

# 关于乳粉中钙元素质控样品的研制及应用

林立民\*, 马文丽, 宋晓东, 孙艳勤, 石利凤, 齐静静, 富莉静, 白 鹏, 刘萍萍  
(内蒙古呼和浩特市蒙牛乳业六期研发大楼分析中心, 呼和浩特 011517)

**摘 要: 目的** 运用喷雾干燥技术进行质控样品的制备, 将其应用于乳制品实验室乳粉中钙的含量测定、质量控制及检测项目的开展等。**方法** 通过目标物的添加制备, 采用分装设备进行分装和包装、均匀性及稳定性统计学评价, 利用 GB 5009.92-2016《食品安全国家标准 食品中钙的测定》中第一法进行实物质控样品赋值的研究、不确定度的确定。**结果** 乳粉中钙元素实物质控样品定值结果为 875 mg/100 g, 质控样品的基质和企业实验室日常检测样品基质一致, 检测结果更具有代表性。**结论** 乳粉中钙元素实物质控样品满足企业实验室内部质量控样品的要求, 对于企业内部相关样品中钙的测定具有重要意义。

**关键词:** 实验室质量控制; 质控样品; 钙; 不确定度评价

## Development and application of quality control samples of calcium in milk powder

LIN Li-Min\*, MA Wen-Li, SONG Xiao-Dong, SUN Yan-Qin, SHI Li-Feng, QI Jing-Jing,  
FU Li-Jing, BAI-Peng, LIU Ping-Ping

(Inner Mongolia Mengniu Dairy Industrial Co. Ltd., Hohhot 011517, China)

**ABSTRACT: Objective** To prepare the quality control sample by spray drying technology, and apply it to the determination of calcium content, the quality control and the development of testing items in dairy products. **Methods** Through the addition and preparation of the target, the distribution equipment is used for the statistical evaluation of the distribution and packaging, uniformity and stability, and the first method in GB 5009.92-2016 *National food safety standard-Determination of calcium in food* was used to assign the actual substance control sample research and determination of uncertainty. **Results** The fixed value of calcium in the milk powder was 875 mg/100 g. The matrix of the quality control sample is the same as the matrix of the daily test sample in the enterprise laboratory, and the test results are more representative. **Conclusion** The quality control sample of calcium in milk powder meets the requirements of internal quality control samples in the enterprise laboratory, which is of great significance for the determination of calcium in relevant samples within the enterprise.

**KEY WORDS:** laboratory quality control; quality control sample; calcium; uncertainty evaluation

基金项目: 呼和浩特科技计划资助项目(2019-计-1)

Fund: Supported by Huhhot Science & Technology Plan (2019-ji-1)

\*通讯作者: 林立民, 硕士, 工程师, 主要研究方向为实验室质量控制。E-mail: linlimin@mengniu.cn

\*Corresponding author: LIN Li-Min, Master, Engineer, Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co., Ltd., Shengle Economic Park, Helingeer County, Hohhot 011517, China. E-mail: linlimin@mengniu.cn

## 1 引言

乳粉中含有丰富的钙,是人体钙的最佳来源,而且钙磷比例非常适当,利于人体对钙的吸收,所以喝奶是补钙最常见的方式之一。钙是人体必需的重要的营养素之一,是保健食品、乳品中常规营养分析必须检测的主要项目和质量指标。因此,牛奶中钙的准确测定十分重要<sup>[1]</sup>。

质控样品是衡量实验室检测能力的一把标尺,更有助于实验室发现检测过程中的问题,进行纠偏分析,提升实验室的检测能力。但目前,实物质控样品的种类无法覆盖实验室的每个检测项目,就食品检测领域来说,采用实物质控样品进行质量控制的项目比较有限<sup>[2]</sup>。

乳粉中钙元素实物质控样品基质为乳粉,属于实物质控样品,与真实的检测样品接近一致,该质控样品也可用于检测仪器的控制、方法的质量控制、新方法的研制、人员培训和考核<sup>[3]</sup>,有助于实验室改进及提升定量检测水平,使定量检测结果准确性得到保证。

## 2 材料与amp;方法

### 2.1 仪器设备与试剂

#### 2.1.1 仪器设备

DKHH-HG 原子吸收光谱仪(北京金洋万达科技有限公司);CPA 电子分析天平(万分之一)(北京赛多利斯仪器系统有限公司);M6 微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司);QFN-FSD-2 超细冷冻喷雾气流式雾化器(上海乔枫实业设备有限公司);DZ-600 真空封口机(温州市凯鲨机械有限公司)。

#### 2.1.2 药品及试剂

浓硝酸、盐酸(优级纯,国药集团化学试剂北京有限公司);

水:GB/T 6682 规定的二级或二级以上水(反渗透法,安徽佩宇饮料机械有限公司);

盐酸溶液(1:1, V:V):量取 50 mL 盐酸,缓慢加入到 50 mL 水中,混匀。

钙标准储备溶液(1000  $\mu\text{g/mL}$ ,北京中诺泰安科技有限公司);

钙标准中间溶液(100  $\mu\text{g/mL}$ ):准确吸取钙标准储备液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(5:95, V:V)至刻度,混匀。

氯化铯溶液(50 g/L):将 5.0 g 氯化铯溶于水中,用水稀释至 100 mL。

镧溶液(20 g/L):称取 2.345 g 氧化镧,先用少量水湿润后再缓慢加入 7.5 mL 盐酸溶液(1:1, V:V)溶解,转入 100 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀。

硝酸溶液(5:95, V:V):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到

950 mL 水中,混匀。

硝酸溶液(1:1, V:V):量取 250 mL 硝酸,缓慢加入到 250 mL 水中,混匀。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品制备工艺

制备质控样品采用鲜奶加标后喷雾干燥充分预混技术制备,保证样品均匀性和稳定性<sup>[4]</sup>。

#### 2.2.2 收奶工序

鲜奶验收:将验收合格的鲜奶用奶泵经冷却后打入暂存罐,存储温度在 4  $^{\circ}\text{C}$  左右。

#### 2.2.3 预处理工序

加标:添加矿物质碳酸钙,添加量 10 kg 中添加 0.24~0.26 kg。

均质:使鲜奶形成均匀乳浊液,均质压力 15~18 Mpa。

#### 2.2.4 喷雾干燥工序

处理量:  $\geq 2$  L/次;

使用温度:  $\geq -60$   $^{\circ}\text{C}$ ;

干燥流程:冷冻-喷雾-升华干燥;

雾化方式:超细冷冻喷雾气流式雾化器;

样品中的水分在 0.01~0.04 s 的瞬间内蒸发完毕;

喷雾干燥过程快,受热时间短,温度低,保证质控样品的品质。

#### 2.2.5 包装工序

喷雾干燥后的奶粉,均匀性初检通过后,利用真空封口机直接真空包装,规格 45 g/袋。

制备质控样品中随机抽取样品,进行均匀性和稳定性检测,检测合格的样品依据统计学原理进行质控样品定值及不确定度给出<sup>[5]</sup>(详见图 1)。

#### 2.2.6 检测方法

参考 GB 5009.92-2016《食品安全国家标准 食品中钙的测定》<sup>[6]</sup>第一法火焰原子吸收光谱法。

#### 2.2.7 检测原理

试样经过干灰化法或湿消解法处理后,导入火焰光度计中,经火焰原子化后,分别测定钙、钾、钠、铁、锌、铜、锰、镁的吸收强度。其吸收强度与它们的含量成正比,与标准系列比较定量。

#### 2.2.8 试样消解

##### (1)干法灰化

称取 0.5~5 g(精确至 0.001 g)试样或准确吸取 0.50~5.00 mL 试样于坩埚中,在电热板上炭化至无烟,置于 525  $^{\circ}\text{C}\pm 25$   $^{\circ}\text{C}$  马弗炉中灰化 5~8 h,冷却。若灰化不彻底有黑色炭粒,则冷却后加入少量(5:95, V:V)硝酸或浓硝酸,在电热板上小火干燥后移入马弗炉中继续灰化成白色灰烬,冷却,加入 5 mL(1:1, V:V)硝酸溶解,用水定容至 50 mL(可根据样品中待测元素含量选择合适的定容体积)。同时做空白实验<sup>[7]</sup>。

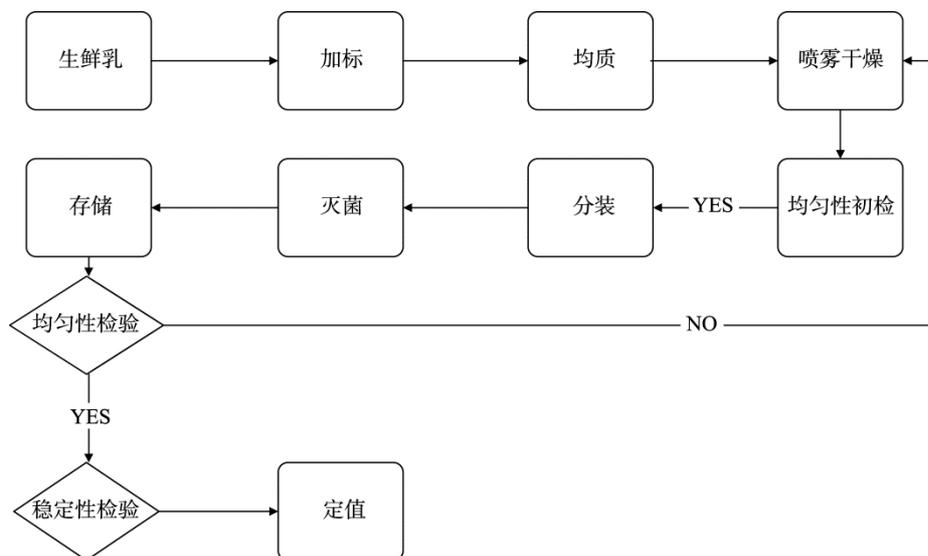


图 1 乳粉中钙元素质控样品制备方法工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of sample preparation method for calcium element quality control in milk powder

测定钙样品根据试样溶液中被测元素的含量将试样溶液用(5:95,  $V:V$ )硝酸稀释至适当浓度,并在空白溶液和试样最终测定液中加入一定量的镧溶液,使镧溶液浓度达到 1 g/L。[例如:吸取 1 mL 试样溶液加入 50 mL 容量瓶中,再加入 2.5 mL 镧溶液,用(5:95,  $V:V$ )硝酸定容至刻度,混匀]。

#### (2)微波消解法

称取固体试样 0.2 ~ 0.8 g(精确至 0.001 g)或液体试样 0.50 ~ 3.00 mL(或称取质量)于微波消解罐中,含乙醇或二氧化碳的样品先在电热板上低温加热除去乙醇或二氧化碳,缓慢加入 5 ~ 10 mL 硝酸,加盖放置 1 h 或过夜(容易消解的样品可以不静止),按照微波消解的操作步骤消解试样。冷却后取出消解罐,在电热板上于 120 ~ 140 °C 赶酸至 1 mL 左右(若赶酸不彻底,可加入 5 ~ 10 mL 水继续加热至剩下 1 mL 左右)。没有配套赶酸电热板的实验室用 25 mL 水分几次把消解罐中溶液转移至三角瓶(或烧杯)中,在电热板上加热至剩下 1 mL 左右。冷却后将消化液转移至 25 mL 或 50 mL 容量瓶中,用少量水洗涤内罐和内盖 2 ~ 3 次,合并洗涤液于容量瓶中并用水定容至刻度,混匀备用。同时做试剂空白实验<sup>[8]</sup>。

测定钙样品根据试样溶液中被测元素的含量将试样溶液用(5:95,  $V:V$ )硝酸稀释至适当浓度,并在空白溶液和试样最终测定液中加入一定量的镧溶液,使镧溶液浓度达到 1 g/L。[例如:吸取 1 mL 试样溶液加入 50 mL 容量瓶中,再加入 2.5 mL 镧溶液,用(5:95,  $V:V$ )硝酸定容至刻度,混匀]。

## 3 结果与分析

### 3.1 样品均匀性、稳定性及统计学评价

利用 CNAS-GL 003: 2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》<sup>[6]</sup>样品的均匀性评估准则。对此次均匀性检验项目的测试,从样品总体中随机抽取 10 个样品用于均匀性检验,对抽取的每个样品在重复条件下测试 2 次,所测得变异系数满足 CNAS 对均匀性检验要求所用测试方法的精密度规定,采取单因方差分析方法来估计分析方差及样本方差。如果  $F <$  自由度为(9, 10)及给定的  $\alpha$ (通常  $\alpha=0.05$ )的临界值  $F_{\alpha}(9,10)$ ,证明乳粉中钙元素质控样品内和质控样品间在统计学上不存在显著性差异,样品是均匀的<sup>[9]</sup>。在实验结果数据统计中将不予考虑这方面的因素,见表 1。

对研制的乳粉中钙元素质控样品随机抽取 6 份,将检测结果作为样品稳定性验证的依据<sup>[7]</sup>。从样品总体中随机抽取 6 个样品用于稳定性检验,对抽取的每个样品在重复条件下测试 2 次,所测得变异系数满足 CNAS 对稳定性检验要求所用测试方法的精密度规定,稳定性检测的方式包括模拟运输条件和储存温度条件(30 °C, 2 d),而后进行检测<sup>[10]</sup>。稳定性评价的统计方法参照 CNAS-GL 003: 2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》,见表 2。

### 3.2 样品标准值的确定

选取 8 家 CNAS 认可实验室进行乳粉中钙元素联合定值,对实验室提交结果进行正态性检验、可疑值判定、等精度检验判断数据正确性<sup>[11]</sup>,具体检测结果及不确定度如下表 3。

表 1 均匀性检验结果  
Table 1 Results of uniformity test

样品序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
样品两次重复检测结果	868.00	824.00	822.00	897.00	889.00	374.00	378.00	893.00	896.00	883.00
	884.00	860.00	894.00	903.00	873.00	923.00	931.00	887.00	807.00	820.00
样品测试总数( $M$ )	20									
自由度 $\nu_1$	9									
自由度 $\nu_2$	10									
样品间平方和 $SS_1$	157182.2									
样品内平方和 $SS_2$	313082									
均方 $MS_1$	17464.68889									
均方 $MS_2$	31308.2									
统计量 $F$	0.55783114									
自由度(9,10)的 $F$ 临界值表	$F_{0.05}(9,10)=3.02$									

注: 若  $F=0.806511 <$  自由度为(9, 10)给定显著水平  $\alpha=0.05$  的临界值 3.02, 根据 CANS-GL03 推荐的样品均匀性单因子方差分析, 表明样品内、样品间无显著性差异, 样品是均匀的。

表 2 稳定性检验  
Table 2 Results of stability test

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10
第 1 次检测结果	868.00	824.00	822.00	897.00	889.00	374.00	378.00	893.00	896.00	883.00
	884.00	860.00	894.00	903.00	873.00	923.00	931.00	887.00	807.00	820.00
第 2 次检测结果	851.00	893.00	877.00	910.00	896.00	857.00				
	934.00	913.00	906.00	876.00	881.00	889.00				
第 1 次检测平均值	825.3									
第 2 次检测平均值	890.25									
第 1 次检测标准偏差 $s$	157.3237025									
第 2 次检测标准偏差 $s$	23.78358869									
自由度 $\nu_1$	20									
自由度 $\nu_2$	12									
$t$	0.175 (CANS-GL03: 2006 中的 $T$ 检测方法)									
$T_{0.05}(14)$	2.04									

注:  $t < t_{0.05}(30)$ , 前后 2 次检测结果间无显著性差异, 样品稳定。

表 3 检测结果和不确定度  
Table 3 Test results and uncertainty

序号	检测值/(mg/100 g)	不确定度/(mg/100 g)
实验室 1	861.00	15.2
实验室 2	883.00	17
实验室 3	872.00	18.3
实验室 4	850.00	16.2
实验室 5	896.00	18.1
实验室 6	857.00	15.9
实验室 7	906.00	17.3
实验室 8	876.00	16.8

3.2.1 正态性检验

将表 3 中实验室的钙检测值, 用 Minitab 软件对结果进行正态性检验, 验证实验数据是否符合正态分布要求, 得到 AD=0.171, 小于临界值 0.752(95%置信区间), 接受 95% 概率下的正态性和独立性假设(见图 2)。实验室检测数据服从正态分布<sup>[12]</sup>。

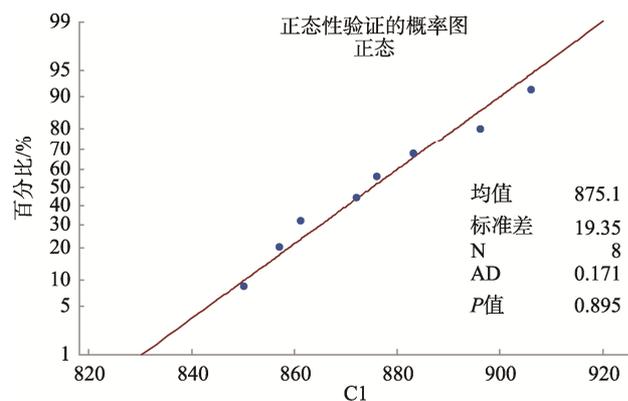


图 2 正态性验证的概率图

Fig.2 Probability plot for normality verification

3.2.2 可疑值判定

将表 3 中实验室的钙检测值, 用 Minitab 软件对结果进行可疑值检验, 验证实验数据是否存在可疑值, 得到 P=0.675, P > 0.01 实验室检测数据在 5% 显著性水平下无异常<sup>[13]</sup>, 见图 3。

3.2.3 等精度检验

用科克伦检验法进行数据等精度检验, 与临界值进行比较判定离群值。科克伦检验法是对检测结果的标准偏差进行统计以剔除离群值。得到 C=0.368, 小于临界值 0.794(99%置信区间), 无可疑值和离群值<sup>[14]</sup>, 如表 4。

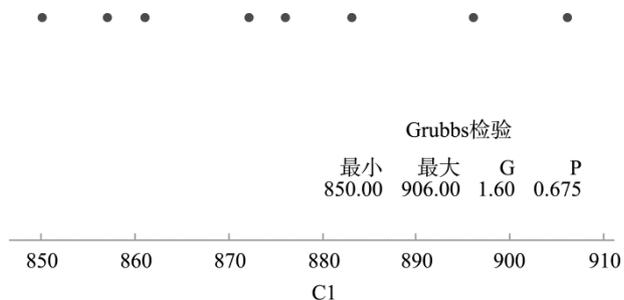


图 3 Grubbs 检验判定的异常值图

Fig.3 Abnormal value graph determined by Grubbs test

表 4 科克伦检验  
Table 4 Cochran test

实验室	钙/(mg/100 g)			
	测试 1	测试 2	标准偏差	样品
实验室 1	851.00	871.00	14.142	861.00
实验室 2	871.000	895.00	16.971	883.00
实验室 3	868.000	876.00	5.657	872.00
实验室 4	854.000	846.00	5.657	850.00
实验室 5	891.000	901.00	7.071	896.00
实验室 6	861.000	853.00	5.657	857.00
实验室 7	899.000	913.00	9.899	906.00
实验室 8	871.000	881.00	7.071	876.00
最大标准偏差			16.97	
最大方差			288.00	
方差和			782.00	
柯克伦检验统计量			0.368	
临界值(α=0.05, m=8, f=2)			0.794	

3.2.4 不确定度的评定结果

对 8 家实验室给出的不确定度进行合成, 计算质控样品的不确定度, 利用公式:  $U = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2 + u_7^2 + u_8^2}$ , 其中数字代表实验室家数。

计算扩展不确定度  $U=47.742$  mg/100 g, 取扩展因子  $k=2$ , 置信概率为 95%<sup>[15]</sup>。

3.2.5 质控样品的约定真值

对 8 家实验室给出的检测值, 经过正态性检验、可疑值判定、等精度检验判断数据正确性, 无可疑值采用 8 家实验室检测值均值作为质控样品的定值结果。  
 $X = (871 + 895 + 876 + 846 + 901 + 853 + 913 + 881) / 8 = 875$  mg/100 g

## 4 结 论

本研究对乳粉中的钙元素的质控样品定值以及均匀性、稳定性和不确定度研究,钙元素质控样品的定值结果为 875 mg/100 g,其扩展不确定度为 47.742 mg/100 g( $k=2$ ),满足企业实验室内部质量控样品的要求,对于企业内部相关样品中钙的测定具有重要意义。

## 参考文献

- [1] 李玉珍,吕宝华,荆志杰. EDTA 络合滴定法测定不同品质牛奶中钙含量[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2011, (1): 47-49.  
Li YZ, LV BH, Jing ZJ. EDTA complexometric titration for the determination of calcium in milk of different quality [J]. J Shanxi Datong Univ (Nat Sci Ed), 2011, (1): 47-49.
- [2] Wang Y, Jin HY, Yu JD, *et al.* Quality control and immunological activity of lentinan samples produced in China [J]. Int J Biol Macromolecul, 2020.
- [3] 王承忠. 实验室间比对的能力验证及稳健统计技术第六讲稳健统计技术(二) [J]. 理化检验(物理分册), 2004, 40(12): 48-51.  
Wang CZ. Capability verification and robust statistical techniques for inter-laboratory comparison. Lecture 6: Robust statistical techniques (2) [J]. Phy Chem Test (Phy Vol), 2004, 40(12): 48-51.
- [4] Coombes KR, Fritsche HA, Charlotte C, *et al.* Quality control and peak finding for proteomics data collected from nipple aspirate fluid by surface-enhanced laser desorption and ionization [J]. Clin Chem, 2003, 49(10): 1615-1623.
- [5] 王丽玲. 能力验证、实验室间比对常用统计技术及评定方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(8): 985-986.  
Wang LL. Commonly used statistical techniques and evaluation methods for competence verification and inter-laboratory comparison [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 16(8): 985-986.
- [6] CNAS-GL03: 2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S].  
CNAS-GL03: 2006 Guidelines for evaluation of uniformity and stability of proficiency testing samples [S].
- [7] Rui Z, Rongxue P, Ziyang L, *et al.* Synthetic circulating cell-free DNA as quality control materials for somatic mutation detection in liquid biopsy for cancer [J]. Clini Chem, 2017, 63(9): 1431-1432.
- [8] GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定[S].  
GB/T 8170-2008 Numerical rounding rules and expression and judgment of limit values [S].
- [9] 王承忠. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用[C]// 全国材料理

化测试与产品质量控制学术研讨会论文集(物理测试部分), 2002.

Wang CZ. The principle of measurement uncertainty and its application in physical and chemical testing [C]// The National Seminar on Materials Physical and Chemical Testing and Product Quality Control Seminar (Physical Testing Section), 2002.

- [10] 邱英, 彭延岭. 测量不确定度评定与表示[J]. 机械工程师, 2007, (4): 60-62.  
Qiu Y, Peng YL. Evaluation and expression of uncertainty in measurement [J]. Mechan Eng, 2007, (4): 60-62.
- [11] 韩永志. 国家标准物质管理委员会. 标准物质定值原则和统计学原理 [M]. 北京: 中国质检出版社, 2011.  
Han YZ. National standards substances management committee. principles of standard values and statistics [M]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2011.
- [12] 罗代洪. 多参数统计定值模式及其在标样定值中的应用[J]. 岩矿测试, 1990, 9(4): 283-286.  
Luo DH. Multi-parameter statistical setting model and its application in standard sample setting [J]. Rock Mineral Test, 1990, 9(4): 283-286.
- [13] 闫岩, 殷惠民, 董树屏, 等. 实验室土壤质控样品重金属测试结果允许相对误差判断研究[J]. 冶金分析, 2019, 39(4): 7-14.  
Yan Y, Yin HM, Dong SP, *et al.* Study on allowable relative error criteria for heavy metal in laboratory soil quality control sample [J]. Metall Anal, 2019, 39(4): 7-14.
- [14] 朱玉林, 王小平. 关于全国粮食大清查承检样品结果质量控制的探讨 [J]. 现代面粉工业, 2019, 33(5): 22-25.  
Zhu YL, Wang XP. Discussion on the quality control of the results of the national grain inspection and inspection samples [J]. Mod Flour Ind, 2019, 33(5): 22-25.
- [15] 洪小婷. 水质检测质量控制用钡标准样品的制备研究[J]. 四川水泥, 2019, (1): 316.  
Hong XT. Study on preparation of barium standard samples for quality control of water quality testing [J]. Sichuan Ceme, 2019, (1): 316.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



林立民, 硕士, 工程师, 主要研究方向为实验室质量控制。

E-mail: linlimin@mengniu.cn