

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF ×××—202×

食品分析基体标准物质的研制—无机成分 量定值

Production of Matrix Reference Materials for Food Analysis - Certification
of Inorganic Components

(征求意见稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

国家市场监督管理总局 发布

食品分析基体标准物质的
研制—无机成分量定值

Production of Matrix Reference Materials

JJF ××××—202×

for Food Analysis - Certification of Inorganic Components

归口单位：全国标准物质计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所

中国检验检疫科学研究院

国家粮食和物质储备局科学研究院

本规范委托全国标准物质计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

国家标准物质计量技术委员会规范征求意见稿

目录

引言.....	II
1 范围	1
2 引用文件	1
3 术语和定义	1
4 重要分类	1
4.1 食品分类	1
4.2 无机成分分类	2
4.3 前处理技术分类	2
4.4 定值技术分类	2
4.5 含量分类	3
4.6 定量方法分类	3
5 均匀性评估	3
5.1 基本要求	3
5.2 方案设计	3
6 稳定性评估	4
7 定值	4
7.1 计量溯源性的建立	4
7.2 基本原则	4
7.3 检测技术的选择	4
7.4 定量方法的选择	5
7.5 样品前处理	6
7.6 定值方法有效性验证	6
8 不确定度评估	6
8.1 均匀性引入的不确定度 u_{hom}	6
8.2 稳定性引入的不确定度 u_s	6
8.3 定值过程引入的不确定度 u_{char}	7
8.4 认定值的不确定度评定	8
8.5 赋值结果的表示	9

引言

无机成分是构成食品物质的重要成分，对食品的质量、安全及营养价值具有重要影响。食品中无机成分的分析与检测至关重要。

标准物质作为化学测量的“砝码”，对测量结果的准确性具有重要作用。食品种类繁多，基体复杂；含有的无机成分含量范围宽；测量技术多样。为规范食品基体标准物质中无机成分定值过程，需要严格统一食品基体标准物质的定值过程，以保证标准物质质量准确性、保证食品安全检测和科研数据的准确性、保障检测和科研结论的可靠性、维护政府决策的正确性、公正性。

本规范依据 JJF 1342《标准物质研制（生产）机构通用要求》、JJF 1343《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》、JJF××××食品基体标准物质研制（生产）通用技术要求、JJF 1854《标准物质计量溯源性的建立、评估与表达计量技术规范》等，结合食品基体特性和无机成分定值技术的特点制定，对食品分析基体标准物质中无机分量定值的关键技术要素，包括样品前处理、定值技术、结果的溯源性保证、方法有效性验证、不确定度评定等进行了阐述和要求。

本规范为首次发布。

食品分析基体标准物质的研制—无机成分量定值

1 范围

本规范规定了食品基体标准物质中无机成分量的定值要求等。

本规范适用于食品基体标准物质中无机成分量的定值，也可以为其他基体类型标准物质中无机成分量的定值提供参考。

2 引用文件

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1005 标准物质通用术语和定义

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

JJF 1267 同位素稀释质谱基准方法

JJF 1186 标准物质证书和标签要求

JJF 1218 标准物质研制报告编写规则

JJF 1342 标准物质研制（生产）机构通用要求

JJF 1343 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估

JJF×××× 食品基体标准物质研制（生产）通用技术要求

JJF 1854 标准物质计量溯源性的建立、评估与表达计量技术规范

GB/T 37847 同位素组成质谱分析方法通则

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修订单）适用于本规范。

3 术语和定义

JJF 1001、JJF 1005、GB/T 37847 中界定的有关术语和定义适用于本规范。

4 重要分类

4.1 食品分类

按原料性质，食品分为：

- 1) 谷物类：包括水稻、小麦、玉米、高粱、小麦、大麦、燕麦、荞麦等
- 2) 杂粮类：通常指水稻、小麦、玉米、大豆和薯类五大作物以外的粮豆作物，

主要包括高粱、谷子、荞麦、燕麦、大麦、薏仁以及菜豆、绿豆、小豆（红小豆、赤豆）、蚕豆、豌豆、豇豆、小扁豆、黑豆等

- 3) 果蔬类：包括水果、蔬菜、食用菌、笋、豆芽等
- 4) 水产类：包括鱼类、虾蟹类、鳖、黄鳝、蛇、蛙、乌贼、海参、海带等
- 5) 奶及奶制品：包括液态乳、奶粉、婴幼儿辅食等
- 6) 肉类：包括畜禽肉等
- 7) 蛋类：主要包括禽类的蛋
- 8) 饮料：包括酒精饮料和无酒精饮料，如酒类、碳酸类、果蔬类、功能饮料、茶饮料、乳饮料等

4.2 无机成分分类

I 组和 II 组：碱金属和碱土金属 Li, Ba, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba

过渡元素：Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ag, Cd, Ta, W, Au, Hg, Al, Ga, In, Tl, Pb, Po

铂族元素：Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

半金属元素：B, Si, Ge, As, Sb, Te, Se

非金属：P, S, C, N, O

卤族元素：F, Cl, Br, I

稀土元素：镧系元素、铈系元素

无机形态、价态：阴离子、阳离子

4.3 前处理技术分类

可采用的样品处理手段包括：微波消解、湿法消解、干灰化等，特殊情况下，也可采用固体直接进样方式，如自动进样器进样、激光烧蚀进样等。

4.4 定值技术分类

质谱技术：电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、热电离同位素质谱法(TIMs)、多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)等。

光谱技术：原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、X 射线荧光光谱(XRF)、X 射线衍射光谱分析法(XRD)、分光光度法、直接测汞法、元素分析法等。

色谱技术：离子色谱法(IC)。

核分析技术：中子活化（NAA）。

滴定分析技术：酸碱滴定法、沉淀滴定法、络合滴定法和氧化还原滴定法。

联用技术：高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法（HPLC-ICP-MS）、气相色谱-电感耦合等离子体质谱法（GC-ICP-MS）、毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱法（CE-ICP-MS）、高效液相色谱-原子荧光光谱法（HPLC-AFS）、气相色谱-质谱法（GC-MS）等。

4.5 含量分类

按被测组分含量分为四类：

- 1) 常量水平： $1 \text{ g/kg} \leq \text{特性值} \leq 1 \text{ kg/kg}$ ；
- 2) 微量水平： $1 \text{ mg/kg} \leq \text{特性值} < 1 \text{ g/kg}$ ；
- 3) 痕量水平： $1 \text{ } \mu\text{g/kg} \leq \text{特性值} < 1 \text{ mg/kg}$ ；
- 4) 超痕量水平：特性值 $< 1 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 。

4.6 定量方法分类

无机成分量的定量方法包括：外标法、内标法、标准加入法、同位素稀释质谱法等。

5 均匀性评估

5.1 基本要求

均匀性检验应按照 JJF1343 和 JJF××××食品基体标准物质研制（生产）通用技术要求要求进行。

基体复杂、不容易混匀的标准物质（如高油脂、高蛋白、高纤维）应进行均匀性初检，应在批量制备完成时进行均匀性初检，初步考察标准物质的均匀性。

均匀性检验应在标准物质分装成“单元”后进行。

5.2 方案设计

根据食品基体标准物质的形态（固体、半固体、液体等），根据 JJF 1343 设定抽样原则、抽样单元数和测量程序进行均匀性检验。均匀性检验方法精密度不低于定值方法，原则上采用定值方法。

原则上应对全部目标无机成分进行均匀性评估。在某些实际情况下，兼顾技术或经济原则，可只选择代表的特性值进行均匀性评估，此时应确保其具有对其他无

机成分特性的代表性，如建立在某种物理或者化学关系的基础上。

6 稳定性评估

均匀性检验应按照 1343 和 JJF××××食品基体标准物质研制（生产）通用技术要求要求进行。

原则上应对全部目标无机成分进行稳定性评估，在某些实际情况下，兼顾技术或经济原则，可选择易变的和有代表性的特性值进行稳定性评估，并提供特性值的选择依据。

7 定值

7.1 计量溯源性的建立

特性值需要溯源到适当的单位或参考标准。应基于标准物质的预期用途选择适当的溯源方式，应选择具有计量溯源性的标准物质作为校准标准，分析仪器、称量设备等应进行相应的检定校准。对于无机成分，一般应通过校准用无机溶液等标准物质溯源至 SI 单位摩尔。

溯源性的建立应遵循 JJF1854、JJF1343 和 JJF××××食品基体标准物质研制（生产）通用技术要求的要求。

7.2 基本原则

无机分量定值应遵循 JJF1343 和 JJF××××食品基体标准物质研制（生产）通用技术要求的要求。

7.3 检测技术的选择

选择定值技术时应充分考虑元素的性质、含量、预期的不确定度水平等。

碱金属和碱土金属、过渡元素、铂族元素、半金属元素等可采用 ICP-MS、AAS、AFS、ICP-OES 等。一般而言，低含量样品采用 ICP-MS、AFS 技术，高含量样品采用 AAS、AFS、ICP-OES 等；如果采用稀释的方法，高含量样品也可采用 ICP-MS、AFS 技术。

汞的测定可采用直接进样测汞仪方法。

非金属通常采用元素分析仪、碳硫分析仪等方法。

卤族元素通常采用离子色谱法。溴、碘可以采用 ICP-MS、ICP-OES 技术。

稀土元素通常含量较低，可以采用 ICP-MS 技术，含量高的样品中可以采用

AAS、AFS、ICP-OES 等。

阴离子定值通常采用离子色谱法。

无机成分形态、价态分析通常采用联用技术，如 HPLC-ICP-MS、HPLC-AFS、GC-ICP-MS、CE-ICP-MS 等。金属蛋白作为一种特殊的形态，也可采用联用技术进行形态分析。

每种定值技术均有其优势和缺陷，应根据待定值标准物质的实际情况选择最佳的定值技术，如 ICP-MS、ICP-OES 是目前无机成分分析的最有力手段，但应注意同量异位素、光谱干扰以及基体干扰问题，采取手段消除干扰。

7.4 定量方法的选择

无机成分量的定量方法包括：外标法、内标法、标准加入法、同位素稀释质谱法（IDMS）等。

大多数无机成分的定值可以采用外标法，加入内标元素的内标法应视为外标法的一种。实施外标法时，应选择具有计量溯源性的标准物质配制标准曲线，确保所研制食品基体标准物质的量值溯源性。

IDMS 主要针对痕量、超痕量目标物进行分析。1997 年被国际计量组织 CCQM 确认为 5 大基准测量方法之一，2023 年被我国计量行政部门确认为基准方法。该方法对样品前处理要求较低，几乎不用考虑回收率的问题。采用 IDMS 时，应注意：

(1) 选择被测元素的天然丰度较低的稳定性同位素作为稀释剂；选择稀释剂时，应综合评估待测样品中其他元素的含量，考虑同量异位素的干扰，也要考虑形成氧化物、双电荷等多离子干扰的可能；样品中的待测元素同位素丰度最高的或较高的同位素往往被选择作为参比同位素用于测量同位素丰度比。为了减小可能发生的同位素分馏，应该选择与参比同位素的质量数靠近的同位素作为稀释剂。

(2) 在样品消解前加入稀释剂，通过随后混合样品的消解、分离、转化和浓缩，保证稀释剂与待测样品混合均匀；

(3) 要避免或减小来自试剂、器皿和环境的污染；

(4) 样品处理时要实现稀释剂、待测样品的同位素完全交换，即保证同位素混合均匀；

(5) 稀释剂、待测样品和混合样品的测量要使用同台或同种型号的仪器，以

便系统误差一致或近似，便于校正；同位素稀释质谱要求测量的同位素丰度具有溯源性，给出的测量值带有不确定度，必要时需要用成熟、公认的方法进行校正。

7.5 样品前处理

根据无机成分量的性质，如挥发性等，确定样品前处理手段。

应根据基体中蛋白、脂肪、碳水化合物的含量分布，采取合适的样品处理手段，包括无机酸的种类、配比等。

样品处理过程中，应避免成分量的损失，也要避免外界污染，包括所用试剂纯度引入的污染。

样品处理不是必须的，检测技术不需要样品处理的，可不处理。

7.6 定值方法有效性验证

应深入研究定值方法的有效性，确保定值结果准确、可靠。可以采用参加国际比对、能力验证、量值核验等方式，验证方法的有效性。

8 不确定度评估

标准物质认定值的不确定度由三部分组成，分别为：

- 1) 标准物质的定值过程带来的不确定度；
- 2) 标准物质的均匀性引入的不确定度；
- 3) 标准物质的稳定性引入的不确定度；

通过将上述三类标准不确定度分量合成，可得到合成标准不确定度，记为 u_{CRM} 。该合成标准不确定度乘以包含因子 k （一般取 $k=2$ ），则可得到扩展不确定度，记为 U 。

8.1 均匀性引入的不确定度 u_{hom}

标准物质均匀性引入的不确定度分量由方差分析法计算得到。计算过程参见 JJF 1343。

8.2 稳定性引入的不确定度 u_s

标准物质稳定性引入的不确定度分量可由方差分析法或趋势分析法计算得到。计算过程参见 JJF 1343。对于具有潜在的长期不稳定性趋势的标准物质，建议采用趋势分析法，或利用趋势分析图识别稳定性变化。

8.3 定值过程引入的不确定度 u_{char}

定值过程引入的不确定度分为两个部分：

- a) 按统计方法计算出的不确定度 u_1 （不确定度的 A 类评定）；
- b) 通过对测量影响因素的分析，以非统计分析的方法评定的不确定度 u_2 （不确定度的 B 类评定）。

不确定度的 A 类评定方法参见 JJF 1343。不确定度的 B 类评定应考虑以下不确定度来源：

- 1) 所使用的标准物质的不确定度 u_{RM} ；
- 2) 测量系统校正方法引入的不确定度 u_{cal} ，如线性校正方式下引入的不确定度 u_{linear} ；多种定值方法可不考虑，单一方法应考虑标准曲线线性引入的不确定度
- 3) 将样品/标准物质进行处理并转化为上机前的测量状态所引入的不确定度 u_{treat} 。

8.3.1 所使用的标准物质引入的不确定度 u_{RM}

定值过程中使用的标准物质是建立定值结果计量溯源性的关键。计算该不确定度分量时，应注意：

应根据标准物质证书中给出的包含因子 k ，将标准物质认定值的扩展不确定度转化为标准不确定度。如缺少包含因子 k 的信息，则可按均匀分布，取包含因子 k 为 $\sqrt{3}$ 。

8.3.2 测量系统校正引入的不确定度 u_{cal}

应根据测量系统校正方式，采用相应的不确定度计算方法：

- 1) 若采用线性校正，计算方式如下：

$$\text{假设拟合曲线为： } y = ax + b \quad (1)$$

式中：

y —校正值；

x —测量值；

a —曲线的斜率；

b —曲线的截距。

则线性曲线引入的不确定度：

$$u_{cal} = u_{linear} = u(y) = s \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x-\bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2)$$

其中：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a \cdot x_i + b)]^2}{n-2}} \quad (3)$$

式中：

y —校正值；

x —校正值 y 对应的测量值； p —样品测量次数；

n —校正用标准物质测量总次数；

\bar{x} —所有校正用标准物质认定值的平均值；

i —校准曲线各校准点的测量次数。

2) 若采用同位素稀释质谱法定值，定值结果的不确定度可参考 JJF1267 进行评定。

8.3.3 样品处理引入的不确定度 u_{treat}

定值过程中如果需要对标准物质进行处理，则需评估该样品处理过程可能引入的不确定度 u_{treat} 。

应综合考虑处理系统的稳定性、所采取的不确定度消除措施等，依据前期可靠经验或文献等进行该不确定度分量的量化评估。将样品和校正标准均采用相同处理系统、处理方法和试剂，可以最大程度消除样品处理引入的不确定度。

应考虑样品处理过程中，无机成分损失造成的影响。必要时评估回收率的不确定度，通常采用多次回收率测定结果的标准偏差代表回收率的不确定度。

8.3.4 定值过程引入不确定度 u_{char} 的合成

将定值过程中的不确定度 A 类评定分量 u_1 和 B 类评定分量 u_2 按照公式 (4) 进行合成，可得到定值过程引入的不确定度 u_{char} ：

$$u_{char} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{u_1^2 + u_{RM}^2 + u_{cal}^2 + u_{treat}^2} \quad (4)$$

8.4 认定值的不确定度评定

标准物质的合成标准不确定度 u_{CRM} 可采用下式计算：

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{hom}^2 + u_s^2 + u_{char}^2} \quad (5)$$

实际工作中，均匀性评估、稳定性评估、定值等均依赖无机成分分析技术而开展，三部分不确定度分量均可能受到测量方法引入的不确定度的共同影响。

8.5 赋值结果的表示

食品分析基体标准物质的认定值一般表示为：

$$y \pm U_{\text{CRM}} \quad (6)$$

式中：

y —标准物质的认定值；

U_{CRM} —扩展不确定度，一般取包含因子 $k=2$ 。

注：

- 1) 数值修约规则按 JJF 1059.1 进行， y 的有效数字位数根据 U_{CRM} 确定。
- 2) 扩展不确定度的有效数字根据不确定度水平而定，采用只入不舍的规则。
- 3) U_{CRM} 以绝对不确定度或相对不确定度形式表示均可，但采用相对不确定度形式时需注明。

全国标准物质计量技术规范征求意见稿