

电感耦合等离子体质谱法测定保健食品 (杞髓冲剂)中4种矿物元素的不确定度评定

安永鹏*

(国家食品质量监督检验中心, 北京 100094)

摘要: 目的 评定电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定保健食品中锰、铁、锌、硒矿物元素的不确定度。**方法** 根据 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》, 分析测量不确定度分量的主要来源, 对各不确定度分量进行评定和计算。**结果** 在 $P=95\%$, $k=2$ 时, 保健食品中锰、铁、锌、硒的含量分别为 (23.8 ± 1.8) 、 (102.0 ± 8.4) 、 (21.0 ± 1.8) 和 (0.0936 ± 0.0092) mg/kg。通过对不确定度的来源分析及各分量的量化评定, 标准曲线拟合引入的不确定度最大, 其次是回收率、定容体积引入的不确定度分量。**结论** 该研究可为实验室评定保健食品中锰、铁、锌、硒的测定结果质量提供参考。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 保健食品; 矿物元素; 不确定度

Uncertainty evaluation for the determination of four mineral elements in health food (Qisui granule) by inductively coupled plasma mass spectrometry

AN Yong-Peng*

(National Food Quality and Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of manganese, iron, zinc and selenium in health food by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Based on the method of JJF1059.1-2012 *National Technical Specification for Metrology-Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement*, we evaluated the influences of key factors on the quantitative results. The composite and extended uncertainty were calculated. **Results** When $P=95\%$, $k=2$, the concentration of manganese in health food was (23.8 ± 1.8) mg/kg, iron was (102.0 ± 8.4) mg/kg, zinc was (21.0 ± 1.8) mg/kg, selenium was (0.0936 ± 0.0092) mg/kg. Through the source analysis of uncertainty and quantitative evaluation of each component, the uncertainty introduced by standard curve fitting is higher than others. The second uncertainty was introduced by the recovery rate and constant volume. **Conclusion** The results provide a reference for the laboratory to evaluate the quality of determination results of manganese, iron, zinc and selenium in health food.

KEY WORDS: inductively coupled plasma source mass spectrometry; healthy food; mineral element; uncertainty

*通讯作者: 安永鹏, 工程师, 主要研究方向为食品安全分析检测。E-mail: aedaer@163.com

*Corresponding author: AN Yong-Peng, Engineer, National Food Quality and Safety Supervision and Inspection Center, No. 17, Fengde East Road, Haidian District, Beijing 100094, China. E-mail: aedar@163.com

1 引言

近年来,大量研究证明保健食品含有的多种矿物营养成分使其在抗癌、抗衰老、降血压、降血糖等方面具有显著疗效^[1,2]。因此,能够准确测定保健食品中矿物元素的含量对于食品营养的监测及评价具有重要意义。然而,在测定过程中,各种因素如样品种类、质量、定容体积、浓度及加标回收率等对测定结果的准确度均会产生不同程度的影响^[3-5]。

《测量不确定度评定与表示技术规范》和《化学分析中不确定度的评估指南》对不确定度的评定进行了规范^[6,7]。通过评定测量结果不确定度来判断测量方法能否满足要求^[8-11]。同时,根据评估结果对测定方法进行改进,进而提高方法的准确度。

目前,关于保健食品中酚酞、茶多酚等测量不确定度研究已有报道^[12,13],然而关于电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma source mass spectrometer, ICP-MS)测定保健食品中矿物元素的不确定度研究鲜有报道。本研究应用 ICP-MS 测定保健食品中锰、铁、锌、硒的含量,分析实验过程中不确定度的来源,量化各分量的不确定度,分析各分量的不确定度对检测结果的影响,以期优化检测过程,减少检测结果的误差,保证检测结果的准确性。本研究采用自下而上的方法评估 ICP-MS 测定保健食品中锰、铁、锌、硒不确定度,为保健食品中营养元素的不确定评估提供一定参考。同时,本研究旨在为保健食品中矿物元素的准确测量,以及检测结果的实验内部质量控制和实验室间能力验证提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 8800 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); Mars6 微波消解仪(美国 CEM 公司); ME204 型分析天平(瑞士梅特勒公司);

保健食品(长寿一宝牌杞髓冲剂);混合标准溶液 8500-6940 (10 mg/L, 欧洲 CPA 公司);硝酸(分析纯,德国 Merck 公司);质谱调谐液:锂、钷、铈混合标准溶液[2%硝酸, 1.0 ng/mL, 安捷伦科技(中国)有限公司];内标储备液: 杭标准溶液[5%硝酸, 10 mg/L, 安捷伦科技(中国)有限公司]; Milli-Q 超纯水。

2.2 实验方法

样品制备方法参照 BJS 201718《保健食品中9种矿物质元素的测定》,将粉碎后的样品称取 0.5 g(精确到 0.0001 g),加入 5 mL 硝酸在微波消解仪中将其完全消解,然后用高纯水将消解液完全转移至 25 mL 容量瓶中,定容摇匀,参照 ICP-MS 检测样品消解液中锰、铁、锌、硒的

浓度,计算得到样品中相应元素的含量。本实验计算锰、铁、锌、硒各元素含量的数学模型如下:

$$\omega = \frac{C_0 \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中: ω 为样品中各元素的含量, mg/kg; m 为样品的称样量, g; C_0 为样品消解液中测定的元素浓度值, $\mu\text{g/L}$; V 为样品消解液的体积, mL。

3 结果与分析

3.1 不确定度来源分析

由实验过程和数学模型分析,实验主要步骤包括样品称重、样品消解液定容和仪器分析等过程。因此,采用 ICP-MS 测定保健食品中锰、铁、锌、硒的不确定度来源主要有以下几个方面:①称样量 m 的标准不确定度 $u(m)$;②样品定容体积 V 的标准不确定度 $u(V)$;③样品消解液中各元素浓度 C_0 的标准不确定度 $u(C_0)$;④回收率 R 的标准不确定度 $u(R)$ 。

3.2 不确定度评定

3.2.1 样品称量引入的标准不确定度 $u(m)$

称样量的不确定度主要来自称量过程的重复性变化和天平本身的校准。称量的重复性属于 A 类不确定度,实际称取样本质量的平均值 m (重复称量 10 次)为 0.5628 g,标准偏差为 0.0007 g,标准不确定度为 0.0007 g / $\sqrt{10}$ = 0.000221 g。天平校准属于 B 类不确定度,使用天平检定合格,其证书上的最大允差为 ± 0.0001 g,按均匀分布计算,则 $k = \sqrt{3}$,天平校准产生的不确定度为: $1 / \sqrt{3} = 0.000058$ g。称样量的标准不确定度由上述 2 项不确定度分量合成得出,按式(2)计算:

$$u(m) = \sqrt{0.000058^2 + 0.000221^2} = 0.000228 \text{ g} \quad (2)$$

3.2.2 样品定容体积引入的标准不确定度 $u(V)$

样品的定容体积 V 的标准不确定度包括 3 个分量:

①容量器具的标准不确定度:参照 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[14]:所使用 25 mL 容量瓶符合 A 级要求,其容量允差为 ± 0.025 mL。按三角分布,其标准不确定度为 0.025 mL / $\sqrt{6}$ = 0.010201 mL。

②实验室温度效应引入的不确定度:根据 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》规定^[14],定容时温度环境在 (20 ± 5) °C 进行,水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} °C⁻¹,由温度效应导致的容量瓶最大相对体积变化为 2.1×10^{-4} °C⁻¹ $\times 25$ mL $\times 5$ °C = 0.02652 mL。按矩形分布,其标准不确定度为 0.02652 mL / $\sqrt{3}$ = 0.0153 mL。

③定容重复性引入的不确定度:对 25 mL 容量瓶进行 10 次定容并称量,得到标准不确定度为 0.4×10^{-3} mL。

因此,由样品溶液的定容体积 V 引入的标准不确定度为

$$u(V) = \sqrt{0.01021^2 + 0.01531^2 + 0.00040^2} = 0.01841 \text{ mL}$$

3.2.3 样品消解液中各元素浓度引入的标准不确定度分析 $u(C_0)$

浓度引入的标准不确定度 $u(C_0)$ 由标准曲线拟合标准不确定度 u_{c1} , 标准储备液配置标准不确定度 u_{c2} 以及重复测量标准不确定度 u_{c3} 共 3 部分构成。

①锰、铁、锌、硒标准曲线拟合的标准不确定度(u_{c1})

以待测元素与内标元素信号值的比值为纵坐标, 待测元素的浓度为横坐标, 标准曲线及样品中各元素的含量(ω)见表 1。其引入的标准不确定度按式(3)和(4)计算, 结果见表 2 所示。

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (Ra_j - A_j)^2}{n-2}} \quad (3)$$

$$u_{c1} = \frac{S_R}{B} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}} \quad (4)$$

式中, C_j —各标准液浓度值($\mu\text{g/L}$); Ra_j —各标准溶液的实际比率值; A_j —根据回归曲线计算的理论比率值; B —斜率; S_R —标准曲线的残差标准差; n —标准溶液测定次数, $n=6$; p —待测样品的重复测定次数, $p=10$; C_0 —待测样品浓度的

平均值 ($\mu\text{g/L}$); \bar{C} — 回归曲线各点浓度的平均值($\mu\text{g/L}$)。

②由标准储备液引入的标准不确定度(u_{c2})

已知混标 8500-6940.L1 (119945)标准溶液各元素浓度均为 10 mg/L, 证书上各元素扩展不确定度均为 0.001 mg/L, 按均匀分布考虑, $k = \sqrt{3}$, 则标准储备液引入的标准不确定度 u_{c2} 为 $0.001/\sqrt{3} = 0.000577 \text{ mg/L}$

③重复测量的不确定度(u_{c3})

对同一份溶液平行测定 10 次, 计算其平均值 C_0 及标准偏差 S , 按照 A 类不确定度评定, 由重复性引入的不确定度由式(5)计算, 结果见表 3 所示:

$$u_{C3} = \frac{S}{C_0 \times \sqrt{10}} \quad (5)$$

④由标准系列配置引起的标准不确定度

实验采用称重法配制标准曲线溶液, 由于只受称重量影响, 其不确定度分量与标准曲线带来的不确定度比较, 可以忽略不计。

因此, 样品消解液中各元素浓度引入的标准不确定度 $u(C_0)$, 由上述 3 项合成按式(6)计算, 得到结果见表 4 所示:

$$u(C_0) = \sqrt{u_{C1}^2 + u_{C2}^2 + u_{C3}^2} \quad (6)$$

表 1 各元素标准曲线及其含量(ω)计算
Table 1 Standard curves of elements and the calculation of ω

元素	标准曲线	回收率(R)	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	称样量 m/g	定容体积 V/mL	$C_0/(\mu\text{g/L})$	$\omega/(\text{mg/kg})$
Mn	$Y=0.0051X+0.0001761$	1.0000	10~1000	0.5628	25	535.2	23.8
Fe	$Y=0.000203X+0.00009839$	0.9994	10~1000	0.5628	25	2298	102
Zn	$Y=0.0016X+0.00042$	0.9999	10~1000	0.5628	25	472.9	21.0
Se	$Y=0.000067X+0.0000259$	1.0000	5~500	0.5628	25	2.107	0.0936

表 2 计算标准线拟合引入的标准不确定度(u_{c1})
Table 2 The uncertainty (u_{c1}) resulting from the fitting process of standard curve

元素	Mn			Fe			Zn			Se		
	C_j	Ra_j	A_j	C_j	Ra_j	A_j	C_j	Ra_j	A_j	C_j	Ra_j	A_j
标准曲线	0	0.0002	0.00018	0	0.0001	0.0001	0	0.0042	0.0042	0	0	0
	10	0.0556	0.0512	10	0.005	0.0021	10	0.0228	0.0202	5	0.0004	0.0004
	50	0.2545	0.2552	50	0.0119	0.0102	50	0.0825	0.0842	25	0.0016	0.0017
	100	0.5196	0.5102	100	0.023	0.0204	100	0.1699	0.1642	50	0.0031	0.0034
	500	2.5596	2.5502	500	0.1075	0.1016	500	0.8056	0.8042	250	0.0167	0.0167
	1000	5.0316	5.1002	1000	0.1999	0.2031	1000	1.5605	1.6042	500	0.0335	0.0335
S_R	0.0349			0.00400			0.0221			0.000160		
B	0.00510			0.000203			0.00160			0.0000701		
\bar{C}	276.7			276.7			276.7			138.3		
C_0	535.2			2298			472.9			2.107		
u_{c1}	4.590			46.01			8.894			1.491		

3.2.4 回收率引入的标准不确定度 $u(R)$

根据相关文献, 通过回收率范围来进行回收率标准不确定度评定^[15]。同时做3组加标回收实验, 运用 ICP-MS 测定的加标回收率在 89%~105%之间, 计算回收率标准不确定度 $u(R)$:

$$\begin{aligned} b_+ &= 105\% - 100\% = 5\% \\ b_- &= 100\% - 89\% = 11\% \\ u(R) &= \sqrt{\frac{b_-^2 + b_+^2}{12}} = 0.0349 \end{aligned}$$

3.3 合成不确定度及扩展不确定度评定

3.3.1 合成不确定度 u_{rel}

根据表5各元素标准不确定度分量一览表所示, 按照式(7)计算合成不确定度, 结果见表6所示:

$$u_{rel} = \omega \times \sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2 + \left[\frac{u(C_0)}{C_0}\right]^2 + \left[\frac{u(R)}{R}\right]^2} \quad (7)$$

3.3.2 扩展不确定度 U

在置信率为 95%, 包含因子 $k=2$ 时。锰、铁、锌、硒各元素扩展不确定度为: $U = 2 \times u_{rel}$, 运用 ICP-MS 测定

保健食品中锰、铁、锌、硒各元素的扩展不确定度及测定结果见表7所示。

4 结论

本研究通过对样品称量、定容容器、实验室温度、定容重复性、标准储备液、标准曲线拟合、测量重复性、回收率等因素的分析和评估, 发现电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中上述4种矿物元素的方法中, 标准曲线拟合引入的不确定度最大, 其次是回收率, 定容体积引入的不确定度分量。因此, 为了提高电感耦合等离子体质谱仪测定保健食品中锰铁锌硒矿物元素结果的准确度, 首先, 必须控制好样品测定过程中标准曲线拟合方法, 可以增加标准系列溶液的测定次数。其次, 保持电感耦合等离子体质谱仪具有较高的灵敏度, 定期进行仪器维护保养, 提高实验人员技术水平, 优化样品的重复测定过程, 从而提高实验结果的可靠性和准确性以期对保健食品中锰铁锌硒检测结果的实验室内部质量控制和实验室间能力验证提供参考。

表3 重复性引入的不确定度(u_{c3})

Table 3 The uncertainty (u_{c3}) resulting from the repeatability

元素	Mn	Fe	Zn	Se
C_0	529.9	2269	466.1	2.111
S	4.983	46.44	9.334	0.0047
u_{c3}	0.00300	0.00650	0.00630	0.000700

表4 元素浓度引入的不确定度 $u(C_0)$ 一览表

Table 4 The list of uncertainty resulting from the concentrations of elements $u(C_0)$

元素	Mn	Fe	Zn	Se
$u_{c1}/(\text{mg/L})$	4.590	46.01	8.894	1.491
$u_{c2}/(\text{mg/L})$	0.000577	0.000577	0.000577	0.000577
$u_{c3}/(\text{mg/L})$	0.00300	0.00650	0.00630	0.000700
$u(C_0)/(\text{mg/L})$	4.59	46.0	8.89	1.49

表5 各元素标准不确定度分量一览表

Table 5 The list of relative uncertainty components for elements

不确定度分量	元素			
	Mn	Fe	Zn	Se
$u(m)$	0.000228	0.000228	0.000228	0.000228
$u(V)$	0.01841	0.01841	0.01841	0.01841
$u(C_0)$	4.59	46.0	8.89	1.49
$u(R)$	0.0349	0.0349	0.0349	0.0349

表 6 元素的合成相对标准不确定度(u_{rel})Table 6 Relative combined uncertainties of elements (u_{rel})

元素	合成相对标准不确定度 $u_{rel}/(\text{mg}/\text{kg})$
Mn	0.9
Fe	4.2
Zn	0.9
Se	0.0046

表 7 元素的扩展不确定度(U)及元素测定结果Table 7 The expanded uncertainties (U) and determination results for elements

元素	扩展不确定度/ (mg/kg)	测定结果/ (mg/kg)
Mn	1.8	23.8±1.8
Fe	8.4	102.0±8.4
Zn	1.8	21.0±1.8
Se	0.0092	0.0936±0.0092

参考文献

- [1] 孙桂菊. 我国保健食品产业发展历程及管理政策概述[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(2): 12–20.
Sun GJ. Review of development and management policy of health food industry in China [J]. J Food Sci Technol, 2018, 36(2): 12–20.
- [2] 杨继远, 袁仲, 王秀芹, 等. 保健食品的发展现状与开发[J]. 食品科学, 2000, 21(12): 172–175.
Yang JY, Yuan Z, Wang XQ, *et al.* Development status and development of health food [J]. Food Sci, 2000, 21(12): 172–175.
- [3] 王同蕾, 任硕, 臧勤. ICP-MS 法测定茶多酚片中铅和总砷的不确定度分析[J]. 中国食物与营养, 2018, 24(2): 37–39.
Wang TL, Ren S, Zhuo Q. Uncertainty evaluation for determination of plumbum and arsenic in TP tablet by ICP-MS [J]. Food Nutr Chin, 2018, 24(2): 37–39.
- [4] 刘同英, 武善凤, 张立东, 等. 电感耦合等离子体质谱法对花生中镉测量的不确定度评定[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 285–288.
Liu TY, Wu SF, Zhang LD, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of cadmium in peanuts by ICP-MS [J]. Food Sci, 2011, 32(14): 285–288.
- [5] 梁艺馨, 刘康书, 蔡秋, 等. 连续光源火焰原子吸收法同时测定薏苡中铜、铁、钙和锰的不确定度评价[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 134–138.
Liang YX, Liu KS, Cai Q, *et al.* Uncertainty evaluation for the simultaneous determination of Cu, Fe, Ca and Mn in coix seeds by HR-CS-FAAS [J]. Food Sci, 2016, 37(12): 134–138.
- [6] JJF 1059.1-2012 国家计量技术规范测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.12012 Evaluation and expression of measurement uncertainty in national measurement technical specifications [S].
- [7] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
China national accreditation council for laboratories. Guidelines for the evaluation of uncertainty in chemical analysis [M]. Beijing: China Measurement Press, 2002.
- [8] 高瑞峰, 高孟朝, 凌睿, 等. ICP-MS 测定淀粉铝含量的不确定度评定及改进方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(4): 1211–1216.
Gao RF, Gao MC, Ling R, *et al.* Improving analytical methods by uncertainty evaluation with the case of determination of aluminum in starch products by ICP-MS [J]. Spectrosc Spect Anal, 2016, 36(4): 1211–1216.
- [9] Dadamos TRL, Damaceno AJ, Fertoni FL, *et al.* Standard addition method with cumulative additions: Monte carlo uncertainty evaluation [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1059: 28–35.
- [10] 管彬彬, 杨俊, 程晓宏, 等. 气相色谱质谱联用技术测定大米中溴虫腈的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 854–858.
Guan BB, Yang J, Cheng XH, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of chlorfenapyr in rice by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(4): 854–858.
- [11] 张建辉, 张继红, 张丽, 等. ICP-MS 法和石墨炉原子吸收法测定大米中镉含量不确定度评估的比较[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 185–189.
Zhang JH, Zhang JH, Zhang L, *et al.* Comparative study of uncertainty evaluation for the determination of cadmium content in rice by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Sci, 2016, 37(18): 185–189.
- [12] 朱晓雯, 郭芯岐. 高效液相色谱法测定减肥类保健食品中酚酞含量的

不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 15(9): 3954-3957.

Zhu XW, Guo XQ. Uncertainty evaluation in determination of phenolphthalein added in weight-reducing health products by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 15(9): 3954-3957.

- [13] 程家丽, 李婷婷, 马彦宁, 等. 保健食品中茶多酚测定的不确定度评定[J]. 职业与健康, 2017, 33(10): 1327-1331.

Cheng JL, Li TT, Ma YN, *et al.* Uncertainty evaluation in determination of tea polyphenols in health food [J]. Occup Health, 2017, 33(10): 1327-1331.

- [14] JJG 196-2006 国家计量检定规程常用玻璃量器检定规程[S].

JJG 196-2006 National metrological verification regulations-Verification regulation of working glass container [S].

- [15] 帕子来提·亚库甫, 李海芳, 张明玥. ICP-MS法测定化妆品中 15 种稀土

元素含量的不确定度评定[J]. 中国药师, 2019, 22(3): 564-568.

Yakufu P, Li HF, Zhang MY. Uncertainty evaluation for the determination of 15 rare earth elements in cosmetics by ICP-MS [J]. Chin Pharm, 2019, 22(3): 564-568.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



安永鹏, 工程师, 主要研究方向为食品安全分析检测。

E-mail: aedaer@163.com



“农兽药残留研究与检测”专题征稿函

食用农产品中农药、兽药残留问题是国内外广泛关注的课题。本刊特组织“农兽药残留研究与检测”专题, 征集的稿件主要围绕**农兽药残留标准制定与风险评估、农兽药的代谢与迁移转化、农兽药残留样品前处理方法、农兽药残留检测技术与应用、农兽药残留现场检测技术、农兽药残留市场监测与结果分析等或者您认为与本专题相关有意义的领域**。该专题计划在 2020 年 4 月出版。

本刊主编吴永宁研究员与编辑部全体成员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 **2020 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, 再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题农兽药残留研究与检测):

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-投稿选择“**专题: 农兽药残留研究与检测**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: 农兽药残留研究与检测专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部