

基于 Top-down 控制图法评定大虾成分分析标准物质中镉含量测定的不确定度

谭秀慧^{1,2,3}, 吴蓓琦^{1,2,3*}, 杨洪生^{1,2,3}, 殷悦¹, 郑伟⁴, 刘畅^{1,2,3}, 张秋云^{1,2,3}, 夏莉萍^{1,2,3}

(1. 江苏省淡水水产研究所, 江苏 南京 210017; 2. 江苏省水产质量检测中心, 江苏 南京 210017; 3. 农业农村部渔业产品质量监督检验测试中心(南京), 江苏 南京 210017; 4. 江苏省产品质量监督检验研究院, 江苏 南京 210007)

摘要:采用 Top-down 控制图法对石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)测定大虾成分分析标准物质中镉进行不确定度评定。按照 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》的检测方法,使用大虾成分分析标准物质 GBW10050,对镉含量进行测定,基于 Top-down 控制图法对积累数据进行检验和分析。表明测量结果符合正态性和独立性假设,控制图分析表明测量系统处于统计受控状态,GBW10050 中镉含量的不确定结果为 0.001 8 mg/kg。Top-down 控制图法可准确反映实验室在期间精密度测量条件下的测量水平,对于已经确定测量不确定度来源的实验室,推荐采用 Top-down 控制图法进行实验室质控水平的长期评定。[中国渔业质量与标准,2022,12(3):39-44]

关键词:大虾成分分析标准物质;镉;Top-down 控制图法;不确定度;石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: O657.3; TS254.7

文献标志码: A

文章编号: 2095-1833(2022)03-0039-06

镉是一种具有高度生物活性的重金属,其毒性强、难降解、具有致癌、致畸和致突变作用^[1-3]。镉被生物体摄入后,会导致肝脏、肾脏、骨骼、生殖器官的损伤,引起机体急性慢性中毒^[4-6],因此一直是环境保护与人体健康领域关注的重点^[7-9]。研究表明,部分地区鱼类等水生生物生长环境存在镉污染现象,李嘉明等^[10]发现虾塘生态系统中底泥 Cd 的生态风险最高;赵汉取等^[11]调查发现浙北地区鱼类养殖池塘表层沉积物中镉的潜在生态风险系数较高;代静等^[12]研究发现大明湖表层沉积物中重金属镉偏中度污染。由于镉具有生物累积性^[13-15],养殖环境中的镉通过食物链传递在动植物体累积,导致水产品存在一定程度的镉污染问题。食用镉含量超标的水产品,将直接危害人体健康,因此,镉是水产品质量安全的重要检测指标之一。

测量结果的不确定度评定是检测机构的实验室内部质量控制所用的一种重要手段,随着实验室检测/校准结果的可靠性要求越来越高,不确定度评定越来越受到重视,CNAS-GL009:2018《材料理化检

验测量不确定度评估指南及实例》规定检测实验室应有能力对每一项有数值要求的测量结果进行测量不确定度评定。测量不确定度评定方法主要有 Bottom-up(自下而上)和 Top-down(自上而下)法,Bottom-up 法又称 GUM 法,是一种传统的且目前应用较多的方法^[16-18],该方法的优点是可分析并量化影响测量结果准确性的主要因素,并针对性地提出减少不确定度的相应措施,但由于该方法需要考虑测量过程中所涉及的所有不确定分量,计算过程复杂,对评定人员具有较高的要求,难以在实验室中广泛开展。Top-down 法于 1995 年由英国皇家化学学会分析方法委员会(Analytical Methods Committee, AMC)首次提出,在确保实验室测量系统处于统计受控状态的前提下,通过一段时期内精密度测量统计下的质控数据直接进行测量不确定的评定,主要有精密度法、控制图法、线性拟合法、经验模型法等。目前,Top-down 法已应用于环境检测^[19-20]、理化分析^[21-22]的不确定度评定,并被证实具有良好的推广价值。

本实验室在前期工作中,已经使用传统 GUM 法

收稿日期: 2021-12-14; **接收日期:** 2022-03-04

资助项目: 江苏省“333 高层次人才培养工程”项目(BRA2019093);江苏省农业科技自主创新资金“江苏重要渔业水域及水产品有毒有害物质风险监测”项目[CX(19)3007]

第一作者: 谭秀慧(1983-),高级工程师,主要研究方向为水产品质量安全检测, E-mail: tanxiuhui04@126.com

通信作者: 吴蓓琦,高级工程师,主要研究方向为水产品质量安全, E-mail: 1142096165@qq.com

对水产品中镉含量测定进行了不确定评定^[23],确定了不确定度主要来源为标准曲线拟合、测量结果的重复性、标准溶液配制和方法回收率,称量过程和定容体积引入的不确定度可忽略。本研究拟对 GUM 法进行进一步简化和延伸,利用 Top-down 质控图法进行不确定度评定,依据测量系统的统计规律,评估实验室内各因素对测量不确定度的综合影响,通过离群值检验、数据正态性和独立性检验、偏倚估计的检验,判断检测过程是否处于受控状态,对实验室质控进行有效性评价,从而使实验室能够及时提高检测水平。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

镉标准储备液(100 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);大虾成分分析标准物质 GBW10050;镉的参考值为(0.039 ± 0.002) mg/kg;硝酸镁(试剂级,美国 Sigma-Aldrich);磷酸二氢铵(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);过氧化氢(优级纯,国药集团化学试剂有限公司)。

Agilent 280 DUO 原子吸收光谱仪(美国 Agilent 公司);BSA224S 电子天平(德国 Sartorius 公司);Milli-Q Integral 5 超纯水仪(美国 Millipore 公司);ETHOS ONE 微波消解仪(意大利 Milestone 公司);EH20A plus 赶酸仪(美国 LabTech 公司)。

1.2 实验方法

参照 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》^[24],用天平称取 0.5 g 大虾成分分析标准物质(精确至 0.000 1g)于微波消解罐内,加入 5 mL 硝酸、1 mL 过氧化氢和 2 mL 超纯水,放置 1 h 后,按照仪器条件进行微波消解。消解结束后,取出消解罐,置于赶酸仪中于 100 °C 赶酸浓缩至 1~2 mL,用超纯水定容至 25 mL,采用石墨炉原子吸收光谱法进行测定。

2 结果与分析

2.1 数据采集

结合实验室日常检测任务,按照实验方法对大虾成分分析标准物质镉含量进行测定,每个月测定 3~4 次,连续测定 12 个月,共得到 42 组测量结果。

2.2 离群值检验

将测量结果 Y_i 按照时间排序,用 Grubbs 检验法对测量数据进行离群值检验,Grubbs 统计量按式(1)计算:

$$G = \frac{\max |y_i - \bar{y}|}{s} \quad \text{式(1)}$$

式中 G 为 Grubbs 统计量, $\bar{y}$ 、 s 分别为 y_i 均值和标准差。经计算, $G = 2.121$,查阅 Grubbs 临界表, $G_{0.05,42} = 2.887$, $G < G_{0.05,42}$,这表明在 95% 置信度下所采集的 42 组数据无离群值。

2.3 数据正态性和独立性检验

将非离群测量结果按升序排列后,记为 x_i ,其标准化值 w_i 按式(2)计算:

$$w_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s_i} \quad \text{式(2)}$$

式中 s_i 为 x_i 按贝塞尔公式求得的标准差(s)或移动极差(MR)公式求得的标准差(s_R),其中 $MR_i = |x_{i+1} - x_i|$, $\overline{MR} = 1.128s_R$ 。

利用 Excel 软件中的 NORMDIST 函数将 w_i 转化为正态概率 p_i 值,计算 A^2 值和 A^{2*} 值,计算公式如下:

$$\begin{aligned} A^2 &= -\frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} - n \\ &= -\frac{\sum_{i=1}^n (2i-1) [\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]}{n} - n \end{aligned} \quad \text{式(3)}$$

$$A^{2*} = A^2 \times \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2}\right) \quad \text{式(4)}$$

式中, A^{2*} 为正态统计量, A^2 的修正值;按 s 计算时表示为 $A^{2*}(s)$,按 MR 计算时表示为 $A^{2*}(MR)$; n 为测量次数。

由计算可知,显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时,临界值 $A^{2*}(0.05) = 0.752$, $A^{2*}(s) < 0.752$,且 $A^{2*}(MR) < 0.752$,故接受表 1 数据在 95% 包含概率下的正态性和独立性的假定。

2.4 控制图的建立

测量系统经检验符合正态性和独立性假设后,需建立平均值控制图和移动极差控制图,以判定采集数据分布是否存在异常。同时,由于系统偏移量较小,平均值控制图还需叠加指数加权移动平均值。

表 1 GBW10050 镉含量测量结果的统计

Tab.1 Statistical results of cadmium contents in GBW10050

时序 Timing	测量结果			标准差计算结果			移动极差 MR 计算结果		
	Measurement results			Calculated results of standard deviation			Calculated results of moving range		
	检测 数值	移动 极差	升序 排列	标准 化值	正态 概率值	正态 统计量	标准 化值	正态 概率值	正态 统计量
	Measurement value y_i	Moving range $ MR $	Ascending order x_i	Standardized value $w_i(s)$	Normal probability values	Normal statistics $A_i(s)$	Standardized value	Normal probability values	Normal statistics
1	0.040 3	0.000 6	0.037 3	-2.120 8	0.017 0	-7.216 4	-2.136 6	0.016 3	-7.282 9
2	0.039 7	0.000 3	0.037 4	-2.011 2	0.022 2	-20.167 9	-2.026 2	0.021 4	-20.348 2
3	0.039 4	0.000 6	0.037 6	-1.792 1	0.036 6	-28.988 7	-1.805 5	0.035 5	-29.230 6
4	0.040 0	0.000 4	0.037 8	-1.573 0	0.057 9	-35.993 0	-1.584 7	0.056 5	-36.274 2
5	0.039 6	0.000 8	0.038 0	-1.353 9	0.087 9	-40.833 4	-1.363 9	0.086 3	-41.128 6
6	0.040 4	0.001 3	0.038 0	-1.353 9	0.087 9	-47.961 2	-1.363 9	0.086 3	-48.299 3
7	0.039 1	0.000 3	0.038 2	-1.134 7	0.128 2	-49.595 3	-1.143 2	0.126 5	-49.911 5
8	0.039 4	0.001 1	0.038 2	-1.134 7	0.128 2	-54.859 7	-1.143 2	0.126 5	-55.198 2
9	0.040 5	0.002 5	0.038 2	-1.134 7	0.128 2	-62.174 3	-1.143 2	0.126 5	-62.557 9
10	0.038 0	0.002 8	0.038 4	-0.915 6	0.179 9	-63.054 2	-0.922 4	0.178 2	-63.409 3
11	0.040 8	0.002 4	0.038 7	-0.586 9	0.278 6	-57.393 6	-0.591 3	0.277 2	-57.654 0
12	0.038 4	0.001 1	0.038 8	-0.477 4	0.316 5	-56.724 1	-0.480 9	0.315 3	-56.946 5
13	0.037 3	0.000 5	0.038 9	-0.367 8	0.356 5	-58.684 7	-0.370 6	0.355 5	-58.898 1
14	0.037 8	0.002 4	0.039 0	-0.258 3	0.398 1	-60.399 6	-0.260 2	0.397 4	-60.603 0
15	0.040 2	0.001 5	0.039 0	-0.258 3	0.398 1	-61.099 4	-0.260 2	0.397 4	-61.279 7
16	0.038 7	0.001 1	0.039 0	-0.258 3	0.398 1	-65.313 1	-0.260 2	0.397 4	-65.505 9
17	0.039 8	0.000 8	0.039 0	-0.258 3	0.398 1	-69.526 8	-0.260 2	0.397 4	-69.732 1
18	0.039 0	0.000 3	0.039 1	-0.148 7	0.440 9	-65.920 0	-0.149 8	0.440 5	-66.065 9
19	0.039 3	0.001 7	0.039 2	-0.039 1	0.484 4	-66.205 8	-0.039 4	0.484 3	-66.332 3
20	0.037 6	0.002 2	0.039 3	0.070 4	0.528 1	-57.946 1	0.071 0	0.528 3	-57.978 6
21	0.039 8	0.000 8	0.039 4	0.180 0	0.571 4	-57.683 3	0.181 3	0.571 9	-57.695 9
22	0.039 0	0.001 1	0.039 4	0.180 0	0.571 4	-60.497 1	0.181 3	0.571 9	-60.510 3
23	0.040 1	0.001 2	0.039 4	0.180 0	0.571 4	-58.975 4	0.181 3	0.571 9	-58.953 9
24	0.038 9	0.000 9	0.039 6	0.399 1	0.655 1	-51.013 1	0.402 1	0.656 2	-50.924 1
25	0.038 0	0.001 6	0.039 6	0.399 1	0.655 1	-49.215 6	0.402 1	0.656 2	-49.095 5
26	0.039 6	0.001 4	0.039 7	0.508 7	0.694 5	-44.483 4	0.512 5	0.695 8	-44.323 2
27	0.038 2	0.000 0	0.039 7	0.508 7	0.694 5	-46.227 8	0.512 5	0.695 8	-46.061 4
28	0.038 2	0.000 0	0.039 7	0.508 7	0.694 5	-47.972 3	0.512 5	0.695 8	-47.799 5
29	0.038 2	0.001 2	0.039 8	0.618 2	0.731 8	-46.736 4	0.622 8	0.733 3	-46.548 2
30	0.039 4	0.000 6	0.039 8	0.618 2	0.731 8	-44.433 2	0.622 8	0.733 3	-44.217 6
31	0.040 0	0.000 1	0.039 8	0.618 2	0.731 8	-42.264 5	0.622 8	0.733 3	-42.025 5
32	0.039 9	0.001 1	0.039 9	0.727 8	0.766 6	-37.317 7	0.733 2	0.768 3	-37.053 8
33	0.038 8	0.000 2	0.040 0	0.837 4	0.798 8	-27.495 6	0.843 6	0.800 6	-27.212 3
34	0.039 0	0.001 7	0.040 0	0.837 4	0.798 8	-24.246 2	0.843 6	0.800 6	-23.964 4
35	0.040 7	0.000 9	0.040 0	0.837 4	0.798 8	-24.969 9	0.843 6	0.800 6	-24.679 7
36	0.039 8	0.000 1	0.040 1	0.946 9	0.828 2	-23.131 3	0.954 0	0.830 0	-22.834 4
37	0.039 7	0.000 3	0.040 2	1.056 5	0.854 6	-18.183 4	1.064 4	0.856 4	-17.902 9
38	0.040 0	0.001 0	0.040 3	1.166 0	0.878 2	-16.640 6	1.174 7	0.879 9	-16.360 3
39	0.039 0	0.000 2	0.040 4	1.275 6	0.899 0	-12.791 9	1.285 1	0.900 6	-12.539 2
40	0.039 2	0.000 5	0.040 5	1.385 2	0.917 0	-9.787 5	1.395 5	0.918 6	-9.566 1
41	0.039 7	0.002 3	0.040 7	1.604 3	0.945 7	-6.338 8	1.616 2	0.947 0	-6.162 7
42	0.037 4	0.000 6	0.040 8	1.713 8	0.956 7	-5.092 8	1.726 6	0.957 9	-4.937 0
$\bar{x}$	0.039 2	$ \overline{MR} $	0.001 0	$A^2(s)$	0.513 2		$A^2(MR)$	0.523 9	
s	0.000 9	s_{R-}	0.000 9	$A^{2*}(s)$	0.503 0		$A^{2*}(MR)$	0.533 9	

2.4.1 平均值控制图(I 图)与指数加权移动平均值($EWMA$)叠加

平均值控制图的上行动限 UCL 和下行动限 LCL 计算公式为:

$$UCL = \bar{x} + 2.66 \overline{MR} \quad \text{式(5)}$$

$$LCL = \bar{x} - 2.66 \overline{MR} \quad \text{式(6)}$$

指数加权移动平均值控制图相关计算公式如下, λ 取值 0.4。

$$EWMA_0 = x_0 \quad \text{式(7)}$$

$$EWMA_i = (1 - \lambda)EWMA_{i-1} + \lambda x_i \quad \text{式(8)}$$

$EWMA_i$ 叠加值的上行动限 UCL_λ 和下行动限 LCL_λ 分别计算如下:

$$UCL_\lambda = \bar{x} + 3s_{R'}\sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \quad \text{式(9)}$$

$$LCL_\lambda = \bar{x} - 3s_{R'}\sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \quad \text{式(10)}$$

从图 1 可以看出,所有测量值均未超出行动限,不存在趋势现象。

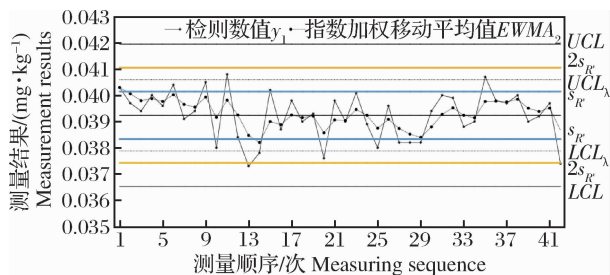


图 1 I 图与 $EWMA$ 叠加

Fig.1 I control chart and $EWMA$ control chart

2.4.2 移动极差控制图(MR 图)

移动极差控制图的上行动限 UCL_{MR} 计算如下:

$$UCL_{MR} = 3.27 \overline{MR} \quad \text{式(11)}$$

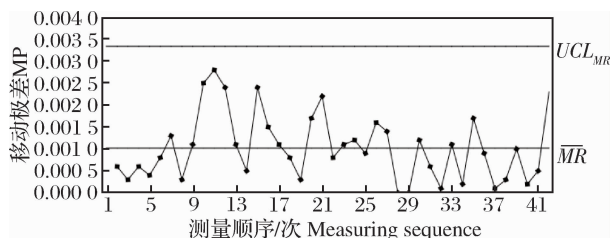


图 2 移动极差控制图

Fig.2 MR control chart

由图 2 可知, MR 值均处于控制线内,表明系统处于统计受控状态。

结合图 1、图 2,根据 GB/T 27411—2012《检测实验室中常用不确定度评定方法与表示》失控准则,所采集数据分布不存在异常,测量系统处于统计受控状态,该系统仅受随机效应影响成立。

2.5 偏倚估计的 t -检验

检验过程中使用的大虾成分分析标准物质镉的参考量值 RQV 为 0.039 mg/kg,按照公式(12)和(13)对测量系统进行偏倚估计的 t -检验。经计算比较, $t = 1.6737$, $t_{MR} = 1.6861$ 。查阅 t 分布临界值表 $t_{0.975}(41) = 2.0195$, $t_{0.975}(20) = 2.0860$,故 $t < t_{0.975}(41)$, $t_{MR} < t_{0.975}(20)$ 表明测量过程未发现统计上的偏倚,无需采取纠正措施。

$$t = \frac{\sqrt{n}|\bar{x} - RQV|}{s} \quad \text{式(12)}$$

$$t_{MR} = \frac{\sqrt{n}|\bar{x} - RQV|}{s_{R'}} \quad \text{式(13)}$$

2.6 不确定度的评定

测量系统仅受随机效应的影响,期间精密度标准差 $s_{R'}$ 可作为标准合成不确定度 u_c ,则扩展不确定度 $U = k \times u_c$,扩展因子 $k = 2$,计算可知,石墨炉原子吸收光谱法测定大虾成分分析标准物质中镉含量测定结果不确定度为 0.0018 mg/kg。

大虾成分分析标准物质中镉含量测定结果可表示为 (0.0392 ± 0.0018) mg/kg,其标示的参考值 (0.039 ± 0.002) mg/kg,可认为用 Top-down 控制图法得到的不确定度与参考值给出的不确定度结果一致,说明使用 Top-down 控制图法对水产品中镉含量测定进行不确定度评定,具有统计学的严谨性,同时避免了传统 GUM 法复杂分量的计算,结果客观、准确、可靠。

但是,与传统 GUM 法相比,Top-down 控制图法也存在一定的局限性,无法分析并量化影响测量结果准确性的主要因素,因而更适合在使用传统 GUM 法确定不确定度来源后,对实验室质控水平进行长期评定。

3 结论

本实验采用 Top-down 控制图法对水产品中镉含量测定进行不确定度评定,测定结果为 (0.0392 ± 0.0018) mg/kg,结果准确可靠。对于已经确定测量不确定度来源的实验室,推荐使用 Top-down 控制图法进行实验室质控水平的长期评定,使得测量系统达到统计受控。

参考文献:

- [1] Wang SC, Chu ZX, Zhang KG, et al. Cadmium-induced serotonergic neuron and reproduction damages conferred lethality in the nematode *Caenorhabditis elegans* [J]. *Chemosphere*, 2018, 213, 11-18.
- [2] 李状状, 李霞, 王缙云, 等. 重金属对鱼类细胞系遗传损伤和基因表达的影响[J]. *水产科学*, 2018, 37(2): 278-282.
- [3] Koedrit P, Kim H L, Weon J I, et al. Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity [J]. *Int J Hyg Envir Heal*, 2013, 216(5): 587-598.
- [4] Hassan A H A, Zeinhom M M A, Abdel-Wahab M A, et al. Heavy Metal Dietary Intake and Potential Health Risks for University Hostel Students [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2016, 170(1): 65-74.
- [5] Zhang Y, Li Z Y, Kholodkevich S, et al. Cadmium-induced oxidative stress, histopathology, and transcriptome changes in the hepatopancreas of freshwater crayfish (*Procambarus clarkii*) [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 666, 944-955.
- [6] 彭雪, 黄晓亮, 陈思涵, 等. 镉、汞单独及联合胁迫对中华绒螯蟹的急性毒性[J]. *水产科学*, 2015, 34(4): 220-226.
- [7] 闫晓露, 郑欢, 赵烜杭, 等. 辽东湾北部河口区土壤重金属污染源识别及健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(8): 3028-3039.
- [8] 和庆, 彭自然, 张晨, 等. 长三角地区池塘养殖水产品重金属含量及其健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(6): 1070-1077.
- [9] Ahmed M K, Baki M A, Islam M S, et al. Human health risk assessment of heavy metals in tropical fish and shellfish collected from the river Buriganga, Bangladesh [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(20): 15880-15890.
- [10] 李嘉明, 邹勇, 郑浩, 等. 养殖塘生态系统重金属污染状况与风险评价[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2019, 55(2): 272-281.
- [11] 赵汉取, 韦肖杭, 王俊, 等. 浙北地区养殖池塘表层沉积物重金属潜在生态风险评价[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(2): 225-229.
- [12] 代静, 李欣, 王小燕, 等. 大明湖表层沉积物重金属污染特征及生态风险评价[J]. *环境化学*, 2020, 39(1): 249-263.
- [13] 张振燕, 张美琴, 吴光红, 等. 江苏淮安地区克氏原螯虾的重金属污染调查与分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2012, 3(4): 317-321.
- [14] 张美琴, 陈海仟, 吴光红. 饲料中 Pb 和 Cd 在中华绒螯蟹体内的吸收与释放特性[J]. *水产学报*, 2016, 40(9): 1431-1439.
- [15] 陈海仟, 张美琴, 吴光红, 等. 中华绒螯蟹对 Pb 和 Cd 的富集与释放特性[J]. *水生生物学报*, 2010, 34(4): 828-836.
- [16] 陈晓, 刘剑虹, 张可冬, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定自制阳性猪肉中铅的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(7): 2963-2967.
- [17] 吴坚, 宋海燕, 陈扉然, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定糕点中铝含量的不确定度评定[J]. *质谱学报*, 2013, 34(6): 367-372.
- [18] 高瑞峰, 高孟朝, 凌睿, 等. ICP-MS 测定淀粉铝含量的不确定度评定及改进方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(4): 1211-1216.
- [19] 李静, 肖欣欣, 郭先进. 基于控制图法的饮用水中镉含量测量不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2020, 36(9): 87-90.
- [20] 殷惠民, 任立军, 狄一安, 等. 基于方法验证数据用 Top-down 方法评估测量不确定度[J]. *中国环境监测*, 2016, 32(3): 42-52.
- [21] 程刚, 赵峰, 胡炜, 王宇, 等. Top-down 技术控制图法评定电感耦合等离子体质谱法测定菠菜中铜含量的不确定度[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(11): 4220-4224.
- [22] 孙远东, 徐军, 周宏伟, 等. Top-down 法评定金属材料里氏硬度测量不确定度[J]. *兵器材料科学与工程*, 2017, 40(4): 110-114.
- [23] 谭秀慧, 杨洪生, 黄鸿兵, 等. 水产品中镉两种测定方法的不确定度评定比较[J]. *水产科学*, 2021, 40(2): 218-225.
- [24] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中镉的测定: GB 5009.15—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.

Uncertainty Evaluation for Determination of Cadmium in Standard Reference Material of Shrimp Based on Top – down Control Chart Method

TAN Xiuhui^{1,2,3}, WU Beiqi^{1,2,3*}, YANG Hongsheng^{1,2,3}, YIN Yue¹, ZHENG Wei⁴, LIU Chang^{1,2,3},
ZHANG Qiuyun^{1,2,3}, XIA Liping^{1,2,3}

(1. Jiangsu Provincial Freshwater Fisheries Research Institute, Nanjing 210017, China; 2. Jiangsu Aquatic Products Quality Testing Center, Nanjing 210017, China; 3. Fishery Products Quality Supervision and Testing Center (Nanjing), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210017, China; 4. Jiangsu Research Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Nanjing 210007, China)

Abstract: The uncertainty evaluation for determination of cadmium in standard reference material of shrimp were carried out by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) with Top – down control chart method. According to GB 5009.15—2014, the content of cadmium in standard reference material of shrimp (GBW10050) was determined, and the accumulated data were tested and analyzed based on Top – down control chart method. The results conformed to the assumption of independence and normal distribution. The control chart showed that the measurement system was under statistical control state, and the uncertainty of cadmium in GBW10050 was 0.0018 mg/kg. The top – down control chart method could accurately reflect the laboratory measurement level under intermediate precision condition. As for the laboratory that has identified the source of measurement uncertainty, it is recommended to use Top – down control chart method for long – term evaluation of laboratory quality control level. [Chinese Fishery Quality and Standards, 2022, 12(3): 39 – 44]

Key words: Standard reference material of shrimp; cadmium; Top – down control chart method; uncertainty; graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)

Corresponding author: WU Beiqi, E – mail: 1142096165@ qq. com

(责任编辑:徐锦华)