

分光光度法测定火腿肠中亚硝酸盐含量的 不确定度评定

戚 亭, 郭利攀*, 裴 华, 徐 晓, 汪腊云, 朱晓薇

(绿城农科检测技术有限公司, 杭州 310000)

摘 要: 目的 根据 JJF1059.1-2012 《测定不确定度的评定与表示》和 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》测定火腿肠中亚硝酸盐含量并进行不确定度评定。**方法** 利用分光光度法测定火腿肠中亚硝酸盐含量, 并建立相应的数学模型对测定过程中的称量、定容、分取、稀释、测定等引入的不确定度来源及其分量进行系统的分析。**结果** 火腿肠中亚硝酸盐含量为 4.31 mg/kg, 置信概率为 95% 时, 最终得到测量的扩展不确定度为 0.138 mg/kg ($k=2$)。**结论** 火腿肠亚硝酸盐测定过程中最主要的不确定度来源为最小二乘法拟合的曲线, 可通过减小标准品称量、定容等操作误差对曲线绘制的影响, 进而有效降低最终检测结果的扩展不确定度。

关键词: 亚硝酸盐; 不确定度; 分光光度法; 火腿肠

Uncertainty evaluation of determination of nitrite in ham sausage by spectrophotometry

QI Ting, GUO Li-Pan*, PEI Hua, XU Xiao, WANG La-Yun, ZHU Xiao-Wei

(Greentown Agricultural Testing Technology Co., Ltd., Hangzhou 310000, China)

ABSTRACT: Objective To determine the nitrite content in ham sausage and evaluate the uncertainty according to JJF 1059.1-2012 *Evaluation and representation of measurement uncertainty* and GB 5009.33-2016 *National food safety standards-Determination of nitrite and nitrate in food*. **Methods** The nitrite content in ham sausage was determined by spectrophotometry, and the corresponding mathematical model was established to systematically analyze the source of uncertainty and its components, including weighing, constant volume, fractionation, dilution and so on. **Results** When the nitrite content in the ham was 4.31 mg/kg and the confidence probability was 95%, the expanded uncertainty was 0.138 mg/kg ($k=2$). **Conclusion** The standard curve is the main source of the component uncertainties, which can be effectively reduced by reducing the influence of the weighing and constant volume of the standard. Furthermore, the extended uncertainty of the final test result can be effectively reduced, furthermore, the extended uncertainty of the final test result can be effectively reduced.

KEY WORDS: nitrite; uncertainty; spectrophotometry; ham sausage

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1602800)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2018YFC1602800)

*通讯作者: 郭利攀, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品质量安全检测。E-mail: 715378484@qq.com

*Corresponding author: GUO Li-Pan, Engineer, Greentown Agricultural Testing Technology Co., Ltd., Room 301-310, 3/F, Building 3, No.688, Bin'an Road, Changhe Street, Binjiang District, Hangzhou, 310000, China. E-mail: 715378484@qq.com

1 引言

亚硝酸盐是一种常用于肉类制品中的发色剂, 同时又可以对产品起到防腐剂的作用, 但过量的亚硝酸盐可以降低人体血红蛋白载血的能力, 诱发人体消化系统癌变, 我国对食品中亚硝酸盐添加量有严格要求^[1]。目前对榨菜^[2]、腌菜^[3]、白菜^[4]、卤肉^[5]、香肠^[6]等基质中亚硝酸盐含量的不确定度评定研究较多, 但腌制/卤制食品腌卤前期微生物中硝酸盐还原酶活性强, 使得食品中亚硝酸盐含量显著增加, 随着腌制食品的发酵, 有机酸、低 pH 抑制硝酸盐还原酶活性, 降低亚硝酸盐含量^[7], 即腌制及卤制食品中亚硝酸盐含量受微生物活性、温度、pH 等因素影响较大, 而这些因素不易控制, 故在某种意义上, 腌卤制食品中亚硝酸盐含量测定的不确定度评定可能存在一定的缺点。目前对火腿肠中亚硝酸盐含量测定的不确定度评定研究较少, 火腿肠制作过程有高温蒸煮过程, 减少了微生物等环境对亚硝酸盐含量的影响, 不确定度来源可以量化计算, 从而可根据评定结果, 有效减小较大不确定来源对结果的影响, 确保测定的准确性, 故对其不确定度评定的意义较大。因此, 本研究利用分光光度法^[8,9]测定火腿肠中亚硝酸盐的含量, 并根据 JJF1059.1-2012^[10]和 GB/T 27418-2017《测量不确定度评定与表示》^[11], 对火腿肠中亚硝酸盐含量结果的不确定度进行计算和评定, 以期为评定测量结果质量提供理论依据及指导。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

BSA223S 电子天平(德国赛多利斯); T18 高速组织匀浆机[艾卡(广州)仪器设备有限公司]; HWS-28 电热恒温水浴锅(上海一恒科学仪器有限公司); UV-1800 紫外/可见分光光度计(日本岛津公司)。

亚硝酸钠(纯度≥99%, 美国 Sigma 公司); 饱和硼砂、乙酸锌(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 亚铁氰化钾、盐酸萘乙二胺(分析纯, 西陇化工股份有限公司); 对氨基苯磺酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 亚硝酸盐含量的测定

食品试样经沉淀蛋白质、除去脂肪后, 在弱酸条件下, 亚硝酸盐与对氨基苯磺酸重氮化后, 再与盐酸萘乙二胺偶合形成紫红色染料, 外标法测得亚硝酸盐含量^[12,13]。

2.2.2 试样处理过程

称取适量匀浆试样(如制备过程中加水, 应按加水量折算), 置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 加 12.5 mL 50 g/L 饱和硼砂溶液, 加入 70 °C 左右的水约 150 mL, 混匀,

于沸水浴中加热 30 min, 取出置冷水浴中冷却, 并放置至室温。定量转移上述提取液至 250 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。

2.2.3 建立数学模型

$$Y = \frac{m_2 \times 1000}{m_1 \times \frac{V_{\text{样}}}{V_{\text{总}}} \times 1000} \quad (1)$$

$$A_j = C_i b + a \quad (2)$$

$$m_2 = \frac{A_x - a}{b} \quad (3)$$

式中: Y —样品中亚硝酸盐含量, mg/kg;

m_2 —测定用样液中亚硝酸钠的质量, μg ;

1000—转换系数;

m_1 —试样质量, g;

$V_{\text{样}}$ —测定用样液体积, mL;

$V_{\text{总}}$ —试样处理液总体积, mL;

A_j —仪器响应吸光度;

C_i —曲线各点浓度;

A_x —测定用样液的吸光度;

a —截距;

b —斜率。

3 结果与分析

3.1 不确定来源分析

火腿肠中亚硝酸盐的不确定度主要来源于标准工作溶液的制备、称样质量、溶液定容、方法重复性以及标准曲线的拟合等方面^[14], 如表 1 所示, 其不确定度分量的构成如图 1 所示。

$$\frac{V_{\text{样}}}{V_{\text{总}}}$$

3.2 食品中亚硝酸盐的不确定度分析

亚硝酸盐测定步骤繁多, 影响最终测定结果, 故需逐步分析各个步骤产生的不确定度, 以期保证检测结果的准确性, 以下试验过程温度控制在(20±2) °C, 对水的体积的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 天平依据 JJG 1036-2008《电子天平计量检定规程》检定合格^[15], 玻璃器具根据 JJG 196-2006《常用玻璃器具检定规程》检定合格^[16]。

3.2.1 试样称量引入的相对标准不确定度 $\frac{U(m_1)}{m_1}$

称样量为 5.062 g, 设备检定证书标明其误差为 ±0.2 mg, 为均匀分布, 故其 k 值为 $\sqrt{3}$, 由于样品称量时有去皮和称量两次操作, 计算 2 次分量:

表 1 不确定度来源
Table 1 Source of uncertainty

标准不确定度来源	称样	定容、分取、稀释等	测量
B 类	天平(均匀分布)	容量瓶(三角分布) 移液管(三角分布) 比色管(均匀分布)	曲线拟合(正态分布)
A 类			重复性测量(正态分布)

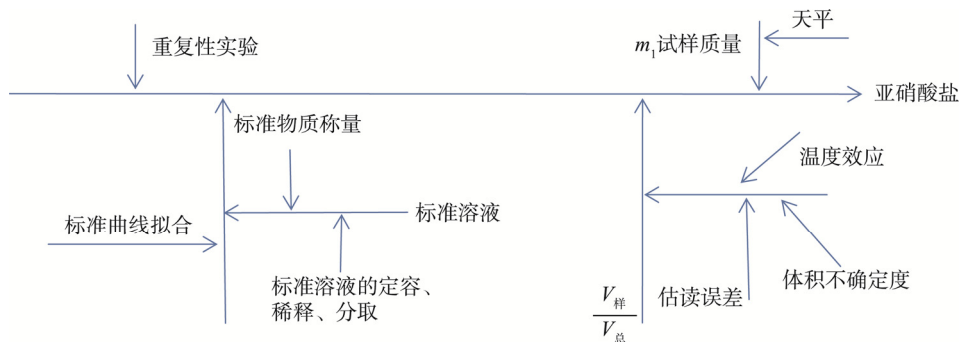


图 1 不确定度分量的构成

Fig.1 Sources of uncertainty components

$$U(m_1) = \sqrt{2} \times \frac{0.2}{\sqrt{3}} = 0.163 \text{ mg} \quad (4)$$

$$\frac{U(m_1)}{m_1} = \frac{0.163}{5.062 \times 1000} = 3.2 \times 10^{-5} \quad (5)$$

3.2.2 测定用样液体积引入的 B 类相对标准不确定度 $\frac{U(V_{\text{样}})}{V_{\text{样}}}$

(1) 25 mL 单刻度移液管引起的标准不确定度 $U(V_1)$ 分析

25 mL 移液管的标准不确定度来源: 容器容量允差为 ± 0.03 mL, 取均匀分布的 $k = \sqrt{3}$, 换算成标准偏差 $U(V_{1.1}) = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.017$ mL; 移液管满刻度时, 人员估读的误差约为 ± 0.01 mL, 按照三角分布的 $k = \sqrt{6}$, $U(V_{1.2}) = \frac{0.01}{\sqrt{6}} = 0.0041$ mL; 假设移液管中溶液的温度与校正时的温度不同, 温度差为 2°C , 取均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 标准偏差: $U(V_{1.3}) = \frac{25 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0061$ mL。

故合成标准不确定度和相对标准不确定度分别如公式(6)、(7)所示:

$$U(V_1) = \sqrt{U(V_{1.1})^2 + U(V_{1.2})^2 + U(V_{1.3})^2} = 0.019 \text{ mL} \quad (6)$$

$$\frac{U(V_1)}{V_1} = \frac{0.017}{25} = 0.00076 \quad (7)$$

(2) 50 mL 比色管引入的不确定度 $U(V_2)$

50 mL 比色管标准不确定度来源为: 50 mL 比色管容

量允差为 ± 0.5 mL, 取均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 标准偏差 $U(V_{2.1}) = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.29$ mL; 假设移液管中溶液的温度与校正时的温度不同, 温度差为 2°C , 取均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 标准偏差 $U(V_{2.2}) = \frac{50 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.012$ mL。

则由比色管引入的合成标准不确定度值和相对标准不确定度如公式(8)、(9)所示:

$$U(V_2) = \sqrt{U(V_{2.1})^2 + U(V_{2.2})^2} = 0.29 \text{ mL} \quad (8)$$

$$\frac{U(V_2)}{V_2} = \frac{0.29}{50} = 0.0058 \quad (9)$$

综上所述, 试样处理过程中引入的 B 类相对标准不确定度:

$$\frac{U(V_{\text{样}})}{V_{\text{样}}} = \sqrt{\frac{U(V_1)^2}{V_1^2} + \frac{U(V_2)^2}{V_2^2}} = 0.0058 \quad (10)$$

3.2.3 试样处理液总体积引入的相对标准不确定度 $\frac{U(V_{\text{总}})}{V_{\text{总}}}$

(1) 250 mL 容量瓶引入的不确定度 $U(V_{\text{总}})$

250 mL 容量瓶的标准不确定度来源为: 容量允差为 ± 0.05 mL, 取均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 换算成标准偏差 $U(V_{\text{总}1}) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029$ mL; 充满液体至容量瓶刻度的估读误差约为 ± 0.05 mL, 按照三角分布的 $k = \sqrt{6}$, 换算成标准

偏差 $U(V_{总.2}) = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.020 \text{ mL}$; 假设移液管中溶液的温度与校正时的温度不同, 温度差为 $2 \text{ }^\circ\text{C}$, 按均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 标准偏差 $U(V_{总.3}) = \frac{250 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.061 \text{ mL}$ 。

故合成标准不确定度和相对标准不确定度分别如公式(11)、(12)所示:

$$U(V_{总}) = \sqrt{U(V_{总.1})^2 + U(V_{总.2})^2 + U(V_{总.3})^2} = 0.070 \text{ mL} \quad (11)$$

$$\frac{U(V_{总})}{V_{总}} = \frac{0.070}{250} = 0.00028 \quad (12)$$

3.2.4 标准物质含量浓度导致的相对标准不确定度 $\frac{U_{标准}}{C_{标准}}$

标准物质含量引入的不确定度为B类不确定度, 准确称取 0.1000 g 于干燥器中干燥 24 h 的亚硝酸钠, 溶解定容至 500 mL 容量瓶中, 此为浓度为 $200 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 的亚硝酸钠标准储备液, 进行后续稀释操作, 使溶液每毫升含 $5.0 \text{ } \mu\text{g}$ 亚硝酸钠。

(1) 万分之一天平引入的不确定度 U_1

天平检定证书表明其误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$, 均匀分布的 $k = \sqrt{3}$, 称量时有去皮、称量两次操作, 计算两次分量

$$U_1 = \sqrt{2} \times \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.082 \text{ mg} \quad (13)$$

$$\frac{U_1}{m_1} = \frac{0.082}{0.1 \times 1000} = 8.2 \times 10^{-4} \quad (14)$$

(2) 500 mL 容量瓶引入的不确定度 U_2

500 mL 容量瓶的标准不确定度来源为: 容量允差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 取均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 换算成标准偏差 $U_{2.1} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}$; 容量瓶满刻度时, 人员估读的误差约为 $\pm 0.25 \text{ mL}$, 取三角分布 $k = \sqrt{6}$, 换算成标准偏差: $U_{2.2} = \frac{0.25}{\sqrt{6}} = 0.10 \text{ mL}$; 假设移液管中溶液的温度与校正时的温度不同, 温度差为 $2 \text{ }^\circ\text{C}$, 按均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 换成标准偏差 $U_{2.3} = \frac{500 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.12 \text{ mL}$ 。

故则由容量瓶引入的合成标准不确定度、相对标准不确定度值如公式(15)、(16)所示:

$$U_2 = \sqrt{U_{2.1}^2 + U_{2.2}^2 + U_{2.3}^2} = 0.16 \text{ mL} \quad (15)$$

$$\frac{U_2}{V_2} = \frac{0.16}{500} = 0.00032 \quad (16)$$

(3) 5 mL 无分度移液管标准不确定度 U_3 的分析

5 mL 移液管的标准不确定度来源为: 容量允差为 $\pm 0.025 \text{ mL}$, 取均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 换算成标准偏差 $U_{3.1} = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.014 \text{ mL}$; 充满液体至移液管刻度的估读

误差约为 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 按照三角分布的 $k = \sqrt{6}$, 换算成标准偏差 $U_{3.2} = \frac{0.01}{\sqrt{6}} = 0.0041 \text{ mL}$; 假设移液管中溶液的温度与校正时的温度不同, 温度差为 $2 \text{ }^\circ\text{C}$, 按均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 标准偏差 $U_{3.3} = \frac{5 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0012 \text{ mL}$ 。

故合成标准不确定度和相对标准不确定度分别如公式(17)、(18)所示:

$$U_3 = \sqrt{U_{3.1}^2 + U_{3.2}^2 + U_{3.3}^2} = 0.015 \text{ mL} \quad (17)$$

$$\frac{U_3}{V_3} = \frac{0.015}{5} = 0.0030 \quad (18)$$

(4) 200 mL 容量瓶引起的不确定度 U_4 的分析

200 mL 容量瓶的标准不确定度来源为: 容量允差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 取均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 换算成标准偏差 $U_{4.1} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}$; 容量瓶满刻度时, 人员估读误差约为 0.15 mL , 按照三角分布的 $k = \sqrt{6}$, 换算成标准偏差 $U_{4.2} = \frac{0.15}{\sqrt{6}} = 0.061 \text{ mL}$; 假设移液管中溶液的温度与校正时的温度不同, 温度差为 $2 \text{ }^\circ\text{C}$, 按均匀分布 $k = \sqrt{3}$, 转换成标准偏差 $U_{4.3} = \frac{200 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.048 \text{ mL}$

故引入的合成标准不确定度和相对标准不确定度值分别如公式(19)、(20)所示:

$$U_4 = \sqrt{U_{4.1}^2 + U_{4.2}^2 + U_{4.3}^2} = 0.083 \text{ mL} \quad (19)$$

$$\frac{U_4}{V_4} = \frac{0.083}{200} = 0.00042 \quad (20)$$

(5) 标准曲线拟合产生的不确定度 U_5 的分析

按照实验方法测定的标准系列的吸光度, 见表 2。

由最小二乘法计算得到的回归方程为 $A_j = C_i b + a$, 截距 $a = 0.0021$, 斜率 $b = 0.0153$, 相关系数 $r = 0.9997$ 。

本次对样品进行 3 次吸光度测量, 代入公式计算得出样品亚硝酸盐含量平均值为 $y = 4.31 \text{ mg/kg}$ 。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=i}^n [A_j - (a + bC_i)]^2}{n-2}} \quad (21)$$

其中 A_j 为仪器测定的吸光度值; $a + bC_i$ 为拟合曲线计算的吸光度值, 其中 $\bar{C} = 5.62$ 为标准系列浓度测定的平均值; $p = 3$ 为样品溶液重复测定的次数; n 为标准系列个数为 8。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=i}^n [A_j - (a + b\bar{C})]^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{7.33 \times 10^{-6}}{6}} = 0.001105 \quad (22)$$

$$S_0 = \sum_{j=1}^n (C_i - \bar{C})^2 = 114.4 \quad (23)$$

表 2 标准系列的吸光度
Table 2 Absorbance of standard series

浓度 $C_i/(\mu\text{g/mL})$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	7.5	10.0	12.5	$\bar{C}=5.62$
吸光度值(A_i)	0.0157	0.0328	0.0486	0.0641	0.0795	0.1171	0.1535	0.1934	
$A_i=a+bc_i$	0.0174	0.0327	0.0480	0.0633	0.0786	0.117	0.155	0.193	
$(A_i-A_j)^2$	2.89×10^{-6}	1.00×10^{-8}	3.60×10^{-7}	6.40×10^{-7}	8.10×10^{-7}	6.25×10^{-8}	2.56×10^{-6}	2.5×10^{-9}	$\sum(A_i-A_j)^2=7.33 \times 10^{-6}$
$(C_i-C)^2$	21.39	13.14	6.89	2.64	0.39	3.52	19.14	47.27	$\sum(C_i-C)^2=114.4$

$$U_5 = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C-\bar{C})^2}{S_0}} = 0.048 \quad (24)$$

故由曲线拟合引入的相对标准不确定度

$$U_{5rel} = \frac{U(C_1)}{C} = \frac{0.068}{5.62} = 0.012 \quad (25)$$

$$\frac{U(C_{标准})}{C_{标准}} = \sqrt{\frac{U_1^2}{m_1^2} + \left(\frac{U_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{U_3}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{U_4}{V_4}\right)^2 + (U_{5rel})^2} = 0.012 \quad (26)$$

3.2.5 平行试验重复性引起的标准不确定度 $U(C)$ 计算
试样测量重现性引起的标准不确定度, 为 A 类标准不确定度, 记为 $U(C)$, 测定结果见表 3
利用极差法计算:

$$U(C) = \frac{R}{\sqrt{3}C} = \frac{4.41-4.26}{\sqrt{3} \times 2.33} = 0.037 \quad (27)$$

故由定容体积引入的相对标准不确定度为:

$$U_{rel} = \frac{U(C)}{\bar{X}} = 0.0086 \quad (28)$$

3.2.6 标准不确定度
标准不确定度一览表见表 4。

表 3 重复性试验数值
Table 3 Measurements of repeated experiment

测量次数	1	2	3	4	5
测定值/(mg/kg)	4.30	4.26	4.27	4.41	4.33
均值/(mg/kg)	4.31				

表 4 标准不确定度一览表
Table 4 The list of standard uncertainty

标准不确定度 $U(X_i)$	标准不确定度来源	标准不确定值
$\frac{U(m)}{m}$	样品称量相对不确定度	3.2×10^{-5}
$\frac{U(V_{总})}{V_{总}}$	250 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度(允差、温度变化+读数误差)	0.00028
$\frac{U(V_{样})}{V_{样}}$	测定用样液体积引入的 B 类相对标准不确定度	0.0058
$\frac{U(V_1)}{V_1}$	25 mL 无分度移液管引入的相对标准不确定度(允差+温度变化+读数误差)	0.00076
$\frac{U(V_2)}{V_2}$	50 mL 比色管引入的相对标准不确定度(允差+温度变化)	0.0058
$\frac{U_{标准}}{C_{标准}}$	标准物质引入的相对标准不确定度	0.012
$\frac{U_1}{m_1}$	标准物质称量引入的相对标准不确定度	8.2×10^{-4}
$\frac{U_2}{V_2}$	500 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度(允差+温度变化+读数误差)	0.00032
$\frac{U_3}{V_3}$	5 mL 无分度移液管引入的相对标准不确定度(允差+温度变化+读数误差)	0.0030
$\frac{U_4}{V_4}$	200 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度(允差+温度变化+读数误差)	0.00042
U_{5rel}	拟合曲线所产生的不确定度	0.012
U_{rel}	测量重复性所产生的不确定度	0.0086

3.2.7 相对合成标准不确定度

$$\frac{U(Y)}{Y} = \sqrt{\left[\frac{U(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{U(V_{\text{总}})}{V_{\text{总}}}\right]^2 + \left[\frac{U(V_{\text{样}})}{V_{\text{样}}}\right]^2 + \left[\frac{U_{\text{标准}}}{C_{\text{标准}}}\right]^2 + [U_{\text{rel}}]^2}$$

$$= \sqrt{(3.2 \times 10^{-5})^2 + (0.00028)^2 + (0.0058)^2 + (0.012)^2 + (0.0086)^2} \quad (29)$$

$$= 0.016$$

3.2.8 扩展不确定度分析

取包含因子 $k=2$ (近似 95% 置信概率), 则

$$U(Y) = 0.016 \times 4.31 = 0.069 \text{ mg/kg} \quad (30)$$

$$U_{95} = U(Y) \times k = 0.069 \times 2 = 0.138 \text{ mg/kg} \quad (31)$$

3.2.9 最后结果与表示

当火腿肠中亚硝酸盐测定结果为 4.31 mg/kg 时, 其测量扩展不确定度为 0.138 mg/kg ($k=2$), 故测量结果表示为 $Y = (Y \pm U(Y)) = (4.31 \pm 0.138) \text{ mg/kg} (k=2)$ 。

4 结论与讨论

在分光光度法测定火腿肠中亚硝酸盐的含量实验中, 对火腿肠重复测定 5 次, 亚硝酸含量的平均值约为 4.31 mg/kg, 其扩展不确定度为 0.138 mg/kg。火腿肠中亚硝酸盐测定结果的不确定度评定主要来源于重复测量引入的 A 类标准不确定度; B 类标准不确定度包括称样质量引入的标准不确定度、试样定容体积引入的标准不确定度、标准物质引入的标准不确定度以及标准曲线拟合引入的标准不确定度。且亚硝酸盐曲线拟合引入的不确定度最大, 当取置信概率为 95% 时, 最终得到测量的扩展不确定度为 0.138 mg/kg ($k=2$)。从标准不确定度的值看出, 曲线拟合引入的标准不确定度分量最大, 因此在实际操作中, 应尽量减小标准品的称量、定容等误差对曲线绘制的影响, 进而有效降低最终检测结果的扩展不确定度。

参考文献

- [1] 王流国, 王雪蒙. 减少食品中亚硝酸盐危害的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4): 1593-1598.
Wang LG, Wang XM. Research progress of method for reducing nitrite in foods [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(4): 1593-1598.
- [2] 牟建平, 章海平. 榨菜中亚硝酸盐测定的不确定度分析[J]. 职业与健康, 2008, 24(1): 28-30.
Mou JP, Zhang HP. Analysis of the uncertainty of the determination of nitrite in preserved szechuan pickle [J]. Occup Health, 2008, 24(1): 28-30.
- [3] 汪昌昊, 宋玉平, 霍玉发. 酱腌菜类食品中亚硝酸盐结果的不确定度评价[J]. 中国现代药物应用, 2009, 3(20): 210-211.
Wang CH, Song YP, Huo YF. Uncertainty evaluation of nitrite results in pickles [J]. Chin J Mod Drug Appl, 2009, 3(20): 210-211.
- [4] 郝晓莉, 赵瑛博, 陈芳芳. 分光光度法测定白菜中亚硝酸盐的不确定度评定[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 208-210.
Hao XL, Zhao YB, Chen FF. Evaluation of uncertainty in spectrophotometric determination of nitrite in chinese cabbage [J]. Food Sci, 2013, 34(6): 208-210.
- [5] 王佰洁, 邓立育, 刘鹏. 评定分光光度法测定酱肉制品中亚硝酸盐的不确定度[J]. 食品安全导刊, 2017, (21): 136-138.
Wang BJ, Deng LY, Liu P. Determination of uncertainty of nitrite in sauce and braised meat products by spectrophotometry [J]. China Food Saf

Magaz, 2017, (21): 136-138.

- [6] 刘长姣, 王磊, 杨柳. 分光光度法测定香肠中亚硝酸盐含量的不确定度评定[J]. 中国调味品, 2017, 42(7): 125-128.
- [7] Liu CJ, Wang L, Yang L. Uncertainty evaluation of nitrite content in sausage detected by spectrophotometry [J]. China Cond, 2017, 42(7): 125-128.
- [8] 纪凤娣. 蔬菜发酵过程中微生物变化和亚硝酸盐形成降解规律研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
Ji FD. Study on microbial changes and degradation law of nitrite formation in vegetable fermentation process [D]. Beijing: China Agricultural University, 2007.
- [9] GB 5009.33-2016 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].
GB 5009.33-2016 Determination of nitrite and nitrate in food [S].
- [10] Jansen S, Dera RTS, Ruth MSM, et al. Analysis of nitrite and nitrate in the corned beef and smoked beef by Using Visible Spectrophotometry method [J]. IOP Conference Series: Earth Environ Sci, 2018, 205(1): 1-6.
- [11] 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].
- [12] GB/T 27418-2017 测量不确定度的评定和表示[S].
GB/T 27418-2017 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [13] 罗惠明, 黄学泓, 陈建伟. 盐酸萘乙二胺法测定食品中亚硝酸盐含量不确定度的评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2007, 5: 29-32.
Luo HM, Huang XH, Chen JW. Uncertainty evaluation of measurement of nitrite in food by hydrochloric acid-naphthyl-ethylenediamine method [J]. Mod Meas Lab Manag, 2007, 5: 29-32.
- [14] 黄焕开, 徐雯映, 黎嘉惠. 分光光度法测定亚硝酸盐含量测量不确定度评定研究[J]. 现代农业科技, 2013, 34 (21): 280-282.
Huang HK, Xu WY, Li JH. Study on uncertainty evaluation of determination of nitrite content measurement by spectrophotometry [J]. Mod Agric Sci Technol, 2013, 34 (21): 280-282.
- [15] 裴华, 王爽, 陈小珍, 等. 食品添加剂-红曲米(粉)中色价的不确定度评定[J]. 中国酿造, 2013, 32(3): 134-136.
Pei H, Wang S, Chen XZ, et al. Evaluation of uncertainty of color value in food additive-red kojic rice (powder) [J]. China Brewing, 2013, 32(3): 134-136.
- [16] JJG 1036-2008 电子天平检定规程[S].
JJG 1036-2008 Verification regulation for electronic balance [S].
- [17] JJG 196-2006 常用玻璃器具检定规程[S].
JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



戚 亭, 硕士研究生, 主要研究方向为食品分析、检测研究。
E-mail: tingqi713@163.com



郭利攀, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品质量安全检测。
E-mail: 715378484@qq.com