

食品中亚硝酸盐含量的测量不确定度评定

解联合 汪琦 刘敏红 葛光英 刘平 韩秀清

(张店区卫生防疫站,山东 淄博 255000)

摘要:目的 分析和评定影响食品中亚硝酸盐含量的测量不确定度分量,建立数学模型。方法 测量不确定度评定与表示(JJF 1059—1999)。结果 当食品中亚硝酸盐含量为 15.8 mg/kg 时,合成不确定度为 0.78 mg/kg,扩展不确定度为 1.6 mg/kg。结论 掌握亚硝酸盐含量的测量不确定度评定方法,能帮助检验人员确定测定结果的可靠程度,确保测定结果准确可靠。

关键词:食品;亚硝酸盐类;化学分析;评价研究

Evaluation of uncertainty in measurement on the content of nitrite in foods

Xie Lianhe, Wang Qi, Liu Minhong, Ge Guangying, Liu Ping, Han Xiuqing

(Health Anti-epidemic Station of Zhangdian district, Shandong Zibo 255000, China)

Abstract: Objective To analyze and evaluate the uncertainty in measurement which affects the foods' nitrite content and establish a mathematics model. **Methods** Evaluation and expression of uncertainty in measurement (JJF 1059—1999). **Results** When nitrite content in foods was 15.8 mg/kg, combined uncertainty was 0.78 mg/kg, expanded uncertainty was 1.6 mg/kg. **Conclusion** This method of evaluation of uncertainty is of guiding significance to other analytical methods such as HPLC and AAS etc.

Key Words: Foods; Nitrites; Chemistry, Analytical; Evaluation Studies

GB/T 5009.33—2003^[1]规定了食品中亚硝酸盐的测定方法,该方法的测量不确定度来源于单一测定重复性标准偏差,称量过程中使用的砝码、稀释过程中使用的移液管、容量瓶等。在校正曲线的制备、样品的预处理以及校正曲线的拟合等方面均存在不确定度的影响因素。对各类影响因素进行分析,评定其不确定度,能帮助检验人员确定测定结果的可靠程度,确保测定结果准确可靠。本文对影响食品中亚硝酸盐的测定结果不确定度分量进行了评定和合成,不确定度以标准不确定度表示。在空调环境下,实验室温度 20 左右,温度引入的不确定度分量忽略不计。为了计算方便在评定某些不确定分量时采用了先评定其相对标准不确定度,然后评定标准不确定度的方法。

1 数学模型和不确定度来源分析

1.1 数学模型

根据 GB/T 5009.33—2003 操作方法,确定数学模型如下:

$$w = \frac{x \times 1000}{m \times \frac{v_2}{v_1} \times 1000} = xv_1/mv_2 \quad (1.1.1)$$

$$y = a + bx \quad (1.1.2)$$

$$\bar{x} = (y_x - a)/b \quad (1.1.3)$$

式中: w —样品中亚硝酸盐的含量,mg/kg; x —由校正曲线计算的测定用样品液中亚硝酸盐的含量, μg ; m —称取样品的质量,g; v_1 —样品处理液的总体积,ml; v_2 —测定用样品液体积,ml; y —仪器响应(吸光度), A ; y_x —样品液吸光度, A ; \bar{x} —样品液中亚硝酸盐的平均含量, μg ; a —校正曲线的截距, $2.592 \times 10^{-3} A$; b —校正曲线的斜率, $0.02097 A/\mu\text{g}$ 。

1.2 不确定度来源 单一测定重复性标准偏差引入的标准不确定度分量 u_1 ,称取样品质量引入的不确定度分量 u_2 ,量取样品处理液体积引入的不确定度分量 u_3 ,测定样品液体积引入的标准不确定度分量 u_4 ,计算测定样品液中亚硝酸盐含量引入的标准不确定度分量 u_5 。由于各个不确定度分量彼此独立,根据公式(1.1.1)及 JJF 1059—1999 公式(18)可以得到样品测定结果的合成标准不确定度 u_w 。^[2]

$$u_w = \left[(u_1)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial m} \right)^2 (u_2)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial v_1} \right)^2 (u_3)^2 + \right.$$

作者简介:解联合 男 副主任技师

$$\left[\left(\frac{\partial w}{\partial v_2} \right)^2 (u_4)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 (u_5)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.2.1)$$

$$\text{灵敏系数: } \frac{\partial w}{\partial m} = - \frac{xv_1}{m^2 v_2} \quad (1.2.2)$$

$$\frac{\partial w}{\partial v_1} = \frac{x}{mv_2} \quad (1.2.3)$$

$$\frac{\partial w}{\partial v_2} = - \frac{xv_1}{mv_2^2} \quad (1.2.4)$$

$$\frac{\partial w}{\partial x} = \frac{v_1}{mv_2} \quad (1.2.5)$$

测定样品中亚硝酸盐含量 x 是通过测量样品液吸光度,由公式(1.1.3)计算得出,与工作曲线回归及标准系列密切相关。根据公式(1.1.2)及JJF 1059—1999 公式(18)得到 u_5 计算公式:

$$u_5 = \left[(u_6)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)^2 (u_y)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial a} \right)^2 (u_a)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial b} \right)^2 (u_b)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.2.6)$$

$$\text{灵敏系数: } \frac{\partial x}{\partial y} = \frac{1}{b} \quad (1.2.7)$$

$$\frac{\partial x}{\partial a} = - \frac{1}{b} \quad (1.2.8)$$

$$\frac{\partial x}{\partial b} = - \frac{(\bar{y} - a)}{b^2} \quad (1.2.9)$$

式中: u_6 —标准系列中标准溶液引入的标准不确定度; u_y —测量吸光度引入标准不确定度; u_a —校正曲线截距不确定度; u_b —校正曲线斜率不确定度; \bar{y} —制作校正曲线所有吸光度的平均值, 0.238A。

2 不确定度分量的评定

2.1 u_1 的评定 GB/T 5009.33—2003 属于规范化的测量,每个操作过程都处于控制状态,测定结果以平行样算术平均值表示,因此可采用以前的测定结果,利用合并样本标准方差的方法,评定重复测定引入的标准不确定度 u_1 ,表1为20个亚硝酸盐的测定结果。

表1 20个亚硝酸盐样品的测定结果 mg/kg

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
平行样 w_1	7.80	19.8	34.2	20.7	14.5	6.90	58.2	24.3	15.4	21.3
平行样 w_2	8.20	20.6	32.4	19.6	15.7	7.30	55.8	23.1	16.4	22.7
样品号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
平行样 w_1	9.80	7.80	19.2	21.4	35.4	42.4	8.20	5.40	25.2	24.6
平行样 w_2	10.20	8.10	19.8	23.2	36.9	43.8	8.60	5.70	26.1	25.4

根据JJF 1059—1999 公式(12)计算合并样本标准偏差 S_p

$$S_p = \left[\frac{1}{20 \times (20 - 1)} \sum_{i=1}^{20} \sum_{j=1}^2 (w_{ij} - \bar{w}_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

= 0.586 mg/kg。测定结果以平行样算术平均值表示,因此单次测定结果重复性标准偏差 $s = u_1 = 0.586/\sqrt{2} = 0.414$ mg/kg。

2.2 u_2 的评定 按 GB/T 5009.33—2003 测定要求,称量试样准确至 10.00 g,要求天平最小分度 0.01 g,天平检定证书在(0~10 g)范围内,允许误差为 ± 5 mg,服从均匀分布,取 $k = \sqrt{3}$,则 $u_2 = 0.005$ g/ $\sqrt{3} = 2.89 \times 10^{-3}$ g。

2.3 u_3 的评定 试样处理液体积不确定度来源于容量瓶的误差,200 ml 容量瓶(A)级允许误差为 ± 0.15 ml,服从均匀分布,取 $k = \sqrt{3}$,则 $u_3 = 0.15$ ml/ $\sqrt{3} = 0.0866$ ml。

2.4 u_4 的评定 样品测定用液体积不确定度来源于移液管误差,10 ml (A)级移液管允许误差为 ± 0.02 ml,服从均匀分布,取 $k = \sqrt{3}$,则 $u_4 = 0.02$ ml/ $\sqrt{3} = 0.0115$ ml。

2.5 u_5 的评定与合成

2.5.1 u_6 的评定 分别吸取标准溶液(0.0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 ml)制作校正曲线,标准系列的每一个浓度都存在不确定度分量,由于分量较小,以标准系列最高浓度点(相当于含 25 μ g 亚硝酸钠)产生的不确定度分量作为整个标准系列中标准溶液产生的不确定度分量。标准溶液证书给出其扩展不确定度为 2%($k=2$),标准溶液的相对标准不确定度为 2%/2=1%。5 ml (A)级吸管最大允许误差 ± 0.025 ml,服从均匀分布,取 $k = \sqrt{3}$,则 5 ml 吸管引入的相对标准不确定度分量为 0.025 ml/(5 ml $\times \sqrt{3}$) = 2.89 $\times 10^{-3}$ 。标准系列中标准溶液引入的相对标准不确定度分量为 $[(1\%)^2 + (2.89 \times 10^{-3})^2]^{\frac{1}{2}} = 1.04\%$,标准系列中标准溶液引入的标准不确定度 $u_6 = 1.04\% \times 25 \mu\text{g} = 0.260 \mu\text{g}$ 。

2.5.2 u_y 的评定 测量吸光度引入的不确定度分量 u_y ,是由重复性条件下单一测定吸光度引入的不确定度分量 u_7 ,仪器性能及观察误差引入的不确定度分量 u_8 合成的。 u_7 通过校正曲线回归偏差进行评定,^[3]回归偏差为 5.44 $\times 10^{-3}$ A,对标准系列每个点进行了 5 次测定, $u_7 = 5.44 \times 10^{-3}/\sqrt{5} = 2.43 \times 10^{-3}$ A。 u_8 通过极差法进行评定,^[4]对某个标准溶液进行了 5 次测定,吸光度最大为 0.336A,最小为 0.334A,极差系数为 2.33, $u_8 = (0.336 - 0.334)/2.33 = 8.58 \times 10^{-4}$ A。 u_7 与 u_8 相互独立, $u_y = [(u_7)^2 + (u_8)^2]^{\frac{1}{2}} = 2.57 \times 10^{-3}$ A。

2.5.3 u_a 的评定^[5] 截距不确定度就是截距的标准偏差,截距不确定度为 $u_a = 3.12 \times 10^{-3} A$ 。

2.5.4 u_b 的评定^[5] 斜率不确定度就是斜率的标准偏差,斜率不确定度 $u_b = 1.08 \times 10^{-4} A/\mu g$ 。

2.5.5 u_5 的合成 把 $u_6, u_y, u_a, u_b, a, b, \bar{y}$ 代入公式(1.2.6)~(1.2.9), $u_5 = 0.329 \mu g$ 。表2为标准不确定分量计算结果。

表2 标准不确定分量一览表

标准不确定分量	不确定度来源	数值 u_i	灵敏系数 c_i	$ c_i u_i$
u_6	标准系列	0.260 μg	1	0.260 μg
u_y	吸光度	$2.57 \times 10^{-3} A$	47.7 $\mu g/A$	0.123 μg
u_a	截距	$3.12 \times 10^{-3} A$	-47.7 $\mu g/A$	0.149 μg
u_b	斜率	$1.08 \times 10^{-4} A/\mu g$	535 $\mu g/A$	0.0578 μg

2.6 u_w 的合成 按照 GB/T 5009.33—2003 的测定方法, m 为 10.00 g, v_1 为 200 ml, v_2 为 10 ml, 对试样进行了重复测定,测定试样中亚硝酸盐含量 \bar{x} 为 7.89 μg 。把 $m, v_1, v_2, \bar{x}, u_1, u_2, u_3, u_4, u_5$ 代入公式(1.2.1)~(1.2.5), $u_w = 0.78 \text{ mg/kg}$ 。表3为标准不确定分量计算结果。

表3 标准不确定分量一览表

标准不确定分量	不确定度来源	数值 u_i	灵敏系数 c_i	$ c_i u_i$
u_1	重复性	0.414 mg/kg	1	0.414 mg/kg
u_2	天平	$2.89 \times 10^{-3} g$	-1.58 $\mu g/g^2$	0.00457 $\mu g/g$
u_3	200 ml 容量瓶	0.0866 ml	0.0789 $\mu g/g \cdot ml$	0.00683 $\mu g/g$
u_4	10 ml 移液管	0.0115 ml	-1.58 $\mu g/g \cdot ml$	0.0182 $\mu g/g$
u_5	校正曲线计算含量	0.329 μg	2.00/g	0.658 $\mu g/g$

2.7 扩展不确定度 U 取置信水平 $P=95\%$, $k=2$ 。 $U = ku_w = 1.6 \text{ mg/kg}$ 。

2.8 试样测定结果报告 通过对试样测定,亚硝酸盐含量为 15.8 mg/kg,结果表示为 $(\text{NaNO}_3) = (15.8 \pm 1.6) \text{ mg/kg}$, $P=95\%$ 。

3 小结

根据 JJF 1059—1999 规定,如果某个不确定度分量值小于合成不确定度分量值的 1/10,或某个不确定度分量值小于另一不确定度分量值的 1/3 时,该不确定度分量可以忽略不计。从上述评定看出,由于容量瓶、移液管、分析天平等处于计量检定状态,造成的不确定度分量较小,可以忽略不计。对亚硝酸盐测定结果影响较大的不确定度分量为单一测定重复性不确定度,标准系列引入的不确定度。在重复条件下,试样测定结果不确定度只与测定液中亚硝酸盐含量有关,而其它不确定度分量可认为常量,因此可将上述评定过程转变为简单的数学模式,而不必每次都评定各个不确定度分量。根据测量不确定度评定与表示的规定,不确定评定的最终结果保留两位有效数字,将不确定度最末位后面的数都进位而不是舍去,^[6]为了减少数字修约带来不确定影响,评定各个不确定度分量时保留 3 位有效数字。亚硝酸盐的测定方法繁琐,影响亚硝酸盐测定结果不确定度分量众多,掌握亚硝酸盐含量测量不确定度的评定方法,对其它分析方法如色谱法、原子吸收法等不确定度的评定具有指导意义。

参考文献:

- [1] GB/T 5009.33—2003. 食品中硝酸盐与亚硝酸盐的测定方法[S].
- [2] JJF 1059—1999. 测量不确定度评定与表示[S].
- [3] 解联合,刘敏红,刘平,等. 标准溶液的校正[J]. 中国卫生检验杂志,2003,13(1):116.
- [4] 李慎安. 标准测量不确定度的 B 类评定[J]. 中国计量,2000,55(6):57.
- [5] 漆德瑶,肖明耀,吴芯芯. 理化分析数据处理手册[M],北京:中国计量出版社,1990,225—231.
- [6] 中国实验室国家认可委员会. 中国实验室注册评审员培训教程[M]. 北京:中国标准出版社,2000,84.

[收稿日期:2004-08-11]

中图分类号:R15;TS207.3;R155.51 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2004)06-0511-03

大米蛋白的营养保健作用:氨基酸组成合理,低过敏性。蛋氨酸含量高达 2.2%。精氨酸含量也很高,适宜在儿童食品中添加。其保健功能有:抗糖尿病、抗胆固醇、抗癌变。大米蛋白的主要产品形式有:改善大米蛋白的物化功能性的食品添加剂、高蛋白营养粉、生物活性肽。

利用米渣和米糠开发大米蛋白。米渣中蛋白占 40%~65%,米糠中 12%~15%。