果 树 学 报 2026,43(8):2178-2190
Journal of Fruit Science

DOI:10.13925/j.cnki.gsxb.20250724

黑莓果实不同发育期8种矿质元素含量的ICP-MS测定及不确定度评定

李 松[1],郭小妮[2],李舜尧[1],李曙光[1],辛秀兰[1],张 强[3*]

([1]北京科技职业大学生物工程学院,北京 100176;[2]天津科技大学食品科学与工程学院,天津 300457;
[3]北京工业大学化学与生命科学学院,北京 100124)

摘 要:【目的】探究不确定度分量对黑莓成熟过程中8种矿质元素(钠、钾、钙、镁、铜、铁、锌、锰)含量动态变化的影响,为不确定度评定试验方法提供数据支持。**【方法】**采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry,ICP-MS),通过动态碰撞池模式,对比压力罐消解法(sealed digestion,SD)与微波消解法(microwave digestion,MD),研究黑莓成熟过程中钠、钾、钙、镁、铜、铁、锌、锰8种元素含量的动态变化,并引入13个不确定度分量以评价试验方法对结果的影响。**【结果】**8种元素标准曲线相关系数均大于0.999,加标回收率为93.33%~104.50%,方法灵敏度高、精密度高;在黑莓成熟过程中,8种元素含量整体呈明显下降趋势,青果期至转色期降幅最大,其中钠、钾、锰在果实成熟过程中下降幅度最明显;称量、定容、样品制备、标准溶液配制、样品基质是主要的不确定度来源,其中加标回收率$u1$(Sm)、移液管$u2$(std)、内标$u2$(Sm)、母液$u1$(std)4个分量对试验结果影响最大,8种元素合成不确定度为0.011 271~0.022 888,扩展不确定度变异系数为钠(2.76%)、钾(2.54%)、钙(2.25%)、镁(2.49%)、铜(2.66%)、铁(2.89%)、锌(4.58%)、锰(3.12%)。**【结论】**采用电感耦合等离子体质谱法测定黑莓中钠、钾、钙、镁、铜、铁、锌、锰元素含量,方法准确可行,且在果实成熟过程中8种元素含量均明显下降。

关键词:黑莓;矿质元素;电感耦合等离子体质谱法;不确定度

中图分类号:S663.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-9980(2026)08-2178-13

ICP-MS determination and uncertainty assessment of eight mineral elements in blackberry fruits at different developmental stages

Li Song[1], Guo Xiaoni[2], Li Shunyao[1], Li Shuguang[1], Xin Xiulan[1], Zhang Qiang[3*]

([1]College of Biotechnology, Beijing Polytechnic University, Beijing 100176, China;[2]College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;[3]College of Chemistry and Life Science, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract:【Objective】To clarify changes in the mineral composition of blackberry fruits, this study used organically grown blackberries at different maturity stages as raw materials. It compared wet digestion and microwave digestion methods, incorporated uncertainty analysis, and comprehensively evaluated the reliability of the experimental approach. This research would provide technical support for assessing dynamic changes in mineral elements during blackberry ripening.【Methods】Using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with dynamic collision cell mode, this study compared the sealed digestion (SD) and microwave digestion (MD) methods to investigate the dynamic changes in sodium, potassium, calcium, magnesium, copper, iron, zinc, and manganese during blackberry ripening. The following parameters were included: Spiked recovery u_1(Sm), pipette u_2 (std), internal standard u_2 (Sm), mother liquor u_1 (std), sample repeatability u_2 (Cp), volumetric flask temperature u_2 (V), fitting u_3

收稿日期:2026-01-14 **接受日期:**2026-04-30

基金项目:北京市教委科研计划资助项目(KM202310858002);国家重点研发计划项目(2024YFC3308500)

作者简介:李松,男,实验师,主要从事食品矿质元素分析评价研究。E-mail:524lisong@sina.com

*通信作者 Author for correspondence. E-mail:867959208@qq.com

(std), blank solution repeatability u_1 (Cp), volumetric flask calibration u_1(V), volumetric flask repeatability u_3 (V), balance repeatability u_2(m), balance calibration u_1(m), and instrument u_3(Sm).【Results】The correlation coefficients for the standard curves of all 8 elements exceeded 0.999, with spiked recovery rates ranging from 93.33% to 104.50%. This method demonstrated high sensitivity and precision During blackberry development, as the fruits expanded and ripened, the contents of the 8 minerals showed a significant overall downward trend: an initial decline followed by stabilization. From the green fruit stage to the color change stage, the concentrations of all 8 minerals decreased substantially, with the most pronounced changes observed in sodium, potassium, and zinc. During color change stage II, the concentrations of sodium, iron, magnesium, calcium, zinc, and manganese increased, while those of potassium and copper decreased. During color change stage III, potassium and manganese increased, while the remaining six elements decreased. At maturity, sodium, potassium and manganese decreased, while the other five elements increased to varying degrees. This indicates that all eight elements show a significant downward trend during blackberry fruit coloration, suggesting that substantial physiological changes accompany this process and significantly impact mineral absorption and metabolism. The contents of sodium, potassium, and manganese show the most pronounced decline during fruit ripening, which would provide theoretical support for water and fertilizer management in blackberry cultivation. The uncertainty values for each component during the testing process, sorted from largest to smallest, are as follows: Spiked recovery u_1 (S_m) > Pipette u_2 (std) > Internal standard u_2 (S_m) > Stock solution u_1 (std) > Sample repeatability u_2 (C_p) > Volumetric flask temperature u_2 (V) > Fitting u_3 (std) > Blank solution repeatability u_1 (C_p) > Volumetric flask calibration u_1 (V) > Instrument u_3 (S_m). Among the five uncertainty sources, volumetric flask repeatability u_3 (S_m) has the highest uncertainty, (V) > volumetric flask repeatability u_3 (V) > balance repeatability u_2 (m) > balance calibration u_1(m) > instrument u_3 (S_m). For the other five uncertainty sources, the uncertainty contribution ranks as follows: sample matrix U_{rel} (S_m) > standard curve preparation U_{rel} (std) > sample preparation U_{rel} (C_p) > volume adjustment U_{rel} (V) > weighing U_{rel} (m). This indicates that standard curve preparation and the sample matrix are the dominant contributors to uncertainty in the determination of eight elements in blackberries by inductively coupled plasma mass spectrometry. Among these factors, spiked recovery, pipette usage, internal standards, and standard stock solutions exerted the greatest influence on the test results in this study. The expanded uncertainty coefficients for all 8 elements were below 5%, and in descending order, they are: Calcium < magnesium < potassium < copper < sodium < iron < manganese < zinc. Component analysis revealed that the spiked recovery of manganese and zinc introduced relatively higher uncertainties. The combined uncertainty for the eight elements ranged from 0.011 271 to 0.022 888, with expanded uncertainty percentages as follows: sodium (2.76%), potassium (2.54%), calcium (2.25%), magnesium (2.49%), copper (2.66%), iron (2.89%), zinc (4.58%), and manganese (3.12%).【Conclusion】This study established a microwave digestion- inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP- MS) method to determine the contents of eight minerals in blackberries. After validating the method's linearity, detection capability, precision, accuracy, robustness, and measurement uncertainty, this research clarified the variation trends of these eight mineral contents during the fruit development of blackberries. The findings would provide data support and a theoretical basis for further relevant research.

Key words: Blackberry; Mineral elements; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Uncertainty

黑莓是蔷薇科（Rosaceae）悬钩子属（*Rubus* L.）实心莓亚属（subgenus *Eubatus*）植物[1]。20世纪80年代，江苏省植物研究所[2]、沈阳农业大学[3]、吉林农业大学[4]等科研院校开始引种并深入研究。黑莓富

含有机酸[5]、花青素[6]、树莓酮[7]、矿物质[8]等生物活性成分，具有抗氧化[9-10]、抑制肝炎[11-12]等功能，对辅助治疗糖尿病具有积极作用[13-14]。

随着电感耦合等离子体（inductively coupled plasma，ICP）技术的日趋成熟，电感耦合等离子体发射光谱法（inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry，ICP-AES）[15]与电感耦合等离子体质谱法（inductively coupled plasma-mass spectrometry，ICP-MS）[16]在测定食品、药品、环境等样品矿物质含量方面越来越广泛。相比ICP-AES法，ICP-MS法具有高灵敏度、高稳定性、样品需求少、分析效率高、操作方便等特点[17]。此外，样品的消解对检测矿物质含量也十分重要，常用的消解方式有干法灰化法、直接电热法、压力罐消解法、微波消解法，不同样品采用不同的消解方式。目前，在食品中常用的方法是压力罐消解法和微波消解法。压力罐消解法适用于易挥发、热不稳定样品，微波消解法更适合消解热稳定性高、质地坚硬的样品[18-19]。

目前，ICP-MS研究更多地集中于样品的定性定量分析，缺少对整体试验流程的把控。在测定食品中矿物质含量时，样品消解、标准曲线绘制、加标回收、仪器性能等因素均会导致试验误差。不确定度是基于所用信息表征被测量值分散性的非负参数[20]。因此，不确定度的引入填补了不确定度分量偏离程度评价的空白，明确了不同不确定度分量对试验方法的影响，进而优化检测过程，客观评价测量结果的准确性[21]。

本研究以不同成熟期的黑莓果实为研究对象，以钠、镁、钾、钙、铁、锌、锰、铜8种矿物质元素含量为评价指标，通过电感耦合等离子体质谱法进行定性定量分析，对比压力罐消解与微波消解差异，确定黑莓成熟过程中矿物质含量的变化趋势，并引入以称量、定容、样品制备、标准溶液配制、样品基质为主要不确定度分量的不确定度评价方式，旨在明确ICP-MS测定黑莓矿质元素含量的不确定度来源及影响规律，为同类食品矿质元素含量的检测提供方法学参考。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

黑莓品种为Triple Crown，采自河南洛阳伊川县有机树莓种植园。所有样品采集后贮存于−80 ℃超低温冰箱中，不同成熟期的黑莓如图1所示。

图1 不同成熟期黑莓果实

Fig. 1 Blackberry fruits of different maturity stages

浓硝酸（优级纯，北京化学试剂研究所）；1000 μg·mL^{-1}钠、镁、钾、钙、铁、锌、锰、铜、锗单元素标准溶液及上述8种元素混合标准溶液（坛墨质检科技股份有限公司）；娃哈哈纯净水（杭州娃哈哈集团有限公司）。

1.2 仪器与设备

本试验所用的仪器和设备包括iCap RQ电感耦合等离子体质谱仪（赛默飞世尔科技中国有限公司，上海）、EH20R恒温电热板（北京莱伯泰科仪器股份有限公司，北京）、TANK 40微波消解仪（山东海能科学仪器有限公司，日照）、DTI-60TII石墨消解仪（湖北鼎泰高科有限公司，武汉）、EX225D分析天平（奥豪斯仪器上海有限公司，上海）。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理 选取30颗成熟度一致、无病虫害、无机械损伤的完整黑莓果实，用搅拌机破碎并制成匀浆。称取0.2~0.3 g样品于50 mL小烧杯中，加入5 mL浓硝酸，盖上表面皿，浸泡过夜待用。选择8种元素标准液与成熟期黑莓样品溶液进行精密度评价，重复测定7次。正确度评价选择转色期Ⅰ黑莓果实作为本底样品，在消解前加入不同质量浓度的8种元素标准溶液，加标范围为黑莓8种元素本底值

的50%~200%，每个质量浓度设置3个平行，单样连续测定11次。

1.3.2　样品消解　样品预消解：取处理后样品，加入10 mL浓硝酸，放置于恒温电热板上，60 ℃预消解30 min，再升温至80 ℃，待样品无黄烟冒出，预消解结束。

（1）压力罐消解法。将预消解后的样品转移至消解罐中，使用约5 mL浓硝酸润洗样品。设置消解仪控温程序为：80 ℃保持2 h，升温至120 ℃保持2 h，再升温至165 ℃保持4 h。消解结束后，待仪器温度降至60 ℃以下，取出消解罐。

（2）微波消解法。将预消解后的样品转移至微波消解罐中，设置微波消解仪工作参数（表1）。消解结束后，待仪器温度降至60 ℃以下，取出消解罐。

表1　微波消解仪工作参数

Table 1　Working parameters of microwave digestion instrument

步骤 Step	温度 Temperature/℃	升温时间 Heating time/min	保持时间 Duration/min
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

将消解后的样品放置于电热板上，升温至135 ℃进行赶酸，待消解液剩余1~2 mL时，使用超纯水多次洗涤并转移至25 mL容量瓶中定容，待测。

iCAP RQ型ICP-MS工作参数为射频功率1550 W，冷却气流量14 L·min^{-1}，辅助气流量0.8 L·min^{-1}，雾化气流量1.0 L·min^{-1}，蠕动泵速40 r·min^{-1}，雾化室温度2.6 ℃，采样深度5 mm。其中，冷却气、辅助气、雾化气为氩气。

1.4　不确定度数学模型的建立

测定黑莓中元素含量的数学模型如下：

$$X=\frac{(\rho-\rho_0)\times V\times f}{m\times \mathrm{k}}。\qquad(1)$$

式中，X：试样中待测元素含量（w，后同）（mg·kg^{-1}）；ρ：试样溶液中被测元素浓度（ρ，后同）（mg·L^{-1}）；ρ_0：试样空白液中被测元素浓度（mg·L^{-1}）；V：试样消化液定容体积（mL）；f：试样稀释倍数；m：样品质量（g）；k：单位转换系数，k=1000。

1.5　数据处理

使用Microsoft Excel 2016软件整理数据，使用SPSS 17.0软件进行统计分析，使用Excel和Origin软件绘图。

2　结果与分析

2.1　标准方程与线性范围

参照GB 5009.268—2025食品中多元素的测定[22]的方法，根据黑莓中各矿物质元素的含量，选择适宜的质量浓度范围绘制元素标准曲线方程，标准偏差为标准溶液各浓度平行测定的相对标准偏差，检出限为连续测定11次试剂空白溶液，以3倍标准偏差计算。如表2所示，8种元素含量的标准曲线相关系数（r）均大于0.999 0。8种元素标准曲线各浓度点平行检测3次，单样采样3次，相对标准偏差（relative standard deviation，RSD）为0.67%~3.01%，表明该标准曲线准确可行。

2.2　精密度评价

8种元素标准液的相对标准偏差范围为0.35%~1.42%，成熟期黑莓样品溶液的相对标准偏差范围为0.68%~1.46%（表3），表明标准液与样品溶液的再

表2　电感耦合等离子体质谱法测定8种元素的标准曲线相关参数

Table 2　Determination of standard curves and related parameters of 8 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry

元素 Element	标准曲线 Standard curve	相关系数 Correlation coefficient	线性范围 Linear range/（mg·L^{-1}）	相对标准偏差 RSD/%	检出限 LOD/（mg·kg^{-1}）
钠 Na	y=176 886 690.662 9 x+16 404 550.624 6	0.999 4	0.10~20	3.01	0.040 0
镁 Mg	y=98 854 338.860 8 x+6 110 965.960 2	0.999 7	0.10~20	1.43	0.040 0
钾 K	y=164 417 679.536 0 x+10 398 697.928 1	0.999 9	0.10~20	1.12	0.040 0
钙 Ca	y=5 167 855.873 4 x+990 148.039 5	0.999 6	0.10~20	1.79	0.040 0
铁 Fe	y=5 147 697.007 3 x+302 181.112 8	0.999 9	0.10~10	1.27	0.100 0
锌 Zn	y=13 169 208.096 0 x+523 448.534 0	0.999 9	0.01~10	1.95	0.001 5
锰 Mn	y= 155 663 533.668 9 x+517 660.810 9	0.999 9	0.01~1	1.32	0.000 1
铜 Cu	y=46 591 189.246 9 x+514 676.718 7	0.999 7	0.01~1	0.67	0.000 4

表3 8种元素精密度评价

Table 3 The precision evaluation of 8 elements

样品类别 Sample type	参数 Parameter	钠 Na	镁 Mg	钾 K	钙 Ca	铁 Fe	锌 Zn	锰 Mn	铜 Cu
标准液 Standard solution	标准浓度 Standard concentration/（mg·kg^{-1}）	8.00	8.00	8.00	8.00	2.00	2.00	0.200	0.200
	平均浓度 Average concentration/（mg·kg^{-1}）	8.26	8.21	8.13	7.89	1.97	1.95	0.196	0.195
	相对标准偏差 RSD/%	1.42	1.39	0.63	1.11	0.57	0.49	1.080	0.350
样品 Sample	平均浓度 Average concentration/（mg·kg^{-1}）	26.15	398.09	1 204.84	612.71	29.29	6.54	4.660	1.910
	相对标准偏差 RSD/%	1.20	0.96	1.46	1.35	0.95	1.03	1.280	0.680

现性与精密度均良好，溶液配制、样品预处理与检测仪器的稳定性均较好。

2.3 正确度评价

8种元素加标回收率为93.33%~105.00%，相对标准偏差为0.32%~8.00%，回收率及相对标准偏差均符合GB/T 27417—2017[23]与GB/T 27404—2026[24]的要求（表4）。

2.4 稳健度评价

稳健度反映试验条件变化对分析方法的影响。在电感耦合等离子体质谱法测定黑莓8种元素含量的过程中，样品种类、基质、样品制备、设备参数等均影响试验方法的稳健度。本试验以黑莓的消解制备方法为主要研究目标，以不同成熟时期黑莓为消解样品，对比微波消解法与压力罐消解法的差异。如

表4 黑莓8种元素的加标回收率及精密度（*n*=11）

Table 4 Average recoveries and precision for 8 elements in the blackberry spiked samples (*n*=11)

检测项目 Testing program	本底浓度 Background concentration/（mg·L^{-1}）	加标量 Marked quantity/（mg·L^{-1}）	测定浓度 Measured concentration/（mg·L^{-1}）	加标回收率 Spiked recovery rate/%	相对标准偏差 RSD/%
钠 Na	0.180	0.10	0.278	98.00	7.31
		0.20	0.386	103.00	3.45
		0.30	0.482	100.67	6.71
镁 Mg	3.560	1.75	5.370	103.43	6.77
		4.00	7.620	101.50	0.53
		6.00	9.510	99.17	1.15
钾 K	9.000	4.50	13.600	102.22	2.36
		9.00	18.100	101.11	1.22
		13.50	22.200	97.78	1.16
钙 Ca	4.040	2.00	6.030	99.50	3.75
		4.00	8.130	102.25	2.94
		6.00	10.120	101.33	2.88
铁 Fe	0.287	0.15	0.434	98.00	4.24
		0.30	0.591	101.33	0.85
		0.45	0.755	104.00	0.93
锌 Zn	0.037	0.02	0.058	105.00	0.33
		0.04	0.078	102.50	6.49
		0.06	0.093	93.33	8.00
锰 Mn	0.041	0.02	0.062	104.50	1.58
		0.04	0.082	102.50	0.74
		0.06	0.100	98.33	0.32
铜 Cu	0.019	0.01	0.029	104.00	6.63
		0.02	0.039	100.00	2.74
		0.03	0.049	100.00	4.38

表5所示，微波消解法与压力罐消解法处理的黑莓样品中，K、Cu含量呈显著差异（$P<0.05$），其余6种元素含量无显著差异（$P>0.05$）。与压力罐消解法相比，微波消解法的标准偏差小，稳定性更好，且消解时间短，操作简便易行。为了减小试验方法对不确定度评价的影响，选择微波消解法用于黑莓中8种元素含量的测定。

表5　采用微波消解法与压力罐消解法测定的黑莓8种元素含量

Table 5　The content of 8 elements in blackberry of pressure digestion tank and microwave digestion

检测项目 Testing program	微波消解法 Microwave digestion	压力罐消解法 Pressure tank digestion	*F*值 *F*-test value	*T*检验 *T*-test value
w（钠）Na content/（mg·kg^{-1}）	26.15±0.32	25.89±0.58	0.466 7	0.543 7
w（钾）K content/（mg·kg^{-1}）	1 204.84±20.23	1 286.10±25.43	0.845 9	0.014 8
w（钙）Ca content/（mg·kg^{-1}）	612.71±6.62	595.67±8.97	0.001 2	0.231 5
w（镁）Mg content/（mg·kg^{-1}）	398.09±5.49	400.03±4.23	0.746 9	0.304 6
w（铁）Fe content/（mg·kg^{-1}）	29.29±0.44	29.65±0.58	0.855 0	0.418 2
w（锌）Zn content/（μg·kg^{-1}）	6.54±0.07	6.85±0.23	0.169 5	0.135 1
w（锰）Mn content/（μg·kg^{-1}）	4.66±0.06	4.58±0.06	0.998 9	0.177 8
w（铜）Cu content/（μg·kg^{-1}）	1.91±0.02	2.23±0.03	0.615 3	0.000 2

2.5　不同成熟度黑莓矿质元素含量的分析

在黑莓发育过程中，果实不断膨大成熟，8种矿物质含量变化趋势一致，均先下降后趋于稳定（图2）。在青果期至转色期，8种矿物质含量均大幅度下降，其中钠、钾、锌降幅最大。为保证黑莓的充分转色，需在青果期施加壮果肥，补充关键元素钠、钾、锌。在转色期Ⅱ时，钠、铁、镁、钙、锌、锰含量上升，钾、铜含量降低；在转色期Ⅲ时，钾、锰含量上升，其他6种元素含量降低，应在转色期Ⅱ补充钾、锰元素，满足转色期果实膨大、花青素积累等生理过程对矿物质的需求。在转色期Ⅲ至成熟期，钠、钾、锰含

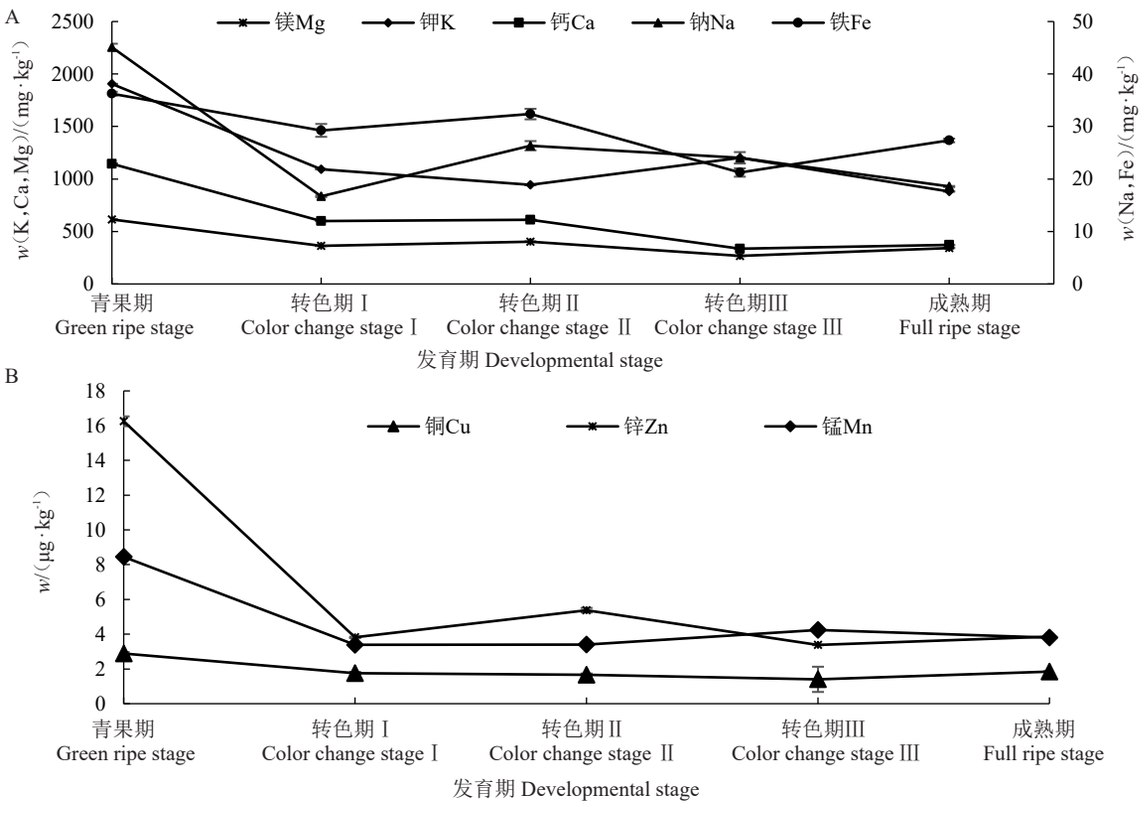

图2　不同成熟度黑莓8种矿物质元素的含量

Fig. 2　Content of eight mineral elements in blackberry with different maturity stages

量降低，其他5种元素含量均有不同程度上升。为维持黑莓成熟果实硬度及细胞代谢水平，建议在成熟期采收前施用钠、钾、锰3种元素。由此可知，黑莓在青果转色过程中8种元素含量均呈明显下降趋势，表明黑莓转色伴随大量的生理变化，对矿物质的吸收及代谢影响较大。钠、钾、锌含量在黑莓成熟过程中下降幅度最大。

2.6 不确定度

2.6.1 不确定度来源分析 参考《GB 5009.268—2025食品中多元素的测定》[22]的数学模型与检测程序，笔者以不同成熟期的黑莓作为样品，采用微波消解法消解，确定称量、定容、样品制备、标准溶液配制、样品基质是电感耦合等离子体质谱法测定黑莓中钾、钠、钙、镁、铜、铁、锌、锰8种元素含量的不确定度来源。引入13个不确定度分量，其中称量包括天平校准、重复性2个不确定度分量，标准溶液配制包括标准曲线拟合、移液管、母液3个不确定度分量，定容包括容量瓶校准、温度、重复性3个不确定度分量，样品基质包括内标稳定性、加标回收、ICP-MS校准3个不确定度分量，样品制备包括空白及样品重复性2个不确定度分量（图3）。

2.6.2 称量不确定度分析 称量包括两个不确定度

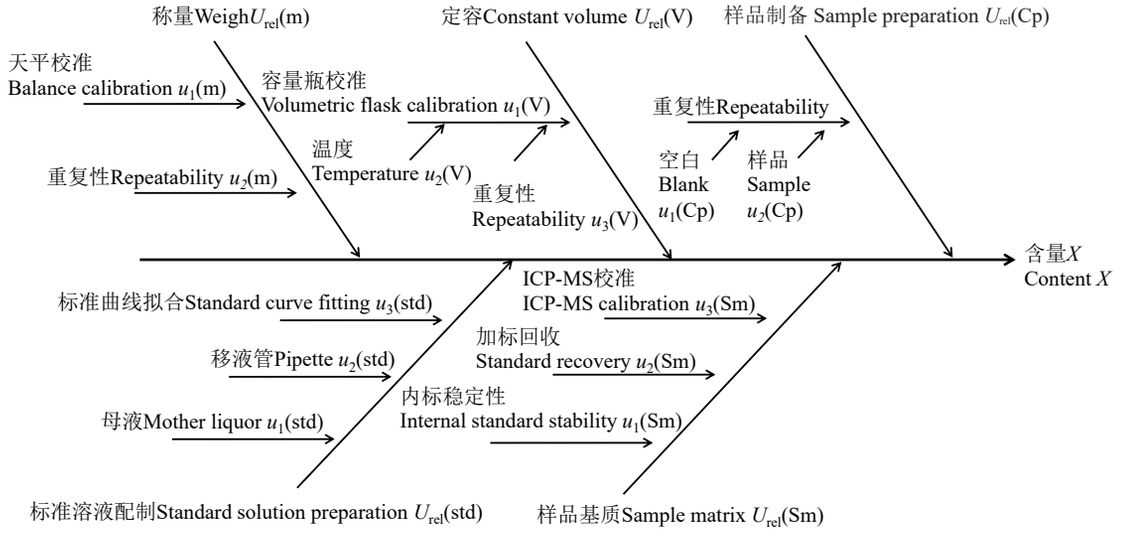

图3 不确定度的来源

Fig. 3 The source of uncertainty

分量：天平校准不确定度与天平重复性不确定度。

（1）称量使用天平最大允许误差为±0.000 1 g，k=$\sqrt{3}$（均匀分布），扩展不确定度U=0.000 2 g，天平校准的不确定度u_1(m)=$\frac{0.000\,2}{\sqrt{3}}$=0.000 115；

（2）精确称量11次1.000 0 g样品，天平重复性不确定度u_2(m)=$\sqrt{\frac{1}{n-1}\Sigma(x_i-\bar{x})^2}$=0.000 179。

因此，由称量引入的合成不确定度u_{rel}(m)=$\sqrt{u_1^2(\mathrm{m})+u_2^2(\mathrm{m})}$=0.000 213。

2.6.3 定容不确定度分析 定容包括3个不确定度分量：容量瓶校准不确定度、定容温度不确定度、定容重复性不确定度。

（1）定容使用的25 mL容量瓶符合A级别要求，其容量允差为±0.025 mL，K=$\sqrt{6}$（三角分布），容量瓶校准的不确定度u_1(V)=$\frac{0.025}{25\times\sqrt{6}}$=0.000 408；

（2）定容在（20±5）℃下进行，水的体积膨胀系数为2.1×10^{-4} ℃$^{-1}$，由温度效应导致的容量瓶最大相对体积变化为0.11%，k=$\sqrt{3}$（矩形分布），定容温度标准不确定度u_2(V)为$\frac{0.001\,1}{\sqrt{3}}$=0.000 635；

（3）使用纯净水对25 mL容量瓶进行11次定容并称质量，u_3(V)=$\sqrt{\frac{1}{n-1}\Sigma(x_i-\bar{x})^2}$=0.000 315。

因此，由定容引入的合成不确定度u_{rel}(V)=$\sqrt{u_1^2(\mathrm{v})+u_2^2(\mathrm{v})+u_3^2(\mathrm{v})}$=0.000 815。

2.6.4 样品制备不确定度分析 样品制备包括2个不确定度分量：空白溶液重复性不确定度与样品溶液重复性不确定度。样品制备过程中受到仪器、试

剂等因素的影响，空白溶液能够反映制备过程中的污染情况。空白溶液连续测定9次以评估样品前处理过程中引入的不确定度 $u_1(C_p)=\frac{S_0(C_0)}{\bar{c}_p}$；样品溶液重复测定10次，由重复性引入相对不确定度 $u_2(C_p)=\frac{Sp(Cp)}{\bar{c}_p\sqrt{10}}$。因此，由样品制备引入的合成不确定度 $U_{rel}(Cp)=\sqrt{u_1^2(Cp)+u_2^2(Cp)}$。8种元素在样品制备过程中引入的合成不确定度变幅为0.000 08~0.003 03。其中，锰、铜、锌的合成不确定度较高，均大于0.002，其他5种元素合成不确定度均低于0.001，表明样品制备对锰、铜、锌含量的影响较大（表6）。

2.6.5　标准溶液配制不确定度分析　标准溶液配制包括3个不确定度分量，分别为标准溶液不确定度、移液管不确定度、标准曲线拟合不确定度。

（1）8种元素的标准储备液浓度均为1000 mg·L^{-1}，

表6　样品制备8种元素不确定度分析

Table 6　Uncertainty analysis of 8 elements in the sample preparation

项目 Item	w（钠）Na content/（μg·L^{-1}）	w（钾）K content/（μg·L^{-1}）	w（钙）Ca content/（μg·L^{-1}）	w（镁）Mg content/（μg·L^{-1}）	w（锰）Mn content/（μg·L^{-1}）	w（铁）Fe content/（μg·L^{-1}）	w（铜）Cu content/（μg·L^{-1}）	w（锌）Zn content/（μg·L^{-1}）
空白标准偏差 $S_0(C_0)$ Standard deviation of blank $S_0(C_0)$	0.124 5	0.002 2	0.615 1	0.148 3	0.663 5	0.006 4	1.068 5	3.793 2
样品平均浓度 $\bar{c}_p$ Sample average concentration $\bar{c}_p$	26.15	1 204.84	612.71	398.09	4.66	29.29	1.91	6.54
样品标准偏差 $S_p(C_p)$ Sample standard deviation $S_p(C_p)$	0.025	0.011	0.005	0.004	0.027	0.037	0.018	0.007
空白重复性不确定度 $u_1(C_p)$ Blank repeatability uncertainty $u_1(C_p)$	0.000 000	0.000 227	0.000 143	0.000 085	0.001 095	0.000 000	0.000 395	0.002 564
样品重复性不确定度 $u_1(C_p)$ Sample repeatability uncertainty $u_1(C_p)$	0.000 302	0.000 003	0.000 003	0.000 003	0.001 833	0.000 399	0.002 977	0.000 339
样品制备引入的合成不确定度 $u(Cp)$ Synthetic uncertainty introduced by sample preparation $u(Cp)$	0.000 302	0.000 227	0.000 143	0.000 08	0.002 135	0.000 400	0.003 03	0.002 586

根据校准证书，其不确定度为1%（k=2），其相对标准不确定度 $u_1(std)=0.01/2=0.005$。

（2）标准溶液稀释配制过程中使用的1 mL、5 mL、10 mL移液管，其容量误差分别为±0.005、±0.008、±0.004，K=$\sqrt{6}$（三角分布）。由移液管引入的不确定度 $u_2(std)=(0.005+0.008+0.004)/\sqrt{6}=0.006\ 940$。

（3）采用最小二乘法对标准曲线进行拟合，根据贝塞尔公式：

$$S_{(y)}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}[y_i-(b+kx_i)]^2}{n-2}}\quad (2)$$

$$u(std)=\frac{S_{(y)}}{k}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{(\bar{C}_p-\bar{C})^2}{\sum_{i=1}^{n}(C_i-\bar{C})^2}}。\quad (3)$$

式中：$S(y)$为拟合曲线残差；k为拟合曲线斜率；b为拟合曲线截距；x_i为第i个标准溶液理论浓度；y_i为第i个标准溶液响应值；n为标准溶液个数，n=6；p为样品重复次数，p=6；C_i为第i个标准溶液实际浓度；$\bar{c}$为标准溶液浓度均值；$\bar{c}_p$为样品浓度均值。

黑莓中元素相对不确定度 $u_3(std)=u(std)/\bar{c}_p$。因此，由标准溶液配制引入的合成不确定度 $U_{rel}(std)=\sqrt{u_1^2(std)+u_2^2(std)+u_3^2(std)}$。8种元素在标准溶液配制过程中引入的合成不确定度变幅为0.008 553~0.009 127。其中，铜合成不确定度最高，其他7种元素合成不确定度介于0.008 553~0.008 593之间，表明标准溶液配制试验稳定（表7）。

2.6.6　样品基质不确定度分析　样品基质包括2个不确定度分量：加标回收率稳定性不确定度与仪器稳定性不确定度。加标回收率可以评价样品基质对黑莓中待测成分的影响，8种元素回收率在100.2%~101.4%，为有效评价理论回收率与实际回收率是否存在显著差异，应用T-检验法验证。置信概率为95%时，$T_{0.95}$=2.306。由表8可知，黑莓中8种元素T值均小于2.306，表明样品基质对测试结果无显著影响。

样品中内标响应值可以校正电感耦合等离子体质谱仪的进样、雾化、电离、电荷效应等影响因素。

表 7 标准溶液配制不确定度分析

Table 7 Uncertainty analysis of standard solution preparation

元素 Element	*S(y)*	*u* (std)	$\bar{c}$	u_3(std)	U_{rel}(std)
钠 Na	187 983 232.10	0.006 955	0.634 8（mg·L^{-1}）	0.000 266	0.008 557
镁 Mg	102 630 899.60	0.009 827	0.643 2（mg·L^{-1}）	0.000 025	0.008 553
钾 K	161 717 128.20	0.011 611	0.639 7（mg·L^{-1}）	0.000 010	0.008 553
钙 Ca	67 392 796.04	0.039 639	0.643 0（mg·L^{-1}）	0.000 065	0.008 553
锰 Mn	1 376 002.07	0.003 811	160.460 0（μg·L^{-1}）	0.000 818	0.008 593
铁 Fe	427 188.63	0.000 925	1.612 5（mg·L^{-1}）	0.000 032	0.008 554
铜 Cu	906 128.01	0.006 059	160.800 0（μg·L^{-1}）	0.003 169	0.009 127
锌 Zn	301 351.19	0.001 474	160.320 0（μg·L^{-1}）	0.000 225	0.008 557

表 8 加标回收率不确定度分析

Table 8 The uncertainty analysis of spiked recovery

元素 Element	平均回收率 Average recovery rate/%	标准偏差 Standard deviation	相对标准不确定度 Relative standard uncertainty u_1(Sm)	*T*检验值 *T*-test value
钠 Na	100.56	0.025 0	0.008 340	0.666 2
镁 Mg	101.37	0.021 3	0.007 114	1.918 9
钾 K	100.37	0.023 1	0.007 710	0.480 4
钙 Ca	101.03	0.014 0	0.004 667	2.202 0
锰 Mn	101.67	0.033 3	0.011 097	1.501 9
铁 Fe	101.11	0.030 1	0.010 021	1.108 8
铜 Cu	101.56	0.021 4	0.007 143	2.177 6
锌 Zn	100.28	0.061 4	0.020 475	0.135 7

因此，待测成分与内标的比率不仅可以反映样品基质的稳定性，还能评价仪器的稳定性。以23Na/74Ge为例，试剂空白3次，标准曲线6×3=18次，样品空白7次，样品平行7次，加标回收9次，共计44次。8种元素在内标引入下的相对标准不确定度变幅为0.004 9~0.006 8。其中，钠相对标准不确定度最高，锌相对标准不确定度最低（表9）。

电感耦合等离子体质谱仪校准后不确定度 $u_3(Sm)$=0.000 000 6。因此，由样品基质引入的合成不确定度 $U_{rel}(Sm)=\sqrt{u_1^2(Sm)+u_2^2(Sm)+u_3^2(Sm)}$。8种元素在电感耦合等离子体质谱仪校准下引入的相对标准不确定度变幅为0.007 290~0.021 053。其中，锌相对合成不确定度最高，钙相对合成不确定度最低（表10）。

表 9 内标不确定度分析（*n*=44）

Table 9 The uncertainty analysis of internal standard (*n*=44)

元素 Element	内标 Internal standard	平均回收率 Average recovery rate/%	标准偏差 Standard deviation/%	相对标准不确定度 Relative standard uncertainty u_2(Sm)
钠 Na	锗（74）Ge（74）	98.99	4.38	0.006 8
镁 Mg	锗（74）Ge（74）	98.92	3.55	0.005 5
钾 K	锗（74）Ge（74）	98.35	3.40	0.005 3
钙 Ca	锗（74）Ge（74）	98.65	3.57	0.005 6
锰 Mn	锗（74）Ge（74）	98.06	4.07	0.006 4
铁 Fe	锗（74）Ge（74）	98.51	3.71	0.005 8
铜 Cu	锗（74）Ge（74）	98.34	3.64	0.005 7
锌 Zn	锗（74）Ge（74）	98.15	3.11	0.004 9

2.6.7 合成不确定度和扩展不确定度评定 通过上述分析结果，取k=2，计算合成标准不确定度 $U(X)$ 与扩展不确定度 U，黑莓中8种元素的测试结果如表11所示，8种元素合成不确定度变幅为0.011 271~0.022 888，扩展不确定度变幅为0.050 780~29.973 803，镁、钾、钙扩展不确定度较高，其他5种元素扩展不确定度均小于1。

$$U(X)=\sqrt{u_{rel}^2(m)+u_{rel}^2(V)+u_{rel}^2(Cp)+u_{rel}^2(std)+u_{rel}^2(Sm)}\ ; \quad (4)$$

$$U=k\times U(X)\times \bar{c}_p\ 。 \quad (5)$$

2.6.8 不确定度分量评价 由图4可知不确定度分量的差异，检测过程中各分量的不确定度值由大到

表 10 样品基质不确定度分析

Table 10 The uncertainty analysis of sample matrix

项目 Item	钠 Na	镁 Mg	钾 K	钙 Ca	锰 Mn	铁 Fe	铜 Cu	锌 Zn
合成不确定度 U_{rel}(Sm) Synthetic uncertainty U_{rel}(Sm)	0.010 760	0.008 992	0.009 356	0.007 290	0.012 810	0.011 578	0.009 139	0.021 053

表 11　黑莓中 8 种元素的合成不确定度、扩展不确定度

Table 11　Synthetic uncertainty and expanded uncertainty of 8 elements of blackberry

元素 Element	合成不确定度 $U(X)$ Synthetic uncertainty $U(X)$	扩展不确定度 U Extended uncertainty U	测试结果 X Test results X
钠 Na	0.013 777	0.720 546	26.15±0.72（mg·kg^{-1}）
镁 Mg	0.012 439	29.973 803	1 204.84±29.97（mg·kg^{-1}）
钾 K	0.012 706	15.570 411	612.71±15.57（mg·kg^{-1}）
钙 Ca	0.011 271	8.973 511	398.09±8.97（mg·kg^{-1}）
锰 Mn	0.015 595	0.145 349	4.66±0.15（μg·kg^{-1}）
铁 Fe	0.014 425	0.845 040	29.29±0.85（mg·kg^{-1}）
铜 Cu	0.013 293	0.050 780	1.91±0.05（μg·kg^{-1}）
锌 Zn	0.022 888	0.299 377	6.54±0.30（μg·kg^{-1}）

小依次为加标回收 $u1$（Sm）＞移液管 $u2$（std）＞内标 $u2$（Sm）＞母液 $u1$（std）＞样品重复性 $u2$（Cp）＞容量瓶温度 $u2$（V）＞拟合 $u3$（std）＞空白溶液重复性 $u1$（Cp）＞容量瓶校准 $u1$（V）＞容量瓶重复性 $u3$（V）＞天平重复性 $u2$（m）＞天平校准 $u1$（m）＞仪器 $u3$（Sm）。在 5 种不确定度来源中，样品基质 U_{rel}（Sm）＞标准曲线配制 U_{rel}（std）＞样品制备 U_{rel}（Cp）＞定容 U_{rel}（V）＞称量 U_{rel}（m）（图 5）。由此可知，标准曲线配制与样品基质是导致电感耦合等离子体质谱法测定黑莓 8 种元素含量偏差的最不稳定因素。其中加标回收、移液管的使用、内标及标准品母液对本研究测试结果的影响最大。8 种元素扩展不

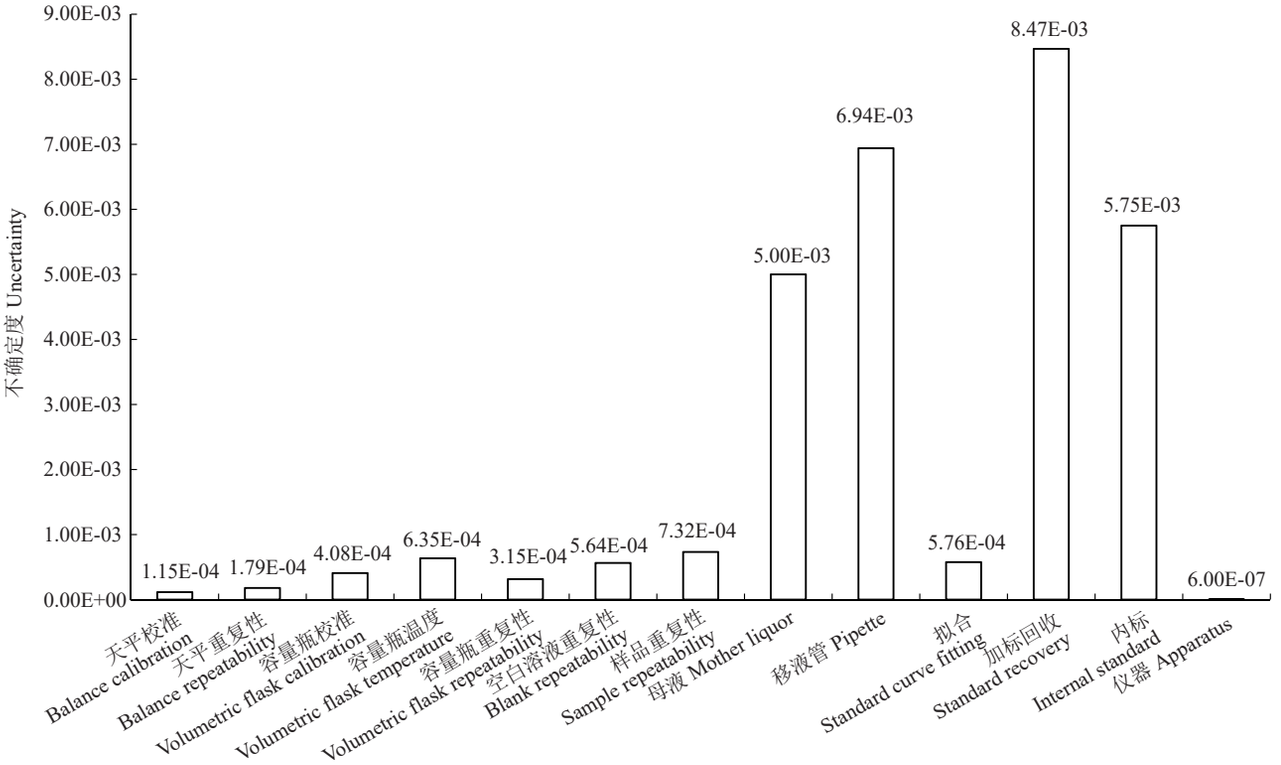

图 4　不确定度分量图

Fig. 4　The component plot of uncertainty

确定度变异系数均小于5%，依次为钙＜镁＜钾＜铜＜钠＜铁＜锰＜锌（图 6），结合不确定分量分析发现，锰、锌元素加标回收率引入的不确定度较大。

3　讨　论

Braeuer 等[25]结合高效液相色谱分离与电感耦合等离子体质谱法，对蘑菇样品中总砷、甲基砷酸、二甲基砷酸进行了精确的定性定量分析。Mohamed 等[26]采用微波酸助消解技术对 ICP-MS 测定砷、镉、铅和锑进行了验证，回收率为 89.72%~108.75%，相对标准偏差值均低于 20%，元素的扩展不确定度测量值小于 25%，方法正确可行。本试验采用的微波消解法稳定、偏差小、消解时间短、使用简便易行，其测定的 8 种矿物质含量标准曲线相关系数均大于 0.999，精密度良好（RSD 为 0.35~1.46），加标回收率为 93.33%~104.50%。

开建荣等[27]在研究不同成熟期枸杞矿物质元素含量时，发现枸杞中铁、锌、钙含量在青果期至成熟

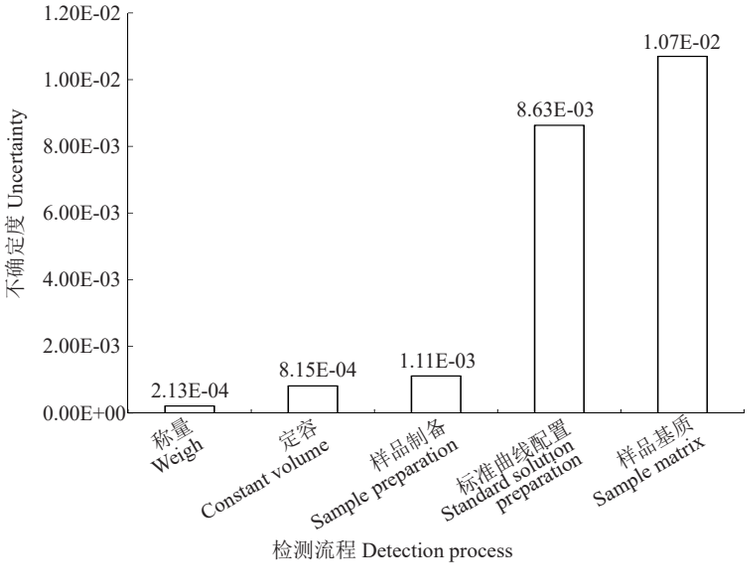

图5 不同检测流程分量图

Fig. 5 The component of different detection processes

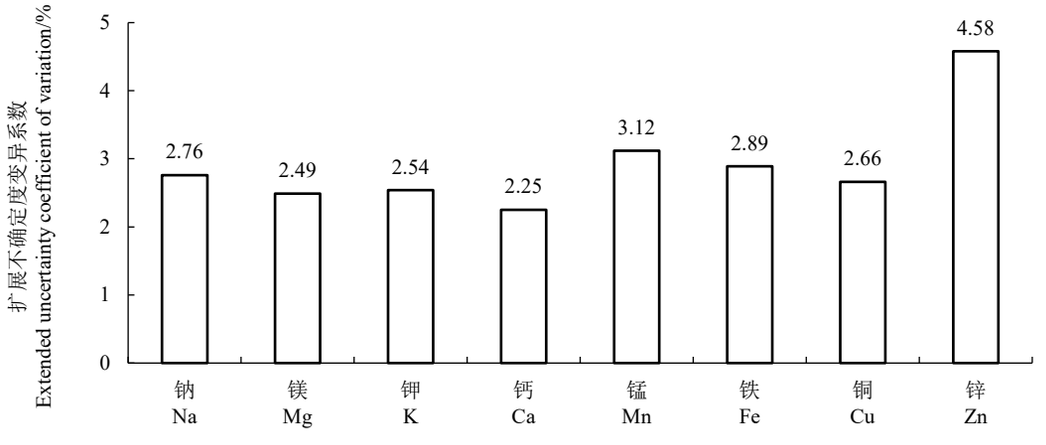

图6 8种元素扩展不确定度偏离度

Fig. 6 The extended uncertainty deviation of 8 elements

期先大幅度下降然后上升。此外，在骏枣[28]、软枣猕猴桃[29]、番茄[30]的研究中发现钙元素也存在相同的变化趋势。王瑶等[31]在对冬枣果实发育期结果枝叶与营养枝叶矿质元素含量动态变化研究中发现，钾、镁、钙元素含量不断降低，应在成熟前施加适量肥料。Yang等[32]在对蓝莓矿质元素含量监测过程中发现，钾通过协助运输关键糖分加速了果实成熟。与此同时，为保证植株光合作用强度，锰元素在叶片中大量富集，表明锰在果实成熟过程中调节叶片与果实发育之间的平衡，这与本研究中黑莓果实钾、锰含量的变化结果一致。笔者研究矿物质元素含量在黑莓成熟过程中的变化，发现8种矿物质含量在转色期大幅度降低，钠、钾、锰含量在黑莓成熟过程中下降幅度最大，在转色期Ⅲ至成熟期，钠、钾、锰含量持续下降，其他5种元素略有上升。为满足黑莓果实膨大、细胞代谢、花青素合成等生理过程对矿质元素的需求，建议在青果期、成熟期分别喷施叶面肥，补充钾、锰元素。

随着食品检测行业的快速发展，在线性、检出性、重复性、正确性的基础上，引入了不确定度，用于评价检测方法的偏离性。近年来，不确定度评价在食品检测方法中得到推广应用，但受限于不确定度评价体系的复杂性，相关分析仍不够充分[33]。汤逸飞等[34]采用内标法测定结球甘蓝中30种农药残留，并通过不确定度评价QuEChERS-气相色谱三重四级杆串联质谱验证方法的正确性，结果表明，农药残

留在0.05~0.25 mg·kg^{-1}的扩展不确定度为±0.009 8~±0.060 6 mg·kg^{-1}。张立佳等[35]采用不确定度评定超高效液相色谱-串联质谱法测定乳饮料中香兰素含量，确定称样量、样品定容、测定浓度、测定重复性和提取回收率为不确定度主要来源，其测定结果为（0.312±0.047）mg·kg^{-1}，K=2。本研究确定了称量、定容、样品制备、标准溶液配制、样品基质为不确定度来源，并进一步细分为13个不确定度分量。其中，样品基质U_{rel}（Sm）＞标准曲线配制U_{rel}（std）＞样品制备U_{rel}（Cp）＞定容U_{rel}（V）＞称量U_{rel}（m）。加标回收、移液管、内标、母液的不确定度分量偏离最大。其中，锌、锰元素的加标回收率偏差较大，可能与其在样品中的浓度较低有关。

4　结　论

笔者建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定黑莓8种矿物质元素含量的方法。在对试验方法线性、检出限、精密度、准确度、稳健度、不确定度验证的基础上，阐明黑莓果实发育过程中8种矿物质元素含量的变化趋势，为进一步开展相关研究提供了数据支持和理论依据。

参考文献 References：

[1] 吴林，张强，王颖，李金英 . 中国树莓科学研究和产业发展的回顾与展望[J]. 吉林农业大学学报，2021，43(3)：265-274.
Wu Lin，Zhang Qiang，Wang Ying，Li Jinying. Review and prospect of scientific research and industrial development of raspberry in China[J]. Journal of Jilin Agricultural University，2021，43(3)：265-274.

[2] 李维林，孙醉君，郑海燕 . 黑莓鲜果及其加工品的营养成分[J]. 天然产物研究与开发，1998，10(1)：55-59.
Li Weilin，Sun Zuijun，Zheng Haiyan. An analysis of nutrient constituents of fruit and products of blackberry[J]. Natural Product Research and Development，1998，10(1)：55-59.

[3] 黄庆文，雷家军，洪建源 . 抗病大果型红树莓新品种美22、澳洲红[J]. 果树科学，1997，14(1)：57-58.
Huang Qingwen，Lei Jiajun，Hong Jianyuan. Disease-resistant new varieties of large-fruited red raspberry - Mei 22，Australian Red[J]. Journal of Fruit Science，1997，14(1)：57-58.

[4] 吴文龙，缪启新，郑生智，王珍霞，赵昌民 . 黑莓的实生选优[J]. 植物资源与环境，1996，5(1)：23-25.
Wu Wenlong，Miao Qixin，Zheng Shengzhi，Wang Zhenxia，Zhao Changmin. Seedling selection of blackberry[J]. Journal of Plant Resources and Environment，1996，5(1)：23-25.

[5] Sensoy R I G，Gundogdu M，Sensoy S，Celik F，Dogan A. HPLC analysis of blackberry fruits for organic acid and sugar contents[J]. Acta Horticulturae，2015(1089)：77-81.

[6] Ibrahim A F M，Hafez L M，Yousif A B. Protective role of polyphenols (anthocyanin，gallic acid) and blackberry juice against acrylamide reproductive toxicity in male rats[J]. International Journal of Progressive Sciences and Technologies，2021，23(2)：292-300.

[7] Lim S H，Choi C I. Potentials of raspberry ketone as a natural antioxidant[J]. Antioxidants，2021，10(3)：482.

[8] 谢晓岚，和莉，马小娅，焦志敏，张昊 . ICP-MS法测定不同品种黑莓果实中矿质元素含量[J]. 矿产勘查，2018，9(7)：1467-1471.
Xie Xiaolan，He Li，Ma Xiaoya，Jiao Zhimin，Zhang Hao. Determination of mineral elements contents in different varieties of blackberry by ICP- MS[J]. Mineral Exploration，2018，9(7)：1467-1471.

[9] Moreno-Medina B L，Casierra-Posada F，Medina-Vargas O J. Phenolic profile and antioxidant capacity of blackberry fruits (*Rubus* spp.) grown in Colombia[J]. Erwerbs-Obstbau，2023，65(4)：1047-1056.

[10] Kumar S，Chauhan D D A P S，Prasad M. Phytochemical analysis and antioxidant evaluation of blackberry，blueberry，and goldenberry extracts[J]. Proceedings，2024，105(1)：95.

[11] Annous B A，Buckley D A，Kingsley D H. Efficacy of chlorine dioxide gas against hepatitis a virus on blueberries，blackberries，raspberries，and strawberries[J]. Food and Environmental Virology，2021，13(2)：241-247.

[12] Tony S K，Hassan M S，Ismail H A，El-Naem G F A，Gazwi H S S. Effect of anthocyanin-rich blackberry juice on endoplasmic reticulum stress in streptozotocin-induced diabetic rats[J]. Environmental Science and Pollution Research，2023，30(32)：79067-79081.

[13] Derrick S A，Kristo A S，Reaves S K，Sikalidis A K. Effects of dietary red raspberry consumption on pre-diabetes and type 2 diabetes mellitus parameters[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health，2021，18(17)：9364.

[14] 赵金璐，陈洪生，林罗强，张春鹏，白明翰，刘明 . 利用免疫组织化学及蛋白质组学对树莓提取物抑制大鼠肝癌机制的研究[J]. 现代生物医学进展，2012，12(28)：5423-5426.
Zhao Jinlu，Chen Hongsheng，Lin Luoqiang，Zhang Chunpeng，Bai Minghan，Liu Ming. Immunohistochemistry and proteomic study on chemoprevention effect of raspberry in primary liver cancer of rats[J]. Progress in Modern Biomedicine，2012，12(28)：5423-5426.

[15] Matilainen R，Tummavuori J. Determination of boron in fertilizers by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry：Studies of some spectral interferences at different wavelengths[J]. Journal of Aoac International，1995，78(3)：598-603.

[16] Khan N，Jeong I S，Hwang I M，Kim J S，Choi S H，Nho E Y，Choi J Y，Park K S，Kim K S. Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Food Chemistry，2014，147：220-224.

[17] 王亚玲，赵军英，乔为仓，张明辉，刘妍，陈历俊 . 电感耦合等离

子质谱法测定母乳中 10 种矿物元素[J]. 食品科学，2021，42(14)：165-169.
Wang Yaling，Zhao Junying，Qiao Weicang，Zhang Minghui，Liu Yan，Chen Lijun. Determination of 10 elements in breast milk by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Food Science，2021，42(14)：165-169.

[18] 王彦花，郭楠楠，齐贝贝 . 不同前处理方法测定猪肝中重金属含量的比较[J]. 食品科技，2021，46(8)：298-302.
Wang Yanhua，Guo Nannan，Qi Beibei. Comparison of different pretreatment methods for determination of heavy metal content in pork liver[J]. Food Science and Technology，2021，46(8)：298-302.

[19] Ibourki M，Hallouch O，Devkota K，Guillaume D，Hirich A，Gharby S. Elemental analysis in food：An overview[J]. Journal of Food Composition and Analysis，2023，120：105330.

[20] 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].

[21] 杨永建，夏莎莎，李红华，黎刚，张庆华，裴志国 . 波长色散 X 射线荧光法测定土壤中的砷及不确定度评定[J]. 环境工程学报，2024，18(2)：609-613.
Yang Yongjian，Xia Shasha，Li Honghua，Li Gang，Zhang Qinghua，Pei Zhiguo. Determination of arsenic in soil by wave length dispersive X-ray fluorescence spectrometry and uncertainty evaluation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2024，18(2)：609-613.

[22] GB 5009.268—2025 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268—2025 Determination of multiple elements in foods[S].

[23] GB/T 27417—2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南[S].
GB/T 27417—2017 Conformity assessment—Guidance on validation and verification of chemical analytical methods[S].

[24] GB/T 27404—2026 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404—2026 Criterion on quality control of laboratories：Chemical testing of food[S].

[25] Braeuer S，Goessler W，Kameník J，Konvalinková T，Žigová A，Borovička J. Arsenic hyperaccumulation and speciation in the edible ink stain bolete (*Cyanoboletus pulverulentus*) [J]. Food Chemistry，2018，242：225-231.

[26] Mohamed R，Zainudin B H，Yaakob A S. Method validation and determination of heavy metals in cocoa beans and cocoa products by microwave assisted digestion technique with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Chemistry，2020，303：125392.

[27] 开建荣，王彩艳，石欣，李彩虹，杨春霞，王晓菁 . 中宁枸杞中矿物元素在生长期的动态变化研究[J]. 食品与发酵工业，2022，48(4)：218-225.
Kai Jianrong，Wang Caiyan，Shi Xin，Li Caihong，Yang Chunxia，Wang Xiaojing. Study on dynamic changes of mineral elements in Zhongning *Lycium barbarum* during growing period[J]. Food and Fermentation Industries，2022，48(4)：218-225.

[28] 陈虹，冯一峰，赵航，王建宇，吴翠云 . 骏枣叶片、果实中矿质元素含量的周年变化动态[J]. 北方园艺，2020(10)：32-39.
Chen Hong，Feng Yifeng，Zhao Hang，Wang Jianyu，Wu Cuiyun. Annual changes of mineral element content in Jun jujube leaves and fruits[J]. Northern Horticulture，2020(10)：32-39.

[29] 魏丽红，翟秋喜 . 软枣猕猴桃叶片矿质元素变化与果实品质的关系[J]. 北方园艺，2019(2)：60-64.
Wei Lihong，Zhai Qiuxi. Relationships between leaf mineral elements changes and fruit quality of *Actinidia arguta*[J]. Northern Horticulture，2019(2)：60-64.

[30] 乔亚丽，郁继华，李旺雄，金宁，金莉，吕剑，肖雪梅，唐中祺，胡琳莉 . 番茄果实不同采收时间矿质元素变化分析[J]. 浙江农业学报，2020，32(3)：430-436.
Qiao Yali，Yu Jihua，Li Wangxiong，Jin Ning，Jin Li，Lü Jian，Xiao Xuemei，Tang Zhongqi，Hu Linli. Comparative analysis of mineral elements contents in tomato fruits at different harvest time[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis，2020，32(3)：430-436.

[31] 王瑶，董林水，宋爱云，刘京涛，陆兆华，彭玲，张梦利 . 冬枣果实发育期结果枝叶与营养枝叶矿质元素动态变化的比较[J]. 中国生态农业学报(中英文)，2019，27(5)：738-746.
Wang Yao，Dong Linshui，Song Aiyun，Liu Jingtao，Lu Zhaohua，Peng Ling，Zhang Mengli. Comparison of mineral elements between fruit and vegetative branch leaves of the Chinese winter jujube during the fruit development stage[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture，2019，27(5)：738-746.

[32] Yang L J，Tu J L，Zhu M L，Liu W，Dai Z Y，He F，Zhu B，Xiao J X. The phenomenon of ‘later-blooming flowers ripening first’ and its potential physiological mechanisms during fruit ripening in four rabbiteye blueberry cultivars[J]. South African Journal of Botany，2025，187：602-612.

[33] Molognoni L，de Sá Ploêncio L A，Machado A M L，Daguer H. The role of measurement uncertainty in the conformity assessment of the chemical composition of feeds[J]. Microchemical Journal，2017，131：79-91.

[34] 汤逸飞，屠雨晨，黄芳，陈欣慰，张国平 . 基于 QuEChERS-气相色谱三重四级杆串联质谱内标法测定结球甘蓝中 30 种农药残留的不确定度评定[J]. 计量科学与技术，2022，66(2)：25-32.
Tang Yifei，Tu Yuchen，Huang Fang，Chen Xinwei，Zhang Guoping. Uncertainty evaluation for measurements of 30 pesticide residues in *Brassica oleracea* by a QuEChERS-Gas chromatography-tandem mass spectrometry method[J]. Metrology Science and Technology，2022，66(2)：25-32.

[35] 张立佳，莫楠，刘丽君，高玉杰，胡雪，李翠枝 . 超高效液相色谱-串联质谱法测定乳饮料中香兰素的不确定度评定[J]. 饮料工业，2022，25(1)：12-17.
Zhang Lijia，Mo Nan，Liu Lijun，Gao Yujie，Hu Xue，Li Cuizhi. Evaluation of uncertainty in determination of vanillin in milk beverage by ultra performance liquid chromatography mass spectrometry[J]. Beverage Industry，2022，25(1)：12-17.