

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.01.021

薛敏敏, 刘芳芳, 朱礼, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍的不确定度评定及优化[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(1): 164-172.

XUE M M, LIU F F, ZHU L, et al. Evaluation and optimization of uncertainty in determination of nickel in soy milk powder by ultra-wave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(1): 164-172.

超级微波消解-电感耦合等离子体 质谱法测定豆奶粉中镍的 不确定度评定及优化

薛敏敏, 刘芳芳✉, 朱礼, 袁列江, 吴海智, 陈瑶

(湖南省产商品质量检验研究院, 湖南长沙 410007)

摘要: 对超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍的不确定度进行评定与优化。以 JJF1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》与 CNAS—GL006: 2019《化学分析中不确定度的评估指南》为依据, 建立不确定度评定的数学模型, 分析不确定度的主要来源并评定不确定度分量, 进而计算合成相对标准不确定度与扩展不确定度, 最后分析不同来源对不确定度的影响, 提出减小不确定度的可能优化方法。当包含概率为 95% (即包含因子 $k=2$) 时, 镍元素的扩展不确定度为 0.222 mg/kg, 即豆奶粉中镍含量的测定结果为 (3.825 ± 0.222) mg/kg。通过降低不确定度的优化方法, 相对标准不确定度从 0.029 0 下降至 0.023 8。标准工作溶液的配制与标准曲线的拟合是超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍的不确定度的主要来源, 优化方法能够有效降低测定结果的不确定度。

关键词: 不确定度; 优化; 电感耦合等离子体质谱法; 豆奶粉; 镍

中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)01-0164-09

网络首发时间: 2022-12-26 12:44:34

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail//11.3863.TS.20221223.1608.003.html>

Evaluation and Optimization of Uncertainty in Determination of Nickel in Soy Milk Powder by Ultra-Wave Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

XUE Min-min, LIU Fang-fang✉, ZHU Li, YUAN Lie-jiang, WU Hai-zhi, CHEN Yao

(Hunan Testing Institute of Product and Commodity Supervision, Changsha, Hunan 410007, China)

Abstract: The uncertainty in determination of nickel in soy milk powder by ultra-wave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry was evaluated and optimized. According to JJF1059.1—2012 *Evaluation and expression of uncertainty in measurement* and CNAS—GL006: 2019 *Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis*, the mathematical model of uncertainty evaluation was

收稿日期: 2022-04-27

基金项目: 湖南省市场监督管理局科技计划项目 (2022KJJH46)

Supported by: Project of Science and Technology Plan of Administration for Market Regulation of Hunan Province (No. 2022KJJH46)

作者简介: 薛敏敏, 女, 1985 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为食品安全与检测。E-mail: 356355093@qq.com.

通讯作者: 刘芳芳, 女, 1988 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为食品检测。E-mail: 472519564@qq.com.

built. The main sources of uncertainty were analyzed and their uncertainty components were evaluated. Then the relative standard uncertainty and the expanded uncertainty were computed. Finally, the influence of different sources was analyzed and the possible optimization methods for reducing the uncertainty were proposed. When the coverage probability was 95% (i.e., the coverage factor was $k=2$), the expanded uncertainty of nickel is 0.222 mg/kg, which indicates the determination result of nickel in soy milk powder was (3.825 ± 0.222) mg/kg. The relative uncertainty was reduced from 0.029 0 to 0.023 8 by the optimization methods. Configuration of standard working solution and fitting of standard curve were the main sources of the uncertainty in determination of nickel in soy milk powder by ultra-wave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry, and the optimization could reduce the determination uncertainty significantly.

Key words: uncertainty; optimization; inductively coupled plasma mass spectrometry; soy milk powder; nickel

豆奶粉是一种粉状植物蛋白饮料, 营养价值较高^[1-2], 既含有人体所必需的赖氨酸、蛋氨酸等多种氨基酸, 又含有大量的不饱和脂肪酸与膳食纤维, 以及多种矿物质和维生素, 且胆固醇含量较低^[3], 因此在我国居民食品构成中占据重要地位。由于豆奶粉的主要原料之一大豆对镍等重金属具有富集作用, 且豆制品生产加工过程也可能引入镍元素, 因此豆奶粉中存在镍超标的风险。摄入过多镍元素会造成心血管和肾脏疾病等多种危害^[4-5], 迫切需要通过准确测定豆奶粉中镍含量来保障我国食品安全。

豆奶粉中镍含量测定可以采样 GB 5009.138—2017《食品安全国家标准 食品中镍的测定》中规定的石墨炉原子吸收光谱法^[6-7], 但该方法稳定性较差, 易受载气、样品酸度等多种因素的影响。GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》规定了电感耦合等离子体质谱法 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[8-9]与电感耦合等离子体发射光谱法^[10-11], 其中 ICP-MS 具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽等优势。然而国标中使用的压力罐消解法与微波消解法等样品前处理技术普遍存在赶酸时间长、效率低等不足^[12-13], 超级微波消解具有空白低、污染少、酸加入量少等优势, 且消解完全后无需赶酸, 消解能力更强^[14]。因此, 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法是测定豆奶粉中镍含量极具潜力的方法。

不确定度是根据测定方法所用到的信息表征

赋予被测量值分散性的非负参数, 能够反映测量结果受测量误差影响的不确定程度。豆奶粉中镍的不确定度评定与优化对于评估超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法的不确定程度、提升豆奶粉中镍安全风险评价的准确度等具有现实意义。黄姗、韩伟立、杨爱君等研究了 ICP-MS 法测定食品中的重金属的不确定度^[15-17], 马玉婷、陈璐、康静艳等具体探讨了 ICP-MS 法测定食品中镍的不确定度^[18-20], 侯建荣等研究了 ICP-MS 法测定豆奶粉中镉的不确定度^[21], 然而上述 ICP-MS 法的前处理技术主要采用国标方法, 且关于豆奶粉中镍含量测定不确定度的相关研究尚未见报道。本文依据 JJF1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》与 CNAS—GL006: 2019《化学分析中不确定度的评估指南》探讨超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍含量的不确定度评定与优化问题。一方面, 建立不确定度评定的数学模型, 分析不确定度的主要来源并评定不确定度分量, 进而计算合成相对标准不确定度与扩展不确定度; 另一方面, 分析不同来源对不确定度的影响大小, 并提出减小不确定度的可能优化方法, 为提升豆奶粉中镍含量测定与安全风险评价的准确度提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

豆奶粉样品为随机采集于当地超市的市售豆奶粉 (品牌: 维维豆奶粉, 生产厂家: 维维食品

饮料股份有限公司, 生产日期: 2022 年 2 月 21 日, 生产地点: 江苏徐州); 豆奶粉中镍质控样 (ZKQC5210): 批号 P25295, 河南标准物质研发中心。

浓硝酸(痕量金属级): 美国 Fisher 化学公司; 镍标准储备液 (1 000 μg/mL): 国家钢铁材料测试中心; 内标储备液: 铑溶液 (100 μg/mL): 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 质谱调谐液: 铈、钴、锂、钛、钇混合液 (均为 10 μg/mL): 美国 Agilent 公司; 实验用水均为 Milli-Q 超纯水。

1.2 仪器与设备

UltraWAVE 超级微波消解仪: 北京莱伯泰科仪器股份有限公司; 7700X 电感耦合等离子体质谱仪: 美国 Agilent 公司; BSA224S-CW 电子天平: 德国 Sartorius 公司; Milli-Q 超纯水处理系统: 美国 Millipore 公司; 100-1000 μL 移液器、0.5-5 mL 移液器: 德国 Eppendorf 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

准确称取 0.5 g 样品 (精确至 0.001 g) 于 15 mL 消解管中, 加入 3 mL 浓硝酸, 加盖放置 1 h 后放入超级微波消解仪中, 按照优化后的升温程序 (见表 1) 进行消解。消解完毕冷却后取出, 并用少量超纯水多次洗涤消解管, 转移至 50 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 混匀备用, 同时制备试剂空白。

表 1 超级微波消解升温程序
Table 1 Heating program of ultra-wave digestion

步骤	升温时间/min	保持时间/min	温度/°C	功率/W
1	8	/	120	1 500
2	8	10	160	1 500
3	15	30	210	1 500

1.3.2 标准工作溶液的配制

准确吸取 0.1 mL 镍标准储备溶液, 用 5% 硝酸稀释定容至 100 mL, 得到质量浓度为 1 000 μg/L 的镍标准使用液。分别移取镍标准使用溶液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸定容至刻度, 得到质量浓度为 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μg/L 的标准工

作液。

1.3.3 样品测定

参考 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法对消解液进行测定, 其中 ICP-MS 工作条件见表 2。选取镍的质量数 60, 采用八级杆氦模式及四级杆质量过滤器消除相应的质谱型干扰, 在 ICP-MS 的动能歧视 (kinetic energy discrimination, KED) 模式下利用碰撞/反应池技术除去多原子离子的干扰, 同时采用铑为内标元素消除非质谱干扰。

表 2 ICP-MS 工作条件
Table 2 Working conditions of ICP-MS

参数	参数	设定值
1 550	W	1 550
15	L/min	15
1.01	L/min	1.01
0	L/min	0
5.0	mL/min	5.0
2	°C	2
0.10	r/s	0.10
高盐/同心雾化器		高盐/同心雾化器
镍/铂锥		镍/铂锥
10.0	mm	10.0
跳峰		跳峰
自动		自动
3		3
3		3

1.3.4 镍含量的数学模型

豆奶粉中镍含量的测定结果按以下公式计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000}$$

式中, X 为豆奶粉中镍的含量, mg/kg; ρ 与 ρ_0 分别表示豆奶粉样品消解液与空白溶液中镍的质量浓度, μg/L; V 为样品消解液定容体积, mL; f 为稀释倍数; m 为样品称取质量, g。

2 结果与分析

2.1 测定结果及方法学验证

利用超级微波消解-电感耦合等离子质谱法测定豆奶粉中的镍含量, 测定方法的标准曲线为 $Y=0.0830X+0.0114$, 在质量浓度 0~50 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999 9。方法的检

出限为 0.002 mg/kg, 加标回收率为 91.37%~106.46%, 相对标准偏差为 1.19%~3.22%。

同时, 按照与豆奶粉样品相同的方法, 对豆奶粉中镍质控样 (ZKQC5210) 进行消解和测定, 质控样品的测定值为 2.23 mg/kg, 测定结果在标定范围 (2.24±0.40) mg/kg 之内, 表明方法准确度较高。

2.2 不确定度来源识别与评定分类

超级微波消解-电感耦合等离子质谱法测定豆奶粉中镍的不确定度来源依照测定过程具体可分为 6 个方面, 具体见表 3, 且根据不确定度来源的特点, 分别选取不同的评定分类, 其中 A 类评定是指对独立重复测定的量值用统计分析方法进行不确定度的评定, B 类评定主要是指通过判断量值的可能值区间与概率分布对不确定度进行的评定。

表 3 不确定度来源与评定分类

Table 3 Sources and evaluation types of uncertainty

序号	不确定度来源	评定分类
1	样品称重	B
2	消解液定容	B
3	消解不均匀性	A
4	标准工作液的配置	B
5	标准曲线的拟合	A
6	样品测定重复性	A

2.3 不确定度分量的评定

2.3.1 样品称重

测定使用的天平为特种准确度级, 以其检定证书标示的结果为依据值确定不确定度。

天平偏载引入的标准不确定度采用 B 类评定方法, 证书规定的最大允许误差为±0.5 mg, 概率采用矩形分析, 即包含因子取 $k = \sqrt{3}$, 则标准不确定度为 $u(M_1) = 0.0005 / \sqrt{3}$ g。

天平重复性引入的标准不确定度也采用 B 类评定方法, 由证书规定的最大允许误差±0.1 mg 以及矩形分布对应的包含因子 $k = \sqrt{3}$, 计算其标准不确定度为 $u(M_2) = 0.0001 / \sqrt{3}$ g。

天平示值引入的标准不确定度同样采用 B 类评定方法最大允许误差为±0.2 mg, 包含因子取 $k = \sqrt{3}$, 则标准不确定度为 $u(M_3) = 0.0002 / \sqrt{3}$ g。

样品称重量为 0.5 g, 需要 2 次独立称重 (去皮与样重), 因此样品称重的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(M) = \sqrt{2 \times (u(M_1))^2 + u(M_2)^2 + u(M_3)^2} / 0.5 = 0.00089$$

2.3.2 消解液定容

JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》规定在 20 °C 时 50.0 mL 容量瓶允差为±0.05 mL, 采用三角分布, 即 $k = \sqrt{6}$, 则其体积标准不确定度为 $u(V_{50,1}) = 0.05 / \sqrt{6}$ mL。同时, 考虑温度影响, 这里采用水的体积膨胀系数 $\beta = 0.000208$ °C⁻¹ 近似溶液的体积膨胀系数, 实验室温度变化为±4 °C, 并采用矩形分布, 即 $k = \sqrt{3}$, 则其 50 mL 容量瓶温度标准不确定度为 $u(V_{50,2}) = 50 \times \beta \times 4 / \sqrt{3}$ mL。因此, 消解液定容引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_{50}) = \sqrt{u(V_{50,1})^2 + u(V_{50,2})^2} / 50 = 0.00063$$

2.3.3 消解不均匀性

利用超级微波消解仪对加入硝酸后的样品进行消解时, 仪器的功率、温度、时间、压力等因素可能影响样品消解的均匀性, 进而引入不确定度。加标回收实验的统计结果见表 4, 由于每组的实验次数相同, 则合并标准偏差为 $s_p = (2.37\% + 1.19\% + 3.22\%) / 3 = 2.26\%$, 此时标准不确定度为 $u(P) = s_p / \sqrt{6} = 0.92\%$ 。由表 4 还可计算合并均值:

$$x_p = (94.52\% + 98.78\% + 100.61\%) / 3 = 97.97\%$$

因此相对标准不确定度为

$$u_{rel}(P) = u(P) / x_p = 0.0094$$

表 4 加标回收实验结果统计 (n=6)

Table 4 Statistics results of standard addition experiments (n=6)

序号	加标水平/(mg/kg)	平均回收率/%	实验标准偏差/%
第 1 组	2.0	94.52	2.37
第 2 组	4.0	98.78	1.19
第 3 组	8.0	100.61	3.22

2.3.4 标准工作液的配置

2.3.4.1 镍标准储备液 镍标准储备液证书给出镍浓度值与扩展不确定度分别为 1 000 μg/mL 与 10 μg/mL, 其中 $k = 2$, 则由镍标准储备液引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(N_1) = 10 / (1000 \times k) = 0.005$$

2.3.4.2 镍标准使用液 镍标准使用液的不确定度主要源自镍标准储备液、溶液移取与溶液定容。溶液移取使用 1 000 μL 的移液器，在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时其最大允许误差为 ± 0.001 mL，故按照矩形分布 $k = \sqrt{3}$ 时其体积标准不确定度为 $u(Y_{1,1}) = 0.001 / \sqrt{3}$ mL；同时考虑温度影响，参考 2.2.2 消解液定容可知，1 000 μL 的移液器的温度标准不确定度为 $u(Y_{1,2}) = 0.1 \times \beta \times 4 / \sqrt{3}$ mL，因此相对标准不确定度为

$$u_{rel}(Y_1) = \sqrt{u(Y_{1,1})^2 + u(Y_{1,2})^2} / 0.1 = 0.0058$$

溶液定容参考 JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》，其中规定在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时 100.0 mL 容量瓶允差为 ± 0.1 mL，同样采用三角分布，即 $k = \sqrt{6}$ ，则其体积标准不确定度为 $u(V_{100,1}) = 0.1 / \sqrt{6}$ mL。同时，100 mL 容量瓶的温度标准不确定度为 $u(V_{100,2}) = 100 \times \beta \times 4 / \sqrt{3}$ mL。因此，溶液定容引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_{100}) = \sqrt{u(V_{100,1})^2 + u(V_{100,2})^2} / 100 = 0.00063$$

因此综合上述三个方面可计算镍标准使用液的相对标准不确定度：

$$u_{rel}(N_2) = \sqrt{u_{rel}(N_1)^2 + u_{rel}(Y_1)^2 + u_{rel}(V_{100})^2} = 0.0077$$

2.3.4.3 不同浓度的镍标准工作液 不同浓度的镍标准工作液由镍标准使用液经稀释定容配制而成，因此其不确定度主要源于镍标准使用液、溶液移取的移液管以及溶液定容的容量瓶。镍标准使用液的相对标准不确定度已经计算获得，溶液定容采用的是 100 mL 容量瓶，其相对标准不确定度在计算镍标准使用液的相对标准不确定度时也已经计算获得，即 $u_{rel}(V_{100}) = 0.00063$ ，因此下面主要考虑移液管引入的不确定度。

溶液移取使用的 5 mL 移液器，其在不同检定点的允许误差如表 5 所示，引入的不确定度主要考虑移液器的体积标准不确定度与温度标准不确定度，其中概率采用矩形分布，即 $k = \sqrt{3}$ ，溶液的体积膨胀系数近似采用水的体积膨胀系数 $\beta = 0.000208$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，同时实验室温度变化为 ± 4 $^{\circ}\text{C}$ ，具体分析结果见表 5，分别给出了移液器对不同浓度的镍标准工作溶液引入的相对标准不确定度。

表 5 移液器引入的相对标准不确定度

Table 5 Relative standard uncertainty introduced by pipette

标准工作液 /($\mu\text{g/L}$)	移取体积 V/mL	20 $^{\circ}\text{C}$ 允许误差 $\pm \Delta V/\text{mL}$	体积标准不确定度 $u(V) = \Delta V / k / \text{mL}$	温度标准不确定度 $u(T) = V \times \beta \times \Delta T / k / \text{mL}$	相对标准不确定度 $u_{rel} = \sqrt{u(V)^2 + u(T)^2} / V$
0.0	0	0	0	0	$u_{rel}(Y_0) = 0$
10.0	1.00	± 0.01	0.0058	0.0005	$u_{rel}(Y_1) = 0.0058$
20.0	2.00	± 0.01	0.0058	0.0010	$u_{rel}(Y_2) = 0.0029$
30.0	3.00	± 0.01	0.0058	0.0014	$u_{rel}(Y_3) = 0.0020$
40.0	4.00	± 0.02	0.0115	0.0019	$u_{rel}(Y_4) = 0.0029$
50.0	5.00	± 0.02	0.0115	0.0024	$u_{rel}(Y_5) = 0.0023$

注： $k = \sqrt{3}$ ， $\beta = 0.000208$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ， $\Delta T = 4$ $^{\circ}\text{C}$

Note: $k = \sqrt{3}$ ， $\beta = 0.000208$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ， $\Delta T = 4$ $^{\circ}\text{C}$

按照相对标准不确定度的合成公式，不同浓度的镍标准工作液的相对标准不确定度分别为：

$$u_{rel}(N_{3,0}) = \sqrt{u_{rel}(N_2)^2 + u_{rel}(Y_0)^2 + u_{rel}(V_{100})^2} = 0.0077$$

$$u_{rel}(N_{3,1}) = \sqrt{u_{rel}(N_2)^2 + u_{rel}(Y_1)^2 + u_{rel}(V_{100})^2} = 0.0097$$

$$u_{rel}(N_{3,2}) = \sqrt{u_{rel}(N_2)^2 + u_{rel}(Y_2)^2 + u_{rel}(V_{100})^2} = 0.0083$$

$$u_{rel}(N_{3,3}) = \sqrt{u_{rel}(N_2)^2 + u_{rel}(Y_3)^2 + u_{rel}(V_{100})^2} = 0.0080$$

$$u_{rel}(N_{3,4}) = \sqrt{u_{rel}(N_2)^2 + u_{rel}(Y_4)^2 + u_{rel}(V_{100})^2} = 0.0083$$

$$u_{rel}(N_{3,5}) = \sqrt{u_{rel}(N_2)^2 + u_{rel}(Y_5)^2 + u_{rel}(V_{100})^2} = 0.0081$$

此时, 镍标准工作液引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(N_3) = \sqrt{u_{rel}(N_{3,0})^2 + u_{rel}(N_{3,1})^2 + u_{rel}(N_{3,2})^2 + u_{rel}(N_{3,3})^2 + u_{rel}(N_{3,4})^2 + u_{rel}(N_{3,5})^2} = 0.0205$$

2.3.5 标准曲线的拟合

标准曲线拟合时, 针对每个浓度的镍标准工作液进行 3 次平行测定, 共进行 $p=6$ 组测定, 此时 $n=3 \times 6=18$ 。经过最小二乘拟合求得线性方程为 $Y=0.0830X+0.0114$, 其中相关系数为 0.9999。测定结果以及初步数据统计结果见表 6, 则据此计算标准曲线的拟合剩余标准差为

$$s_c = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^3 (Y_{i,j} - (aX_i + b))^2} = 0.0128$$

式中, $Y_{i,j}$ 为第 i 组测定中第 j 个平行的测定结果, X_i 为第 i 组测定的镍标准工作液的浓度。样品中镍含量的平均浓度可由表 7 中测定结果求得, 即 $\bar{x}=38.25 \mu\text{g/L}$, 且镍标准工作液浓度的均值为 $\bar{X}=25.00 \mu\text{g/L}$, 因此标准曲线拟合引入的标准不确定度为

$$u(S) = \frac{s_c}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(\bar{x} - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^p (X_i - \bar{X})^2}} = 0.6377$$

则标准曲线拟合引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(S) = u(S) / \bar{x} = 0.0167$$

2.3.6 样品测定重复性

利用超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法重复测定豆奶粉样品中镍含量 6 次, 即 $m=6$, 测定结果见表 7, 则按照 A 类评定方法, 首先计算样品中镍含量的标准差:

$$s_n = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (c_i - \bar{c})^2} = 0.0689$$

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel}(M)^2 + u_{rel}(V_{50})^2 + u_{rel}(P)^2 + u_{rel}(N_3)^2 + u_{rel}(S)^2 + u_{rel}(C)^2} = 0.0290$$

则合成标准不确定度为 $u = u_{rel} \times \bar{c} = 0.1111 \text{ mg/kg}$, 并取置信概率为 95%, 即包含因子为 $k=2$, 扩展不确定度为 $U = k \times u = 0.2222 \text{ mg/kg}$ 。因此超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆

则镍含量的标准不确定度为

$$u(C) = s_n / \sqrt{m} = 0.0281$$

因此样品重复性引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(C) = u(C) / \bar{c} = 0.0074$$

表 6 镍标准工作溶液测定结果及统计

Table 6 Statistics and determination results of nickel standard working solution

序号	浓度 $X_i/(\mu\text{g/L})$	测定比例			测定比例均值 Y_i	拟合比例值 aX_i+b
		$Y_{i,1}$	$Y_{i,2}$	$Y_{i,3}$		
第 1 组	0.0	0.004 0	0.005 2	0.008 9	0.006 0	0.011 4
第 2 组	10.0	0.851 0	0.842 3	0.828 8	0.840 7	0.841 0
第 3 组	20.0	1.657 7	1.675 5	1.676 1	1.669 7	1.670 7
第 4 组	30.0	2.508 1	2.521 4	2.499 2	2.509 6	2.500 3
第 5 组	40.0	3.346 1	3.351 0	3.329 4	3.342 2	3.329 9
第 6 组	50.0	4.153 9	4.143 3	4.136 5	4.144 6	4.159 5

表 7 豆奶粉中镍含量测定结果

Table 7 Determination results of nickel content in soy milk powder

序号	测定浓度 $x_i/(\mu\text{g/L})$	镍含量 $c_i/(\text{mg/kg})$
1	38.4	3.84
2	37.2	3.72
3	38.1	3.81
4	37.9	3.79
5	38.7	3.87
6	39.2	3.92
均值	$\bar{x}=38.25$	$\bar{c}=3.825$

2.4 合成标准不确定度和扩展不确定度的计算

依据不确定度分量的评定, 测定方法的相对标准不确定度为

奶粉中的镍含量为: $(3.825 \pm 0.222) \text{ mg/kg} (k=2)$ 。

2.5 不确定度分析与优化

基于超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍含量的不确定度计算过程, 不

同不确定度分量的相对标准不确定度如图 1 所示, 可知影响测定不确定度的主要因素由强到弱依次为: 标准工作溶液的配制>标准曲线的拟合>消解不均匀性>样品测定重复性>样品称重>消解液定容。尽管降低实验仪器与设备的允许误差以及提升试剂与材料的含量精度是降低方法不确定度的根本途径, 但改进测定方法也可以实现不确定度的优化。下面在不改变实验仪器设备与试剂材料的前提下, 探讨不确定度优化的可能途径。

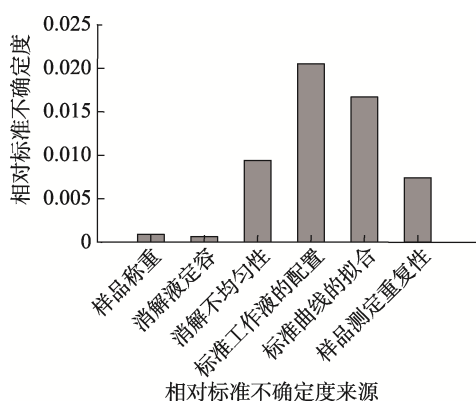


图 1 不同不确定度分量的相对标准不确定度
Fig.1 Relative standard uncertainty of different uncertainty components

2.5.1 优化标准工作液的配置

标准工作溶液的配制主要包括由标准储备液配置标准使用液, 以及由标准使用液配置标准工作液两个过程。通过分析不确定度分量可知, 溶液移取是溶液配置中引入不确定度的主要来源, 特别是当移取的溶液体积较小时, 引入的不确定度较大。因为由标准储备液配置标准使用液过程仅移取了 0.1 mL 溶液, 因此主要通过优化由标准储备液配置标准使用液的过程, 降低方法不确定度。

由标准储备液配置标准使用液的原过程为: 准确吸取 0.1 mL 镍标准储备溶液, 用 5%硝酸稀释定容至 100 mL, 得到质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的镍标准使用液。优化后的配置过程为: 准确吸取 1 mL 标准储备溶液, 用 5%硝酸稀释定容至 100 mL, 得到质量浓度为 10 000 $\mu\text{g/L}$ 的标准中间液; 再准确吸取 10 mL 标准中间液, 用 5%硝酸稀释定容至 100 mL, 得到质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的镍标准使用液。

计算优化后引入的不确定度。吸取 1 mL 标准储备溶液使用 1 000 μL 的移液器, 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时其最大允许误差为 ± 0.001 mL; 吸取 10 mL 标准中间液使用 10 mL 移液器, 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时其最大允许误差为 ± 0.03 mL。综合考虑定容等引入的不确定度, 计算标准使用液的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(N_2)$ 由 0.007 7 下降至 0.005 2, 进一步计算标准工作液的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(N_3)$ 由 0.020 5 下降至 0.015 5。

2.5.2 优化标准曲线的拟合

由标准曲线拟合的不确定度计算公式可知, 在标准曲线及其拟合剩余标准差不变的前提下, 增加每个浓度标准工作液的平行测定次数可以有效降低标准曲线拟合引入的不确定度。例如将平行测定次数增加到 6 次, 则标准曲线的拟合引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$ 由 0.016 7 下降至 0.015 9。

调整标准工作液的浓度使得其浓度均值与样品浓度均值相接近, 会对降低标准曲线拟合的不确定度产生积极作用, 但是会影响标准工作液的配置引入的不确定度, 因此需要具体分析以实现合成标准不确定度的下降。

2.5.3 优化消解不均匀性

由消解不均匀性引入的不确定度计算公式可知, 增加每组加标回收实验的平行实验次数, 在平均回收率与平均实验偏差基本不变的前提下可以降低其不确定度。当平行次数由 6 次增加到 12 次时, 消解不均匀性引入的不确定度由 0.009 4 下降至 0.006 7。

2.5.4 优化样品测定重复性

由样品测定重复性引入的不确定度计算公式可知, 在镍含量均值与标准差基本不变的前提下, 增加样品的测定次数能够降低其不确定度。当测定次数从 6 次增加到 12 次时, 样品测定重复性引入的不确定度由 0.007 4 下降至 0.005 2。

2.5.5 不确定度优化结果

采取上述不确定度优化方法后, 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍含量的相对标准不确定度由 0.029 0 下降至 0.023 8。特别需要注意的是上述优化措施仅考虑测定方法的改进, 如果同时采用允许误差更小的仪器设备

以及含量精度更高的材料试剂, 相对标准不确定度还会可进一步下降, 在此不再赘述。

3 结论

本研究对超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍的不确定度进行了评定与优化, 分析了不确定度的来源并评定了其不确定度分量, 进而计算了合成相对标准不确定度与扩展不确定度。结果表明, 豆奶粉中镍含量的扩展不确定度为 0.222 mg/kg, 即测定结果为 (3.825 ± 0.222) mg/kg ($k=2$)。同时影响不确定度的主要因素由强到弱依次为: 标准工作溶液的配制>标准曲线的拟合>消解不均匀性>样品测定重复性>样品称重>消解液定容, 因此优化标准工作溶液的配制与标准曲线的拟合是不确定度的主要来源, 通过改进溶液移取方式、增加平行测定次数等方式可以将不确定度由 0.029 0 下降至 0.023 8。通过对测定方法不确定度的评定与优化, 可为提升豆奶粉中镍含量测定与安全风险评价的准确度提供参考依据。

参考文献:

- XIE C, HWANG C E, OH C K, et al. Fermented soy-powder milk with *Lactobacillus plantarum* P1201 protects against high-fat diet-induced obesity[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2017, 52(7): 1614-1622.
- POURAHMAD R, KHORRAMZADEH D. Physicochemical and organoleptic properties of drinking powder containing soy milk powder, stevia, isomalt and erythritol[J]. *Journal of Food Processing & Preservation*, 2016, 40(6): 1206-1214.
- DONG S, ZHANG R, JI Y C, et al. Soy milk powder supplemented with phytosterol esters reduced serum cholesterol level in hypercholesterolemia independently of lipoprotein E genotype: a random clinical placebo-controlled trial[J]. *Nutrition Research*, 2016, 36(8): 879-884.
- GENCHI G, CAROCCI A, LAURIA G, et al. Nickel: human health and environmental toxicology[J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2020, 17(3): 679.
- EJAZ A, AHMAD K, KHAN Z I, et al. Evaluation of nickel toxicity in wheat as function of diverse type of fertilizers: implications for public health[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(17): 24599-24611.
- 刘枢. 石墨炉原子吸收分光光度法测定水中重金属[J]. *现代农业科技*, 2020, 2: 153-154+158.
- LIU S. Determination of heavy metal in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2020, 2: 153-154+158.
- 雷琼, 刘慧, 赵海玲, 等. 原子吸收光谱法在食品中镍、铬含量分析的应用[J]. *实验与检验医学*, 2020, 38(6): 1100-1103.
- LEI Q, LIU H, ZHAO H L, et al. Application of atomic absorption spectrometry in the determination of nickel and chromium in food[J]. *Experimental and Laboratory Medicine*, 2020, 38(6): 1100-1103.
- 严正, 沈建红, 邱香, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定婴幼儿谷类辅食中 17 种金属元素[J]. *食品科技*, 2021, 46(2): 309-314.
- YAN Z, SHEN J H, QIU X, et al. Determination of 17 kinds of metallic elements in cereal-based complementary foods for infants and young children by microwave digestion and ICP-MS method[J]. *Food Science and Technology*, 2021, 46(2): 309-314.
- ALBALS D, AL-MOMANI I F, ISSA R, et al. Multi-element determination of essential and toxic metals in green and roasted coffee beans: A comparative study among different origins using ICP-MS[J]. *Science Progress*, 2021, 104(2): 1-17.
- SOUZA A O, SILVA E N, PEREIRA C C, et al. Characterization of the bioaccessibility of minerals from commercial breakfast cereals by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)[J]. *Analytical Letters*, 2021, 54(18): 2874-2882.
- 李梦洁. ICP-OES 法测定辣条中的多种金属元素[J]. *食品工业*, 2020, 41(4): 285-288.
- LI M J. Determination of metallic elements in spicy gluten sticks by microwave digestion coupled with ICP-OES[J]. *The Food Industry*, 2020, 41(4): 285-288.
- 刘永军, 郭子森, 孟繁磊. 压力罐消解-原子吸收光谱法测定花生中镉含量不确定度评定[J]. *中国食品添加剂*, 2019, 30(5): 128-133.
- LIU Y J, GUO Z S, MENG F L. Evaluation of uncertainty in determination of cadmium in peanut by pressure tank digestion-atomic absorption spectrometry[J]. *China Food Additives*, 2019, 30(5): 128-133.
- DILLINGER B, BATCHELOR A, KATRIB J, et al. Microwave digestion of gibbsite and bauxite in sodium hydroxide[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 192: 105257.
- 乔晴, 李辰, 宋菲菲, 等. 超级微波消解-ICP-OES 法测定婴幼儿配方食品中 8 种营养元素[J]. *中国乳品工业*, 2021, 49(12): 51-55.
- QIAO Q, LI C, SONG F F, et al. Determination of 8 minerals in infant and children formula by ultrawave digestion-ICP-OES[J]. *China Dairy Industry*, 2021, 49(12): 51-55.
- 黄姗, 刘越. 电感耦合等离子质谱法测定豆制品中铝含量的不确定度评定及方法改进[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(18): 6334-6339.
- HUANG S, LIU Y. Evaluation and improvement of uncertainty in determination of aluminum in soy products by inductively

- coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(18): 6334-6339.
- [16] 韩伟立, 沈梅, 陈凌云, 等. 微波消解-ICP-MS 测定能力验证样品中镉含量的不确定度评定[J]. *中国食品添加剂*, 2016, 12: 200-204.
- HAN W L, SHEN M, CHEN L Y, et al. The evaluation of uncertainty in determination of cadmium content in samples by microwave digestion-ICP-MS[J]. *China Food Additives*, 2016, 12: 200-204.
- [17] 杨爱君, 纪坤发, 何瑛, 等. ICP-MS 法测量乳中重金属铅含量的不确定度评定[J]. *分析仪器*, 2021, 4: 155-161.
- YANG A J, JI K F, HE Y, et al. Uncertainty evaluation of determination of Pb content in milk by ICP-MS[J]. *Analytical Instrumentation*, 2021, 4: 155-161.
- [18] 马玉婷, 李正. ICP-MS 测定生活饮用水中镍含量不确定度的评定[J]. *检验检疫学刊*, 2019, 29(6): 50-51.
- MA Y T, LI Z. Evaluation of uncertainty in determination of nickel in drinking water by ICP-MS[J]. *Journal of Inspection and Quarantine*, 2019, 29(6): 50-51.
- [19] 陈璐, 丁敏, 李霞, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定小麦粉中 6 种重金属的不确定度评定[J]. *分析仪器*, 2020, 4: 72-79.
- CHEN L, DING M, LI X, et al. Uncertainty evaluation for the determination of six kinds of heavy metals in wheat flour by ICP-MS[J]. *Analytical Instrumentation*, 2020, 4: 72-79.
- [20] 康静艳, 王明明, 王宁, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定水中重金属含量的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(22): 8598-8604.
- KANG J Y, WANG M M, WANG N, et al. Uncertainty evaluation of heavy metal content determination in water by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(22): 8598-8604.
- [21] 侯建荣, 潘心红, 彭荣飞, 等. 电感耦合等离子体质谱测定豆奶粉中镉的不确定度评定[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(7): 1802-1804.
- HOU J R, PAN X H, PENG R F, et al. Evaluation of uncertainty in determination of cadmium in soybean milk powder by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2010, 20(7): 1802-1804. ☉