

DOI:10.19403/j.cnki.1671-1521.2019.01.004

# 石墨炉原子吸收法测定人参中镉含量的不确定度评定

马双欣,高宇,张银玲,潘晓鹏,杜跃中\*

(吉林人参研究院·吉林通化·134001)

**摘要:**目的用石墨炉原子吸收法测定人参中镉元素的含量,并对检测过程和检测结果进行不确定度评定。方法根据《GB5009.15-2014 食品安全国家标准食品中镉的测定》,对人参中镉元素进行检测,确定数学模型,寻找不确定度分量,对各分量不确定度合成,最后算出扩展不确定度。结果人参中镉元素最大残留量的不确定度表示为: $Y=(y\pm 0.11)\text{mg/kg}$ ,  $k=2$ 。

**关键词:**不确定度;人参;石墨炉原子吸收分光光度计

## Evaluation of uncertainty in determination of cadmium in Ginseng by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

MA Shuang-xin, GAO Yu, ZHANG Yin-ling, PAN Xiao-peng, DU Yue-zhong\*

(Jilin Ginseng Research Institute, Jilin Tonghua, 134001)

**Abstract:** Objective: Determine the content of cadmium in Ginseng by using graphite furnace atomic absorption spectrometry and evaluate the uncertainty of the detection process and results. Methods: According to the "determination of cadmium in food products of GB5009.15-2014 food safety national standard", cadmium in Ginseng was tested, mathematical models were determined, uncertainty components were found, uncertainty components were synthesized, and the uncertainty degree of expansion was finally calculated. Results: The uncertainty of maximum cadmium residue in Ginseng is expressed:  $Y=(y\pm 0.11)\text{mg/kg}$ ,  $k=2$ .

**Keywords:** Uncertainty; Ginseng; Graphite furnace atomic absorption spectrophotometer

### 1 材料与仪器

#### 1.1 实验材料

吉林省集安市人参、吉林省通化县人参

#### 1.2 化学试剂

硝酸(优级纯)—国药集团化学试剂有限公司;

高氯酸(优级纯)—天津市科密欧化学试剂有限公司;

磷酸二氢铵—天津市光复精细化工研究所;

超纯水—实验室超纯水机制备。

#### 1.3 仪器

原子吸收分光光度计—赛默飞世尔 iCE3000;

万分之一电子天平—BP211D;

智能样品处理器—ED56;

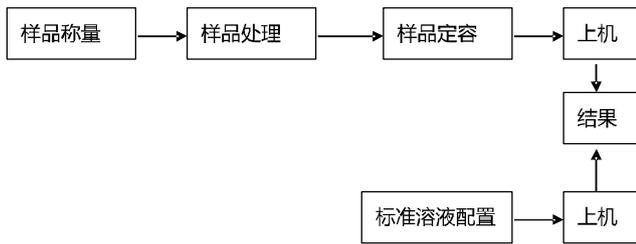
超纯水机—Dura 24FV。

### 2 测试过程

按照《GB5009.15-2014 食品安全国家标准 食品中镉的测定》,精密称定人参粉 0.5g 于消解管中,加 10ml 硝酸-高氯酸混合溶液(9+1),加盖浸泡过夜,次日,用智能样品处理器 ED56 消解,若变棕黑色,再加硝酸,直至冒白烟,消化液呈无色透明或略带微黄色,放冷后将消化液洗入 25ml 容量瓶中,用少量 1%硝酸溶液洗涤消解管 3 次,洗液合并于容量瓶中,并用 1%硝酸溶液定容至刻度,混匀备用,同时做试剂空白实验。

通信作者:杜跃中,男,助理研究员,主要从事中药化学研究。E-mail:duyuezhong1982@163.com.

### 3 流程示意图



### 4 数学模型

$$Y = \frac{C \times V}{M \times 1000}$$

式中:

Y-试样中镉的含量,单位毫克每千克(mg/kg)

C-试样消解液中镉元素测定浓度,单位纳克每毫升(ng/ml)

V-试样定容体积,单位毫升(ml)

M-称取试样的重量,单位克(g)

### 5 不确定度分量来源

#### 5.1 样品称量引入的不确定度

#### 5.2 试液定容过程引入的不确定度

#### 5.3 镉标准溶液浓度引入的不确定度

#### 5.4 镉标准溶液配制过程引入的不确定度

#### 5.5 标准曲线拟合引入的不确定度

#### 5.6 消化回收率引入的不确定度

#### 5.7 测量结果的重复性引入的不确定度

### 6 不确定度分量评定

#### 6.1 样品称量过程引入的不确定度

##### 6.1.1 天平重复测量引入的不确定度

天平重复测量引入的不确定度,用A类不确定度进行评定。取5g重的标准砝码,用天平重复称量10次,记录读数,如表1

表1 天平重复测量读数

序号	读数(g)
1	5.00424
2	5.00424
3	5.00424
4	5.00422
5	5.00423
6	5.00421
7	5.00421
8	5.00422
9	5.00423
10	5.00423

该10次读数的平均值为5.004227

计算标准偏差  $u_a=1.12 \times g$

#### 6.1.2 天平的系统误差

天平的系统误差,用B类不确定度进行评定。由天平出厂证书可知系统误差为 $\pm 0.05 \text{mg}$ ,半宽为0.05mg,符合均匀分布,系统误差引入的不确定度。

$$u_b = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 2.89 \times \text{mg}$$

#### 6.1.3 天平分辨率引入的不确定度

天平分辨率引入的不确定度,用B类不确定度进行评定。由天平出厂证书可知分辨率为 $\pm 0.005 \text{mg}$ ,其半宽为0.005mg,符合均匀分布。

$$u_c = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 2.89 \times \text{mg}$$

根据JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》,合成不确定度计算公式为:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_i) \cdot u(x_j)}$$

式中  $x_i, x_j$ , 为输入量  $i \neq j$ ,

为输入量  $x_i$  和  $x_j$  之间的相关系数估计值。

实际工作中,若各输入量之间均不相关,或虽有部分输入量相关,但其相关系数较小而近似为  $r(x_i, x_j) = 0$ , 于是  $u_c(y)$  可简化为:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)} = \sqrt{\sum c_i^2 u^2(x_i)}$$

本实验涉及的各个输入量均不相关,

综上  $u_{\text{天平}} = \sqrt{u_a^2 + u_b^2 + u_c^2} = 3.12 \times \text{mg}$ , 即  $u_1 = 3.12 \times \text{mg}$

本实验称样量为0.5g,计算其相对标准不确定度为:

$$u_{1(\text{rel})} = \frac{3.12 \times 10^{-2}}{500.00} = 0.0062\%$$

#### 6.2 试液定容过程引入的不确定度

容量瓶引入的不确定度,用B类不确定度进行评定。根据检定证书可知25ml容量瓶允许误差为 $\pm 0.03 \text{ml}$ ,半宽为0.03ml,符合三角分布。

$$u_2 = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 1.22 \times 10^{-2}$$

其相对标准不确定度:

$$u_{2(\text{rel})} = \frac{1.22 \times 10^{-2}}{25.00} = 0.049\%$$

#### 6.3 镉标准溶液浓度引入的不确定度

镉标准溶液浓度引入的不确定度用B类不确定

度评定。根据检定证书查知镉标准液自身浓度的相对扩展不确定度为  $u_3=0.70\%$  ( $K=2$ ), 则其相对标准不确定度  $u_{3(rel)}=0.007/2=0.35\%$ 。

#### 6.4 镉标准溶液配制过程引入的不确定度

镉标准溶液配制过程中, 移液管吸取和容量瓶定容时读数会引入的不确定度。取  $1000\mu\text{g/ml}$  的标准品  $1\text{ml}$  用  $1\%$  硝酸溶液定容于  $100\text{ml}$  容量瓶, 配制成  $10\mu\text{g/ml}$  的标准品溶液; 再从  $10\mu\text{g/ml}$  的标准品溶液中吸取  $1\text{ml}$  用  $1\%$  硝酸溶液定容于  $100\text{ml}$  容量瓶中配制成  $100\text{ng/ml}$  的标准品溶液; 再从  $100\text{ng/ml}$  的标准品溶液中吸取  $3\text{ml}$  用  $1\%$  硝酸溶液定容于  $100\text{ml}$  容量瓶中配制成  $3\text{ng/ml}$  的标准品溶液。

##### 6.4.1 配制 $10\mu\text{g/ml}$ 标准品由 $1\text{ml}$ 移液管和 $100\text{ml}$ 容量瓶引入的不确定度

根据检定证书查知  $1\text{ml}$  移液管的允许误差为  $\pm 0.008$ , 半宽为  $0.008\text{ml}$ , 符合三角分布, 则

$$U_4 = \frac{0.008}{\sqrt{6}} = 0.33 \times 10^{-2}$$

其相对标准不确定度:

$$U_{4(rel)} = \frac{0.33 \times 10^{-2}}{1.00} = 0.33\%$$

根据检定证书查知  $100\text{ml}$  容量瓶的允许误差为  $\pm 0.042$ , 半宽为  $0.042\text{ml}$ , 符合三角分布, 则

$$u_5 = \frac{0.042}{\sqrt{6}} = 0.17 \times 10^{-1}$$

其相对标准不确定度:

$$U_{5(rel)} = \frac{0.17 \times 10^{-1}}{100.00} = 0.017\%$$

##### 6.4.2 配制 $100\text{ng/ml}$ 标准品由 $1\text{ml}$ 移液管和 $100\text{ml}$ 容量瓶引入的不确定度。

根据检定证书查知  $1\text{ml}$  移液管的允许误差为  $\pm 0.008$ , 半宽为  $0.008\text{ml}$ , 符合三角分布, 则

$$u_6 = \frac{0.008}{\sqrt{6}} = 0.33 \times 10^{-2}$$

其相对标准不确定度:

$$u_{6(rel)} = \frac{0.33 \times 10^{-2}}{1.00} = 0.33\%$$

根据检定证书查知  $100\text{ml}$  容量瓶的允许误差为  $\pm 0.042\text{ml}$ , 半宽为  $0.042\text{ml}$ , 符合三角分布, 则

$$U_7 = \frac{0.042}{\sqrt{6}} = 0.17 \times 10^{-1}$$

其相对标准不确定度:

$$u_{7(rel)} = \frac{0.17 \times 10^{-1}}{100.00} = 0.017\%$$

##### 6.4.3 配制 $3\text{ng/ml}$ 标准品由 $5\text{ml}$ 移液管和 $100\text{ml}$ 容量瓶引入的不确定度。

根据检定证书查知  $5\text{ml}$  移液管的允许误差为  $\pm 0.012$ , 半宽为  $0.012\text{ml}$ , 符合三角分布, 则

$$u_8 = \frac{0.012}{\sqrt{6}} = 0.49 \times 10^{-2}$$

其相对标准不确定度:

$$u_{8(rel)} = \frac{0.49 \times 10^{-2}}{5.00} = 0.098\%$$

根据检定证书查知  $100\text{ml}$  容量瓶的允许误差为  $\pm 0.042\text{ml}$ , 半宽为  $0.042\text{ml}$ , 符合三角分布, 则

$$u_9 = \frac{0.042}{\sqrt{6}} = 0.17 \times 10^{-1}$$

其相对标准不确定度:

$$u_{9(rel)} = \frac{0.17 \times 10^{-1}}{100.00} = 0.017\%$$

#### 6.5 标准曲线拟合引入的不确定度

样品消解液进行测定前, 由赛默飞世尔 AAS 石墨炉原子化法绘制曲线, 根据检定证书查知拟合曲线引入的不确定度为  $U_{10(rel)}=5.13\%$

#### 6.6 消化回收率引入的不确定度

由于样品操作过程中会导致目标物的损失即目标物不能百分之百进入到测定液中, 由资料得知: 样品回收率的不确定度计算公式如下

$$U_{11}(rel) = \sqrt{\frac{(b_+ + b_-)^2}{12}}$$

式中:

$U(rel)$ —相对标准不确定度

—(上限—100)%, 上限即样品最高回收率。

—(100—下限)%, 下限即样品最低回收率。

从资料得知, 本法镉的消化回收率为  $98.4\% \sim 104.1\%$

$= (104.1 - 100)\% = 4.1\%$

$= (100 - 98.4)\% = 1.6\%$

计算  $= 1.65\%$

#### 6.7 测量结果的重复性引入的不确定度

10 组人参平行样品, 进行检测, 重复测量值如表 2

表2 样品重复测量值

样品序号	Cd 含量(mg/kg)
1	0.13
2	0.11
3	0.11
4	0.12
5	0.11
6	0.095
7	0.10
8	0.11
9	0.098
10	0.11

该 10 次读数的平均值为 0.1093

根据贝塞尔公式

$$u(x_i) = s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

计算观测列的标准偏差值为 0.010

则计算得到相对标准不确定度的值为

$$U_{12(rel)} = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} = 9.15\%$$

#### 7 合成相对标准不确定度

根据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》，合成不确定度计算公式为：

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_i) \cdot u(x_j)}$$

式中  $x_i, x_j$ , 为输入量  $i \neq j$ ,

$r(x_i, x_j)$  为输入量  $x_i$  和  $x_j$  之间的相关系数估计值。

实际工作中,若各输入量之间均不相关,或虽有部分输入量相关,但其相关系数较小而近似为  $r(x_i, x_j) = 0$ , 于是  $u_c(y)$  可简化为:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} = \sqrt{\sum c_i^2 u^2(x_i)}$$

本实验涉及各个输入量均不相关,

$$U_c(y) = \sqrt{U_1(rel)^2 + U_2(rel)^2 + U_3(rel)^2 + \dots + U_{12}(rel)^2}$$

计算合成相对不确定度值为 10.63%

标准不确定度  $\mu = Y \times U_c(y)$

GB/T19506-2009 中规定,人参镉元素含量不得大于 0.50mg/kg,当镉含量为 0.50mg/kg 时,标准不确定度为  $\mu = 0.50 \times 10.63\% = 0.053$  (mg/kg)

#### 8 扩展不确定度

$$U = k\mu (k=2)$$

$$U = 2 \times 0.053 = 0.11 \text{ (mg/kg)}$$

#### 9 结果

人参中镉元素最大残留量的不确定度表示为:

$$Y = (y \pm 0.11) \text{ mg/kg}, k=2$$

#### 10 结论

利用石墨炉原子吸收法测定镉元素,其结果不确定度  $Y = (y \pm 0.11) \text{ mg/kg}, k=2$ 。其中,重复测量的相对标准不确定度数值较大,是影响实验结果的主要因素。准备用微波消解系统处理样品,和湿法消解进行比对,考察重复测量结果的稳定性,优化实验方法。

#### 参考文献

- [1]戴冠苹,高敬铭,张红云,等.ICP-MS 和 GFAAS 测定粮食中镉的对比研究[J].粮油食品科技,2018,26(4):36~39.
- [2]GB 5009.15,食品安全国家标准.食品中镉的测定[S].2014.
- [3]JJF1059.1-2012,测量不确定度评定与表示[S].2012.
- [4]姜涛,龚秋娣,程蕾,等.A 类不确定度评定需注意的事项[J].检验检疫学刊,2016,26(1):29~30.
- [5]林洪桦.B 类不确定度估算法探讨[J].仪器仪表学报,1986,7(1):20~27.
- [6]GB/T19506,地理标志产品 吉林长白山人参[S].2009.