};$$

故量取试样体积引入的相对标准不确定度为:

$$U_{3,3\text{Rel}} = \frac{\sqrt{U_{\text{移}5(1)}^2 + U_{\text{移}5(2)}^2}}{4} = 0.0043。$$

### 3.3.4 试样定容处理引入的不确定度

#### (1) 刻度吸管校准引入的不确定度

灰化后样品, 使用 10 mL 刻度吸管吸取 10 mL  $0.5 \text{ mol/L}$  硝酸溶液直接进行溶解, 参照 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[10]</sup>可知, 10 mL 刻度吸管的容量允差为  $0.05 \text{ mL}$ , 按均匀分布考虑, 包含因子  $k = 3$ , 因此  $U_{\text{吸}10(1)} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}$ 。

$$U_{\text{吸}10(1)} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}。$$

#### (2) 实验室温度变化引入的不确定度

检测过程中室温为  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , 水的膨胀系数为

$$2.1 \times 10^{-4} \text{ mL}/^\circ\text{C}, \text{ 则 } U_{\text{吸}10(2)} = \frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 10}{\sqrt{3}} = 0.0061 \text{ mL}.$$

试样处理引入的相对标准不确定度为:  $U_{3,4 \text{ Rel}}$

$$= \frac{\sqrt{U_{\text{吸}10(1)}^2 + U_{\text{吸}10(2)}^2}}{10} = 0.0030.$$

### 3.3.5 炭化、灰化等处理引入的不确定度

由于样品炭化、灰化可能不完全或者过程损失, 将使样品中铜的含量不能 100% 进入到待测溶液中。依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[4]</sup>, 查 GB/T 27404《实验室质量控制规范 食品理化检测》<sup>[12]</sup> 本方法回收率

范围为 90%~110%, 则  $U_{3,5 \text{ Rel}} = \frac{(10\% + 10\%)^2}{12} = 0.0033$ 。

## 3.4 合成标准不确定度

各分量引入的不确定度如表 3<sup>[6-9]</sup>。

表 3 各分量引入的不确定度

Table 3 Uncertainty of the introduction of each component

序号	符号	来源	相对标准不确定度
1	$U_{1 \text{ Rel}}$	测量重复性	0.021
2	$U_{3,2 \text{ Rel}}$	试样铜含量测定	0.033
3	$U_{3,3 \text{ Rel}}$	量取试样体积	0.0043
4	$U_{3,4 \text{ Rel}}$	试样定容处理	0.0030
5	$U_{3,5 \text{ Rel}}$	炭化、灰化处理	0.0033

按照公式合成标准不确定度为:

$$U_{(x)} = 0.29 \times \sqrt{0.021^2 + 0.033^2 + 0.0043^2 + 0.0030^2 + 0.0033^2} = 0.011 \text{ mg/L}.$$

## 3.5 扩展不确定度

取包含因子  $k=2$ , 置信概率为 95%, 则扩展不确定度  $U_{(x)} = 2 \times 0.011 \text{ mg/L} = 0.022 \text{ mg/L}$ 。

## 4 结 论

通过对含乳饮料中铜元素含量不确定度的评定可知, 其不确定度主要来源于试样测定时标准曲线使用玻璃量具引入的不确定度, 其次是测量重复性引入的不确定度, 而量取试样体积使用移液器、试样处理时刻度吸管及回收率引入的不确定度较小, 可忽略。

量器具特别是玻璃量具对铜检测过程中不确定度的影响较大, 在日常测定时可以通过使用更精密的量器具代替玻璃刻度吸管, 或在配制小浓度标准溶液时使用更精密量器具进行量取来减少测定过程中的不确定度, 另外可通过调节原子吸收仪器的最佳状态、前处理细节的把控来减少测量重复性引入的不确定度。

## 参考文献

- [1] 李青仁, 王月梅. 微量元素铜与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(3): 61-62.  
Li QR, Wang YM. Trace elements copper and human health [J]. Stud Trace Elem Health, 2007, 24(3):61-62.
- [2] GB/T 21732-2008 含乳饮料[S].  
GB/T 21732-2008 Milk beverage [S].
- [3] GB/T 5009.13-2003 食品中铜的测定[S].  
GB/T 5009.13-2003 Determination of copper in foods [S].
- [4] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].  
JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [5] CNAS GL06:2006 化学分析中不确定度的评估指南[S].  
CNAS GL06:2006 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [6] 赵媛, 张燕宾, 解鑫, 等. ELISA 法测定牛奶中链霉素不确定度的评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(7): 1517-1520.  
Zhao Y, Zhang YB, Xi X, et al. Evaluation of the uncertainty in measuring streptomycin in milk by ELISA [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(7): 1517-1520.
- [7] 高宏, 徐慧, 郭芳芳, 等. 牛奶中艾氏剂、狄氏剂测定的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(7): 315-320.  
Gao H, Xu H, Guo FF, et al. Evaluation of uncertainty of aldrin and dieldrin in milk [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(7): 315-320.
- [8] 崔向云, 张雪峰, 袁凤琴, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中土霉素残留的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 546-550.  
Cui XY, Zhang XF, Yuan FQ, et al. Uncertainty evaluation of oxytetracycline in liquid milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(2): 546-550.
- [9] 马小宁, 赵泽, 姬勇. 原子吸收光谱法测定奶粉中铁含量的不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2012, 20(6): 31-33.  
Ma XN, Zhao Z, Ji Y. Determination of iron uncertainty in milk powder by atomic absorption spectrometry [J]. Adv Meas Lab Manag, 2012, 20(6): 31-33.
- [10] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].  
JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].
- [11] JJG 646-2006 移液器检定规程[S].  
JJG 646-2006 Verification regulation of locomotive pipette [S].
- [12] GB/T 27404 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].  
GB/T 27404 Criterion on quality control of laboratories-Food physical and chemical testing [S].

(责任编辑: 姚 菲)

## 作者简介



李海星, 检验员, 主要研究方向为乳品检验分析。

E-mail: 708839320@qq.com



段亚军, 检验工程师, 主要研究方向为乳品检验分析。

E-mail: duanyajun@mengniu.cn