

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90080

# 石墨炉原子吸收光谱法测定海带中镉含量的不确定度评定

Uncertainty evaluation of cadmium content in kelp (*Laminaria japonica*) by graphite furnace atomic absorption spectrometry

刘兰英 吕新 李莹 罗土炎

LIU Lan-ying LU Xin LI Ying LUO Tu-yan

(1. 福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 福建 福州 350003;

2. 福建省农产品质量安全重点实验室, 福建 福州 350003)

(1. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research, Fujian Academy of Agricultural Science, Fuzhou, Fujian 350003, China; 2. Fujian Key Laboratory of Agro-products Quality & Safety, Fuzhou, Fujian 350003, China)

**摘要:**目的:为提高实验室石墨炉原子吸收光谱法测定海带中镉元素含量的准确性。方法:参照 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》,对海带样品进行微波消解后稀释定容,采用 GF-AAS 法测定海带中的镉含量;同时结合试验过程和数学模型,识别该测量不确定度的可能来源,计算各影响因素相关的不确定度分量,并将各分量进行合成,评定整个测量过程的不确定度。结果:当海带样品中镉含量为 0.202 mg/kg 时,其扩展不确定度为 0.008 mg/kg ( $k=2$ )。结论:影响海带中镉测量不确定度的主要因素为样品溶液中质量浓度的测定,且基本由标准工作溶液配制过程引入,其次加标回收率测定带来的不确定度也较大,今后应加强这两方面的质量控制。

**关键词:**不确定度;镉;海带;石墨炉原子吸收光谱法

**Abstract: Objective:** To improve the accuracy of the results of cadmium (Cd) content in kelp (*Laminaria japonica*) by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). **Methods:** The concentration of Cd element in kelp sample was measured by using GF-AAS after microwave digestion according to the standard of GB 5009.15—2014. Combining with the experimental process and mathematical model, the possible sources of measurement uncertainty were firstly identified, then the components of each standard uncertainties were calculated, and finally each

parameter of uncertainties was synthesized, and the whole uncertainty was evaluated. **Results:** when the value of Cd concentration in kelp was 0.202 mg/kg, the expanded uncertainty was 0.008 mg/kg ( $k=2$ ). **Conclusion:** The uncertainty of the method is mainly derived from the determination of Cd concentration in the sample solution, which is basically introduced by standard working solution preparation. Moreover, the uncertainty caused by the sample recovery rate is also large. So the quality control of the parameter of uncertainties should be strengthened in the future.

**Keywords:** uncertainty; cadmium; kelp; graphite furnace atomic absorption spectrometry

镉是一种剧毒物质,也是水产品中主要的重金属污染物,长期摄入含镉食品会导致镉中毒,对人体的骨骼、肾脏、肝脏等组织器官产生不良影响<sup>[1-2]</sup>。海带是中国养殖规模和产量最大的经济藻类<sup>[3]</sup>,具有丰富的营养价值和多种微量元素<sup>[4]</sup>。2020 年中国海带产量约占海藻类养殖产量的 63.16%,其中福建省海带养殖面积约为 2.10 万  $\text{hm}^2$ ,产量为 82.79 万 t,约占全国海带总产量的 50.13%<sup>[5]</sup>,在水产养殖业中具有极其重要的地位。由于海带能够从周围海水中吸收富集镉,其体内镉含量直接关系到海带的质量安全,因此对海带中镉含量的检测非常重要。

目前国内外测定食品中镉含量的常见方法有石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF-AAS)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)。这 2 种方法具有灵敏度高、检出限低、受干扰程度小等优点,能够满足食品中痕量镉元素的分析要求。其中,关于

基金项目:福建省公益类科研院所专项(编号:2020R1022002)

作者简介:刘兰英,女,福建省农业科学院助理研究员,硕士。

通信作者:罗土炎(1972—),男,福建省农业科学院研究员,硕士。

E-mail: 910371689@qq.com

收稿日期:2021-11-10

GF-AAS 法测定食品中镉含量的不确定度评定主要集中在粮谷<sup>[6-7]</sup>、水产<sup>[8-9]</sup>、蔬菜<sup>[10-11]</sup>等方面。如谭秀慧等<sup>[9]</sup>对不同测定方法的水产品中镉含量进行了不确定度评定比较,发现 GF-AAS 法测定镉含量的测量不确定度要稍高于 ICP-MS 法。影响镉测量不确定度的主要来源并不都是一致的,拟合标准工作曲线、方法回收率试验、测量重复性等过程都有可能是关键因素。目前在海藻养殖品种中,仅见于螺旋藻中镉含量的不确定度分析<sup>[12]</sup>,尚未见关于海带中镉含量测定不确定度的研究报道。

研究拟以 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》为检测依据,采用 GF-AAS 法对海带中镉含量进行测定,参照 JJF1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》和 CNAS GL006:2019《化学分析中不确定度的评估指南》的要求和规定,综合考虑各个因素,对其不确定度进行相应评定,同时分析影响测量结果准确性的关键因素,为实验室质量控制和提高海带中镉含量检测结果的可靠性提供理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂与仪器

海带:取自福州市连江县奇达村某海带养殖区;

镉标准储备液:1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,相对扩展不确定度为 0.7% ( $k=2$ ),国家有色金属及电子材料分析测试中心;

硝酸:优级纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

石墨炉原子吸收光谱仪:PinAAcle 900Z 型,美国 PerkinElmer 公司;

微波消解仪:TOPEX 型,上海屹尧仪器科技发展有限公司;

智能控温电加热器:G-400 型,上海屹尧仪器科技发展有限公司;

电子天平:AL204 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司。

### 1.2 样品前处理

参照 GB 5009.15—2014 中的微波消解进行。

### 1.3 标准工作溶液配制

吸取适量镉标准储备液(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),用 1% 硝酸溶液逐级稀释为 4  $\mu\text{g}/\text{L}$  的镉标准使用液,由仪器自动进样装置稀释为 0.0,1.0,2.0,3.0,4.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的标准系列工作液。

### 1.4 样品测定

仪器预热 30 min 至稳定后,将标准工作液、空白样液和样品溶液分别注入石墨炉原子化器中,测其吸光度值,根据校准曲线得到消解液中镉的浓度。

### 1.5 数学模型

海带样品中镉含量的数学模型为:

$$X = \frac{\rho \times V}{m \times 1\,000} \quad (1)$$

式中:

$X$ ——试样中镉的含量,mg/kg;

$\rho$ ——试样消化液中镉的质量浓度减去试样空白液中镉的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$V$ ——试样消化液定容体积,mL;

$m$ ——试样质量,g;

1 000——单位换算系数。

## 2 结果与分析

### 2.1 测量结果

对海带样品进行 12 次测定,测定结果如表 1 所示。

表 1 海带样品中镉的测定结果

Table 1 Results of Cd content in kelp sample

样品编号	样品质量/g	测定吸光度	镉浓度/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	镉含量/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
HD1	0.304 0	0.129 5	2.487	0.205
HD2	0.304 5	0.127 7	2.453	0.201
HD3	0.305 8	0.131 7	2.531	0.207
HD4	0.307 3	0.132 7	2.550	0.207
HD5	0.304 2	0.125 6	2.413	0.198
HD6	0.303 0	0.128 1	2.461	0.203
HD7	0.303 9	0.128 2	2.463	0.203
HD8	0.304 3	0.129 4	2.486	0.204
HD9	0.304 1	0.123 7	2.377	0.195
HD10	0.305 8	0.126 1	2.424	0.198
HD11	0.303 1	0.128 1	2.461	0.203
HD12	0.303 6	0.124 0	2.384	0.196
平均值	0.304 5	0.127 9	2.458	0.202

### 2.2 测量不确定度来源识别

根据海带中镉含量的测定过程和数学计算模型,考虑各主要影响因素,绘制测量不确定度的基本因果图,如图 1 所示。从图 1 可以看出,海带中镉的测量不确定度可能来源包括:样品称量过程引入的不确定度、样品消解液定容过程引入的不确定度、样品溶液质量浓度测定过程引入的不确定度;另外,还有样品前处理过程和样品重复测定过程引入的不确定度。其中样品称量引入的不确定度主要来自天平校准和重复性 2 个方面;样品消解液定容的不确定度主要由容量瓶校准、温度效应和体积重复性引入;样品溶液质量浓度测定所产生的不确定度主要由标准工作溶液配制、校准工作曲线拟合、仪器校准等步骤引入;样品前处理过程中可能存在消解不完全或元素损失或样品污染等问题,也会引入一定的不确定度,此不确定度主要通过加标回收率( $R_{\text{ec}}$ )来评估。由于样品测定过程都至少包含了称量、定容等操作的重复性,因此将各重复性引入的不确定度分量合并为总试验的一个分量,即测量重复性( $R_{\text{ep}}$ )。

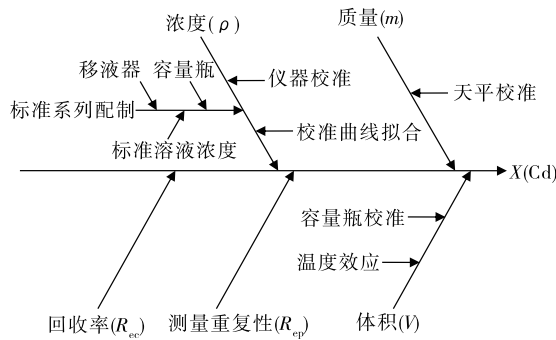


图1 海带中镉测量不确定度评定因果关系图

Figure 1 Causality map of measurement uncertainty assessment of Cd in kelp

### 2.3 测量不确定度分量的量化

2.3.1 样品称量过程中引入的不确定度分量  $u_r(m)$  试验使用的电子天平为特种准确度等级, 万分之一精度级别。从天平校准证书上获得, 当测量范围在 0~50 g 时的最大允许误差为  $\pm 0.5$  mg, 该不确定度分量需要计算 2 次 (1 次为皮重, 1 次为毛重)。假设服从均匀分布, 包含因子取  $\sqrt{3}$ , 则由此所产生的标准不确定度为:  $u(m) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.5}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.408 2$  mg。试验海带称样的平均质量为 0.304 5 g, 即 304.5 mg, 则样品称量过程引入的相对标准不确定度为:  $u_r(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{0.408 2}{304.5} = 0.001 34$ 。

#### 2.3.2 样品消解液定容过程引入的不确定度分量 $u_r(V)$

(1) 容量瓶校准所产生的不确定度: 海带样品消解后用 25 mL 容量瓶定容, 所用容量瓶经计量校准均为合格, 按照 JJG196—2006《常用玻璃量器》标准规定, 25 mL 单标线容量瓶 (A 类) 的容量允差为  $\pm 0.03$  mL。根据 CNAS GL006:2019《化学分析中不确定度的评估指南》推荐, 玻璃器皿假定为三角形分布, 包含因子取  $\sqrt{6}$ , 则由容量瓶校准所产生的标准不确定度为:  $u_1(V_{25}) = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012 25$  mL。

(2) 温度效应所产生的不确定度: 试验使用的容量瓶是在 22.7 °C 环境条件下校准合格的, 实际定容时的室温为 25 °C, 液体的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , 温度波动 (2.3 °C) 产生的体积变化区间为:  $\pm (25 \text{ mL} \times 2.3 \text{ } ^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) = \pm 0.012 08$  mL, 假设服从均匀分布, 包含因子取  $\sqrt{3}$ , 则由温度效应所产生的标准不确定度为:

$$u_2(V_{25}) = \frac{0.012 08}{\sqrt{3}} = 0.006 97 \text{ mL}。$$

分析考察上述 2 个不确定度分量可知, 二者相互独立, 互不相关, 因此将上述 2 个分量合成, 得到样品消解液定容过程引入的标准不确定度为:  $u(V_{25}) =$

$$\sqrt{u_1^2(V_{25}) + u_2^2(V_{25})} = \sqrt{0.012 25^2 + 0.006 97^2} = 0.014 09 \text{ mL}。其相对标准不确定度为:  $u_r(V_{25}) = \frac{u(V_{25})}{V_{25}} = \frac{0.014 09}{25} = 0.000 564$ 。$$

#### 2.3.3 样品溶液质量浓度测定过程引入的不确定度分量 $u_r(\rho)$

(1) 标准工作溶液配制引入的不确定度  $u_r(\rho_1)$ : 标准工作溶液配制所产生的不确定度主要包括两部分, 其一是镉单元素标准贮备液引起的不确定度; 其二是由标准贮备液配制标准系列工作溶液过程中容量瓶定容和使用移液器引起的不确定度。镉单元素标准贮备液证书浓度值为 1 000  $\mu\text{g/mL}$ , 依据证书其相对扩展不确定度为 0.7% (包含因子  $k = 2$ ), 则其相对标准不确定度为:  $u_r(\text{标}_1) = \frac{0.7\%}{2} = 0.003 5$ 。镉标准系列工作溶液配制过程中使用了容量瓶 (25, 50 mL) 和移液器 (1 mL), 分别对其进行不确定度分析如下:

依据 JJG196—2006《常用玻璃量器》标准规定, 50 mL 单标线容量瓶 (A 类) 的容量允差为  $\pm 0.05$  mL。同 2.3.2 计算, 得出由 50 mL 容量瓶定容所产生的相对标准不确定度  $u_r(V_{50}) = 0.000 494$ , 由 25 mL 容量瓶定容所产生的相对标准不确定度  $u_r(V_{25}) = 0.000 564$ 。从校准证书上获得, 标称容量为 1 mL 的移液器, 在移取 0.5 mL 和 1.0 mL 体积时的容量允许误差均为  $\pm 1.0\%$ , 假设服从均匀分布, 包含因子取  $\sqrt{3}$ , 则其相对标准不确定度为:  $u_r(0.5) = u_r(1.0) = \frac{1.0\%}{\sqrt{3}} = 0.005 77$ 。

由镉标准贮备液配制 10  $\mu\text{g/mL}$  一级标准中间液是按 1 : 100 稀释得到的, 这里 1 : 100 稀释是采用 1 mL 移液器和 50 mL 容量瓶来完成的, 故其所产生的相对标准不确定度为:  $u_r(c_{1中}) = \sqrt{0.005 77^2 + 0.000 494^2} = 0.005 79$ 。由一级标准中间液配制 100  $\mu\text{g/L}$  二级标准中间液也是采用 1 mL 移液器和 50 mL 容量瓶来完成的, 故其所产生的相对标准不确定度同  $u_r(c_{1中})$  的计算, 可知  $u_r(c_{2中}) = u_r(c_{1中}) = 0.005 79$ 。由 100  $\mu\text{g/L}$  标准中间液配制 4  $\mu\text{g/L}$  标准使用液是采用 1 mL 移液器和 25 mL 容量瓶来完成的, 故其所产生的相对标准不确定度为:  $u_r(c_{工}) = \sqrt{0.005 77^2 + 0.000 564^2} = 0.005 80$ 。

得出由标准贮备液配制标准工作溶液所产生的相对标准不确定度为:

$$u_r(\text{标}_2) = \sqrt{u_r^2(c_{1中}) + u_r^2(c_{2中}) + u_r^2(c_{工})} = \sqrt{2 \times 0.005 79^2 + 0.005 80^2} = 0.010 03。$$

综上, 由标准工作溶液配制引入的相对合成标准不确定度为:

$$u_r(\rho_1) = \sqrt{u_r^2(\text{标}_1) + u_r^2(\text{标}_2)} = \sqrt{0.003 5^2 + 0.010 03^2} = 0.010 62。$$

(2) 校准工作曲线拟合引入的不确定度  $u_r(\rho_2)$ : 采用 GF-AAS 法定测定海带中的镉, 分别对仪器自动稀释配制的标准系列工作溶液进行 3 次测定, 得到相应的吸光度, 结果如表 2 所示。

对样品溶液进行 12 次测量后, 由吸光度求得样品中镉的平均质量浓度为  $\rho = 2.458 \mu\text{g/L}$  (表 1), 则此过程引入的标准不确定度为:

$$u(\rho_2) = \frac{S_R}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}, \quad (2)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [Y_j - (B_0 + B_1 X_i)]^2}{n - 2}}, \quad (3)$$

式中:

$S_R$ ——曲线的标准偏差;

$Y_j$ ——第  $i$  个校准溶液的第  $j$  次吸光度;

$X_i$ ——工作曲线第  $i$  个校准溶液的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$B_1$ ——曲线斜率;

$B_0$ ——曲线截距;

$n$ ——测量校准溶液的次数,  $n = 15$ ;

$P$ ——测量样品溶液的次,  $P = 12$ ;

$\bar{X}$ ——工作曲线各校准点浓度的平均值 ( $n$  次),  $\bar{X} = 2 \mu\text{g/L}$ 。

将上述各值代入  $u(\rho_2)$  的计算中, 得出由校准工作曲线拟合所产生的标准不确定度  $u(\rho_2) = 0.014 82 \mu\text{g/L}$ , 其相对标准不确定度为:  $u_r(\rho_2) = \frac{u(\rho_2)}{\rho} = \frac{0.014 82}{2.458} = 0.006 03$ 。

(3) 仪器校准引入的不确定度  $u_r(\rho_3)$ : 根据石墨炉原子吸收光谱仪检定证书, 其扩展不确定度为  $0.6 \text{ pg}$  (包含因子  $k = 2$ ), 进样量为  $20 \mu\text{L}$ , 换算成标准不确定度为

$$u(\rho_3) = \frac{0.6}{20 \times 2} = 0.015 \mu\text{g/L}, \text{ 则其相对标准不确定度}$$

$$u_r(\rho_3) = \frac{0.015}{2.458} = 0.006 10。$$

合并以上 3 个分量, 则样品溶液质量浓度测定过程引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(\rho) = \sqrt{u_r^2(\rho_1) + u_r^2(\rho_2) + u_r^2(\rho_3)} =$$

$$\sqrt{0.010 62^2 + 0.006 03^2 + 0.006 10^2} = 0.013 65。$$

2.3.4 回收率引入的不确定度  $u_r(R_{ec})$  对海带中镉进行 6 次加标回收试验, 加标量为  $0.2 \mu\text{g}$ , 6 次回收试验的加标回收率为  $87.88\%$ ,  $87.82\%$ ,  $90.89\%$ ,  $92.21\%$ ,  $90.77\%$ ,  $95.09\%$ , 最佳估计值  $\bar{X}_{Rec} = 90.78\%$ 。

根据贝塞尔公式计算回收率试验的标准偏差  $s(R_{ec}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_{Rec})^2} = 2.76\%$ , 则回收率所产生的

的标准不确定度  $u(R_{ec}) = \frac{s(R_{ec})}{\sqrt{n}} = \frac{2.76\%}{\sqrt{6}} = 1.13\%$ , 其

$$\text{相对标准不确定度 } u_r(R_{ec}) = \frac{1.13}{90.78} = 0.012 45。$$

2.3.5 测量重复性引入的不确定度  $u_r(R_{ep})$  测量重复性所产生的不确定度按 A 类评定方法进行, 用估计的标准偏差定量表征。试验过程中, 在相同条件下, 对同一海带样品进行了 12 次独立的重复测定 (表 1), 测定结果的最佳估计值  $\bar{X}_{Rep} = 0.202 \text{ mg/kg}$ 。

根据贝塞尔公式同 2.3.4 节计算, 得出重复性试验的标准偏差  $s(R_{ep}) = 0.004 09 \text{ mg/kg}$ , 则测量重复性所产生的标准不确定度  $u(R_{ep}) = \frac{0.004 09}{\sqrt{12}} = 0.001 18 \text{ mg/kg}$ ,

$$\text{其相对标准不确定度 } u_r(R_{ep}) = \frac{0.001 18}{0.202} = 0.005 84。$$

## 2.4 合成标准不确定度

海带样品中镉含量测定的相对合成标准不确定度为:

$$u_{cr} (X) = \sqrt{u_r^2(m) + u_r^2(V) + u_r^2(\rho) + u_r^2(R_{ec}) + u_r^2(R_{ep})} = \sqrt{0.001 34^2 + 0.000 564^2 + 0.013 65^2 + 0.012 45^2 + 0.005 84^2} = 0.019 43。$$

海带样品经重复测定 12 次后, 样品中镉的平均含量  $X = 0.202 \text{ mg/kg}$  (表 1), 得出合成标准不确定度  $u_c(X) = u_{cr}(X) \cdot X = 0.019 43 \times 0.202 = 0.003 92 \text{ mg/kg}$ 。

## 2.5 扩展不确定度

依据 CNAS GL006:2019《化学分析中不确定度的评估指南》推荐, 取 95% 的置信水平, 包含因子  $k = 2$ , 则试

表 2 镉标准系列工作溶液测定结果

Table 2 Results of Cd series standard working solutions

标准溶液浓度/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测定吸光度			校准曲线	相关系数
	1	2	3		
0	0.002 0	0.001 0	0.000 8	$y = 0.052 19x + 0.002 07$	$R^2 = 0.999 6$
1	0.056 2	0.054 8	0.058 7		
2	0.106 8	0.105 9	0.107 5		
3	0.157 7	0.158 7	0.161 9		
4	0.209 1	0.210 2	0.209 3		

验中镉元素含量测定的扩展不确定度  $U=ku_c(X)=2\times 0.003\ 92=0.007\ 84\ \text{mg/kg}$ 。

### 2.6 各不确定度分量的相对贡献

将各不确定度分量的量值和不确定度进行汇总,如表3所示。由表3可知,海带镉测量过程中不确定度的主要来源是样品溶液质量浓度,其次是加标回收率。李强等<sup>[8]</sup>对鲜虾中镉的不确定度评定结果也表明,影响镉测量不确定度的主要因素是样品消解液中镉的质量浓度。龚爱军等<sup>[6]</sup>对稻谷中镉的不确定度评定结果表明,测量不确定度主要来源于方法的回收率。与张小红<sup>[13]</sup>的研究结果相似,试验评估样品溶液质量浓度测定过程中又以标准工作溶液配制带来的不确定度最大。因此,在GF-AAS法测定海带样品中镉含量时,应重点关注标准工作溶液配制和加标回收率引入的不确定度。

在标准工作溶液配制过程中,使用移液器引入的不确定度最大,由于单标或分度吸量管在移取相同体积液

体时的容量允差低于移液器,在此过程中为降低引入的不确定度,尽量改用吸量管进行标准中间液、标准工作液的配制;同时标准溶液配制的整个过程尽可能由同一操作人员完成,以减少人员读数引入的误差;此外,相较于体积法,采用重量法配制标准溶液可在一定程度上降低不确定度的引入<sup>[14]</sup>。加标回收率是衡量样品前处理效果的重要指标,为降低回收率引入的不确定度,首先要根据样品基体组成和性质选择合适的前处理方法,尽可能使样品完全消解;其次要控制好消解温度,以减少前处理过程中待测元素的损失。

也有研究<sup>[7,15]</sup>指出,在镉浓度的测定过程中以校准工作曲线拟合引入的不确定度对结果的影响最大,与试验结果不同。分析认为,试验评估待测元素的质量浓度靠近曲线的中间位置,有效降低了测量结果的不确定度。因此,加强校准工作曲线的质量控制,通过建立合理的校准曲线浓度范围能使测量结果更加准确。

表3 分量及其不确定度

Table 3 Components and their uncertainty

不确定度来源	量值	标准不确定度	相对标准不确定度
样品质量	0.304 5 g	0.408 2 g	0.001 34
样品消解液定容体积	25 mL	0.014 09 mL	0.000 564
样品溶液质量浓度	2.458 $\mu\text{g/L}$	0.033 55 $\mu\text{g/L}$	0.013 65
回收率	90.78%	1.13%	0.012 45
测量重复性	0.202 mg/kg	0.001 18 mg/kg	0.005 84

### 2.7 不确定度报告

采用GF-AAS法对海带样品中的镉元素进行测定,其测量结果表示为  $X=(0.202\pm 0.008)\ \text{mg/kg}, k=2$ 。

## 3 结论

采用GF-AAS法测定了海带中镉元素的含量,对样品称量、样品消解液定容、样品溶液质量浓度测定、加标回收率测定、样品重复性测定等潜在来源进行综合评定,量化每个潜在来源所产生的不确定度,然后将所有不确定度分量进行合成。结果表明,当取样量为0.304 5 g,海带样品镉含量为0.202 mg/kg时,其扩展不确定度为0.008 mg/kg,  $k=2$ 。在各不确定度分量中,由样品称量、样品消解液定容和样品重复性测定过程引入的不确定度都较小,而样品溶液质量浓度和加标回收率测定过程引入的不确定度对测量结果的影响较大;其中样品溶液质量浓度的不确定度又主要是由标准溶液配制引入。因此在海带镉含量检测过程中,应当注意标准溶液的配制和样品前处理过程的质量控制。

### 参考文献

[1] NAWROT T, PLUSQUIN M, HOGERVORST J, et al. Environmental exposure to cadmium and risk cancer: A prospective

population-based study[J]. *Lancet Oncol*, 2006, 7: 119-126.

[2] GENCHI G, SINICROPI M S, LAURIA G, et al. The effects of cadmium toxicity[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17: 3 782.

[3] 曹增梅, 王伟伟, 曲艳艳, 等. 海带“东方7号”氨基酸季节变化分析与评价[J]. *水产科学*, 2017, 36(2): 132-137.

CAO Zeng-mei, WANG Wei-wei, QU Yan-yan, et al. Analysis and evaluation of seasonal changes in amino acids from kelp "Dongfang No.7"[J]. *Fisheries Science*, 2017, 36(2): 132-137.

[4] 刘正华, 周衡刚. 电感耦合等离子体质谱法测定海带中微量元素[J]. *现代农业科技*, 2018(17): 232-233, 235.

LIU Zheng-hua, ZHOU Heng-gang. Determination of trace elements in kelp by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Xiandai Nongye Keji*, 2018(17): 232-233, 235.

[5] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 2021中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2021: 28, 54.

Fishery Bureau of Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China, National Fisheries Technology Extension Center, China Society of Fisheries. China fishery statistical book 2021[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2021: 28, 54.

[6] 龚爱军, 何攀. 微波消解—石墨炉原子吸收法测定稻谷中镉含量的不确定度评定[J]. *粮食加工*, 2018, 43(6): 87-91.

- GONG Ai-jun, HE Pan. Uncertainty evaluation of determination of cadmium in rice by microwave digestion graphite-furnace atomic absorption spectrometry[J]. Grain Processing, 2018, 43(6): 87-91.
- [7] 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, 30(5): 128-133.
- LIU Yong-jun, GUO Zi-seng, MENG Fan-lei. Evaluation of uncertainty in determination of cadmium in peanut by pressure tank digestion-atomic absorption spectrometry[J]. China Food Additives, 2019, 30(5): 128-133.
- [8] 李强, 舒永红, 霍柱健, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7 397-7 403.
- LI Qiang, SHU Yong-hong, HUO Zhu-jian, et al. Uncertainty evaluation for the determination of cadmium in fresh shrimp by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Food Safety and Quality Detection Technology, 2020, 11(20): 7 397-7 403.
- [9] 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.
- TAN Xiu-hui, YANG Hong-sheng, HUANG Hong-bing, et al. Uncertainty comparison of two methods for detection of cadmium in fishery products[J]. Fisheries Science, 2021, 40(2): 218-225.
- [10] 张淑霞, 高亚辉, 张少文, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定山药中镉含量的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1 734-1 740.
- ZHANG Shu-xia, GAO Ya-hui, ZHANG Shao-wen, et al. Uncertainty evaluation for determination of cadmium in dioscoreae by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(3): 1 734-1 740.
- [11] 马小宁. 石墨炉原子吸收光谱法测量蔬菜中镉的不确定度评定[J]. 计量与测试技术, 2012(1): 55-57.
- MA Xiao-ning. Evaluation of measurement uncertainty in determination of cadmium in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry[J]. Metrology & Measurement Technique, 2012(1): 55-57.
- [12] 皮超凡, 张勇兵. 石墨炉原子吸收光谱法测螺旋藻中镉含量的不确定度分析[J]. 河南预防医学杂志, 2015, 26(1): 34-37.
- PI Chao-fan, ZHANG Yong-bin. The uncertainty assessment for testing the concentration of cadmium in spirulina by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Henan Journal of Preventive Medicine, 2015, 26(1): 34-37.
- [13] 张小红. 石墨炉原子吸收光谱法测定面粉中镉的不确定度评定[J]. 医学动物防制, 2014, 30(8): 936-938.
- ZHANG Xiao-hong. Uncertainty evaluation for cadmium determination in flour by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Medical Pest Control, 2014, 30(8): 936-938.
- [14] 韩梦莎, 田佳鑫, 杜英伟, 等. 电感耦合等离子体质谱测定白酒中铅及其不确定度评定[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(6): 247-252.
- HAN Meng-sha, TIAN Jia-xin, DU Ying-wei, et al. Evaluation of uncertainty in determination of lead in Baijiu by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(6): 247-252.
- [15] 齐越, 綦峥, 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): 5 848-5 852.
- QI Yue, QI Zheng, YANG Hong, et al. Uncertainty evaluation of determination of cadmium in rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Food Safety and Quality Detection Technology, 2019, 10(17): 5 848-5 852.
- (上接第 46 页)
- [13] 殷冉, 俞晔, 李静静, 等. 跨境电商进口食品监管现状分析及对策[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1 160-1 165.
- YIN Ran, YU Ye, LI Jing-jing, et al. Current situation analysis and Countermeasures of cross-border e-commerce import food supervision[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2021, 12(3): 1 160-1 165.
- [14] 费威. 我国跨境电商进口食品安全的监管应对[J]. 学习与实践, 2019(12): 66-74.
- FEI Wei. Regulatory response to the safety of imported food from cross-border e-commerce in China[J]. Learning and Practice, 2019(12): 66-74.
- [15] 艾媒网. 艾媒咨询 | 2020—2021 中国进口跨境电商行业研究报告 [EB/OL]. (2021-03-04) [2021-05-20]. <https://www.iimedia.cn/c460/77305.html>.
- AI Media Network. AI media consulting 2020—2021 research report on China's import cross-border e-commerce industry[EB/OL]. (2021-03-04) [2021-05-20]. <https://www.iimedia.cn/c460/77305.html>.
- [16] 孙琪. 我国跨境电商发展现状与前景分析[J]. 商业经济研究, 2020(1): 113-115.
- SUN Qi. Analysis on the development status and Prospect of cross-border e-commerce in China [J]. Business Economics Research, 2020(1): 113-115.
- [17] 中华人民共和国商务部. 关于调整扩大跨境电子商务零售进口商品清单的公告 [EB/OL]. (2021-01-10) [2021-05-20]. <http://cws.mofcom.gov.cn/article/swcjc/202001/20200102929369.shtml>.
- Ministry of Commerce of the people's Republic of China Announcement on adjusting and expanding the list of cross-border e-commerce retail imported goods [EB/OL]. (2021-01-10) [2021-05-20]. <http://cws.mofcom.gov.cn/article/swcjc/202001/20200102929369.shtml>.
- [18] 央视网. 央视 3·15 曝光: 日本“核污染区”食品流入中国 [EB/OL]. (2017-03-16) [2021-08-05]. <http://news.cctv.com/2017/03/16/ARTIXu1lynqD77VmlTfuHeLK170316.shtml>.
- CNTV. CCTV exposure on March 15: Food from Japan's "nuclear contaminated area" flows into China [EB/OL]. (2017-03-16) [2021-08-05]. <http://news.cctv.com/2017/03/16/ARTIXu1lynqD77VmlTfuHeLK170316.shtml>.