

电感耦合等离子体质谱法测定食用植物油中 重金属元素的不确定度评定

程明焱^{1,2*}, 刘和连³

[1. 国家油茶产品质量监督检验中心(江西), 赣州 341000; 2. 赣州市产品质量监督检验所, 赣州 341000;
3. 江西理工大学分析测试中心, 赣州 341000]

摘要: **目的** 评定电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定食用植物油中重金属元素铁和锰的含量不确定度。**方法** 分析测定过程, 找出不确定度来源, 建立不确定度评定数学模型。对单个不确定度分量进行合成和扩展, 建立电感耦合等离子体质谱法测定食用植物油中 Fe、Mn 的不确定度评定方法。**结果** 食用植物油中 Fe 含量为(10.5±1.2) mg/kg, $k=2$; Mn 含量为(5.81±0.99) mg/kg, $k=2$ 。**结论** 影响结果不确定度的主要因素是样液浓度引入的不确定度, 由拟合标准曲线求得样液浓度引入的不确定度分量最大, 其次为样品回收率测试和测量重复性产生的分量, 本研究为实验室内部质量控制提供了依据。**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 不确定度; 食用植物油; 铁; 锰

Uncertainty evaluation of determination of the heavy metals content in edible vegetable oil by inductively coupled plasma-mass spectrometry

CHENG Ming-Yan^{1,2*}, LIU He-Lian³

[1. *National Quality Supervision and Inspection Center for Camellia Products (Jiangxi), Ganzhou 341000, China;*
2. *Ganzhou Product Quality Supervision and Inspection Institute, Ganzhou 341000, China;*
3. *Analysis and Testing Center, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China*]

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty for determination of iron and manganese in edible vegetable oils by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** The determination process was analyzed, the sources of uncertainty were found, and the mathematical model of uncertainty evaluation was established. The single uncertainty component was synthesized and expanded to establish an uncertainty evaluation method for the determination of Fe and Mn in edible vegetable oil by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** The content of iron in edible vegetable oil was (10.5±1.2) mg/kg, $k=2$, and the content of manganese was (5.81±0.99) mg/kg, $k=2$. **Conclusion** The main factors that affect the uncertainty of the results are the uncertainty introduced by the concentration of the sample solution, and the uncertainty introduced by sample concentration obtained by fitting standard curve has the greatest influence, followed by the sample recovery test and measurement repeatability. This study provides the basis for the internal quality control of the laboratory.

基金项目: 江西省质监局能力建设(技改技装)项目[JXZJJG(2017)03号]

Fund: Supported by Capacity Building (Technical Upgrading and Technical Equipment) Project of Jiangxi Quality Supervision Bureau [N0.03 JXZJJG (2017)]

*通信作者: 程明焱, 硕士, 工程师, 主要研究方向为理化检测与质量控制。E-mail: 562728819@qq.com

*Corresponding author: CHENG Ming-Yan, Master, Engineer, National Quality Supervision and Inspection Center for Camellia Products (Jiangxi), Ganzhou 341000, China. E-mail: 562728819@qq.com

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; uncertainty; edible vegetable oil; iron; manganese

0 引言

国内食用植物油生产工艺主要分为压榨工艺和浸出工艺,食用植物油在生产、加工、运输、贮存、销售等环节中均可能受到重金属污染。若长期食用重金属超标的植物油,会严重影响人体健康。因此,食用植物油中微量元素的检验是食品质量控制过程中的重要环节,建立食用植物油中微量元素的分析检测和测量不确定度评定方法具有十分重要的意义^[1-3]。

电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)具有灵敏度高、线性范围宽、检测限低、多元素同时测定等优点,被广泛应用到食品分析检测中,如蜂蜜、糕点、蔬菜、水果、其他食品中重金属元素含量的测定^[4-8]。随着质谱技术在食品质量和安全分析以及评估方面的成功应用,明显地促进了各种常规检测任务的快速完成,电感耦合等离子体发射光谱法测定矿物中元素含量的测定结果不确定度已有报道,但尚未见到ICP-MS对食用植物油中重金属元素测定结果的测量不确定度^[8-12]。

当不确定度与检测结果的有效性或应用有关,客户要求,用来确定是否符合某规范所依据的误差限的宽窄,检测方法有要求,内部质量控制对测量不确定度有要求时等,都必须对检测结果进行测量不确定度的评定。中国合格评定国家认可委员会发布,CNAS-CL01-G003:2019《测量不确定度的要求》^[13]: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估,需要时,应评估这些测量结果的不确定度。通常,国际规范上对测量不确定度评估和应用也有相关要求,因此开展测量不确定度评定是必要的。

本研究依据JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》^[14]要求,分析测定过程、确定不确定度来源、建立不确定度评定数学模型,从样品质量、样液体积、配制标准系列溶液、样品回收率测定、标准曲线拟合、测定重复性等方面开展测量不确定度评定,以期成为ICP-MS测定食品中重金属元素含量分析结果的不确定度评定参考。

1 材料与方法

1.1 方法标准

参照GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[15]第一法:电感耦合等离子体质谱法。

1.2 仪器与试剂

ICAPRQ 电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞世尔科技

有限公司);AL204 电子天平(中国METTLER TOLEDO公司);CEM MARS6 微波消解仪(美国CEM公司);铁标准溶液 1000 μg/mL(GSB 04-1726-2004)、锰标准溶液 1000 μg/mL(GSB 04-1736-2004)、锆标准溶液 1000 μg/mL(GSB 04-1728-2004)(国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(优级纯,德国默克公司)。

本实验用食用植物油样品来源于政府抽样。

1.3 工作参数

依据调谐液的检出信号对仪器各项指标进行调整,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷和分辨率等各项指标达到测定要求。主要工作参数为:射频功率(radio frequency, RF)1500 W,雾化室温度 2 °C,样品提升速度 0.3 r/s,载气(氩气)流速 0.8 L/min,采样深度 8 mm,氧化物<1%,双电荷<3%。另外,该方法采用内标法进行定量,以锆作为内标。

1.4 实验方法

1.4.1 样品消解

称取食用植物油样品 0.2132 g,置于微波消解内罐中。加硝酸 5 mL,加盖放置 1 h。置于微波消解中,按照微波消解步骤消解,消解完成后冷却,置于超声水浴箱中脱气 5 min,用水将试样溶液转入 25 mL 容量瓶中,定容至刻度,混匀待测。按照同一方法做空白实验。

1.4.2 标准溶液配制

用微量移液器分别吸取 1000 μg/mL 铁、锰标准溶液于 50 mL 容量瓶,加入 1 mL 硝酸,用一级水定容至刻度,配制成 20 μg/mL 铁锰混合标准溶液。用微量移液器分别吸取 0、25、125、250、500、1000 μL 铁锰混合标准溶液(20 μg/mL)于 50 mL 容量瓶,加入 1 mL 硝酸,配制成 0、10、50、100、200、400 μg/L 铁锰混合标准溶液。

1.4.3 分析结果

用调谐液优化仪器工作条件,依次对 6 个平行样进行测定,结果见表 1。

表 1 样品测定结果
Table 1 Results of sample measurement

| 元素 | 测量值/(mg/kg) | | | | | | 平均值 |
|----|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 铁 | 11.2685 | 10.0164 | 10.6985 | 10.0776 | 10.1208 | 10.9832 | 10.5275 |
| 锰 | 5.6815 | 5.7453 | 5.5376 | 5.9936 | 6.0107 | 5.8823 | 5.8085 |

2 结果与分析

2.1 不确定度评定的数学模型

不确定度评定的数学模型见式(1):

$$X = \frac{C \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中: X 为试样中待测元素含量, mg/kg; C 为扣除空白后样品测定液中待测元素浓度, mg/L; V 为样品溶液的定容体积, mL; m 为样品的质量, g。

2.2 不确定度来源分析

根据检测方法和数学模型, 不确定度分量主要来源为: 样品质量引入的不确定度、样液体积引入的不确定度、配制标准系列溶液引入的不确定度、样品回收率测定、标准曲线拟合引入的不确定度、测定重复性引入的不确定度。

2.2.1 样品质量引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

称量样品所用天平, 采用 B 类方法评定, 该天平经检定, 最大允许误差为 ± 0.5 mg, 概率均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 则标准不确定度: $u_1(m) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.0002887$ g。

电子分析天平分辨率产生的不确定度 $u_2(m)$, 采用 B 类方法评定, 其最小分度值为 0.1 mg, 概率分布均匀, 取 $k = \sqrt{3}$, 则标准不确定度:

$$u_2 = \frac{0.0001}{2\sqrt{3}} = 0.000029 \text{ g}。$$

所以电子分析天平产生的标准不确定度:

$$u(m) = \sqrt{u_1(m)^2 + u_2(m)^2} = \sqrt{0.00029^2 + 0.000029^2} = 0.00041 \text{ g}。$$

本次测量的样品平均质量为 $m = 0.2132$ g, 则样品称量引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{0.00041}{0.2132} = 0.00192。$$

2.2.2 样液体积引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

(1) 容量瓶容量允差引入的不确定度 $u_1(V)$

样液定容至 25 mL 容量瓶, 根据 JJG 196—2006《常用玻璃量器》^[16], 20 °C, 25 mL A 级容量瓶(V)的允差为 ± 0.03 mL, 概率均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 其标准不确定度为:

$$u_1(V) = \frac{0.003}{\sqrt{3}} = 0.01732 \text{ mL}。$$

(2) 温度引起的不确定度 $u_2(V)$

20 °C 时水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 温差为 ± 5 °C, 按 95% 的置信概率($k = 1.96$), 则温度引起的标准不确定度为:

$$u_2(V) = \frac{25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.0134 \text{ mL}。$$

所以, 样液体积产生的标准不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{u_1(V)^2 + u_2(V)^2} = \sqrt{0.01732^2 + 0.0134^2} = 0.02188 \text{ mL}。$$

因此, 由样液体积引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{u(V)}{V} = \frac{0.02188}{25} = 0.000875。$$

2.2.3 配制标准系列溶液引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_1)$

(1) 铁、锰标准溶液的相对标准不确定度

已知铁、锰标准溶液的质量浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$, 证书给出相对扩展不确定度 U 为 0.7% ($k = 2$), 即铁、锰标准溶液 (1000 $\mu\text{g/mL}$) 的相对标准不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(C_0) = \frac{U}{k} = \frac{0.007}{2} = 0.0035。$$

(2) 容量瓶容量允差引入的不确定度 $u_1(V)$

标准溶液定容至 50 mL 容量瓶, 根据 JJG 196—2006^[16], 20 °C, 50 mL A 级容量瓶(V)的允差为 ± 0.05 mL, 概率均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 其标准不确定度为:

$$u_1(V) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.02887 \text{ mL}。$$

(3) 温度引起的不确定度 $u_2(V)$

20 °C 时水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 温差为 ± 5 °C, 按 95% 的置信概率($k = 1.96$), 则温度引起的标准不确定度为:

$$u_2(V) = \frac{50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.0268 \text{ mL}。所以, 标准溶液$$

液体积产生的标准不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{u_1(V)^2 + u_2(V)^2} = \sqrt{0.02887^2 + 0.0268^2} = 0.03941 \text{ mL}。$$

因此, 由标准溶液体积引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_{50}) = \frac{u(V)}{V} = \frac{0.03941}{50} = 0.000788。$$

(4) 移液器的相对标准不确定度

移液器 (100~1000 μL) 说明书给出移取 100、500、1000 μL 其相对标准不确定度为 0.6%、0.3%、0.2%, 因未给出 250 μL 移液量的相对标准不确定度, 故 250 μL 移液量的相对标准不确定度取最大值 0.6%。

微量移液器 (20~250 μL) 说明书给出移取 20、100、200 μL 其相对标准不确定度为 0.6%、0.3%、0.2%, 因未给出 25、125 μL 移液量的相对标准不确定度, 故 25、125 μL 移液量的相对标准不确定度取最大值 0.6%, 因移液体积较小, 故不考虑温度对其不确定度的贡献 (移液器不确定度应以检定结果为准), 则各移液体积对应的相对标准不确定度如下:

$$u_{\text{rel}}(V_{25}) = u_{\text{rel}}(V_{125}) = u_{\text{rel}}(V_{250}) = 0.6\%;$$

$$u_{\text{rel}}(V_{500}) = 0.3\%; u_{\text{rel}}(V_{1000}) = 0.2\%。$$

配制铁、锰标准溶液共使用 50 mL 容量瓶 7 次, 微量移液器 6 次, 因此配制铁锰标准溶液引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(C_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_0) + 7 \times u_{\text{rel}}^2(V_{50}) + 2 \times u_{\text{rel}}^2(V_{1000}) + u_{\text{rel}}^2(V_{25}) + u_{\text{rel}}^2(V_{125}) + u_{\text{rel}}^2(V_{250}) + u_{\text{rel}}^2(V_{500})} = 0.01302。$$

2.2.4 样品回收率引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(P)$

称取食用植物油样品 6 份, 每份样品中加入铁、锰标

准溶液(20 μg/mL)62.5 μL, 按 1.4.1 步骤进行消解, 电感耦合等离子体质谱法测定样品消解液中铁、锰浓度。测得 6 个值, 即 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 , 结果见表 2, 加标样品回收率计算公式见式(2):

$$R_i = \frac{(X_i - \bar{X})}{X_s} \quad (2)$$

其中: \bar{X} 为样品本底浓度平均值; X_s 为理论加标值, 50 μg/L;

概率均匀分布, 样品消解引入的标准不确定度:

$$u_{(PY)} = \frac{(b_+ + b_-) / 2}{\sqrt{3}}$$

其中: $b_+ = R_+ - 100\%$, $b_- = 100\% - R_-$;

计算得:

铁的标准不确定度 $u_{(PF_e)} = 3.1004\%$;

锰的标准不确定度 $u_{(PMn)} = 2.5955\%$;

其相对标准不确定度:

$$u_{rel}(PY) = \frac{u(PY)}{R}$$

计算得:

铁的相对标准不确定度 $u_{rel}(PF_e) = 0.03199$;

锰的相对标准不确定度 $u_{rel}(PMn) = 0.02644$ 。

2.2.5 标准曲线的拟合引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(C_2)$

采用最小二乘法拟合标准工作曲线求得样品浓度中引入的不确定度 $u(c_2)$, 分别对 6 个浓度的铁、锰标准溶液进行 3 次测定, 得到相应的强度值 Y , 通过在线内标校正铁、锰的强度值 Y , 对校正后的强度值采用最小二乘法拟合, 得到标准工作曲线的线性回归方程 $Y = aC + b$ 及曲线的线性相关系数 r , 结果见表 3。

对样品进行 6 次测量, 由强度求得样品溶液中铁、锰浓度见表 4。

表 2 样品加标回收测定结果
Table 2 Results of sample spike recovery

| 项目 | 浓度/(μg/L) | | | | | | 平均值 |
|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 铁(样品) | 90.148 | 80.1312 | 85.588 | 80.6208 | 80.9664 | 87.8656 | 84.220 |
| 锰(样品) | 45.452 | 45.9624 | 44.3008 | 47.9488 | 48.0856 | 47.0584 | 46.4680 |
| 铁(加标样品) | 134.2236 | 130.2517 | 130.6375 | 132.3696 | 135.6218 | 132.9374 | 132.6736 |
| 锰(加标样品) | 94.3747 | 98.3624 | 97.1526 | 95.3634 | 94.1825 | 93.8668 | 95.5504 |
| 铁加标回收率/% | 100.0072 | 92.0634 | 92.835 | 96.2992 | 102.8036 | 97.4348 | 96.9072 |
| 锰加标回收率/% | 95.8134 | 103.7888 | 101.3692 | 97.7908 | 95.4290 | 94.7976 | 98.1648 |

表 3 标准系列溶液线性回归方程
Table 3 Linear regression equations of standard series solution

| 元素 | 强度 Y(cps) | 标准溶液浓度/(μg/L) | | | | | |
|----|-----------|--|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 0 | 10 | 50 | 100 | 200 | 400 |
| 铁 | Y_1 | 9353.6 | 17770.7 | 56142.2 | 104707.7 | 204801.4 | 403188.5 |
| | Ge | 13827.7 | 14178.1 | 13685.6 | 13693.6 | 13695.6 | 13645.5 |
| | Y_2 | 9095.3 | 18185.3 | 56505.9 | 104328.8 | 204489.0 | 404008.2 |
| | Ge | 14744.8 | 13781.7 | 14208.1 | 14036.0 | 13783.7 | 14340.3 |
| | Y_3 | 9463.8 | 18369.2 | 57882.1 | 105304.1 | 205636.7 | 408634.2 |
| | Ge | 13687.2 | 14465.5 | 13868.3 | 14268.6 | 14056.1 | 13562.7 |
| | 标液平均值 | 9304.2 | 18108.4 | 56843.4 | 104780.2 | 204975.7 | 405277.0 |
| | 内标平均值 | 14086.6 | 14141.8 | 13920.7 | 13999.4 | 13845.1 | 13849.5 |
| | 结果 | $Y = 1024.01C + 7385.20 \quad r = 0.9999$ | | | | | |
| | Y_1 | 3038.4 | 257248 | 1265077.3 | 2203221.3 | 4340862.2 | 8611130.1 |
| 锰 | Ge | 13827.7 | 14178.1 | 13685.6 | 13693.6 | 13695.6 | 13645.5 |
| | Y_2 | 2944.4 | 259081.6 | 1253406 | 2167816.2 | 4271988.3 | 8464059.9 |
| | Ge | 14744.8 | 13781.7 | 14208.1 | 14036.0 | 13783.7 | 14340.3 |
| | Y_3 | 3025.6 | 260401.3 | 1276531.2 | 2258631.5 | 4376958.2 | 8680215.9 |
| | Ge | 13687.2 | 14465.5 | 13868.3 | 14268.6 | 14056.1 | 13562.7 |
| | 标液平均值 | 3002.8 | 180790.3 | 1265004.8 | 2209889.7 | 4329936.2 | 8585135.3 |
| | 内标平均值 | 14086.6 | 14141.8 | 13920.7 | 13999.4 | 13845.1 | 13849.5 |
| | 结果 | $Y = 22232.86C + 3002.80 \quad r = 0.9997$ | | | | | |

表 4 样品溶液中铁、锰含量的测定结果
Table 4 Results of iron and manganese content in sample solution

| 测量次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 \bar{C} |
|-------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|
| 铁浓度/($\mu\text{g/L}$) | 90.148 | 80.1312 | 85.588 | 80.6208 | 80.9664 | 87.8656 | 84.2200 |
| 锰浓度/($\mu\text{g/L}$) | 45.452 | 45.9624 | 44.3008 | 47.9488 | 48.0856 | 47.0584 | 46.4680 |

由工作曲线求得样品铁、锰浓度过程引入的不确定度计算如式(3):

标准溶液强度残差的标准偏差:

$$S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y)^2}{n-2}} \quad (3)$$

计算得:

铁的标准偏差 $S_Y=6538.14$;

锰的标准偏差 $S_Y=165767.9$;

其中: n —标准溶液测定次数, $n=18$;

a —标准曲线斜率;

b —标准曲线截距;

Y_i —标准溶液强度测得值;

C_i —标准溶液浓度值。

标准溶液的平均浓度:

$$\bar{C}_{\text{标}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} = 126.6667 \quad \mu\text{g/L}。$$

标准溶液浓度残差的平方和:

$$S_c = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_{\text{标}})^2 = 349000。$$

由工作曲线求得食用植物油样品铁、锰浓度过程引入的标准不确定度如公式(4):

$$u[C_{2(Y)}] = \frac{S_Y}{a} = \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_{\text{样}} - \bar{C}_{\text{标}})^2}{S_c}} \quad (4)$$

计算得:

铁的标准不确定度 $u[C_2(\text{Fe})]=3.0446 \mu\text{g/L}$;

锰的标准不确定度 $u[C_2(\text{Mn})]=3.6576 \mu\text{g/L}$ 。

其中样品测定次数 $p=6$, 标准溶液测定次数 $n=18$,

样品浓度平均值 $\bar{C}_{\text{Fe}}=84.2200 \mu\text{g/L}$; $\bar{C}_{\text{Mn}}=46.4680 \mu\text{g/L}$ 。

其相对标准不确定度见式(5):

$$u_{\text{rel}}[C_{2(Y)}] = \frac{u[C_{2(Y)}]}{C_Y} \quad (5)$$

计算得到:

铁的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}[C_2(\text{Fe})]=0.03615$;

锰的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}[C_2(\text{Mn})]=0.07871$ 。

2.2.6 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$

称取 6 个平行样品测量, 样品测量结果见表 1, 可按

A 类评定, 铁、锰单次测量的标准偏差见式(6):

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (6)$$

计算得到:

铁单次测量的标准偏差 $S_x=0.5320 \text{ mg/kg}$;

锰单次测量的标准偏差 $S_x=0.1866 \text{ mg/kg}$ 。

则 6 次测量的标准不确定度见式(7):

$$u(S) = \frac{S_x}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

计算得到:

铁 6 次测量的标准不确定度 $u(S)=0.2172 \text{ mg/kg}$;

锰 6 次测量的标准不确定度 $u(S)=0.07618 \text{ mg/kg}$ 。

6 次测量的相对标准不确定度见式(8):

$$u_{\text{rel}}(S) = \frac{u(S)}{X} \quad (8)$$

计算得到:

铁 6 次测量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)=0.02063$;

锰 6 次测量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)=0.01312$ 。

2.3 相对合成标准不确定度

2.2 中各不确定度分量汇总见表 5, 食用植物油铁、锰含量的相对合成标准不确定度见式(9):

$$u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(p) + u_{\text{rel}}^2(c_1) + u_{\text{rel}}^2(c_2) + u_{\text{rel}}^2(S) + u_{\text{rel}}^2(V)} \quad (9)$$

计算得:

铁的相对合成不确定度: $u_{\text{rel}}(X)=0.05411$;

锰的相对合成不确定度: $u_{\text{rel}}(X)=0.08508$ 。

食用植物油中铁、锰含量的合成标准不确定度见式(10):

$$u(X) = u_{\text{rel}}(X) \times \bar{X} \quad (10)$$

计算得:

铁的合成不确定度: $u_{\text{rel}}(X)=0.5697 \text{ mg/kg}$;

锰的合成不确定度: $u_{\text{rel}}(X)=0.4942 \text{ mg/kg}$ 。

2.4 扩展不确定度

当置信概率为 95%, 取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度见式(11):

$$U = k \times u(X) \quad (11)$$

铁的扩展不确定度: $U=1.2 \text{ mg/kg}$;

锰的扩展不确定度: $U=0.99 \text{ mg/kg}$ 。

表5 不确定度分量汇总表
Table 5 List of the uncertainty

| 相对标准 不确定度 | 相对标准 不确定度来源 | 相对标准 不确定度值 | 相对合成 不确定度值 |
|----------------|------------------|----------------------------|----------------------------|
| $u_{rel}(m)$ | 样品质量 | 0.00192 | |
| $u_{rel}(V)$ | 样液体积 | 0.000875 | |
| $u_{rel}(C_1)$ | 配制标准系列溶液 | 0.01302 | |
| $u_{rel}(P)$ | 样品回收率 | Fe: 0.03199 Mn: 0.02644 | Fe: 0.05411 Mn: 0.08508 |
| $u_{rel}(C_2)$ | 标准曲线拟合求得 样液浓度 | Fe: 0.03615 Mn: 0.07871 | |
| $u_{rel}(S)$ | 测量重复性 | Fe: 0.02063 Mn: 0.01312 | |

3 结论

本研究的方法测定食用植物油中铁的含量为: $X=(10.5\pm 1.2)$ mg/kg、锰的含量为: $X=(5.81\pm 0.99)$ mg/kg。采用 ICP-MS 测定食用植物油中 Fe、Mn 的不确定度评定方法, 结果表明: Fe 含量为 (10.5 ± 1.2) mg/kg, $k=2$; Mn 含量为 (5.81 ± 0.99) mg/kg, $k=2$ 。各不确定度分量中, 由样品质量引入的不确定度和样液体积引入的不确定度影响都较小; 而样品回收率测定、标准系列溶液的配制过程、标准曲线的拟合校准和测量重复性测定过程引入的不确定度影响较大, 特别是锰标准曲线配制引入的不确定度太大, 可能是移液器移取的体积误差较大, 测定时要引起足够的重视。

由于线性最小二乘法本身的特性, 在实验过程中应选择适当浓度梯度的标准工作曲线, 以利于减小由此引入的不确定度。分析方法的变动性通常难以量化, 尤其是复杂的分析过程, 很难用技术文件数据进行评定, 尽可能做重复性实验, 将结果量化统计得出不确定度。经国家认可合格的标准储备溶液、检定的容量器皿和移液器、熟练的操作人员等也是使检测结果准确的重要因素。

参考文献

- [1] 张萍, 符靛, 谢华林. 电感耦合等离子体质谱法直接测定蜂胶中重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(10): 2878-2881.
ZHANG P, FU L, XIE HL. Direct determination of heavy metal elements in propolis by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrosc Spect Anal, 2015, 35(10): 2878-2881.
- [2] YOLANDA P. Chapter 1-mass spectrometry in food quality and safety: An overview of the current status [J]. Compr Anal Chem, 2015, 68: 3-76.
- [3] INÊS C, SANDRA G, ANA S, et al. Experimental approaches for the estimation of uncertainty in analysis of trace inorganic contaminants in foodstuffs by ICP-MS [J]. Food Chem, 2013, 141(1): 604-611.
- [4] 吴坚, 宋海燕, 陈靡然, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定糕点中铅含量的不确定度评定[J]. 质谱学报, 2013, 24(6): 367-372.
WU J, SONG HY, CHEN FR, et al. Uncertainty evaluation of determination in pastry by ICP-MS [J]. J Chin Mass Spect Soc, 2013, 24(6): 367-372.
- [5] 吴祖军, 蒙华毅, 梁书怀, 等. 螺肉中重金属元素含量的 ICP-MS 法检测及质量控制[J]. 食品工业, 2017, 38(3): 308-310.
WU ZJ, MENG HY, LIANG SH, et al. Study on the determination of heavy elements in snail muscles by inductively coupled plasma mass spectrometry and its quality control [J]. Food Ind, 2017, 38(3): 308-310.
- [6] 倪张林, 汤富彬, 屈明华, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定油茶籽油中的 5 种重金属元素[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 165-167.
NI ZL, TANG FB, QU MH, et al. Determination of five heavy metals in camellia seed oil by microwave digestion-ICP-MS [J]. Food Sci, 2013, 34(4): 165-167.
- [7] 陆美斌, 王步军, 李静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定谷物中重金属含量的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2234-2237.
LU MB, WANG BJ, LI JM, et al. Research of heavy metals determination in cereals by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrosc Spect Anal, 2012, 32(8): 2234-2237.
- [8] 张莹, 曾丹, 柴微波. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定粮食中 12 种重金属元素[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(7): 875-878.
ZHANG Y, ZENG D, CAI WB. ICP-MS determination of 12 heavy metal elements in cereals with microwave assisted sample digestion [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2014, 50(7): 875-878.
- [9] 帕尔哈提·克依木, 华震宇, 张红艳, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定葡萄中铅含量的不确定度评估[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(7): 131-135.
PAERHATI-K, HUA ZY, ZHANG HY, et al. Assessment of uncertainty of measurement of plumbum in grapes by ICP-MS [J]. Food Res Dev, 2018, 39(7): 131-135.
- [10] 闫顺华, 王秀霞, 严娅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高钙片中铅、砷、铬和镉含量的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 118-123.
YAN SH, WANG XX, YAN Y, et al. Uncertainty evaluation for the determination of Pb, As, Cr and Cd in high calcium tablets by ICP-MS [J]. Food Res Dev, 2019, 40(16): 118-123.
- [11] 谭秀, 杨洪生, 任娣, 等. GFAAS 法和 ICP-MS 法测定水产品中铅含量

的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(7): 182-187.

TANG X, YANG HS, REN D, et al. Uncertainty evaluation for determination of lead in aquatic products by GFAAS and ICP-MS [J]. Food Res Dev, 2020, 41(7): 182-187.

[12] 常通, 魏滨, 王勤, 等. 婴幼儿辅食中有毒重金属元素测定的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(1): 131-135.

CHANG T, WEI B, WANG Q, et al. Uncertainty evaluation for toxic heavy metal elements determination in infant complementary food [J]. Food Res Dev, 2018, 39(1): 131-135.

[13] CNAS-CL01-G003: 2019 测量不确定度的要求[S].

CNAS-CL01-G003: 2019 Requirements for measurement uncertainty [S].

[14] 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].

[15] 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 multi-elements in food [S].

[16] JJG 196—2006 常用玻璃量器[S].

JJG 196—2006 Working glass container [S].

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



程明焱, 硕士, 工程师, 主要研究方向为理化检测与质量控制。
E-mail: 562728819@qq.com



“动物性食品加工与质量安全”专题征稿函

当前我国经济飞速发展, 人们对动物性食品的要求也不再仅仅是数量上的追求, 正在向质量要求进行转变, 然而目前国内动物性食品在各个方面仍需要进行完善。因此, 如何解决这些问题, 使动物性食品安全真正得到保障, 已显得尤为重要。

鉴于此, 本刊特别策划了“动物性食品加工与质量安全”专题, 由东北农业大学食品学院许晓曦教授担任专题主编。专题将围绕现代化加工与副产物综合利用技术、质量安全和检测技术、营养及风味成分分析技术、污染防控与危害分析、法律法规和发展政策几方面, 或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在 2021 年 5 月出版。

本刊主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员与本专题主编许晓曦教授特邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在 2021 年 3 月 1 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**动物性食品加工与质量安全**):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿栏目选择“2020 专题: **动物性食品加工与质量安全**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: **动物性食品加工与质量安全**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部