

电感耦合等离子体发射光谱法测定奶粉中微量元素含量的不确定度评定

李旭倩, 赵翠琴, 董盼盼, 曹润一, 张耀广, 柴艳兵, 刘丽, 张影, 屈雅莉,
李飞, 肖淑贞, 刘志楠*

(石家庄君乐宝乳业有限公司, 石家庄 050000)

摘要: **目的** 评定电感耦合等离子体发射光谱法测定奶粉中微量元素含量的不确定度。**方法** 对电感耦合等离子体发射光谱法测定奶粉中锌、铁、锰、铜、钙、镁、钠、钾 8 种微量元素的整个实验过程可能引入的各种不确定度来源进行分析, 建立不确定度数学模型, 计算各不确定度分量及扩展不确定度。**结果** 在置信区间为 95% 的范围内, 奶粉中钙、镁、钠、钾、锌、铁、锰、铜的扩展不确定度分别为 0.07330、0.1136、0.07380、0.07340、0.05598、0.05272、0.08542、0.05190。**结论** 标准溶液配制带来的不确定度对钙、钠、钾、锌、铁、铜元素的贡献率最大, 由标准曲线拟合带来的不确定度对镁元素的贡献率最大, 测量结果重复性带来的不确定度对锰的贡献率最大。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 微量元素; 不确定度

Uncertainty evaluation of determination of trace elements in milk powder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

LI Xu-Qian, ZHAO Cui-Qin, DONG Pan-Pan, CAO Run-Yi, ZHANG Yao-Guang, CHAI Yan-Bing,
LIU Li, ZHANG Ying, QU Ya-Li, LI Fei, XIAO Shu-Zhen, LIU Zhi-Nan*

(Shijiazhuang Junlebao Dairy Co. Ltd., Shijiazhuang 050000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of trace elements in milk powder by inductively coupled plasma emission spectrometry. **Methods** The various sources of uncertainty that may be introduced in the entire experimental process of determining the eight trace elements of zinc, iron, manganese, copper, calcium, magnesium, sodium, and potassium in milk powder by inductively coupled plasma emission spectrometry were analyzed. The mathematical model of uncertainty was established, and the uncertainty components and extended uncertainty were calculated. **Results** Within the confidence interval of 95%, the extended uncertainties of calcium, magnesium, sodium, potassium, zinc, iron, manganese and copper in milk powder were 0.07330, 0.1136, 0.07380, 0.07340, 0.05598, 0.05272, 0.08542 and 0.05190, respectively. **Conclusion** The uncertainty brought by the preparation of the standard solution has the largest contribution rate to calcium, sodium, potassium, zinc, iron, and copper. The uncertainty brought by the standard curve fitting has the largest contribution rate to the magnesium element. The uncertainty caused by repeatability of measurement results contributed the most to manganese.

*通信作者: 刘志楠, 高级工程师, 主要研究方向为乳制品行业质量管理、研发管理、检验管理工作。E-mail: liuzhinan@jlbry.com

*Corresponding author: LIU Zhi-Nan, Senior Engineer, Shijiazhuang Junlebao Dairy Co. Ltd., Shijiazhuang 050000, China. E-mail: liuzhinan@jlbry.com

KEY WORDS: inductively coupled plasma emission spectrometry; trace elements; uncertainty

0 引言

婴幼儿配方乳粉是指以牛乳(羊乳)及其加工制品为主要原料,加入适量的维生素、矿物质和其他辅料加工而成的,供婴幼儿(三周岁以下)食用的产品^[1]。它是以母乳为标准,对牛奶进行全面改造,使其最大限度地接近母乳,符合婴儿消化吸收和营养需要^[2]。依照美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)规定,婴儿配方中的所有成份,必须被认可为安全食物成份,或可作为食品添加剂,才能添加在婴儿配方乳粉中^[3-4]。婴幼儿配方奶粉中的微量元素对人体有一个适宜的量,更是婴幼儿发育期迫切需要的营养物质,摄入量不足可引起发育不良,过多也可引起中毒,需要量到中毒量之间的范围较窄,需特别注意,因此准确测定婴配粉中微量元素的含量尤为重要^[5-6]。电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)具有分析速度快、检测周期短、灵敏度好、线性范围宽、准确度高、结果可靠和多元素同时测定等优点^[7-9],已成为近年来元素分析的重要手段,但较少有关于婴配粉中微量元素不确定度的评定,而不确定度是评价检测结果的可信性和实验室测试能力的重要指标^[10],应该予以评定。本研究按 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》^[11]第二法电感耦合等离子体发射光谱法、JJF1059.1—2012《测量不确定度评定和标示》^[12]和 CNAS GL006—2019《化学分析中不确定度的评估指南》^[13]对电感耦合等离子体发射光谱法测定婴配粉中锌、铁、锰、铜、钙、镁、钠、钾 8 种微量元素的不确定度进行评定,通过测量不确定度来反映测量结果是否稳定^[14],进而增加测量结果的可靠性,为提高实验室检测准确度提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

婴幼儿配方奶粉(石家庄君乐宝乳业有限公司);硝酸(电离级,北京化学试剂有限公司);锌、铁、锰、铜、钙、镁、钠、钾单元素标准储备液(1000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

Avio 200 电感耦合等离子体发射光谱仪(珀金埃尔默有限公司);ME 204E 精密分析天平(瑞士 METTLER 公司);Mars 6 微波消解仪(美国 CEM 公司);EHD-40 可调式赶酸器(北京东航科仪仪器有限公司)。

1.2 实验方法

称取奶粉样品 0.5 g(精确至 0.001 g)于微波消解内

罐中,加入 6 mL 硝酸,加盖放置 1 h 或过夜,旋紧罐盖,按照微波消解仪标准操作步骤进行消解。冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐放在可调式赶酸器中,于 150 °C 加热 90 min 赶酸,至消解罐中剩余量 1~2 mL,用水转移定容至 25 mL 或 50 mL 容量瓶中,混匀备用,同时做空白实验。铜、锰、铁、锌用 25 mL 试液直接上机检测,同时测定空白试液。钙、镁、钠、钾从 25 mL 试液中,准确吸取 1.00 mL 至 25 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(5:95, V:V)定容,同样方法去处理空白试液。

1.3 仪器条件

微波消解仪条件:升温 6 min 至 120 °C,保持 2 min;升温 5 min 至 150 °C,保持 10 min;升温 6 min 至 190 °C,保持 25 min。

可调式赶酸器:150 °C 保持 90 min。

电感耦合等离子体发射光谱仪工作条件:观测方式:钠、钾采用垂直观测方式,其余元素采用水平观测方式;功率 1100 W;等离子气流量 12 L/min;辅助气流量 0.3 L/min;雾化气流量 0.55 L/min;分析泵速 1.00 r/min。

1.4 标准溶液及工作曲线配制

(1)标准中间液配制

铜、锰、镁标准中间液(10.0 mg/L):分别准确吸取铜、锰、镁标准溶液 0.25 mL,用硝酸溶液(5:95, V:V)分别定容至 25 mL 容量瓶中,即得到质量浓度为 10.0 mg/L 的铜、锰、镁标准中间液。该溶液 2~8 °C 保存,有效期 1 个月。

(2)钙、铁、锌、钾、钠标准中间液(100 mg/L):分别准确吸取钙、铁、锌、钾、钠标准溶液 2.50 mL,用硝酸溶液(5:95, V:V)分别定容至 25 mL 容量瓶中,即得到质量浓度为 100 mg/L 的钙、铁、锌、钾、钠标准中间液。该溶液 2~8 °C 保存,有效期 6 个月。

(3)标准工作曲线配制

精确吸取适量单元素标准中间液,用硝酸溶液(5:95, V:V)稀释配成混合标准溶液系列,各元素质量浓度见表 1。

1.5 数学模型

$$\text{数学模型如下: } X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m} \quad X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m}$$

式中, X -试样中待测元素含量, mg/kg; ρ -试样溶液中被测元素浓度, mg/L; ρ_0 -试样空白液中被测元素浓度, mg/L; V -试样消化液定容体积, mL; f -试样稀释倍数; m -试样称取质量, g。

表1 ICP-OES方法中元素的标准溶液系列浓度
Table 1 Standard solution series concentrations of elements in ICP-OES method

项目			标准系列浓度					
序号	元素	单位	系列1	系列2	系列3	系列4	系列5	系列6
1	钙	mg/L	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
2	镁	mg/L	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
3	钾	mg/L	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
4	钠	mg/L	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
5	铁	mg/L	0	0.250	1.00	2.50	4.00	5.00
6	锌	mg/L	0	0.250	1.00	2.50	4.00	5.00
7	铜	mg/L	0	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500
8	锰	mg/L	0	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500

2 结果与分析

2.1 测量不确定度分量来源分析

2.1.1 称量样品质量带来的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

天平制造商给出天平的置信区间为0.1 mg, 服从矩形分布, 则由此带来的不确定度分量为: $u_1(m) = \frac{a}{k} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.05774 \text{ mg}$ 。

2.1.2 天平校准

天平制造商给出天平的置信区间为0.1 mg, 服从矩形分布, 则由此带来的不确定度分量为: $u_1(m) = \frac{a}{k} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.05774 \text{ mg}$ 。

2.1.3 称量变动性

在重复性条件下, 在同一天平上称取0.5 g 试样, 对同一样品进行10次重复称量, 10次称量数据为: 0.5031、0.5073、0.5067、0.5039、0.5047、0.5028、0.5073、0.5050、0.5012、0.5063, 则由称量变动性带来的不确定度为:

$$u_2(m) = S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.002083 \text{ mg}。$$

2.1.4 标准不确定度

由于天平称量了2次, 一次是空盘, 一次是毛重, 所以由天平引起的标准不确定度为: $u(m) = \sqrt{2\{[u_1(m)]^2 + [u_2(m)]^2\}} = 0.08171 \text{ mg}$ 。

实验中称取样品的质量为0.5 g, 则由天平引起的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(m) = \frac{u(m)}{m} = 0.0001634$ 。

2.2 样品定容体积带来的不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

2.2.1 容量瓶带来的不确定度

样品定容至25 mL A级容量瓶中, JJG196—1990^[15]规定, 20 °C时25 mL A级容量瓶的允许误差为±0.03 mL, 服从矩形分布, 则由25 mL容量瓶带来的相对不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_{25}) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.01732 \text{ mL}$ 。

2.2.2 定容体积带来的不确定度

由于钙、镁、钠、钾需要用1 mL移液枪稀释, 计算其不确定度的结果 $u_{\text{rel}}(V_1) = 0.009670 \text{ mL}$ 。

钙、镁、钠、钾在稀释过程中使用25 mL容量瓶2次, 则钙、镁、钠、钾由样品定容体积带来的相对不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{2[u_{\text{rel}}(V_{25})]^2 + [u_{\text{rel}}(V_1)]^2} = 0.02633$; 锌、铁、锰、铜在定容过程中, 使用25 mL容量瓶1次, 则锌、铁、锰、铜由定容体积带来的相对不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = u_{\text{rel}}(V_{25}) = 0.01732$ 。

2.3 标准溶液配制带来的不确定度 $u_{\text{rel}}(c_0)$

2.3.1 稀释过程带来的不确定度分析 $u_{\text{rel}}(f)$

2.3.1.1 分度吸量管的标准不确定度来源

(1) 校准

铜、锰、镁标准中间液配制过程中用到1 mL分度吸量管, 钙、铁、锌、钾、钠标准中间液配制过程中用到5 mL分度吸量管, 按检定证书给定分别为±0.008、±0.025 mL, 服从三角形分布, 标准不确定度为: $u_1(V_1) = \frac{a}{k} = \frac{0.008 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.003266 \text{ mL}$; $u_1(V_5) = \frac{a}{k} = \frac{0.025 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.01021 \text{ mL}$ 。

(2) 充满液体至刻度的变动性

根据《化学分析中不确定度的评估指南》中给出的经验典型值, 服从矩形分布, 其不确定度为: $u_2(V_1) = \frac{0.005V}{\sqrt{3}} = \frac{0.005 \times 1 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.002887 \text{ mL}$, $u_2(V_5) = \frac{0.005V}{\sqrt{3}} = \frac{0.005 \times 5 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.01443 \text{ mL}$ 。

(3) 温度与校正温度不同引起的不确定度

本实验是在室温下进行操作, 实验室全年温度控制在20 °C±5 °C, 服从矩形分布^[16], 查得水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 1 mL分度吸量管的体积变化区间为: $V \times \text{液体的膨胀系数} \times \Delta T = \pm(1.00 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5) = \pm 0.00105 \text{ mL}$, 5 mL分度吸量管的体积变化区间为: $V \times \text{液体的膨胀系数} \times \Delta T = \pm(5.00 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5) = \pm 0.00525 \text{ mL}$ 。

则其不确定度为： $u_3(V_1) = \frac{0.00105 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.0006062 \text{ mL}$ ，

$u_3(V_5) = \frac{a}{k} = \frac{0.00525 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.003031 \text{ mL}$ 。

(4) 人员读数

1 mL 分度吸量管的最小刻度为 0.01 mL, 5 mL 分度吸量管的最小刻度为 0.05 mL, 服从三角形分布, 其不确定度为： $u_4(V_1) = \frac{a}{k} = \frac{0.01 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.004082 \text{ mL}$, $u_4(V_5) = \frac{a}{k} = \frac{0.05 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.02041 \text{ mL}$ 。则 1 mL 分度吸量管带来的不确定

度为： $u(V_1) = \sqrt{[u_1(V_1)]^2 + [u_2(V_1)]^2 + [u_3(V_1)]^2 + [u_4(V_1)]^2} = 0.006206 \text{ mL}$ ，

5 mL 分度吸量管带来的不确定度为：

$u_2(V_5) = \sqrt{[u_1(V_5)]^2 + [u_2(V_5)]^2 + [u_3(V_5)]^2 + [u_4(V_5)]^2} = 0.02717 \text{ mL}$ 。

由此可知, 1 mL 分度吸量管带来的相对不确定度为:

$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{0.006206 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} = 0.006206$, 5 mL 分度吸量管

带来的相对不确定度为： $u_{\text{rel}}(V_5) = \frac{u(V_5)}{V_5} = \frac{0.02717 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 0.005434$ 。

2.3.1.2 配制标准溶液带来的不确定度

本次配制标准溶液, 钙、铁、锌、钾、钠分别使用 5 mL 分度吸量管 1 次, 25 mL 容量瓶 1 次, 铜、锰、镁分别使用 1 mL 分度吸量管 1 次, 25 mL 容量瓶 1 次, 则钙、铁、锌、

钾、钠由稀释过程带来的相对不确定度为： $u_{\text{rel}}(f_1) =$

$\sqrt{[u_{\text{rel}}(V_5)]^2 + [u_{\text{rel}}(V_{25})]^2} = 0.01815$, 铜、锰、镁由稀释

过程带来的相对不确定度为： $u_{\text{rel}}(f_2) =$

$\sqrt{[u_{\text{rel}}(V_1)]^2 + [u_{\text{rel}}(V_{25})]^2} = 0.01840$ 。

2.3.2 标准物质纯度的不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho)$

钙、镁、钠、钾、锌、铁、锰、铜的标准物质由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供, 标准证书给出, 8 种微量元素的扩展不确定度 $U=0.7\%$, $k=2$, 则 8 种微量元素标准物质纯度带来的相对不确定度为:

$u_{\text{rel}}(\rho) = \frac{a}{k} = \frac{0.7\%}{2} = 0.0035$ 。

由以上可知, 钙、镁、钠、钾由标准溶液配制带来的

相对不确定度为： $u_{\text{rel}}(C_{01}) = \sqrt{[u_{\text{rel}}(f_1)]^2 + [u_{\text{rel}}(\rho)]^2} =$

$\sqrt{0.01815^2 + 0.0035^2} = 0.01848$, 锌、铁、锰、铜由标准

溶液配制带来的相对不确定度为： $u_{\text{rel}}(C_{02}) =$

$\sqrt{[u_{\text{rel}}(f_2)]^2 + [u_{\text{rel}}(\rho)]^2} \sqrt{0.01840^2 + 0.0035^2} = 0.01873$ 。

2.4 标准曲线拟合所带来的不确定度 $u_{\text{rel}}(C)$

8 种微量元素均采用 6 个浓度水平的标准溶液, 用电感耦合等离子体发射光谱仪测量强度值, 用最小二乘法^[17]进行拟合, 各标准溶液浓度-强度值见表 2。

表 2 各元素线性方程和相关系数表
Table 2 Linear equation and correlation coefficient table of each element

元素	项目	浓度 1 /(mg/L)	浓度 2 /(mg/L)	浓度 3 /(mg/L)	浓度 4 /(mg/L)	浓度 5 /(mg/L)	浓度 6 /(mg/L)	线性方程	相关系数 r
钙	浓度	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	$Y=672500X+22349.2$	0.9999
	强度值	14184.0	1405005.5	2724403.8	4044397.3	5354650.0	6781718.7		
镁	浓度	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	$Y=1857000X-5206.1$	0.9994
	强度值	4172.7	385672.5	726955.8	1084101.1	1457376.4	1885077.9		
钠	浓度	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	$Y=241500X+3555.7$	0.9997
	强度值	7759.1	253120.8	484949.3	715786.6	983938.3	1205669.2		
钾	浓度	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	$Y=58120X-4397.5$	0.9998
	强度值	8742.8	110779.7	225203.7	338548.4	462838.4	579715.2		
锌	浓度	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	$Y=86920X-1159.0$	0.9998
	强度值	799.3	42151.3	85060.7	128769.6	170504.4	218472.0		
铁	浓度	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	$Y=594200X+2647.1$	0.9999
	强度值	1274.9	304370.5	601894.7	888136.3	1181785.4	1495833.8		
锰	浓度	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	$Y=5943000X+640.3$	0.9999
	强度值	9206.6	61164.1	119885.4	178149.6	237547.6	298511.2		
铜	浓度	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	$Y=880800X-205.2$	0.9999
	强度值	237.7	17251.5	35144.9	52508.9	69771.0	88323.2		

标准曲线的标准偏差由公式 $s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_{oi} - (a + bC_{oi})]^2}{n-2}}$ 得到, 标准曲线变动性引起的不确定度属于正态分布, 可

由下式得到: $u(C) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C} - C_0)^2}{\sum_{i=1}^n (C_{oi} - \bar{C}_0)^2}}$, 其中 $P=2$, $n=6$, $\bar{C}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n C_{oi}}{n}$ 。8 种微量元素由标准曲线带来的相对不确定度见表 3。

2.5 测量结果重复性带来的不确定度 $u_{rel}(\bar{x})$

测量结果重复性引起的不确定度原因有很多, 主要有人员、仪器、物料、方法、环境等因素, 不太容易具体量化, 因此采用对待测样品多次测量取平均值的方式^[18]来对不确定度进行具体量化, 测量结果的标准偏差由 $S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ 得到, 相对标准偏差为: $RSD = \frac{S_x}{\bar{x}}$, 则由

测量结果重复性带来的不确定度为: $u_{rel}(\bar{x}) = \frac{RSD}{\sqrt{n}}$ 。本例在同一环境条件下对待测样品重复测量 6 次, 具体测定结果见表 4。

2.6 电感耦合等离子体发射光谱仪校准带来的不确定度

在计算测量结果重复性时, 仪器带来的不确定度已经考虑进去, 因此不再需要单独对仪器的不确定度进行评定^[19]。

2.7 样品的合成相对标准不确定度

合成相对标准不确定度计算公式: $u_{rel}(x) = \sqrt{[u_{rel}(m)]^2 + [u_{rel}(V)]^2 + [u_{rel}(c_0)]^2 + [u_{rel}(c)]^2 + [u_{rel}(\bar{x})]^2}$, 8 种微量元素的合成标准不确定度见表 5。

表 3 各元素由标准曲线带来的相对不确定度
Table 3 Relative uncertainty of each element brought by the standard curve

元素	$S_R/(mg/L)$	$\bar{C}_0/(mg/L)$	$\bar{C}/(mg/L)$	$u(C)/(mg/L)$	$u_{rel}(C)$
钙	36242.9604	5.00	3.5015	0.05335	0.01529
镁	63927.3329	0.50	0.383	0.01732	0.04522
钠	10859.3198	2.50	1.4045	0.02299	0.01637
钾	7567.8314	5.00	4.153	0.06533	0.01573
锌	1918.5072	1.250	1.024	0.01108	0.01082
铁	7539.3446	1.250	1.233	0.005180	0.004201
锰	4373.6674	0.025	0.022	0.0003686	0.01676
铜	416.0604	0.050	0.066	0.0002223	0.003368

表 4 8 种微量元素测量结果重复性的不确定度
Table 4 Uncertainty of repeatability of measurement results of 8 kinds of trace elements

项目	测量结果/(mg/kg)	\bar{x}	S_x	RSD	$u_{rel}(\bar{x})$
钙	3577, 3398, 3511, 3453, 3430, 3384	3459	73.2816	0.02119	0.008651
镁	462.1, 434.9, 457.5, 437.4, 436.4, 431.3	443.8	13.0542	0.02945	0.01202
钠	1688, 1689, 1633, 1619, 1627, 1642	1650	31.0097	0.01879	0.007671
钾	4568, 4647, 4416, 4461, 4442, 4466	4500	88.6905	0.01971	0.008047
锌	42.64, 42.35, 41.88, 42.99, 42.14, 42.06	42.34	0.4105	0.009695	0.003958
铁	59.88, 60.49, 58.74, 59.05, 58.60, 58.87	59.27	0.7482	0.01262	0.005152
锰	1.044, 0.9940, 0.9972, 1.044, 1.037, 1.040	1.026	0.07508	0.07318	0.02988
铜	3.429, 3.380, 3.440, 3.380, 3.391, 3.431	3.408	0.02775	0.008143	0.003324

2.8 扩展不确定度

通常取置信水平 95%, 包含因子 $k=2^{[20]}$, 扩展不确定度计算公式为: $U(x) = u_{rel}(x) \times k$, 则 8 种微量元素的扩展不确定度见表 6。

3 结论

通过对电感耦合等离子体发射光谱法测定婴幼儿配方乳粉中微量元素的不确定分析可知, 由标准溶液配

制带来的不确定度对钙、钠、钾、锌、铁、铜元素的贡献率最大, 由标准曲线拟合带来的不确定度对镁元素的贡献率最大, 测量结果重复性带来的不确定度对锰的贡献率最大。因此在检测过程中, 要注意实验的每一个细节, 标准溶液配制过程中选用经检定校准合格且级别高的量具; 为了保证测量结果的准确性, 要按照仪器操作规程定期对仪器进行维护保养和期间核查, 尽可能降低不确定度。

表 5 8 种微量元素的相对合成标准不确定度
Table 5 Relative combined standard uncertainty of 8 kinds of trace elements

元素	钙	镁	钠	钾	锌	铁	锰	铜
合成相对标准不确定度	0.03665	0.05678	0.03690	0.03670	0.02799	0.02636	0.04271	0.02595

表 6 8 种微量元素的扩展不确定度
Table 6 Expanded uncertainty of 8 kinds of trace elements

元素	钙	镁	钠	钾	锌	铁	锰	铜
扩展标准不确定度	0.07330	0.1136	0.07380	0.07340	0.05598	0.05272	0.08542	0.05190

参考文献

- [1] 姜颖. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定盲样中镉含量的不确定度分析[J]. 广东化工, 2020, 47(11): 200–201.
JIANG Y. Uncertainty analysis of cadmium content in blind samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2020, 47(11): 200–201.
- [2] FOSCHI M, D'ARCHIVIO AA, ROSSI L. Geographical discrimination and authentication of lentils (*Lens culinaris* Medik.) by ICP-OES elemental analysis and chemometrics [J]. Food Control, 2020, 118: 107438.
- [3] 范芳芳, 魏宁果, 边文文. 婴幼儿配方奶粉中 8 种常微量元素分析方法的研究[J]. 农产品加工, 2019, (7): 54–56.
FAN FF, WEI NG, BIAN WW. Study on the analytical method of 8 common trace elements in infant formula milk powder [J]. Process Agric Prod, 2019, (7): 54–56.
- [4] New applied spectroscopy findings from research institute of physics discussed. Optimization of operational conditions for scandium determination in aluminum alloys by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [Z]. 2020.
- [5] 朱仁庆, 姚思佳, 周翠. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)测定水中钠的不确定度评定[J]. 净水技术, 2020, 39(2): 12–15.
ZHU RQ, YAO SJ, ZHOU C. Evaluation of uncertainty in determination of sodium in water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP) [J]. Water Purif Technol, 2020, 39(2): 12–15.
- [6] 杜泽平. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛酸钡中杂质钙、钠元素不确定的评定[J]. 广东化工, 2019, 46(16): 160–162.
DU ZP. Uncertainty evaluation of determination of impurity calcium and sodium in barium titanate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2019, 46(16): 160–162.
- [7] 胡亚滢, 叶为果, 刘辉. 电感耦合等离子体发射光谱仪标准加入法测定婴幼儿配方奶粉中矿物质元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 3122–3127.
HU YL, YE WG, LIU H. Determination of mineral elements in infant formula milk powder by inductively coupled plasma emission spectrometer standard addition method [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(12): 3122–3127.
- [8] 孙存云. 电感耦合等离子体发射光谱法测定原油中钙含量的不确定度评定[J]. 云南化工, 2018, 45(5): 111–112.
SUN CY. Evaluation of uncertainty in determination of calcium content in crude oil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Yunnan Chem Ind, 2018, 45(5): 111–112.
- [9] AARON MJ, MARK AE, JESSICA MC, et al. Direct trace element determination in oil and gas produced waters with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry: Advantages of high-salinity tolerance [J]. Geostand Geoanal Res, 2020, 44(2): 385–397.
- [10] 刘蜜, 范洪黎, 柴晓. 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测量土壤中有有效锌含量的不确定度评估[J]. 中国土壤与肥料, 2018, (2): 170–175.
LIU M, FAN HL, CHAI X, et al. Evaluation of uncertainty in measurement of effective zinc content in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. China Soil Fert, 2018, (2): 170–175.
- [11] 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 multiple elements in food [S].
- [12] JJF 1059. 1—2012 测量不确定度评定和标示[S].
JJF 1059. 1—2012 Measurement uncertainty evaluation and marking [S].
- [13] CNAS GL006—2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].

- CNAS GL006—2019 Guidance for the evaluation of uncertainty in chemical analysis [S].
- [14] 吴燕, 宋鸿江. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜合金中铁含量不确定度评定[J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(2): 68-71.
WU Y, SONG HJ. Evaluation of uncertainty in determination of iron content in copper alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Synthet Mater Ag Appl, 2017, 46(2): 68-71.
- [15] JJG 196—1990 国家计量检定规程常用玻璃量器[S].
JJG 196—1990 National metrological verification regulations commonly used glass gauge [S].
- [16] 杨红晓, 张林群, 周爱东. 等. 离子光谱法测定岩石中微量元素的不确定度评定[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2011, 34(3): 69-73.
YANG HX, ZHANG LQ, ZHOU AD, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of trace elements in rock by plasma spectrometry [J]. J Nanjing Norm Univ (Nat Sci Ed), 2011, 34(3): 69-73.
- [17] RAMASWAMY VV. A randomized controlled trial comparing the effect of fortification of human milk with an infant formula powder versus unfortified human milk on the growth of preterm very low birth weight infants [J]. J Maternal-Fetal Neonat Med, 2020, 33(21): 3719.
- [18] 雷媛媛, 刘志伟, 李明, 等. 婴幼儿配方奶粉的研制及稳定性研究[J]. 现代食品, 2020, (12): 94-99.
LEI YY, LIU ZW, LI M, *et al.* Development and stability study of infant formula milk powder. [J]. Mod Food, 2020, (12): 94-99.
- [19] O'NEILL M, O'NEILL J, SHANNON E, *et al.* An investigation into the current practice of preparing, handling and reconstituting powdered infant milk in the domestic setting in Ireland [J]. Proceed Nutr Soc, 2020, 79(OCE2). DOI: <https://doi.org/10.1017/S002966512000573X>
- [20] 潘煜辰, 陈贵宇, 李清清, 等. 酸及其残留量对微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定添加不同铁营养强化剂的婴幼儿配方奶粉和米粉中铁的影响[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(8): 958-961.
PAN YC, CHEN GY, LI QQ, *et al.* The effect of acid and its residual content on the determination of iron in infant formula milk powder and rice noodles with different iron nutritional supplements by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2017, 53(8): 958-961.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



李旭倩, 主要研究方向为乳制品行业质量安全检测。

E-mail: 1452571413@qq.com



刘志楠, 高级工程师, 主要研究方向为乳制品行业质量管理、研发管理、检验管理工作。

E-mail: liuzhinan@jlbry.com

食品安全风险评估与风险监测

食品安全问题是“食物中有毒、有害物质对人体健康影响的公共卫生问题”。食品安全要求食品对人体健康造成急性或慢性损害的所有危险都不存在, 是一个绝对的概念, 降低疾病隐患, 防范食物中毒的一个跨学科领域。食品安全中的风险评估是根据各个国家的具体条件来进行判定的, 其中, 人与动物的健康安全情况均在考量范围内。食品安全不仅关系人类与动物的生命健康, 也会关系整个社会经济的可持续发展, 与国家的国际形象和政府形象也有所关联, 更是衡量一个政府执政能力的重要判断指标。

鉴于此, 本刊特别策划了“**食品安全风险评估与风险监测**”专题, 专题将围绕**(1)危害识别、(2)危害特征描述、(3)暴露评估、(4)风险特征描述、(5)区域性风险监测、(6)风险管理**等方面。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 4, 5 月出版。

本刊主编国家食品安全风险评估中心**吴永宁技术总师**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 2 月 9 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。

投稿方式(注明专题):

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部