

# 乳粉中亚硝酸盐检测质量控制图的应用

彭名军, 黄铁城, 钟玉心, 林子豪, 戚平\*, 曾羲\*

(广州市食品检验所, 广州 511400)

**摘要:** **目的** 建立乳粉中亚硝酸盐检测的质量控制图, 判断检测过程与结果是否处于控制状态。**方法** 以有证标准样品作为控制样品, 依据 GB 5009.33—2016《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》检测控制样品中亚硝酸盐的含量。将子组数设为 25, 每个子组平行测定 2 次, 利用 Microsoft Office Excel 软件, 绘制极差控制图与均值控制图, 分析受控状态。**结果** 乳粉中亚硝酸盐含量的平均值为 5.15 mg/kg, 标准偏差为 0.357 mg/kg, 极差的平均值为 0.157 mg/kg, 极差的标准偏差为 0.139 mg/kg。**结论** 乳粉中亚硝酸盐的检测过程中, 平行样的检测处于统计控制状态, 重复性稳定良好。平行样的均值都处于统计控制状态, 检测过程、方法与结果受控。

**关键词:** 乳粉; 亚硝酸盐; 质量控制图

## Application of quality control chart of nitrite detection in milk powder

PENG Ming-Jun, HUANG Tie-Cheng, ZHONG Yu-Xin, LIN Zi-Hao, QI Ping\*, ZENG Xi\*

(Guangzhou Inspection of Food Control, Guangzhou 511400, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish the quality control chart of nitrite detection in milk powder, and determine whether the testing process and results are under control. **Methods** The certified standard sample was used as the control sample, and according to GB 5009.33—2016 *National food safety standard-Determination of nitrite and nitrate in foods*, the content of nitrite in the control sample was detected. The number of subgroups was set as 25, each subgroup was measured twice in parallel, and the range control chart and mean control chart were drawn to analyze the controlled state using Microsoft Office Excel software. **Results** The average content of nitrite in milk powder was 5.15 mg/kg, the standard deviation was 0.357 mg/kg, the average of the range was 0.157 mg/kg, and the standard deviation of the range was 0.139 mg/kg. **Conclusion** In the detection process of nitrite in milk powder, the detection of parallel samples is in the state of statistical control, reproducibility is stable and well, the average of parallel samples are all under statistical control, and the testing process, methods and results are controlled.

**KEY WORDS:** milk powder; nitrite; quality control chart

基金项目: 广州市科技计划项目(201707010372)

Fund: Supported by the Guangzhou Science and Technology Project (201707010372)

\*通信作者: 戚平, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品检验与研究。E-mail: gzsp2000@163.com

曾羲, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检验与研究。E-mail: lovelyzeng@126.com

\*Corresponding author: QI Ping, Ph.D, Senior Engineer, No.53, Jiejn 2nd Road, Shiqiao Street, Panyu District, Guangzhou 511400, China. E-mail: gzsp2000@163.com

ZENG Xi, Master, Engineer, No.53, Jiejn 2nd Road, Shiqiao Street, Panyu District, Guangzhou 511400, China. E-mail: lovelyzeng@126.com

## 0 引言

亚硝酸盐是含有亚硝酸根阴离子( $\text{NO}_2^-$ )的盐, 最常见的是亚硝酸钠。亚硝酸盐广泛分布在人类环境中, 是自然界中最普遍的含氮化合物<sup>[1]</sup>。人体内硝酸盐在微生物作用下可还原为亚硝酸盐、N-亚硝基化合物的前体物质<sup>[2]</sup>。亚硝酸盐作为肉制品护色剂, 与肉品中的肌红蛋白反应生成玫瑰色亚硝基肌红蛋白, 改善肉的颜色; 同时具有防腐剂的作用, 防止肉毒梭菌的生长, 延长肉制品的保质期<sup>[3-5]</sup>。亚硝酸盐是剧毒物质, 能把血液中正常携氧的低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白, 从而失去携氧能力而引起组织缺氧<sup>[6-7]</sup>。婴儿对亚硝酸盐特别敏感, 食用亚硝酸盐浓度较高的食物会出现高铁血红蛋白症, 引起缺氧, 临床表现为口唇、指甲发绀, 皮肤出现紫斑等缺氧症状, 严重时导致死亡<sup>[8-10]</sup>。因此, 乳粉及婴幼儿乳粉中的亚硝酸盐是强制性检验项目。根据 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定, 乳粉中亚硝酸盐(亚硝酸钠计)的限量值为 2.0 mg/kg。

食品中亚硝酸盐的测定方法有国家标准方法 GB 5009.33—2016《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》。该标准有 3 个方法: 分别是离子色谱法、分光光度法与紫外分光光度法。文献报道食品中亚硝酸盐的检测方法有荧光光度法<sup>[11-12]</sup>、液相色谱法<sup>[13-14]</sup>、滴定法<sup>[15]</sup>、电化学法<sup>[16-17]</sup>等。用国家标准方法对亚硝酸盐进行检测时, 需控制检测结果质量, 掌握检测过程与结果的受控情况, 但目前关于此方面的研究较少。因此本研究采用质量控制图<sup>[18-20]</sup>的方式, 对乳粉中亚硝酸盐的检测进行质量控制, 建立相应的控制图, 确保乳粉中亚硝酸盐的检测过程受控, 从而确保检测结果的准确性, 为相关检测提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

L3S 可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司); BSA224S-CW 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; WD20A12E 数控水浴锅(美国 PolyScience 公司)。

亚硝酸钠标准物质(200  $\mu\text{g/mL}$ , 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司); 硼酸钠、亚铁氰化钾、乙酸锌、冰乙酸(分析纯, 广州化学试剂厂); 对氨基苯磺酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 盐酸萘乙二胺[分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

质控图实验所需的控制样品为乳粉中亚硝酸盐有证标准样品(5.17 mg/kg, 华测检测认证集团股份有限公司)。

### 1.2 标准使用液的配制

吸取 2.50 mL 200  $\mu\text{g/mL}$  亚硝酸钠标准溶液, 置于 100 mL 容量瓶中, 加水定容至刻度, 标准使用液浓度为 5.0  $\mu\text{g/mL}$ , 待测备用。

### 1.3 样品前处理

参考 GB 5009.33—2016, 称取乳粉样品 10 g(精确至 0.001 g), 置于 150 mL 具塞锥形瓶中, 加 12.5 mL 50 g/L 饱和硼砂溶液, 加入 70  $^{\circ}\text{C}$  左右的水约 150 mL, 混匀, 于沸水浴中加热 15 min, 取出放冷水浴中冷却, 并放置至室温。定量转移上述提取液至 200 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 106 g/L 亚铁氰化钾溶液, 摇匀, 再加入 5 mL 220 g/L 乙酸锌溶液, 以沉淀蛋白质。加水至刻度, 摇匀, 放置 30 min, 除去上层脂肪, 上清液用滤纸过滤, 弃去初滤液 30 mL, 滤液备用。

### 1.4 实验方法

参考 GB 5009.33—2016, 吸取 40.0 mL 样品滤液于 50 mL 带塞比色管中, 另吸取 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 亚硝酸钠标准使用液(相当于 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、7.5、10.0、12.5  $\mu\text{g}$  亚硝酸钠), 分别置于 50 mL 带塞比色管中。于标准管与试样管中分别加入 2 mL 4 g/L 对氨基苯磺酸溶液, 混匀, 静置 3~5 min 后各加入 1 mL 2 g/L 盐酸萘乙二胺溶液, 加水至刻度, 混匀, 静置 15 min, 用 1 cm 比色杯, 以零管调节零点, 于波长 538 nm 处测吸光度, 绘制标准曲线比较。同时做试剂空白。

## 2 结果与分析

### 2.1 极差控制图的建立

将控制样品与实验室待测样品放在同一批次中进行分析检测, 每次平行双样重复测定。连续每星期测定 1 次, 共独立测定 25 次, 得到子组大小为 2、子组数为 25 的质控数据, 计算平行样平均值  $\bar{X}$  与极差  $R$ 。按照 CNAS—GL 027: 2018《化学分析实验室内部质量控制指南 控制图的应用》, 对于平行双样分析( $n=2$ ), 中位线(central line, CL)为极差的平均值, 极差的标准偏差  $s=R/1.128$ , 上警告限(upper warning limit, UWL)为  $+2.833s$ , 上行动限(upper action limit, UAL)为  $+3.682s$ 。将数据点绘在极差控制图(R 图)中, 并根据判异准则(CNAS—GL 027: 2018《化学分析实验室内部质量控制指南 控制图的应用》)对其状态进行判断, 若过程处于统计控制状态, 继续往下绘制均值控制图( $\bar{X}$  图); 若过程出现失控状态, 则查明原因后, 剔除异常数据转入重新计算  $\bar{X}$ ,  $R$ 。控制样品乳粉中亚硝酸盐的检测结果见表 1。

表 1 控制样品乳粉中亚硝酸盐的检测结果

Table 1 Nitrite detection results of control sample milk powder

检测序号	平行样 1 /(mg/kg)	平行样 2 /(mg/kg)	平行样平均值 /(mg/kg)	极差 R /(mg/kg)
1	5.53	5.62	5.58	0.09
2	5.32	5.16	5.24	0.16
3	5.59	5.47	5.53	0.12
4	5.13	4.88	5.01	0.25
5	4.61	4.99	4.80	0.38
6	4.97	4.91	4.94	0.06
7	4.75	4.80	4.78	0.05
8	4.75	5.03	4.89	0.28
9	4.74	4.66	4.70	0.08
10	4.54	4.45	4.49	0.09
11	5.06	4.94	5.00	0.12
12	5.06	5.11	5.08	0.05
13	5.26	5.36	5.31	0.10
14	5.76	6.04	5.90	0.28
15	5.49	5.73	5.61	0.24
16	5.29	5.60	5.44	0.31
17	5.69	5.79	5.74	0.10
18	5.07	5.16	5.12	0.09
19	5.40	5.16	5.28	0.24
20	4.95	5.12	5.04	0.17
21	5.43	5.43	5.43	0.00
22	5.40	5.02	5.21	0.38
23	4.74	4.86	4.80	0.12
24	4.81	4.64	4.72	0.17
25	5.02	5.02	5.02	0.00

极差控制图(R 图)主要目的是监控实验的重复性,极差图只有上控制限,因为极差不会小于零。根据控制样品乳粉中亚硝酸盐的检测结果,极差控制图的中位线 CL 为极差的平均值,即为 0.157 mg/kg。极差的标准偏差  $s = \text{极差的均值} / 1.128 = 0.157 / 1.128 = 0.139$  mg/kg。上警告限 UWL 为  $+2.833s = 2.833 \times 0.139 = 0.394$  mg/kg; 上行动限 UAL 为  $+3.682s = 3.682 \times 0.139 = 0.512$  mg/kg。以控制样品检测序号为横坐标,极差 R 为纵坐标,利用 Microsoft Office Excel 软件绘制极差控制图,控制样品乳粉中亚硝酸盐的 R 图见图 1。根据 CNAS-GL027:2018 的控制数据解释,控制值均在警告限以内,重复性是稳定的,极差控制图(R 图)表明乳粉中亚硝酸盐平行样测定的过

程处于统计控制状态。

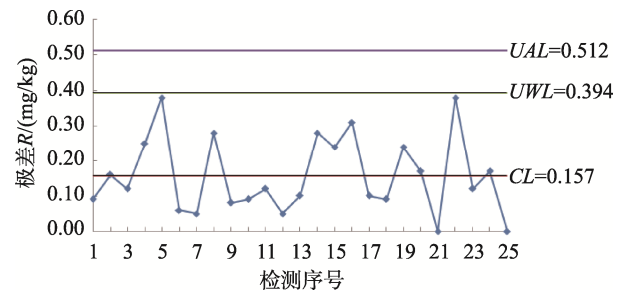
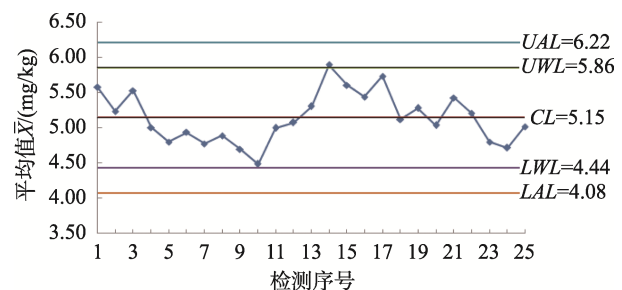


图 1 控制样品乳粉中亚硝酸盐的 R 图

Fig.1 R-chart of nitrite in controlled sample milk powder

## 2.2 均值控制图的建立

依据 GB/T 4091—2001《常规控制图》,当极差控制图表明过程处于统计控制状态时,则可以绘制均值控制图( $\bar{X}$  图),确认过程是否随时间变动。根据控制样品乳粉中亚硝酸盐的检测结果计算。均值控制图的中位线(central line, CL)即为全部平行样均值的平均值  $\bar{\bar{X}} = 5.15$  mg/kg,标准偏差  $s = 0.357$  mg/kg,上警告限(upper warning limit, UWL) ( $\bar{\bar{X}} + 2s$ ) =  $5.15 + 0.714 = 5.86$  mg/kg,下警告(lower warning limit, LWL) ( $\bar{\bar{X}} - 2s$ ) =  $5.15 - 0.714 = 4.44$  mg/kg,上行动限(upper action limit, UAL) ( $\bar{\bar{X}} + 3s$ ) =  $5.15 + 1.07 = 6.22$  mg/kg,下行动限(lower action limit, LAL) ( $\bar{\bar{X}} - 3s$ ) =  $5.15 - 1.07 = 4.08$  mg/kg。以控制样品检测序号为横坐标,平行样均值  $\bar{X}$  为纵坐标,利用 Microsoft Office Excel 软件绘制均值控制图,控制样品乳粉中亚硝酸盐的  $\bar{X}$  图见图 2。

图 2 控制样品乳粉中亚硝酸盐的  $\bar{X}$  图Fig.2  $\bar{X}$ -chart of nitrite in controlled sample milk powder

## 2.3 控制图的分析

控制图是将控制值按特定顺序绘制在图中,并与控制线比较,以判断过程和结果是否处于控制状态。为了监控乳粉中亚硝酸盐检测过程中平行双样重复性是否处于统计控制状态,以及监控控制值的系统效应与随

机效应, 确认是否所有控制值都显示为统计控制状态。

本研究采用极差控制图(R 图)与均值控制图( $\bar{X}$  图)对乳粉中亚硝酸盐的检测进行质量监控与应用。

控制样品乳粉中亚硝酸盐检测的极差控制图(R 图)显示, 第 5 点与第 22 点的极差最大, 均为 0.38 mg/kg; 第 21 点与第 25 点的极差最小, 均为 0; 所有的数据点均在上警告限以下。表明乳粉中亚硝酸盐的检测过程中, 平行样的极差均在小于极差警告限限值, 数据点中没有失控点, 所有的数据点都显示为统计控制状态, 检测过程的离散程度是稳定的, 重复性良好。由于极差控制图的失控状态会影响均值控制图, 因此先分析乳粉中亚硝酸盐检测的极差控制图, 当平行样的检测过程处于统计控制状态时, 再进一步绘制分析均值控制图, 以检查过程的中心位置是否随时间变化。

控制样品乳粉中亚硝酸盐检测的均值控制图( $\bar{X}$  图)显示, 全部平行样均值的平均值 $\bar{\bar{X}}=5.15$  mg/kg, 第 14 点处于上警告限与上行动限之间, 其他数据点均在上警告限与下警告限之间。根据 CNAS—GL 027:2018 的控制数据解释, 对于均值控制图, 当 1 个数据点在警告限与行动限之间, 但这个数据点的前 2 个数据点在警告限以内, 说明均值控制图处于统计控制状态, 乳粉中亚硝酸盐检测过程、方法与结果受控。如果有统计点失控或统计失控, 应分析查明失控的原因, 采取纠正措施与预防措施, 剔除已查明原因的失控点, 重新计算并绘制新的均值控制图。

### 3 结 论

本实验的极差控制图(R 图)与均值控制图( $\bar{X}$  图)表明, 乳粉中亚硝酸盐的检测过程中, 平行样的检测处于统计控制状态, 重复性良好。随着检测时间的推移与变动, 平行样的均值都处于统计控制状态, 检测过程、方法与结果受控。对于新建质量控制图进行质量控制, 初始中位线与控制限可以通过 25 个控制值进行计算, 在未来时段内延长当前时段的控制限。中位线与控制限不是固定不变的, 只有经过长时间段的运行, 才可以固定中位线与控制限。对稳定的控制样品, 应根据一年以上且不少于 60 个控制值来计算标准偏差、中位线与控制限, 从而固定控制限, 监控检测质量。

### 参考文献

- [1] 吕洁杰, 杜瑞英. 茶叶中硝酸盐和亚硝酸盐的研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2020, (6): 83-88.  
LV JJ, DU RY. Research progress of nitrate and nitrite in tea [J]. Qual Saf Agro-Prod, 2020, (6): 83-88.
- [2] 李营, 张建, 孙海录, 等. 离子色谱法测定香肠中的亚硝酸盐和硝酸盐[J]. 中国调味品, 2020, 45(2): 146-148.  
LI Y, ZHANG J, SUN HL, *et al.* Determination of nitrite and nitrate in sausage by ion chromatography [J]. China Cond, 2020, 45(2): 146-148.
- [3] 李慧, 张子燕. 泡菜中亚硝酸盐的研究[J]. 现代食品, 2020, (20): 88-90.  
LI H, ZHANG ZY. Study on nitrite in kimchi [J]. Mod Food, 2020, (20): 88-90.
- [4] 梁晨, 郑秀瑾, 金晓晓, 等. 离子色谱两种检测器测定乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐方法比较[J]. 中国乳业, 2020, (10): 53-57.  
LIANG C, ZHENG XJ, JIN XX, *et al.* Comparison of two detector methods for the determination of nitrite and nitrate in dairy products by ion chromatography [J]. China Dairy, 2020, (10): 53-57.
- [5] 冷桃花, 万丽佳, 翁史昱, 等. 蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(19): 6970-6976.  
LENG TH, WAN LJ, WENG SY, *et al.* Research progress in the detection technology of nitrite and nitrate in vegetables [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(19): 6970-6976.
- [6] 陈景周, 李樑, 黄少漫, 等. 高压离子色谱法快速测定饮用水中溴酸盐和亚硝酸盐[J]. 食品与机械, 2020, 36(7): 63-66.  
CHEN JZ, LI L, HUANG SM, *et al.* Quickly determination of bromate and nitrite in drinking water by high pressure ion chromatography [J]. Food Mach, 2020, 36(7): 63-66.
- [7] 戚亭, 郭利攀, 裴华, 等. 分光光度法测定火腿肠中亚硝酸盐含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 140-145.  
QI T, GUO LP, PEI H, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of nitrite in ham sausage by spectrophotometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(1): 140-145.
- [8] 周柳金, 郑巨瑞, 李凤标, 等. 酶水解-离子色谱法同时测定婴幼儿谷物辅助食品中亚硝酸盐和硝酸盐含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(16): 1942-1944.  
ZHOU LJ, ZHENG JR, LI FB, *et al.* Simultaneous determination of nitrate and nitrite contents in infant cereals by enzymatic hydrolysis coupled with ion chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2020, 30(16): 1942-1944.
- [9] 宋鸽, 何娇, 李慧娟, 等. 分光光度法测定乳粉中亚硝酸盐含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 7401-7405.  
SONG G, HE J, LI HJ, *et al.* Evaluation of uncertainty in the determination of nitrite content in milk powder by spectrophotometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(21): 7401-7405.
- [10] 周毅文, 黄世杰, 吴俊星, 等. 食品中亚硝酸盐的测定方法研究进展[J]. 广州化工, 2019, 47(20): 29-31.  
ZHOU YW, HUANG SJ, WU JX, *et al.* Research progress on determination methods of nitrite in food [J]. Guangzhou Chem Ind, 2019, 47(20): 29-31.
- [11] 苏炳元, 邵慧琳, 李响, 等. 基于罗丹明 B 衍生物荧光增强测定水中亚硝酸盐氮[J]. 现代预防医学, 2019, 46(24): 4476-4479.  
SU BY, SHAO HL, LI N, *et al.* Determination of nitrite-N in water using the fluorescence enhancement of rhodamine B derivative [J]. Mod Prev Med, 2019, 46(24): 4476-4479.
- [12] 黄克靖, 孙俊勇, 吴莹莹. 荧光光度法结合固相萃取测定亚硝酸盐[J]. 信阳师范学院学报, 2012, 25(1): 99-102.  
HUANG KJ, SUN JY, WU YY. Fluorescence spectrophotometry combined with solid phase extraction was used to determine nitrite [J]. J Xinyang Normal Univ, 2012, 25(1): 99-102.

- [13] 战旭梅, 刘靖, 刘萍. 高效液相色谱法测定香肠中亚硝酸盐含量[J]. 食品与机械, 2014, 30(6): 72-74.  
ZHAN XM, LIU J, LIU P. Determination of nitrite content in sausage by high performance liquid chromatography [J]. Food Mach, 2014, 30(6): 72-74.
- [14] 沈葵鸣, 庞贝妮, 陆志芸, 等. 高效液相色谱柱前衍生法测定乳制品中亚硝酸盐的含量[J]. 包装与食品机械, 2019, 37(6): 63-67.  
SHEN YM, PANG BN, LU ZY, *et al.* Determination of nitrite in dairy products by HPLC with pre-column derivatization [J]. Packag Food Mach, 2019, 37(6): 63-67.
- [15] 孙延春. 间接滴定法测定亚硝酸盐含量的研究[J]. 渔业致富指南, 2013, (11): 57-59.  
SUN YC. Study on the determination of nitrite content by indirect titration [J]. Fishery Guide Rich, 2013, (11): 57-59.
- [16] 彭杨, 欧阳海平. 电化学检测腌制食品中亚硝酸盐分析[J]. 粮食科技与经济, 2019, 44(9): 75-76, 92.  
PENG Y, OUYANG HP. Analysis of nitrite in salted food by electrochemical detection [J]. Grain Sci Technol Econ, 2019, 44(9): 75-76, 92.
- [17] 谢云, 周敏, 曹小娟, 等. 修饰电极伏安法快速测定食品中抗坏血酸和亚硝酸盐[J]. 分析试验室, 2018, 37(6): 646-650.  
XIE Y, ZHOU M, CAO XJ, *et al.* Rapid determination of ascorbic acid and nitrite in food by modified electrode voltammetry [J]. Chin J Anal Lab, 2018, 37(6): 646-650.
- [18] BIRGIT S, NICOLE N, NORBERT G, *et al.* The benefit of quality control charts (QCC) for routine quantitative BCR-ABL1 monitoring in chronic myeloid leukemia [J]. PLoS ONE, 2018, 13(4): 1-12.
- [19] AMER IAO, ABDUL H. Improved quality control charts for monitoring the process mean, using double-ranked set sampling methods [J]. J Appl Statist, 2012, 39(4): 745-763.
- [20] KULINSKAYA E, KORICHEVA J. Use of quality control charts for detection of outliers and temporal trends in cumulative meta-analysis [J]. Res Synthes Methods, 2010, 1(3-4): 297-307.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



彭名军, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品检验与研究。  
E-mail: pmj0904@126.com



戚平, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品检验与研究。  
E-mail: gzsp2000@163.com



曾羲, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检验与研究。  
E-mail: lovelyzeng@126.com