

离子色谱法测定牛乳中硫氰酸盐含量的 不确定度评估

李 锦, 刘玉欣*, 付志斌, 秦晓娟, 燕 阔, 卢振敏, 宋 力, 常凤启
(河北省疾病预防控制中心, 河北省食品安全风险监测重点实验室, 石家庄 050021)

摘要: **目的** 建立离子色谱法测定牛乳中硫氰酸盐含量的不确定度评估方法, 找出不确定度的主要影响因素。**方法** 根据《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1-2012), 从样品重复测量、样品前处理、标准曲线回归、标准溶液配制以及方法回收率几个方面分别讨论各不确定度分量。通过合成各不确定度分量得到方法的不确定度。**结果** 8次测定同一牛乳样品中硫氰酸盐含量均值为 1.699 mg/kg, 其扩展不确定度为 0.063 mg/kg, $k=2$ 。**结论** 标准系列溶液的配制过程对扩展不确定度的影响较大, 是不确定度的主要影响因素。

关键词: 离子色谱法; 牛乳; 硫氰酸盐; 不确定度评估

Assessment of the uncertainty in determination of thiocyanate content in milk by ion chromatography

LI Jin, LIU Yu-Xin*, FU Zhi-Bin, QIN Xiao-Juan, YAN Kuo, LU Zhen-Min, SONG Li, CHANG Feng-Qi
(Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hebei Key Laboratory for Food Safety Risk Monitoring, Shijiazhuang 050021, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for uncertainty assessment of thiocyanate content in milk by ion chromatography, and identify the main influencing factors of the uncertainty. **Methods** According to "Evaluation and expression of uncertainty in measurement" (JJF 1059.1-2012), the uncertainty components were discussed by duplicate measurement of samples, the pretreatment of the samples, the calibration of standard curve, and the preparation of standard series. The uncertainty of method was obtained by synthesis of the uncertainty components. **Results** The average concentration of thiocyanat in milk was 1.699 mg/kg with 8 times of duplicate measurement, and its expanded uncertainty was 0.063 mg/kg ($k=2$). **Conclusion** The most primary influence factor to expanded uncertainty is the preparation of standard series.

KEY WORDS: ion chromatography; milk; thiocyanate; uncertainty assessment

1 引言

硫氰酸盐是一种应用广泛的化工原料, 加入牛

乳中可以有效抑制细菌生长, 延长原料奶的保质期, 但是过量摄入对人体有害^[1,2]。2008年我国颁布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添

基金项目: 河北省卫计委指导项目(20110261)

Fund: Supported by the Direction Project of Health and Family Planning Commission of Hebei (20110261)

*通讯作者: 刘玉欣, 主任技师, 主要研究方向为食品及饮用水质量与安全检测技术。E-mail: hbcdc1208@163.com

*Corresponding author: LIU Yu-Xin, Senior Technologist, Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: hbcdc1208@163.com

加剂名单(第一批)》中明确规定, 硫氰酸盐属于违法添加物质。然而牛乳中天然存在一定量的硫氰酸盐, 且目前尚无牛乳中硫氰酸盐正常含量范围, 对于不法商贩的滥加不易监管。本研究结合全国食品中化学性污染物监测计划, 用离子色谱法^[3-8]对河北省内大量新鲜牛乳进行测定。为了判断此次分析结果的准确程度并完善分析结果, 本文根据《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1-2012)^[9], 对离子色谱法测定牛乳中硫氰酸盐含量进行了不确定度评估, 对其影响因素逐项分析^[10-12], 最终得到此方法的扩展不确定度。同时也有利于今后的检测中减小误差, 为控制检测质量和方法优化提供可靠的理论依据。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

DIONEX ICS-2500 型离子色谱仪(美国赛默飞), 配有氢氧化钾淋洗液发生器。Milli-Q 超纯水系统(电阻率>18.0 MΩ·cm)(德国密理博)。IonPac[®] AS16 分析柱(4 mm×250 mm, 美国赛默飞), IonPac[®] AG16 保护柱(4 mm×50 mm, 美国赛默飞)(SCN⁻易极化, 不易洗脱, 选择具有强亲水性的 AS16 分析柱进行分离, 分离效果好, 分析时间短, 硫氰酸盐色谱峰附近无干扰)。3-30 K 型冷冻离心机(德国 SIGMA)。固相萃取小柱, OnGuard II RP(2.5 cc, 美国赛默飞), 使用前需依次通过 10 mL 甲醇和 15 mL 纯水, 静置活化 30 min。0.22 μm 水性滤膜。1 mL 和 5 mL 刻度吸管。

硫氰酸钾(固体, 纯度>99.0%, 北京化工厂); 乙腈(色谱纯, Fisher); 甲醇(色谱纯, Merck)。

2.2 离子色谱分析条件

KOH 淋洗液梯度洗脱: 0~11 min, 浓度为 30 mmol/L; 11.1~16 min, 浓度为 70 mmol/L; 16.1 min, 浓度还原为 30 mmol/L。抑制电流: 175 mA; 流速: 1.00 mL/min, 进样量: 100 μL, 柱温: 25℃。

2.3 标准溶液配制

准确称取干燥至恒重的固体硫氰酸钾 0.1672 g(精确到 0.0001 g)于 100 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 此标准储备溶液中硫氰酸盐(SCN⁻)的浓度为 1 mg/mL。用 1 mL 移液管移取此标准储备液 1.00 mL 至 100 mL 容量瓶, 超纯水定容, 得到 SCN⁻浓度为 10.0 mg/L 的标准中间液。吸取此标准中间

液 0.050、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00 mL 于 10 mL 容量瓶中, 超纯水定容, 得到 SCN⁻浓度为 0.0500、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00 mg/L 的标准工作溶液。

2.4 样品处理

精确称取 5.00 g 样品(精确至 0.01 g)于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 乙腈沉淀蛋白, 纯水定容到 100 mL。上层液体冷冻离心 10 min(4℃, 10000 r/min), 上清液依次经已活化的 OnGuard II RP 柱和 0.22 μm 水性滤膜过滤(弃去最初的 3 mL 滤液), 滤液用离子色谱仪测定, 以硫氰酸盐的色谱峰面积定量, 以保留时间定性^[13]。

2.5 计算公式

$$X = \frac{c \times V}{m \times R}$$

式中: X —液态奶中硫氰酸盐的含量, mg/kg;

c —由标准曲线得到试样溶液中硫氰酸盐的浓度, mg/L;

m —液态奶的取样量, g;

V —提取液的定容体积, mL;

R —方法回收率。

2.6 不确定度来源分析

从实验过程和数学模型分析, 牛乳中硫氰酸盐含量测定的不确定度主要来自于以下几个方面。

2.6.1 重复性测量引入的不确定度, 由样品的均匀性、处理过程的一致性、进样的重复性、仪器波动以及人员操作等重复性过程引入。

2.6.2 样品前处理过程, 包括样品称量和定容引入的不确定度。

2.6.3 标准曲线回归引入的不确定度。

2.6.4 标准系列溶液配制过程中引入的不确定度, 包括标准品纯度、标准品称量、稀释定容、取样体积、温度变化等引入的不确定度。

2.6.5 回收率引入的不确定度。

2.6.6 离子色谱仪器引起的不确定度。

2.6.7 试剂空白引入的不确定度, 本实验所需用水一律使用高纯水, 通过多次试剂空白测定, 均未检出硫氰酸盐, 因此试剂空白对样品测定结果的影响可以忽略不计。

2.6.8 采样过程中引入的不确定度, 牛乳样品由专

人负责采样, 样品现场采集后立即冷冻封存, 使含水率等损失最小, 当天送达实验室, 并且在最短时间内完成测定, 最大程度降低采样过程对结果的影响。

3 各分量不确定度评定

3.1 重复性测定引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(\bar{X})$

平行制备 8 份样品, 用离子色谱仪测定, 结果见表 1。属于 A 类不确定度, 用贝塞尔公式计算。

单个测得值的标准偏差

$$s(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.037, \text{ 标准不确定度}$$

$$u(\bar{X}) = \frac{s(X)}{\sqrt{n}} = 0.013, \text{ 相对标准不确定度}$$

$$u_{rel}(\bar{X}) = \frac{u(\bar{X})}{\bar{X}} = 0.0077。$$

3.2 样品称量的相对标准不确定度 $u_{rel}(m)$

应用分度值为 0.01 g 的分析天平, 称量样品 5.00 g, 精确到小数点后第二位, 查阅天平检定证书, 在 0~50 g 范围内, 天平的误差为 0.05 g, 由天平称量导致样品质量的不确定度按均匀分布为:

$$u(m) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.0289 \text{ g}, \quad u_{rel}(m) = \frac{0.0289}{5.00} = 0.0058。$$

3.3 由样品定容引起的相对标准不确定度 $u_{rel}(V)$

样品定容引入的不确定度因素主要包括 100 mL 容量瓶体积校准和温度变化两个方面。

3.3.1 100 mL 容量瓶校准引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_1)$

根据《常用玻璃量具检定规程》(JJG 196-2006)^[14], A 级 100 mL 容量瓶最大允差为 0.10 mL, 按照矩形分布, 样品定容引入的相对标准不确定度

$$u_{rel}(V_1) = \frac{0.10}{\sqrt{3} \times 100} = 0.00058。$$

3.3.2 温度变化引起的不确定度 $u_{rel}(V_{1t})$

容量瓶标示值为 20℃校正值。实验中控制室温为 20℃±3℃, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 明显大于玻璃的体积膨胀, 因此只考虑水的体积膨胀产生的不确定度。由温度变化引起的水的体积变化 $\Delta V = 100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.063$, 按照矩形分布, 则 $u(V_{1t}) = \Delta v / k = 0.063 / \sqrt{3} = 0.036$, $u_{rel}(V_{1t}) = 0.036 / 100 = 0.00036$ 。

合并 $u_{rel}(V_1)$ 和 $u_{rel}(V_{1t})$ 得到样品定容引起的相对标准不确定度 $u_{rel}(V) = \sqrt{u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_{1t})} = \sqrt{0.00058^2 + 0.00036^2} = 0.00068$ 。

3.4 标准曲线回归的相对标准不确定度 $u_{rel}(\text{curve})$

标准曲线采用 6 种质量浓度的标准溶液, SCN^- 浓度分别为 0.0500、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00 mg/L, 按 2.2 所述条件进样测定, 每个浓度点重复测量 3 次, 溶液浓度以及对应峰面积 y 见表 2, 计算每个浓度点的平均峰面积分别为 0.0091、0.0264、0.0684、0.1947、0.4172 和 0.8960 $\mu\text{S} \cdot \text{min}$ 。

按 2.4 所述方法制备 1 份样品溶液, 用离子色谱仪连续进行 6 次测定, 6 次测定 SCN^- 结果分别为 0.0860、0.0867、0.0862、0.0849、0.0860、0.0854 mg/L, 平均值为 0.0859 mg/L。

采用最小二乘法对 6 个标准溶液浓度和平均峰面积进行回归处理, 得到回归方程 $y = 0.455x - 0.023$, 相关系数 $r = 0.9996$, 式中 y 为峰面积, x 为样品浓度, 斜率 $b = 0.455$, 截距 $a = -0.023$ 。标准曲线拟合引入的不确定度的详细计算方法见表 2。

表 1 样品中 SCN^- 含量重复测定结果($n=8$)
Table 1 SCN^- content in the samples of the repeated determination($n=8$)

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
含量 X (mg/kg)	1.622	1.720	1.666	1.734	1.724	1.698	1.720	1.708
平均值 \bar{X} (mg/kg)	1.699							

表 2 浓度-峰面积拟合曲线引起的相对不确定度计算一览表
Table 2 List of the relative uncertainty caused by curve regression

序号	x	y_i	X_i	$a+bx_i$	$[y_i-(a+bx_i)]^2$	$(X_i-\bar{x})^2$
		0.0086	0.069	0.0084	4.20E-08	0.328
1	0.0500	0.0095	0.0711	0.0094	2.24E-08	0.326
		0.0091	0.0701	0.0089	4.18E-08	0.327
		0.0274	0.1104	0.0272	2.82E-08	0.283
2	0.100	0.0274	0.1103	0.0272	4.56E-08	0.283
		0.0244	0.1037	0.0242	4.69E-08	0.290
		0.0675	0.1985	0.0673	3.33E-08	0.197
3	0.200	0.0668	0.1968	0.0665	6.55E-08	0.198
		0.0708	0.2057	0.0706	4.26E-08	0.190
		0.1952	0.4791	0.1950	4.39E-08	0.027
4	0.500	0.195	0.4787	0.1948	3.67E-08	0.027
		0.194	0.4764	0.1938	5.66E-08	0.027
		0.4174	0.9675	0.4172	3.52E-08	0.106
5	1.00	0.4192	0.9715	0.4190	2.81E-08	0.109
		0.415	0.9622	0.4148	3.96E-08	0.103
		0.8956	2.0183	0.8953	7.48E-08	1.89
6	2.00	0.8949	2.0169	0.8947	4.43E-08	1.89
		0.8975	2.0226	0.8973	4.71E-08	1.91
合计	3.85				7.75E-07	8.51
		$\bar{x} = 0.642$	$n=18$	$p=6$	$b=0.455$	$a=-0.023$

标准曲线的标准偏差为：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{7.75 \times 10^{-7}}{18 - 2}} = 0.00022。$$

由标准曲线拟合引入的不确定度为：

$$u_{rel}(curve) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2}} =$$

$$\frac{0.00022}{0.455} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{18} + \frac{(0.0859 - 0.642)^2}{8.51}} = 0.00025。$$

式中： y_i —实际测得的标准溶液色谱峰面积， $\mu\text{S} \cdot \text{min}$ ；

X_i —由标准曲线方程得出的标准溶液浓度的测定值， mg/L ；

p —样品测定液测定总次数；

n —标准溶液测定总次数；

x_0 —样品测定液的平均浓度， 0.0859 mg/L ；

\bar{x} —标准点浓度的平均值， mg/L 。

3.5 硫氰酸盐标准溶液配制的相对标准不确定度 $u_{rel}(c)$

标准溶液配制引入的不确定度主要包括标准品的纯度，标准品称量和定容，标准溶液稀释定容(刻度吸管和容量瓶)等引入的不确定度。

3.5.1 硫氰酸钾称量引入的不确定度 $u_{rel}(m_0)$

应用分度值为 0.1 mg 的分析天平称量固体硫氰酸钾 0.1672 g(精确到 0.0001 g), 查阅天平检定证书, 在 0~50 g 范围内, 天平的最大误差为 0.0002 g, 由天平称量导致的标准品质量的不确定度按均匀分布为:

$$u(m_0) = \frac{0.0002}{\sqrt{3}} = 0.00012 \text{ g}, \quad u_{rel}(m_0) = \frac{0.00012}{0.1672} = 0.00072$$

3.5.2 硫氰酸钾纯度引起的相对标准不确定度 $u_{rel}(P)$

硫氰酸钾的纯度为 (99.5±0.5)%, $k=2$, 则

$$u_{rel}(P) = \frac{0.5\%}{2} = 0.25\%$$

3.5.3 标准储备液定容引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{\text{储}})$

计算方法同 3.3, $u_{rel}(V_{\text{储}}) = 0.00068$ 。

3.5.4 标准使用液配制引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{\text{使}})$

标准使用液的配制用到 1 mL 单标线移液管和 100 mL 容量瓶。

根据 JJG 196-2006^[14], 1 mL 移液管的允许误差为 0.007 mL, 按照矩形分布, 相对标准不确定度 $u_{rel}(V_2) = \frac{0.007}{\sqrt{3} \times 1} = 0.0040$ 。1 mL 移液管由温度变化

引起的不确定度计算方法同 3.3.2, $u_{rel}(V_{2t}) = 0.00036$ 。

100 mL 容量瓶的相对标准不确定度计算方法同 3.3, $u_{rel}(V_3) = 0.00068$ 。

合并 $u_{rel}(V_2)$ 、 $u_{rel}(V_{2t})$ 和 $u_{rel}(V_3)$ 得到标准使用液的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{\text{使}}) = \sqrt{u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(V_{2t}) + u_{rel}^2(V_3)} = 0.0041$ 。

3.5.5 标准系列引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{\text{系}})$

用 1 mL 刻度吸管配制 0.0500、0.100、0.200 mg/L 和 0.500 mg/L 4 个浓度点, 用 5 mL 刻度吸管配制 1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 两个浓度点, 均采用 10 mL 容量瓶定容。

根据 JJG 196-2006^[14], 1 mL 刻度吸管的允许误差为 0.008 mL, 按照矩形分布, 相对标准不确定度 $u_{rel}(V_3) = \frac{0.008}{\sqrt{3} \times 1} = 0.0046$ 。1 mL 刻度吸管由温度变化引起的不确定度计算方法同 3.3.2, $u_{rel}(V_{3t}) = 0.00036$ 。合并 $u_{rel}(V_3)$ 和 $u_{rel}(V_{3t})$ 得到 1 mL 刻度吸管的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_3') = 0.0046$ 。

根据 JJG 196-2006^[14], 5 mL 刻度吸管的允许误差为 0.025 mL, 按照矩形分布, 相对标准不确定度 $u_{rel}(V_4) = \frac{0.025}{\sqrt{3} \times 5} = 0.0029$ 。5 mL 刻度吸管由温度变

化引起的不确定度计算方法同 3.3.2, $u_{rel}(V_{4t}) = 0.00036$ 。合并 $u_{rel}(V_4)$ 和 $u_{rel}(V_{4t})$ 得到 5 mL 刻度吸管的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_4') = 0.0029$ 。

根据 JJG 196-2006^[14], 10 mL 容量瓶最大允差为 0.020 mL, 按照矩形分布, 标准溶液定容引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_5) = \frac{0.020}{\sqrt{3} \times 10} = 0.0012$ 。10 mL 容

量瓶由温度变化引起的不确定度计算方法同 3.3.2, $u_{rel}(V_{5t}) = 0.00036$ 。合并 $u_{rel}(V_5)$ 和 $u_{rel}(V_{5t})$ 得到 10 mL 刻度吸管的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_5') = 0.0013$ 。

0.0500、0.100、0.200、0.500 mg/L 四个浓度点的相对标准不确定度为 $u_{rel}(V_{0.05}) = \sqrt{u_{rel}^2(V_3') + u_{rel}^2(V_5')} = 0.0048$;

1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 两个浓度点的相对标准不确定度为 $u_{rel}(V_{0.05}) = \sqrt{u_{rel}^2(V_4') + u_{rel}^2(V_5')} = 0.0032$ 。

将各浓度点不确定度进行合成, 计算标准系列的相对标准不确定度为 $u_{rel}(V_{\text{系}}) = 0.011$ 。

将上述 3.5.1~3.5.5 计算的各不确定度进行合成, 得到硫氰酸盐标准溶液配制的相对标准不确定度 $u_{rel}(c) =$

$$\sqrt{u_{rel}^2(m_0) + u_{rel}^2(P) + u_{rel}^2(V_{\text{储}}) + u_{rel}^2(V_{\text{使}}) + u_{rel}^2(V_{\text{系}})} = 0.012$$

3.6 回收率的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$

取 3.1 中 8 次测定结果的平均值 1.699 mg/kg 作为该样品中硫氰酸盐含量的近似真值, 平行制备 8 份此样品的加标溶液, 加标量为 4.0 mg/kg, 进样测定, 分别计算回收率, 8 次回收率结果的平均值为

$$94.42\%。标准偏差 S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} = 0.017, \text{ 回收}$$

率的相对标准不确定度 $u_{rel}(R) = \frac{S_R}{R \times \sqrt{n}} = \frac{0.0017}{0.9442 \times \sqrt{8}} = 0.0064$ 。

采用 t 检验法对回收率进行显著性检验, $t = \frac{|1.0 - \bar{R}|}{u(R)} = \frac{1 - 0.9442}{0.017/\sqrt{8}} = 9.28$, 查表 $t_{0.95}(5) = 2.57$, $t >$

$t_{0.95}(5)$, 说明 \bar{R} 与 1 之间有显著性差异, 实验结果必须用回收率进行校正。

3.7 离子色谱仪器引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(Y)$

实验使用 DIONEX ICS-2500 型离子色谱仪, 检定证书给出在 0.05~50 mg/L 范围内, 标准不确定度为 1.6%, $k=2$ 。由离子色谱仪引起的相对标准不确定度分量为 $u_{rel}(Y) = \frac{1.6\%}{2} = 0.008$ 。

4 合成本方法的相对标准不确定度 $u_{rel}(X)$ 和扩展不确定度 U

4.1 相对标准不确定度计算

将 3 中的各不确定度分量进行合并, 得到相对标准不确定度

$$u_{rel}(X) = \sqrt{u_{rel}^2(\bar{X}) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(curve) + u_{rel}^2(c) + u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(Y)} = \sqrt{0.0077^2 + 0.0058^2 + 0.00068^2 + 0.00025^2 + 0.012^2 + 0.0064^2 + 0.008^2} = 0.0185。$$

4.2 扩展不确定度 U

标准不确定度 $u(X) = u_{rel}(X) \times \bar{X} = 0.0185 \times 1.699 = 0.0314$ mg/kg。95%置信概率下取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度 $U = u(X) \times 2 = 0.0314 \times 2 = 0.063$ mg/kg。

4.3 测量结果表示

用离子色谱法测定牛乳中硫氰酸盐含量, 取样量为 5.00 g, 该样品中硫氰酸盐含量为 (1.699 ± 0.063) mg/kg, $k=2$ 。

5 讨 论

5.1 相对标准不确定度分量

将上述各不确定度分量汇总于表 3, 可以看出标准系列溶液的配制是不确定度的主要来源, 离子色谱仪、测量的重复性、回收率以及样品称量对不确定度的影响也较大。

5.2 标准溶液配制引起的相对标准不确定度分量

标准溶液配制过程对不确定度影响最大, 对

该过程进一步分析, 将该过程的不确定度分量汇总于表 4, 可以看出标准系列配制是此过程不确定度的主要来源, 其次是标准使用液的配制和试剂纯度。

表 3 相对标准不确定度分量汇总表
Table 3 Summary of the relative standard uncertainty components

各不确定度分量	相对标准不确定度
样品重复性测定引入的	0.0077
样品称量引入的	0.0058
由样品定容引入的	0.00068
标准曲线回归引入的	0.00025
标准溶液配制引入的	0.012
回收率引入的	0.0064
离子色谱引入的	0.008

表 4 标准溶液配制引起的相对标准不确定度分量汇总表
Table 4 List of the relative standard uncertainty components caused by the preparation of standard solution

相对标准不确定度分量	数值
称量引起的	0.00072
纯度引起的	0.0025
定容引起的	0.00068
标准使用液配制引入的	0.0041
标准系列配制引入的	0.011

6 结 论

标准系列溶液配制是本方法不确定度的主要来源, 因此为了降低不确定度, 提高分析结果的准确度, 可以使用高纯度的标准品配制标准溶液, 或者直接购买有证标准物质。此外, 还可适当增加样品和回收率的重复测定次数, 必要时用回收率进行结果校准; 以及改用更精密的天平称量样品(本方法如改用精度为 0.001 g 的天平称量, 则样品称量的不确定度 $u_{rel}(m) = \frac{0.005}{\sqrt{3} \times 5} = 0.00058$, 对不确定度的影响就会降低很多)。

参考文献

- [1] 顾欣, 黄土新, 李丹妮, 等. 乳中硫氰酸盐对人类健康的风险评估[J]. 中国兽药杂志, 2010, 44(9): 45-49, 52.
Gu X, Huang SX, Li DN, *et al.* Human health risk assessment of thiocyanate in milk [J]. *Chin J Veter Drug*, 2010, 44(9): 45-49, 52.
- [2] 荫硕焱, 贺巍巍, 赵凯, 等. 乳品中硫氰酸盐的食品安全对策[J]. 卫生研究, 2013, 42(3): 529-530.
Yin SY, He WW, Zhao K, *et al.* Safety strategy of thiocyanate in dairy food [J]. *J Hyg Res*, 2013, 42(3): 529-530.
- [3] 李锦, 燕阔, 刘玉欣, 等. 固相萃取-超滤离心-离子色谱法测定冰淇淋和雪糕中的硫氰酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(10): 1537-1539.
Li J, Yan K, LIU YX, *et al.* Determination of thiocyanate in ice cream by SPE ultrafiltration centrifugation Ion chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2015, 25(10): 1537-1539.
- [4] 杨一刚. 离子色谱测定乳制品中硫氰酸钠含量[J]. 食品工程, 2012, (2): 55-57.
Yang YG. Ion chromatographic determination of the sodium thiocyanate content in dairy products [J]. *Food Eng*, 2012, (2): 55-57.
- [5] 丛鑫, 苏葳艺, 赵晓云, 等. 离子色谱法同时测定牛乳及牛乳制品中硫氰酸盐和高氯酸盐[J]. 沈阳药科大学学报, 2013, 30(8): 601-604.
Cong X, Su WY, Zhao XY, *et al.* Determination of thiocyanate and perchlorate in milk and dairy products by ion chromatography [J]. *J Shenyang Pharm Univ*, 2013, 30(8): 601-604.
- [6] 倪竹南, 谭莹, 吴平谷. 奶制品中硫氰酸盐的离子色谱-电导检测方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 231(10): 2244-2246.
Ni ZN, Tan Y, Wu PG. Research on determination of thiocyanate in dairy products by ion chromatography - conductivity detection [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2013, 231(10): 2244-2246.
- [7] 寇志华. 离子色谱法测定牛奶中的硫氰酸根[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(4): 709-710.
Kou ZH. Measurement of thiocyanate radical in milk by ion chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2012, 22(4): 709-710.
- [8] 刘芳, 张亦红, 周焕英, 等. 离子色谱法测定鲜牛奶中硫氰酸根的不确定度评估[J]. 解放军预防医学杂志, 2013, 31(6): 511-513.
Liu F, Zhang YH, Zhou HY, *et al.* Assessment of the uncertainty in determination of thiocyanate in fresh milk by ion chromatography [J]. *J Prev Med CPLA*, 2013, 31(6): 511-513.
- [9] 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].
- [10] 倪晓丽. 化学分析测量不确定度评定指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2008.
Ni XL. Evaluation of uncertainty in chemical analysis guide [M]. Beijing: China Metrology publishing House, 2008.
- [11] 倪育才. 实用测量不确定度评定(第4版)[M]. 北京: 中国质检出版社, 2014.
Ni YC. Practical measurement uncertainty evaluation(IV) [M]. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2014.
- [12] 李慎安, 王玉莲, 范巧成. 化学实验室测量不确定度[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
Li SA, Wang YL, Fan QC. Measurement uncertainty in chemical laboratory [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [13] 杨大进, 李宁. 2013 年国家食品污染和有害因素风险工作手册[M]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
Yang DJ, Li N. Manual for China national food contamination and harmful factors risk monitoring in 2013[M]. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2012.
- [14] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].
JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



李锦, 主管技师, 硕士, 主要研究方向为食品与饮用水安全检测。
E-mail: xiaojinlee_2004@sina.com



刘玉欣, 主任技师, 主要研究方向为食品及饮用水质量与安全检测技术。
E-mail: hbcdc1208@163.com