

# 不同非线性曲线拟合方式对乳饮料中蔗糖含量的 不确定度评定

陈 静, 胡 雪, 段国霞, 武伦玮, 刘春霞, 宫慧丽, 刘丽君, 李翠枝\*, 吕志勇  
(内蒙古伊利实业集团股份有限公司, 呼和浩特 010110)

**摘 要:** **目的** 研究 2 种不同非线性曲线拟合方式对乳饮料中蔗糖检出限含量的不确定度评定。**方法** 参考 JJF 1059—2012《测量不确定度评定与表示》, 采用变量代换和乘幂方式的线性化法, 通过高效液相色谱-蒸发光散射检测器法测定乳饮料中蔗糖的含量方法建立数学模型, 对各个不确定度因素进行评估。**结果** 蔗糖平均含量为 0.21 g/100 g, 变量代换线性化法扩展不确定度为 27.8%, 乘幂方式的线性化法扩展不确定度在 95% 置信区间下为 3.3%。 $k=2$ 。**结论** 乘幂方式的线性化法适用于不确定度的评定。

**关键词:** 高效液相色谱法; 不确定度; 非线性拟合

## Evaluation of the uncertainty of sucrose content in milk beverage by different nonlinear curve fitting methods

CHEN Jing, HU Xue, DUAN Guo-Xia, WU Lun-Wei, LIU Chun-Xia, GONG Hui-Li,  
LIU Li-Jun, LI Cui-Zhi\*, LV Zhi-Yong

(Inner Mongolia Yili Industrial Group Co., Ltd., Hohhot 010010, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the uncertainty evaluation of sucrose detection limit in milk drinks by 2 different nonlinear curve fitting methods. **Methods** Referring to JJF 1059—2012 *Evaluation and expression of measurement uncertainty*, a mathematical model was established for the determination of sucrose content in milk beverage by means of variable substitution and power-up linearization, and the method of high performance liquid chromatography evaporative light-scattering detector was used to evaluate each uncertainty factor. **Results** The average sucrose content was 0.21 g/100 g, the expansion uncertainty of variable substitution linearization method was 27.8%, and the extended uncertainty of the power-up linearization method was 3.3% under 95% confidence interval,  $k=2$ . **Conclusion** The linearization method of power mode is suitable for the evaluation of uncertainty.

**KEY WORDS:** high performance liquid chromatography; uncertainty; nonlinear fitting

## 0 引 言

2019 年中国合格评定国家认可委员会(China National

Accreditation Service for Conformity Assessment, CNAS)发布了新的测量不确定度要求。开展检测的实验室应评定测量不确定度, 涉及行业非常广泛, 如轻工业<sup>[1-3]</sup>、制造

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2017YFE0110800)

Fund: Supported by the Key Projects of National Key Research & Development Projects in the 13th Five-Year Plan (2017YFE0110800)

\*通信作者: 李翠枝, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全预防控制。E-mail: lczg@yili.com

\*Corresponding author: LI Cui-Zhi, Master, Senior Engineer, Inner Mongolia Yili Industrial Group Co., Ltd., Hohhot 010110, China. E-mail: lczg@yili.com

业<sup>[4-5]</sup>、食品<sup>[6-8]</sup>、药品<sup>[9-11]</sup>等。虽然实验室评定不确定度时,可依据的通用方法甚多,如化学方面有 CNAS—CL01—G003:2019《测量不确定度的要求》、微生物方面有 RB/T 151—2016《食品微生物定量检测的测量不确定度评估指南》、其他应用方面有 CNAS—GL022—2018《基于质控数据环境检测测量不确定度评定指南》等。然而不确定度的通用方法在对众多具体实验方法进行不确定度评定时存在一定的局限性,目前利用线性曲线拟合的不确定度评定文献<sup>[12-14]</sup>相对较多,而对非线性曲线拟合的不确定度评定研究文献较少。分析检测常用的高效液相色谱-蒸发光散射检测器(high performance liquid chromatography-evaporative light-scattering detector, HPLC-ELSD)响应值拟合的曲线是典型的非线性曲线,且 ELSD 检测器的应用广泛,已用于医药<sup>[15-17]</sup>、烟草<sup>[18]</sup>、食品<sup>[19-22]</sup>等检测领域。但其不确定度评定文献很少,主要集中在 HPLC-ELSD 测定白酒中三氯蔗糖含量的不确定度评定<sup>[23]</sup>、液相色谱仪(ELSD 型)测量葡萄糖的检测限的不确定度评定等研究<sup>[24-25]</sup>。本研究采用变量代换转换成线性的最小二乘法<sup>[26]</sup>和乘幂方式的线性化法<sup>[27]</sup>进行拟合对 HPLC-ELSD 测定乳饮料中蔗糖检出限含量的不确定度进行评定,以期 HPLC-ELSD 法测定乳饮料中蔗糖含量在符合性声明中提供准确和可靠的数据依据,以及提供非线性曲线拟合不确定度评定的多种方式,为非线性曲线评定者提供更多的选择和参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料、试剂与样品

乙腈[色谱纯,(诺尔施)成都市科隆化学品有限公司];实验用水为 MiLLi-Q 超纯水;0.45 μm 微孔过滤器(上海安谱实验科技股份有限公司);标准品:蔗糖(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, CAS 号:57-50-1)(国药集团化学试剂有限公司)。样品:市售乳饮料添加蔗糖样品。

### 1.2 仪器与设备

1260 高效液相色谱仪(配 ELSD 检测器,美国安捷伦公司);AL204 分析天平(瑞士 METTLER-TOLEDO 公司);KQ-600DB 超声波发生器(中国昆山市超声仪器有限公司)。

### 1.3 测定方法

#### 1.3.1 试液的制备

参照 GB 5009.8—2016《食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定》,称取 10 g 样品于 100 mL 容量瓶中,加水充分溶解,加入乙酸锌和亚铁氰化钾沉淀剂各 5 mL,水定容,超声 30 min 后滤纸过滤,过 0.45 μm 微孔滤膜至上机小瓶,待上机测定。

#### 1.3.2 标准曲线的绘制

依次测定蔗糖标准使用液(0.1197、0.2394、0.5984、

1.197、1.795、2.394 mg/mL),记录峰面积,以峰面积为  $Y$  轴,以标准工作液的质量浓度为  $X$  轴,蒸发光散射检测器采用幂函数方程绘制标准曲线。

#### 1.3.3 试样的测定

将试样溶液使用高效液相色谱仪测定,记录样品峰面积,代入拟合的标准曲线中得到试样溶液中蔗糖的浓度。通过计算公式计算出样品中蔗糖含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 数学模型建立

利用高效液相色谱法确定蔗糖含量  $X$  的表示式为

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times n}{m \times 1000} \times 100 \quad (1)$$

式中, $X$ : 试样中蔗糖的含量, g/100 g;

$\rho$ : 试样待测液中蔗糖的上机浓度, mg/mL;

$\rho_0$ : 空白中蔗糖的上机浓度, mg/mL;

$V$ : 定容体积, mL;

$n$ : 稀释倍数;

$m$ : 样品质量, g;

1000: 换算系数;

100: 换算系数。

由于  $\rho_0$  检测结果为 0, 以上公式可转变为:

$$X = \frac{\rho \times V \times n}{m \times 1000} \times 100 \quad (2)$$

将相似影响因素输入量  $V$ ,  $\rho$  和  $n$  重复性因素进行组合,为输出量  $X$  重复性因素,因此无需对输入量  $V$ ,  $\rho$  和  $n$  重复性引入的不确定度分量分别评定,直接对测量结果(蔗糖含量)重复性引入不确定度分量进行评定。可将式(2)改为:

$$X = \frac{CV}{m} f_{\text{rep}} \quad (3)$$

由式(3)可知,输入量  $V$ 、 $C$ 、 $m$  和  $f_{\text{rep}}$  相互无关联,可采用方和根方法进行标准不确定度的合成。计算蔗糖含量的公式中只有输入量  $V$ 、 $C$ 、 $m$  的积,故用以下公式进行标准不确定度的合成:

$$u_{\text{Crel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}(C)^2 + u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}})^2} \quad (4)$$

式(4)中,灵敏度系数为  $c_1 = 1$ ,  $c_2 = -1$ ,  $c_3 = 1$ ,  $c_4 = 1$ 。

### 2.2 不确定度的来源分析

(1)蔗糖化合物上机浓度  $C$  引入的标准不确定度  $u(C)$ ,分析后包括 3 个来源:标准曲线拟合时所引入的标准不确定度  $u_1(C)$ ;标准品称量时所引入的标准不确定度  $u_2(C)$ ;标准溶液配制过程中所引入的标准不确定度  $u_3(C)$ 。可合并到  $u_2(C)$  和  $u(V)$  考虑,此处不单独评定。

(2)试样的体积  $V$  定容时所引入的标准不确定度  $u(V)$ ,分析后包括 2 个来源:容量瓶校准时引入的标准不确定度和定容时重复性引入的标准不确定,重复性可归入到蔗糖

含量的重复性  $f_{rep}$  中, 此处不做评定。此处只评定容量瓶的标准不确定度  $u_1(V)$ 。

(3) 试样的质量  $m$  称量时引入标准不确定度  $u(m)$ , 分析后来源为天平校准。因质量  $m$  不是直接测量给出, 实际是采用减量法得到, 即通过 2 次称量, 由一次回零(空瓶)称量得到。当称样量为 10.0351 g 时, 天平的最大允许误差为  $\pm 0.5$  mg。

(4) 蔗糖含量测量重复性引入的标准不确定度  $u(f_{rep})$ 。仪器的重复性和样品峰面积  $A$  测定引入的蔗糖含量  $X$  的不确定度合并到  $u(f_{rep})$ 。

### 2.3 不确定度计算

2.3.1 蔗糖拟合校准曲线引入的试样测量的相对标准不确定度分量  $u_{1rel}(C)$  评定

2.3.1.1 使用最小二乘法计算的相对标准不确定度分量  $u_{1rel}(C)$  评定

由于蒸发光散射检测器使用非线性拟合即幂函数方式拟合曲线, 曲线公式为公式(5)。

$$y = ax^b \tag{5}$$

公式(5)可变换为公式(6),  $\text{Ln}y = \text{Ln}a + b\text{Ln}x$  (6)

令  $Y = \text{Ln}y$ ,  $A = \text{Ln}a$ ,  $B = b$ ,  $X = \text{Ln}x$ , 代入公式(6)中有  $Y = A + BX$ , 通过上述变量的代换, 非线性曲线方程可以转化为关于变量  $Y$  和  $X$  的直线关系方程。

根据实验数据计算校准曲线方程为:

$$y = 1.2243734x + 7.841269 \tag{7}$$

式中  $y$  为蔗糖峰面积的 Ln 值,  $x$  为蔗糖质量浓度的 Ln 值, 相关系数为 0.9987。

对含蔗糖试样平行测量 6 次, 得到: 平均峰面积  $A_0 = 367.5368$ , 平均试样浓度  $C_0 = 0.2058$  mg/mL。以上数据可计算得出由最小二乘法拟合的校准曲线引入的溶液浓度

$C$  的标准不确定度分量  $u_1(C)$ 。

$$\begin{aligned} \text{曲线线性回归的标准偏差: } S &= \sqrt{\frac{1}{j-2} \sum_{i=1}^j (A_i - A_x)^2} \\ &= 0.0737 \end{aligned}$$

$$u_1(C) = S(C_0) = \frac{S}{a} \sqrt{\frac{1}{g} + \frac{1}{j} + \frac{(A_0 - A_x)^2}{a^2 \sum_{i=1}^j (C_i - C_0)^2}} =$$

$$\frac{0.0737}{1.22437} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{18} + \frac{(5.9068 - 5.9058)^2}{1.22437^2 \times 20.906}} = 0.0284$$

式中,  $A_x$ —当  $C = C_i$  时用式(7)计算得出的峰面积值;

$j = 18$ —为数据对  $(C_i, A_i)$  数目;

$g = 6$ —试样平行测量的次数。

所以, 拟合校准曲线引入的相对标准不确定度

$$u_{1rel}(C) = \frac{u_1(C)}{C_0} = \frac{0.0284}{0.2058} = 0.138 = 13.8\% \tag{8}$$

2.3.1.2 使用乘幂线性化法计算的相对标准不确定度分量  $u_{1rel}(C)$

通过乘幂法  $x^k$  可将弯曲的校准曲线改变信号坐标的变化程度达到将曲线拉直的目的。Excel 丰富的函数和强大的数据处理功能使其在不确定度评定中具有广泛的应用<sup>[28]</sup>。通过 Excel 电子表格可以确定最佳的幂指数  $K$  值。使用浓度的  $K$  次幂为  $x$  轴, 峰面积为  $y$  轴做散点图, 并标出线性趋势、公式及判定系数  $R^2$ , 从小到大逐一挑选  $K$  值至找到  $R^2$  最大的线性方程。此时  $K$  值是决定峰面积最佳变化的值。此曲线的浓度值变为  $x^k$ , 相应的  $x$  的不确定度方程变更为  $x^k$  的不确定度方程。由表 1 可知, 当  $k = 1.3959$  时,  $R^2$  最大。

表 1 蔗糖标准曲线信息数据  
Table 1 Information date of sucrose standard curve

序号	$y$	$x$	$x^{1.5}$	$x^{1.39}$	$x^{1.396}$	$x^{1.3959}$
1	205.996	0.11968	0.041403053	0.052293775	0.051631902	0.051642865
2	206.696	0.11968	0.041403053	0.052293775	0.051631902	0.051642865
3	205.646	0.11968	0.041403053	0.052293775	0.051631902	0.051642865
4	425.522	0.23936	0.117105519	0.137050837	0.135880145	0.135899574
5	423.006	0.23936	0.117105519	0.137050837	0.135880145	0.135899574
6	424.571	0.23936	0.117105519	0.137050837	0.135880145	0.135899574
7	1216.95	0.5984	0.462900209	0.489799461	0.488292723	0.488317798
8	1214.5	0.5984	0.462900209	0.489799461	0.488292723	0.488317798
9	1218.13	0.5984	0.462900209	0.489799461	0.488292723	0.488317798
10	3069.86	1.197	1.309607717	1.283958152	1.285344176	1.285321063
11	3064.06	1.197	1.309607717	1.283958152	1.285344176	1.285321063

表1(续)

序号	y	x	$x^{1.5}$	$x^{1.39}$	$x^{1.396}$	$x^{1.3959}$
12	3049.26	1.197	1.309607717	1.283958152	1.285344176	1.285321063
13	5363.3	1.795	2.404898101	2.255015802	2.262944883	2.262812503
14	5356.4	1.795	2.404898101	2.255015802	2.262944883	2.262812503
15	5363.84	1.795	2.404898101	2.255015802	2.262944883	2.262812503
16	7923.33	2.394	3.70412999	3.364980587	3.3826519	3.382356619
17	7929.56	2.394	3.70412999	3.364980587	3.3826519	3.382356619
18	7929.61	2.394	3.70412999	3.364980587	3.3826519	3.382356619
$R^2$	/	/	0.9993	0.9999735	0.99997563	0.99997564

根据实验数据计算校准曲线方程为:

$$y=2318.73102x+93.27750 \quad (9)$$

式中y为蔗糖峰面积值,x为蔗糖含量的 $x^{1.3959}$ ,相关系数为0.999。

以上数据可计算得出由最小二乘法拟合的校准曲线引入的溶液浓度C的标准不确定度分量 $u_1(C)$ 。

曲线回归标准偏差

$$S = \sqrt{\frac{1}{w-2} \sum_{i=1}^w (A_i - A_x)^2} = 14.7265。$$

$$u_1(C) = S(C_0) = \frac{S}{a} \sqrt{\frac{1}{z} + \frac{1}{w} + \frac{(A_0 - A_x)^2}{a^2 \sum_{i=1}^w (C_i - C_0)^2}} =$$

$$\frac{14.7265}{2318.73102} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{18} + \frac{(0.1183 - 0.1101)^2}{2318.73102^2 \times 26.489}} = 0.00299$$

式中, $A_x$ —当 $C=C_i$ 时用式(7)计算得出峰面积值;

$w=18$ —数据对 $(C_i, A_i)$ 数目;

$z=6$ —试样平行测量的次数。

所以,拟合校准曲线引入的相对标准不确定度

$$u_{1rel}(C) = \frac{u_1(C)}{C_0} = \frac{0.00299}{0.2058} = 1.45%。 \quad (10)$$

2.3.2 标准品称量时引入相对标准不确定度分量 $u_{2rel}(C)$ 的评定

测定使用的电子天平是经检定合格的,所以电子天

平校准引入的标准不确定度见表2。

表2 电子天平校准时引入标准不确定度 $u_1(m)$ Table 2 Standard uncertainty introduced by electronic balance calibration  $u_1(m)$ 

类型	允许误差	包含因子 k	标准不确定度 $u_{1s/p}(m)$	电子天平校准引入的标准不确定度 $u_1(m)$
示值误差	$\pm 0.05$ mg	2	0.029 mg	0.065 mg
偏载误差	$\pm 0.1$ mg	2	0.058 mg	

蔗糖标准品质量 m 称量的相对标准不确定度分量:

$$u_{2rel}(C) = \frac{u_1(m)\sqrt{2}}{m} = \frac{0.065 \text{ mg} \times \sqrt{2}}{1196.8 \text{ mg}} = 7.68 \times 10^{-5}。$$

则溶液浓度C的相对标准不确定度 $u_{rel}(C)$ 为最小二乘法计算得到的 $u_{rel}(C) = \sqrt{u_{1rel}(C)^2 + u_{2rel}(C)^2} = 13.8%。$  (11)

乘幂线性化法计算得到的

$$u_{rel}(C) = \sqrt{u_{1rel}(C)^2 + u_{2rel}(C)^2} = 1.45%。 \quad (12)$$

2.3.3 试样体积V定容时引入的标准不确定度 $u(V)$

分析后包括2个来源:容量瓶校准、定容时重复性影响,定容时重复性可归入到糖含量重复性 $f_{rep}$ 不确定度中,此次只评定校准引入的标准不确定度 $u_1(V)$ ,见表3、4。

表3 标准溶液配制过程移液枪校准所引入的不确定度

Table 3 Uncertainty introduced by pipette calibration in standard solution configuration

移液枪量程/ $\mu\text{L}$ (量取体积/ $\mu\text{L}$ )	实际测量误差/ $\mu\text{L}$	标准不确定度	相对标准不确定度	相对标准不确定度表示	使用次数
100 移液枪(50)	0.7	0.285773803	0.005715476	$u_{rel}50(V)$	1
100 移液枪(100)	0.2	0.081649658	0.000816497	$u_{rel}100(V)$	1
1000 移液枪(250)	0.4	0.230940108	0.00092376	$u_{rel}250(V)$	1
1000 移液枪(500)	0.4	0.230940108	0.00046188	$u_{rel}500(V)$	1
1000 移液枪(1000)	2.4	1.385640646	0.001385641	$u_{rel}1000(V)$	1
1000 移液枪(750)	2.4	0.979795897	0.001306395	$u_{rel}750(V)$	1

表 4 配制储备液、样品定容时容量瓶校准引入不确定度  
Table 4 Uncertainty introduced by volumetric flask calibration when preparing and constanting

容量瓶	允许误差/mL	包含因子 $k$	容量瓶体积不确定度 $u_1(V)$	相对标准不确定度 $u_{rel}(V_R)$	使用次数
100 mL A 级	±0.1	2	0.04082 mL	0.0004082	6
50 mL A 级	±0.05	2	0.02041 mL	0.0004082	1
10 mL A 级	±0.02	2	0.00816 mL	0.000816	6

蔗糖由移液枪和容量瓶带来的合成不确定度:

$$u_{rel}(V) = \sqrt{u_{rel}(V_Q)^2 + u_{rel}(V_R)^2} = 0.657\% \quad (13)$$

### 2.3.4 试样称量引入的相对标准不确定度分量 $u_{rel}(m)$

因质量  $m$  不是直接测量给出, 是采用减量法得到, 即通过 2 次称量, 由一次回零(空瓶)称量所得。每一次测量均有 2 个来源: 天平校准和重复性, 重复性可归入到蔗糖含量的重复性  $f_{rep}$  不确定度中, 其中天平校准时引入的标准不确定度  $u_1(m)=0.065 \text{ mg}$ 。

$m$  称量的相对标准不确定度分量  $u_{rel}(m)$ : 试样的质量  $m=10.0351 \text{ g}$ , 采用减量方法由 2 次测量相减给出, 则试样  $m$  称量的相对标准不确定度分量

$$u_{rel}(m) = \frac{u_1(m)\sqrt{2}}{m} = \frac{0.65 \text{ mg} \times \sqrt{2}}{10033.1 \text{ mg}} = 0.92 \times 10^{-4} \quad (14)$$

### 2.3.5 重复性引入的相对标准不确定度

称取相同样品 6 份(表 5), 同时进行处理后在相同液相色谱条件下进行检测, 蔗糖含量由 6 份样品的测量结果平均值给出为  $X_0=0.2053 \text{ g}/100 \text{ g}$ , 应用贝塞尔公式计算单

次测量的试验标准差为  $S(X) = \sqrt{\frac{1}{6-1} \sum_{i=1}^6 (X_i - X_0)^2}$

$$= 0.001854。S(\bar{X}) = \frac{S(X)}{\sqrt{n}} = \frac{0.001854}{\sqrt{6}} = 0.000757。$$

则蔗糖含量测量重复性引入的相对标准不确定度

$$u_{rel}(f_{rep}) = \frac{S(\bar{X})}{X_0} = 0.369\% \quad (15)$$

## 2.4 输出量相对合成标准不确定度评定

(1) 将式(11)、(13)、(14)、(15)代入式(4)中计算蔗糖含量相对合成标准不确定度  $u_{Crel}(X) = \sqrt{u_{rel}(C)^2 + u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(V)^2 + u_{rel}(f_{rep})^2} = 13.9\%$ 。

包含因子为  $k(x)=2$ , 包含概率为  $P \approx 95\%$ , 则蔗糖含量

的测量结果相对扩展不确定度  $U_{rel}$  为:  $U_{rel} = U_{Crel}(X) \times k(x) = 13.9\% \times 2 = 27.8\%$ 。

蔗糖测量结果由 6 份试样的平均值给出为  $X=0.21 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。蔗糖含量测量结果相对扩展不确定度  $U_{rel}=27.8\%$ , (或扩展不确定度  $U=0.059 \text{ g}/100 \text{ g}$ )由合成标准不确定度乘以包含因子  $k(x)=2$  给出, 提供  $P \approx 95\%$  的包含概率。

(2) 将式(12)、(13)、(14)、(15)代入式(4)中计算蔗糖含量的相对合成标准不确定度  $u_{Crel}(X) = \sqrt{u_{rel}(C)^2 + u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(V)^2 + u_{rel}(f_{rep})^2} = 1.64\%$ 。

包含因子为  $k(x)=2$ , 包含概率为  $P \approx 95\%$ , 则蔗糖含量的测量结果相对扩展不确定度  $U_{rel}$  为:  $U_{rel} = U_{Crel}(X) \times k(x) = 1.64\% \times 2 = 3.3\%$ 。

蔗糖测量结果由 6 份试样的平均值给出为  $X=0.21 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。蔗糖含量测量结果相对扩展不确定度  $U_{rel}=3.3\%$ , (或扩展不确定度  $U=0.0069 \text{ g}/100 \text{ g}$ )由合成标准不确定度乘以包含因子  $k(x)=2$  给出, 提供  $P \approx 95\%$  的包含概率。

## 3 结 论

非线性数据不能直接用线性公式拟合结果的不确定度, 需将非线性曲线转化成线性曲线后借助线性公式计算。通过变量代换转换成线性的最小二乘法进行拟合和乘幂方式的线性化法进行拟合, 计算乳饮料中蔗糖检出限含量的扩展不确定度分别为 27.8%和 3.3%。虽然 2 种非线性拟合方式均可对曲线进行不确定评定, 但由结果可知, 变量代换转换成线性的最小二乘法进行拟合的方法扩展不确定度较大, 拟合出的曲线线性较差, 误差较大, 此法不适合对乳饮料中蔗糖含量的不确定度评定。选择乘幂方式的线性化法可作为不确定度评定结果, 本文为非线性曲线拟合进行蔗糖检出限含量不确定度的评定提供了可行的参考方案。

表 5 6 份样品的蔗糖含量  
Table 5 Sucrose content of 6 samples

测定次数	1	2	3	4	5	6	平均值
峰面积	367.06085	360.22379	364.80951	370.98398	372.29019	369.85251	367.5368
$C/(\text{mg}/\text{mL})$	0.205607	0.20247	0.204577	0.2074	0.207997	0.206884	0.2058
$X/(\text{g}/100 \text{ g})$	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.2053

## 参考文献

- [1] 唐玉红, 刘强, 高艳丽, 等. GC-MS 内标法同时测定鞋材中邻苯基苯酚和含氯苯酚残留量的不确定度评定[J]. 中国皮革, 2021, 50(3): 15–21.  
TANG YH, LIU Q, GAO YL, *et al.* Uncertainty evaluation for simultaneous determination of o-phenylphenol and chlorophenols in footwear materials by internal standard method with GC-MS [J]. China Leather, 2021, 50(3): 15–21.
- [2] AGNIESZKA B, SARAH D, JOEL K, *et al.* Example of monte carlo method uncertainty evaluation for above-water ocean colour radiometry [J]. Remote Sens, 2020, 12: 780.
- [3] TONY S, MICHAEL G, ANDREW H, *et al.* Uncertainty evaluation for twist drilling stability model [J]. Precis Eng, 2020, 66: 324–332.
- [4] 师超, 韩阳, 船舶操纵性自航模试验不确定度分析[J]. 中国造船, 2021, 62(1): 89–96.  
SHI C, HAN Y. Uncertainty assessment of free-running maneuvering model test for surface ships [J]. Shipbuild China, 2021, 62(1): 89–96.
- [5] 黄健, 董宏静, 孙树兵. 车辆外廓尺寸自动测得值不确定度分析与评定[J]. 计量与测试技术, 2021, 48(3): 114–116.  
HUANG J, DONG HJ, SUN SB. Analysis and evaluation of uncertainty in automatic measurement of vehicle outer dimensions [J]. Metrol Meas Tech, 2021, 48(3): 114–116.
- [6] 阳曦, 陈慧斐, 向世杰. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定结球甘蓝中甲基毒死蜱农药残留不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1136–1141.  
YANG X, CHEN HF, XIANG SJ. Uncertainty evaluation for determination of chlorpyrifos-methyl residues in cabbage by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(3): 1136–1141.
- [7] 陶汝青. 液相色谱法测定糕点中脱氢乙酸的不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(2): 112–117.  
TAO RQ. Uncertainty evaluation for determining dehydroacetic acid in cakes by high performance liquid chromatography [J]. China Food Addit, 2021, 32(2): 112–117.
- [8] 王华, 权繁隆, 梁任佳, 等. 直接测汞仪测定食品中鱼类、肉类和蛋类汞含量的不确定度评定[J]. 现代食品, 2021, 27(1): 190–194, 199.  
WANG H, QUAN FL, LIANG RJ, *et al.* Evaluation of uncertainty of direct mercury measuring instrument for measuring mercury content in fish, meat and eggs in food [J]. Mod Food, 2021, 27(1): 190–194, 199.
- [9] 相丽新, 张辰辰. 氨基酸口服液中氨基酸含量检测的方法不确定度分析[J]. 食品界, 2021, (2): 130–131.  
XIANG LX, ZHANG CC. Uncertainty analysis of the method for the determination of amino acid content in amino acid oral liquid [J]. Food Ind, 2021, (2): 130–131.
- [10] 张静岩, 李宁. 分子排阻色谱法测定低浓度肝素钠注射液的相对分子质量与相对分子质量分布[J]. 中国医院药学杂志, 2019, 39(1): 44–46, 66.  
ZHANG JY, LI N. Determination of molecular weight and its distribution of low concentration heparin sodium injection by size-exclusion chromatography [J]. Chin J Hosp Pharm, 2019, 39(1): 44–46, 66.
- [11] 孙煜, 何虹. 高效液相色谱法测定灵芝二维甲硫氨酸胶囊溶出度及测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2021, 30(4): 79–84.  
SUN Y, HE H. Determination of the dissolution of ganoderma lucidum two-dimensional methionine capsule and evaluation of measurement uncertainty [J]. Chem Anal Meterage, 2021, 30(4): 79–84.
- [12] 王婷, 王儒. 液相色谱质谱法测定贝类水产品中氯霉素的不确定度评定[J]. 食品工业科技, 2021, 42(4): 245–251.  
WANG T, WANG R. Evaluation of uncertainty in determination of chloramphenicol in shellfish by LC-MS-MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(4): 245–251.
- [13] 崔晓娇, 汪辉, 周鹏, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定化妆品中铅, 镉, 砷的不确定度评定[J]. 日用化学科学, 2019, 42(12): 27–31.  
CUI XJ, WANG H, ZHOU P, *et al.* Uncertainty evaluation for simultaneous determination of lead, cadmium and arsenic in cosmetics by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Det Cosmet, 2019, 42(12): 27–31.
- [14] 韩梦莎, 田佳鑫, 杜英伟, 等. 电感耦合等离子体质谱测定白酒中铅及其不确定度评定[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(6): 247–252.  
HAN MS, TIAN JX, DU YW, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of lead in Baijiu by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(6): 247–252.
- [15] 吴芳, 罗定强, 李青, 等. 蒸发光散射检测器-高效液相色谱法测定小儿化毒胶囊中胆酸和猪去氧胆酸含量[J]. 中国药业, 2018, 27(21): 35–37.  
WU F, LUO DQ, LI Q, *et al.* Content determination of cholic acid and hyodeoxycholic acid in Xiao'er Huadu capsules by ELSD-HPLC [J]. China Pharm, 2018, 27(21): 35–37.
- [16] 马宁, 郝娟, 马景雪. HPLC—ELSD 法测定不同产地、剂型黄芪饮片中黄芪甲苷含量[J]. 山西农业科学, 2020, 48(9): 1431–1434.  
MA N, HAO J, MA JX. Determination of astragaloside IV in radix astragali decoction pieces from different producing areas and dosage forms by HPLC-ELSD [J]. J Shanxi Agric Sci, 2020, 48(9): 1431–1434.
- [17] 郭泰麟, 李丹丹, 张慧. 南北柴胡 HPLC—ELSD 指纹图谱的研究[J]. 中国民族民间医药, 2020, 29(6): 19–24.  
GUO TL, LI DD, ZHANG H. HPLC-ELSD fingerprint of *Bupleurum chinense* [J]. Chin J Ethnomed Ethnopharm, 2020, 29(6): 19–24.
- [18] 赵海娟, 张文洁, 楚文娟, 等. 高效液相色谱法附蒸发光散射检测器同时测定烟用接装纸中 7 种甜味剂的含量[J]. 理化检测-化学分册, 2019, 55(12): 1436–1441.  
ZHAO HJ, ZHANG WJ, CHU WJ, *et al.* Determination of 7 sweeteners in cigarette tip paper by high performance liquid chromatography with evaporation light scattering detection [J]. Physical Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2019, 55(12): 1436–1441.
- [19] SARA M, IMOGEN F, JAN A. Normal-phase HPLC-ELSD to compare lipid profiles of different wheat flours [J]. Foods, 2021, 10(2): 428.
- [20] MARTYNA PS, BOGUSW B, RENATA GK. Supported ionic liquid adsorbent and ELSD-HPLC method as an alternative procedure for exogenous fatty acid analysis in breast milk [J]. Microchem J, 2020, 157: 104961.
- [21] 孙晓娟, 李彦博, 高广慧. 蒸发光散射检测器和示差检测器应用于食品中三氯蔗糖测定的比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(19): 5114–5118.  
SUN XJ, LI YB, GAO GH. Comparison between evaporative light scattering detector and refractive index detector for the determination of sucralose in food [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(19): 5114–5118.

- [22] 吴立平, 曾辉, 孙咏梅, 等. 凝胶净化结合高效液相色谱-蒸发光散射检测器测定食用油脂中胆固醇含量[J]. 中国油脂, 2018, 43(6): 147-149.  
WU LP, ZENG H, SUN YM, *et al.* Determination of cholesterol content in edible oils and fats by gel permeation chromatography combined with high performance liquid chromatography-evaporative light scattering detector [J]. *China Oils Fats*, 2018, 43(6): 147-149.
- [23] 郑敏, 刘艳, 杜礼泉, 等. HPLC-ELSD 测定白酒中三氯蔗糖含量的不确定度评定[J]. 食品安全导刊, 2018, (21): 72-73.  
ZHENG M, LIU Y, DU LQ, *et al.* HPLC-ELSD determination of uncertainty in the determination of three sucralose in Baijiu [J]. *China Food Saf Magaz*, 2018, (21): 72-73.
- [24] 罗文怀, 李向召, 黄志凡. 液相色谱仪(ELSD 型)测量葡萄糖的检测限的不确定度评定[J]. 计量与测试技术, 2013, (4): 59-63.  
LUO WH, LI XZ, HUANG ZF. Uncertainty evaluation of minimum detectability on glucose detected by liquid chromatograph (ELSD) [J]. *Metrol Meas Technol*, 2013, (4): 59-63.
- [25] 蒲玲, 李萌, 胡子峰, 等. 液相色谱仪最小检测浓度测量值的不确定度评定[J]. 计量与测试技术, 2015, (6): 81-82.  
PU L, LI M, HU ZF, *et al.* Uncertainty liquid chromatography minimum detectable concentration measurements evaluation [J]. *Metrol Meas Technol*, 2015, (6): 81-82.
- [26] 赵海鹰. 压力传感器非线性曲线拟合方法及不确定度分析[J]. 计测技术, 2014, (4): 74-76.  
ZHAO HY. Nonlinear fitting method for pressure sensors and uncertainty analysis [J]. *Metrol Meas Technol*, 2014, (4): 74-76.
- [27] 占永革, 黄湘燕, 龚剑. 化学分析中非线性曲线拟合结果的不确定度评定[J]. 冶金分析, 2011, 31(8): 26-30.  
ZHAN YG, HUANG XY, GONG J. Evaluation of uncertainty of non-linear curve fitting results in chemical analysis [J]. *Metall Anal*, 2011, 31(8): 26-30.
- [28] 李镇冰, 肖瑞娜, 王启林, 等. Excel 在 Top-Down 法不确定度评定中的应用[J]. 化学分析计量, 2021, 30(4): 62-70.  
LI ZB, XIAO RN, WANG QL, *et al.* Application of Excel in uncertainty evaluation of top down method [J]. *Chem Anal Meterage*, 2021, 30(4): 62-70.

(责任编辑: 王 欣 郑 丽)

## 作者简介



陈 静, 中级工程师, 主要研究方向为乳制品检测。

E-mail: chenjing@yili.com

李翠枝, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全预防控制。

E-mail: lczg@yili.com