

石墨炉原子吸收光谱法测定鲜虾中镉含量的 不确定度评定

李 强, 舒永红*, 霍柱健, 钟宇强, 钟加成, 叶锡恩, 王李平, 黄嘉颖

(广东省科学院测试分析研究所, 中国广州分析测试中心, 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广州 510070)

摘 要: **目的** 评定石墨炉原子吸收光谱法测定鲜虾中镉的不确定度。**方法** 样品经微波消解后稀释, 将样品消解液注入原子吸收分光光度计的石墨炉原子化器中。采用标准曲线法定量。分析测定过程中的不确定度来源, 对不确定度的组成进行了评定和量化。根据数学模型计算了样品中镉的含量, 得到合成标准不确定度和扩展不确定度。**结果** 石墨炉原子吸收光谱法测定鲜虾中镉含量为 1.6 mg/kg, 扩展不确定度为 0.2 mg/kg ($k=2$), 结果表达为 (1.6 ± 0.2) mg/kg, $k=2$ 。**结论** 不确定度的主要来源是样品溶液中镉浓度的测定, 其次是重复测定和加标回收实验, 其他因素引起的不确定度可以忽略。

关键词: 石墨炉原子吸收光谱法; 鲜虾; 镉; 不确定度

Uncertainty evaluation for the determination of cadmium in fresh shrimp by graphite furnace atomic absorption spectroscopy

LI Qiang, SHU Yong-Hong*, HUO Zhu-Jian, ZHONG Yu-Qiang, ZHONG Jia-Cheng,
YE Xi-En, WANG Li-Ping, HUANG Jia-Ying

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, China National Analytical Center
Guangzhou, Guangdong Institute of Analysis, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510070, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty for the determination of cadmium in fresh shrimp by graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GFAAS). **Methods** After microwave digestion, the sample was diluted and injected into a graphite furnace with atomic absorption spectrophotometer. Cadmium content was determined by standard curve method quantitative. The sources of uncertainty in the process of measurement were analyzed, and the components of uncertainty were evaluated and quantified. The synthetic standard uncertainty and extended uncertainty were calculated according to the mathematical model. **Results** The content of cadmium in the sample was 1.6 mg/kg by GFAAS. The expanded uncertainty was 0.2 mg/kg ($k=2$), and the result was expressed as (1.6 ± 0.2) mg/kg ($k=2$). **Conclusion** The determination of cadmium concentration in the sample solution is the main source of uncertainty, followed by the repeated determination and standard recovery of the sample, and the uncertainty caused by other factors can be ignored.

KEY WORDS: graphite furnace atomic absorption spectroscopy; fresh shrimp; cadmium; uncertainty

基金项目: 广东省科技计划项目(2015B090906023)

Fund: Supported by Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2015B090906023)

*通讯作者: 舒永红, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测及风险评估。E-mail: 13922790745@163.com

*Corresponding author: SHU Yong-Hong, Senior Engineer, Guangdong Institute of Analysis, Guangzhou 510070, China. E-mail: 13922790745@163.com

1 引言

虾是一种生活在水中的节肢动物,属甲壳类,含有比较丰富的蛋白质和钙等营养物质,既是营养美食,又可用于中药材。镉是一种毒性很大的重金属元素,具有生物毒性和环境迁移性^[1,2],在虾中容易富集。我国对水产品中镉含量有明确的限量要求,GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[3]规定水产动物中甲壳类镉含量不超过 0.5 mg/kg。近年来,随着水体污染和环境迁移,水产品重金属镉含量超标情况时有发生^[4]。因此,保证鲜虾的质量安全至关重要。

目前食品安全国家标准采用的是石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectroscopy, GFAAS)^[5]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[6]测定食品中重金属元素镉含量。这 2 种方法具有检出限低、灵敏度高、抗干扰能力强、分析速度快等特点,完全满足痕量重金属镉分析的要求。测量不确定度是表征测量值离散性的参数,与测量结果有关。测量不确定度是对测量结果质量的定量评估^[7]。由于测量的不完善和人们认识的缺乏,测量值分散,即每次测量的结果可能都不相同。测量不确定度是对被测量值的不能肯定的程度,只有包含赋予被测量的值及与该值相关的不确定度的测量结果才是完整的、有意义的^[8-11]。

关于石墨炉原子吸收光谱法测定食品中镉的不确定度评定有很多报道^[12-14],但在报出最终结果时,也存在一些问题,比如测量结果未修约到其末位与不确定度的末位一致^[15]、最终报告的扩展不确定度多于 2 位有效数字^[16]和不确定度数字修约不正确^[17]等。JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[18]明确规定,在相同计量单位下,被测量的估计值应修约到其末位与不确定度的末位一致;最终报告的扩展不确定度通常取 1 位或 2 位有效数字;修约时将不确定度最末位后面的非零数都进位而不是舍去。本研究主要采用食品安全国家标准 GB 5009.15-2014^[5]规定的石墨炉原子吸收光谱法,结合微波消解法测定鲜虾中镉的含量,根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度的评定和表示》^[18]和 CNAS-GL006-2019《化学分析不确定度评定导则》^[19]对镉含量结果的不确定度进行评定,确定影响测量不确定度的主要因素,并加以控制,以期实验室质量控制提供科学、准确、可靠的依据,保证测量结果的质量。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 试剂与仪器

镉标准溶液(1000 μg/mL,国家钢铁材料分析测试中心);硝酸(优级纯)、过氧化氢(分析纯)(广州化学试剂厂);

实验用水均为分析实验室一级水。

ZA3700 原子吸收分光光度计(日本日立公司); WX-8000 微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司); BSA224S 电子天平(德国赛多利斯公司)。

2.1.2 实验样品

鲜虾样品购于广州某水产市场。

2.2 实验方法

鲜虾样品取可食部分,捣碎混合均匀,称取试样 0.5 g(精确至 0.0001 g),置于微波消解罐中,加 5 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢。按表 1 消解条件设定程序并加热消解。消解完毕,待消解罐冷却后打开,消化液呈无色,加热赶酸至近干,用少量硝酸溶液(1%, V:V,下同)冲洗消解罐 3 次,将溶液转移至 25 mL 容量瓶中,并用硝酸溶液(1%)定容至刻度,混匀备用;同时做试剂空白试验。样品消化液用硝酸溶液(1%)稀释,注入原子吸收分光光度计石墨炉中。电热雾化后,吸收 228.8 nm 共振线。在一定浓度范围内,吸光度(峰面积)值与镉含量成正比,采用标准曲线法定量分析。

表 1 全自动微波消解程序
Table 1 The program of automatic microwave digestion

步骤	温度/℃	升温时间/min	保温时间/min
1	120	5	5
2	150	3	3
3	180	2	5
4	200	2	30

2.3 测量数学模型

根据测试原理建立数学模型,试样中镉含量可用式(1)表示:

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{(C_0 - C_{0\text{空}}) \times f \times V_{25}}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中: $\omega(\text{Cd})$ ——样品中镉的质量分数, mg/kg;

C_0 ——测试溶液中镉的浓度, μg/L;

$C_{0\text{空}}$ ——空白溶液中镉的浓度, μg/L;

V_{25} ——样品消化液的总体积, mL;

f ——稀释因子, 10;

m ——样品称取量, g。

空白溶液中镉的浓度测得为 0.000 μg/L, 则式(1)可简写为:

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{C_0 \times f \times V_{25}}{m \times 1000} \quad (2)$$

考虑重复性因子 F_{rep} 和回收率 Rec , 式(2)可写为^[19]:

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{C_0 \times f \times V_{25} \times F_{\text{rep}}}{m \times Rec \times 1000} \quad (3)$$

公式(3)即为 GFAAS 测定镉不确定度的数学模型。

3 结果与分析

3.1 测量不确定度来源分析

从公式(3)可以看出, 样品中镉含量的测量不确定度

主要来自称样量 m 、定容体积 V_{25} 、样品溶液中镉的测定浓度 C_0 和消化液稀释因子 f 。另外, 还有样品消化(加标回收试验 Rec)和样品重复性试验 $Frep$ 带来的不确定度, 不确定度来源如图 1 所示。

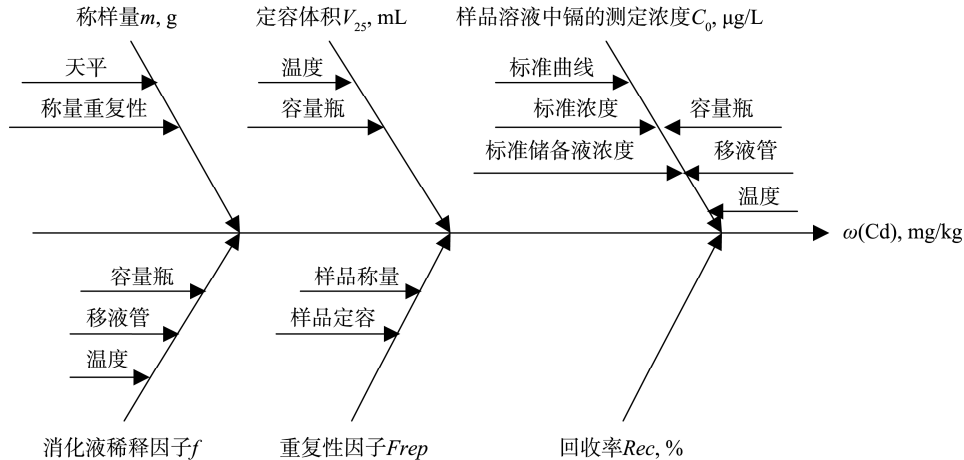


图 1 不确定度来源

Fig.1 Sources of uncertainty

由于各分量相互独立, 由式(3)得出标准不确定度计算公式为:

$$\left[\frac{u(\omega)}{\omega(\text{Cd})} \right]^2 = \left[\frac{u(C_0)}{C_0} \right]^2 + \left[\frac{u(m)}{m} \right]^2 + \left[\frac{u(V_{25})}{V_{25}} \right]^2 + \left[\frac{u(Frep)}{Frep} \right]^2 + \left[\frac{u(Rec)}{Rec} \right]^2 + \left[\frac{u(f)}{f} \right]^2 \quad (4)$$

式中: $u(\omega)$ ——镉含量的标准不确定度, mg/kg;

$u(C_0)$ ——测试溶液中镉浓度的标准不确定度, $\mu\text{g/L}$;

$u(m)$ ——样品称取量的标准不确定度, g;

$u(V_{25})$ ——消化液总体积的标准不确定度, mL;

$u(Frep)$ ——重复测量的标准不确定度, mg/kg;

$u(Rec)$ ——回收率的标准不确定度, %;

$u(f)$ ——稀释因子的标准不确定度。

3.2 不确定度分量及计算

3.2.1 样品称量 m 带来的不确定度 $u(m)$

(1)天平分度值产生的不确定度 $u(a)$

天平的分度值为 $\pm 0.0002 \text{ g}$, 按均匀分布, 换算成标准不确定度为: $u(a) = 0.0002 / \sqrt{3} = 0.00012 \text{ g}$ 。

(2)天平重复称量变动性产生的不确定度 $u(b)$

用标准砝码(100 g)在该天平上进行 9 次称量: 99.9999、100.0005、100.0010、99.9990、100.0008、100.0002、99.9998、100.0001、100.0005 g, 求得极差 R 为 0.0020 g, 观测列呈正态分布, 查表得极系数 $C=2.97$, 则变动性标准偏差为:

$R/C = 0.002 / 2.97 = 0.00067 \text{ g}$, 即 $u(b) = 0.00067 \text{ g}$ 。

由以上两项合成得出

$$u(m) = \sqrt{[u(a)]^2 + [u(b)]^2} = \sqrt{0.00012^2 + 0.00067^2} = 0.00068 \text{ g}。$$

则称样量 m 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{0.00068}{0.5254} = 0.0013$$

3.2.2 样品消化回收率 Rec 带来的不确定度 $u(Rec)$

由于样品消化不完全或消化过程导致镉的损失或污染等, 将使样品中镉不能 100% 进入到测定液中。本实验室在测定鲜虾中镉含量时, 其加标回收率为 102.5%、104.8%、102.0%、104.9%、103.0%、102.3%, 平均值为 103.2%, 回收率的标准不确定度 $u(Rec)$ 为:

$$u(Rec) = s(Rec) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R - \bar{R})^2}{n-1}} = 1.3\% = 0.013$$

则回收率 Rec 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(Rec)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(Rec) = \frac{u(Rec)}{Rec} = \frac{0.013}{1.032} = 0.012$$

3.2.3 使用 25 mL 容量瓶定容样品溶液产生的不确定度 $u(V_{25})$

$u(V_{25})$ 由容量瓶校正产生的不确定度 u_1 、重复充满液体至容量瓶刻度的变动性标准偏差 $SD_{25 \text{ mL}}$ 和容量瓶和溶液温度与校正时温度不同引起的体积不确定度 u_2 三者构成。

25 mL 容量瓶的容量允差为 $\pm 0.030 \text{ mL}$, 按三角分布换算成标准偏差为 $u_1 = 0.030 / \sqrt{6} = 0.012 \text{ mL}$;

重复充满液体至容量瓶刻度的变动性通过 10 次重复测量, 其变动性标准偏差为 $SD_{25 \text{ mL}} = 0.0084 \text{ mL}$;

容量瓶和溶液温度与校正时温度不同引起的体积不

确定度为 $25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5 = 0.027 \text{ mL}$ (水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 假定实验室温度为 25°C), 在 95% 置信概率下, 换算成标准不确定度为 $u_2 = 0.027/1.96 = 0.014 \text{ mL}$ 。

由以上 3 项合成得出:

$$u(V_{25}) = \sqrt{u_1^2 + SD_{25 \text{ mL}}^2 + u_2^2} = 0.021 \text{ mL}$$

则样品定容体积的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{25})$ 为:

$$u_{\text{rel}}(V_{25}) = \frac{u(V_{25})}{V_{25}} = \frac{0.021}{25} = 0.00084$$

3.2.4 测试溶液中镉浓度 C_0 的不确定度 $u(C_0)$

测试液中镉浓度的不确定度 $u(C_0)$ 主要有 3 个来源, 一是由标准储备液稀释成工作溶液产生的不确定度 $u(C_{01})$, 二是标准系列线性拟合带来的不确定度 $u(C_{02})$, 三是仪器校准镉时产生的不确定度 $u(C_{03})$ 。

(1) 标准储备液及由标准储备液稀释至系列工作标准溶液产生的不确定度 $u(C_{01})$

由标准物质证书查得, 浓度为 $1000 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 的镉标准储备液的扩展不确定度为 $4 \text{ }\mu\text{g/mL}$, 包含因子 $k=2$, 转换成标准不确定度为 $u(C_{\text{stock}}) = 4/2 = 2.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。将标准储备液按 (1:10) 分 5 次稀释得到 $10 \text{ }\mu\text{g/L}$ 工作标准溶液, 再由仪器自动稀释配制成标准系列。

5 次稀释均采用 10 mL 移液管和 100 mL 容量瓶来完成, 即:

$$C_{01} = C_{\text{stock}} / (f_{10} \times f_{10} \times f_{10} \times f_{10} \times f_{10});$$
$$f_{10} = V_{100} / V_{10} = 10。$$

式中: C_{01} 为 $10 \text{ }\mu\text{g/L}$ 镉标液浓度; C_{stock} 为标准储备液浓度; f_{10} 为稀释因子。

由校正证书查得 10 mL 移液管和 100 mL 容量瓶的相对标准不确定度分别为 0.0016 和 0.00052 。则:

$$\frac{u(f_{10})}{f_{10}} = \sqrt{\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{100})}{V_{100}}\right]^2} = \sqrt{0.0016^2 + 0.00052^2}$$
$$= 0.0017$$

标准储备液稀释成工作溶液产生的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(C_{01})}{C_{01}} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{\text{stock}})}{C_{\text{stock}}}\right]^2 + 5 \left[\frac{u(f_{10})}{f_{10}}\right]^2}$$
$$= \sqrt{0.0023^2 + 5 \times 0.0017^2} = 0.0044$$

则 $u(C_{01})$ 为: $u(C_{01}) = 0.0044 \times 10 = 0.044 \text{ }\mu\text{g/L}$

(2) 标准系列线性拟合带来的不确定度 $u(C_{02})$

在谱线 228.8 nm 处, 用空白溶液调零, 分别对 6 种镉标准系列溶液进行了 3 次重复测定, 结果见表 2。

表 2 镉标准系列浓度与吸光度
Table 2 Concentration of standard cadmium series standard and absorbance

$C_i/(\mu\text{g/L})$	A_j	$(C_j - \bar{C})^2$	$A_j - (B_0 + B_1 C_j)$	$[A_j - (B_0 + B_1 C_j)]^2$
0.500	0.0601	4.340	0.004360	0.00001901
	0.0602	4.340	0.004460	0.00001989
	0.0603	4.340	0.004560	0.00002079
	0.1060	2.507	0.009890	0.00009781
1.000	0.1054	2.507	0.009290	0.00008630
	0.1057	2.507	0.009590	0.00009197
	0.1829	0.3403	0.006050	0.00003660
	0.1834	0.3403	0.006550	0.00004290
2.000	0.1824	0.3403	0.005550	0.00003080
	0.2522	0.1736	-0.005390	0.00002905
	0.2529	0.1736	-0.004690	0.00002200
	0.2536	0.1736	-0.003990	0.00001592
3.000	0.3455	2.007	0.007170	0.00005141
	0.3447	2.007	0.006370	0.00004058
	0.3463	2.007	0.007970	0.00006352
	0.4110	5.840	-0.008070	0.00006512
5.000	0.4118	5.840	-0.007270	0.00005285
	0.4114	5.840	-0.007570	0.00005883

将数据进行线性拟合得如下直线方程:
 $A=0.08074C+0.01537$; 相关系数 $r^2=0.9982$
其中 $B_1=0.08074$, $B_0=0.01537$; A 为溶液的吸光度; C 为溶液中镉的浓度, $\mu\text{g/L}$ 。
以某一鲜虾样品为例, 对其中镉的含量进行 2 次测定, 由吸光度通过直线方程求得 $C_{02}=3.336\text{ }\mu\text{g/L}$, 则 C_{02} 的标准不确定度为:

$$u(C_{02})=\frac{S_R}{B_1}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{(C_{02}-\bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n(C_j-\bar{C})^2}}$$

式中 $B_1=0.08074$ 。

$$S_R=\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n[A_j-(B_0+B_1C_j)]^2}{n-2}}=0.015$$
$$\bar{C}=\frac{\sum_{j=1}^{18}C_j}{18}=2.583$$
$$\sum_{j=1}^{18}(C_j-\bar{C})^2=45.63$$

$P=2$ (对 C_{02} 进行 2 次测量), $n=18$ (每个标准系列浓度进行 3 次测量, 共 $3\times6=18$ 次), 则标准系列线性拟合带来的标准不确定度 $u(C_{02})$ 为:

$$u(C_{02})=\frac{S_R}{B_1}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{(C_{02}-\bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n(C_j-\bar{C})^2}}=\\ \frac{0.015}{0.08074}\sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{18}+\frac{(3.336-2.583)^2}{45.63}}=0.15\text{ }\mu\text{g/L}$$

(3)仪器校准镉时产生的不确定度 $u(C_{03})$
由校准证书查得 GFAAS 仪器校准镉时, 其扩展不确定度 $U=0.4\text{ pg}$, $k=2$, 进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$, 换算成标准不确定度, 则 $u(C_{03})=0.4/20/2=0.010\text{ }\mu\text{g/L}$ 。
合并以上 3 项, 则试液中镉浓度的标准不确定度

$u(C_0)$ 为:

$$u(C_0)=\sqrt{u(C_{01})^2+u(C_{02})^2+u(C_{03})^2}\\ =\sqrt{0.044^2+0.15^2+0.010^2}=0.16\text{ }\mu\text{g/L}$$

换算成相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(C_0)=u(C_0)/C_0=0.16/3.336=0.047$ 。

3.2.5 样品重复性实验带来的不确定度 $u(Frep)$
在重复性条件下, 对该样品进行了 6 次独立测量, 镉的含量分别为 1.6、1.5、1.5、1.6、1.5 和 1.6 mg/kg , 其算术平均值为 1.6 mg/kg 。
单次测量的标准不确定度为:

$$u(\omega_i)=s(\omega_i)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(\omega_i-\bar{\omega})^2}{n-1}}=0.037$$

实际样品测定时通常做平行双样, 则算术平均值的标准不确定度为($n=2$):

$$u(\bar{\omega})=\frac{s(\omega_i)}{\sqrt{n}}=0.026$$

因此镉重复测定带来的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(Frep)=\frac{u(Frep)}{Frep}=\frac{0.026}{1.6}=0.017$$

3.2.6 消化液稀释因子 f 带来的不确定度 $u(f)$
因样品消化液中镉含量超出工作曲线线性范围, 对消化液进行 10 倍的稀释, 用 1 mL 移液管取 1 mL 测试液, 加到 10 mL 容量瓶, 定容至刻度。则稀释因子带来的不确定度为:

$$\frac{u(f)}{f}=\sqrt{\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2+\left[\frac{u(V_1)}{V_1}\right]^2}$$

证书显示 1 mL 移液管和 10 mL 容量瓶的标准不确定度分别为 0.0033 mL 和 0.016 mL, 换算成相对标准不确定度分别为 0.0033 和 0.0016, 则消化液稀释因子 f 带来的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(f)=\frac{u(f)}{f}=\sqrt{\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2+\left[\frac{u(V_1)}{V_1}\right]^2}=\sqrt{0.0016^2+0.0033^2}=0.0037$$

3.3 不确定度分量的合成
将各相对标准不确定度分量进行汇总, 如表 3 所示。

表 3 镉的相对标准不确定度
Table 3 List of relative uncertainty components for cadmium

不确定度来源	不确定度分量	相对标准不确定度值	加权平方和占比/%
测试液中镉浓度	$u_{\text{rel}}(C_0)$	0.047	81.7
样品称量	$u_{\text{rel}}(m)$	0.0013	0.063
定容体积	$u_{\text{rel}}(V_{25})$	0.00084	0.026
重复性	$u_{\text{rel}}(Frep)$	0.017	10.7
回收率	$u_{\text{rel}}(Rec)$	0.012	5.3
稀释因子	$u_{\text{rel}}(f)$	0.0037	0.51

注: *加权平方和占比: 是指各相对标准不确定度分量值的平方占其平方和的百分比。

由表 3 可以看出, 样品消化液中镉浓度的测定过程引入的不确定度最大(加权平方和占比 81.7%), 而镉浓度的测定过程中又以标准曲线线性拟合引入的不确定度最大, 是影响测量结果不确定度的关键点; 其次是样品重复测定和加标回收引入的不确定度(加权平方和占比分别为 10.7%和 5.3%); 称样量、消化液定容体积及其稀释因子带来的不确定度可以忽略不计。因此, 在标准曲线配制过程中, 使用有效期内的有证标准物质及计量检定合格的容量瓶和移液管, 准确配制和移取标准溶液, 设计工作曲线时应使样品溶液浓度位于工作曲线的中间, 适当增加标准系列浓度点和测定次数, 使标准曲线相关系数尽量达到 0.999 以上, 都可以减小由标准曲线线性拟合所产生的不确定度。

将各分量值代入式(4), 得:

$$\left[\frac{u(\omega)}{\omega(\text{Cd})} \right]^2 = \left[\frac{u(C_0)}{C_0} \right]^2 + \left[\frac{u(m)}{m} \right]^2 + \left[\frac{u(V_{25})}{V_{25}} \right]^2 + \left[\frac{u(F_{rep})}{F_{rep}} \right]^2 + \left[\frac{u(Rec)}{Rec} \right]^2 + \left[\frac{u(f)}{f} \right]^2$$

$$\frac{u(\omega)}{\omega(\text{Cd})} = \sqrt{0.047^2 + 0.0013^2 + 0.00084^2 + 0.017^2 + 0.012^2 + 0.0037^2} = 0.052$$

$$u(\omega) = 0.052 \times 1.6 = 0.082 \text{ mg/kg}$$

3.4 扩展不确定度及结果表示

根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[18], 在 95%置信水平下, 取包含因子 $k=2$, 则鲜虾中镉含量的扩展不确定度为:

$$U=2 \times 0.082=0.16 \text{ mg/kg} \approx 0.2 \text{ mg/kg}。$$

则鲜虾样品中镉含量表示为:

$$(1.6 \pm 0.2) \text{ mg/kg}, k=2。$$

4 结 论

本研究对石墨炉原子吸收光谱法测定鲜虾中镉含量的不确定度进行了评定, 对样品称量、玻璃仪器、标准溶液的配制和稀释、样品重复性测定、加标回收、标准曲线拟合等因素进行综合的考察。不确定度的主要来源是样品溶液中镉浓度的测定, 其次是重复测定和加标回收实验, 需要在实际工作中加以控制, 而其他因素引起的不确定度可以忽略。

参考文献

- [1] He S, He Z, Yang X, *et al.* Soil biogeochemistry, plant physiology, and phytoremediation of cadmium-contaminated soils [J]. *Adv Agron*, 2015, (134): 135–225.
- [2] 屠鸿薇, 池岚, 刘志婷, 等. 广东省蟹类镉污染调查及评价[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 11(7): 2334–2339.
- [3] Tu HW, Chi L, Liu ZT, *et al.* Investigation and evaluation of cadmium contamination in crab products in Guangdong province [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 11(7): 2334–2339.
- [4] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard–Maximum levels of contaminant in food [S].
- [5] 张露菁, 范文涵, 彭少杰. 甲壳类水产品中重金属镉的风险评估[J]. *食品工业*, 2019, 40(6): 186–189.
- [6] Zhang LJ, Fan WH, Peng SJ. Risk assessment of cadmium exposure level from crustacean aquatic products [J]. *Food Ind*, 2019, 40(6): 186–189.
- [7] GB 5009.15-2014 食品安全国家标准 食品中镉的测定[S].
GB 5009.12-2014 National food safety standard–Determination of cadmium in foods [S].
- [8] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard–Determination of multiple elements in foods [S].
- [9] JJF 1001-2011. 通用计量术语及定义[S].
JJF 1001-2011 General metrological terms and definitions [S].
- [10] 张成梯. 测量不确定度评定中的若干问题[J]. *中国测试技术*, 2007, 33(5): 24–28.
- [11] Zhang CT. Some problems in measurement uncertainty evaluation [J]. *Chin Test Technol*, 2007, 33(5): 24–28.
- [12] Rory S, Michelle J, Tor E, *et al.* The uncertainty of truth [J]. *Emerg Med Australas*, 2015, 27(1): 2–4.
- [13] 陈诚, 向文娟, 陈红. 石墨炉原子吸收光谱法测定普洱茶包装用棉纸中铅含量不确定度的评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(14): 4800–4804.
- [14] Chen C, Xiang WJ, Chen H. Uncertainty evaluation for the determination of lead content in cotton paper for Pu'er tea packaging by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(14): 4800–4804.
- [15] 颜惠芬, 周玉玲, 谷满屯, 等. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定大米中无机砷的不确定度评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(14): 4805–4810.
- [16] Yan HF, Zhou YL, Gu MT, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of inorganic arsenic in rice by liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(14): 4805–4810.
- [17] 刘淑晨, 刘丽, 夏海青. 石墨炉原子吸收分光光度法测定海蟹中镉的不确定度[J]. *中国食品卫生杂志*, 2015, 27(10): 4–6.
- [18] Liu SC, Liu L, Xia HQ. Analysis on uncertainty of determination of cadmium in crabs by GFAAS [J]. *Chin J Food Hyg*, 2015, 27(10): 4–6.
- [19] 严风华, 王卉, 陈积进, 等. 石墨炉原子吸收法测定鱿鱼丝中镉的不确定度评定[J]. *广东化工*, 2017, 44(8): 219–221.
- [20] Yan FH, Wang H, Chen JJ, *et al.* Uncertainty evaluation on determination of cadmium in dried squid shred by graphite furnace atomic absorption spectrometer [J]. *Guangdong Chem Eng*, 2017, 44(8): 219–221.
- [21] 齐越, 綦崢, 杨红, 等. 石墨炉-原子吸收光谱法测定大米中镉的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(17): 5848–5852.
- [22] Qi Y, Qi Z, Yang H, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of cadmium in rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(17): 5848–5852.
- [23] 陆美斌, 王步军. GFAAS 法测定谷物中镉的不确定度评定[J]. *粮食与油脂*, 2017, 30(12): 81–84.
- [24] Lu MB, Wang BJ. Uncertainty evaluation on determination of cadmium in

grain by GFAAS [J]. Cere Oils, 2017, 30(12): 81–84.

- [16] 陈安娜. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定鱿鱼中镉的不确定度评定[J]. 广东化工, 2018, 45(24): 41–42.

Chen AN. Uncertainty evaluation on determination of cadmium in squid by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometer [J]. Guangdong Chem Eng, 2018, 45(24): 41–42.

- [17] 刘永军, 郭子森, 孟繁磊. 压力罐消解-原子吸收光谱法测定花生中镉含量不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2019, (5): 128–133.

Liu YJ, Guo ZS, Meng FL. Evaluation of uncertainty in determination of cadmium in peanut by pressure tank digestion-atomic absorption spectrometry [J]. China Food Addit, 2019, (5): 128–133.

- [18] 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].

- [19] CNAS-GL 006-2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].

CNAS-GL 006-2019 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



李 强, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 1017723514@qq.com



舒永红, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测及风险评估。

E-mail: 13922790745@163.com