

抑制电导离子色谱法测定奶酪中硫氰酸根的不确定度评定

Evaluation of uncertainty for the determination of thiocyanate in cheese by inhibited conductivity Ion Chromatography

潘灿盛^{1,2,3} 张志舟^{1,2,3} 夏冰^{1,2,3}

PAN Can-sheng^{1,2,3} ZHANG Zhi-zhou^{1,2,3} XIA Bing^{1,2,3}

张飞^{1,2,3} 吴平^{1,2,3} 吴凌涛^{1,2,3}

ZHANG Fei^{1,2,3} WU Ping^{1,2,3} WU Ling-tao^{1,2,3}

(1. 广东省科学院测试分析研究所[中国广州分析测试中心], 广东 广州 510070;

2. 广东省化学测量与应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070;

3. 广东省保健食品功效成分检测与风险物质快速筛查工程技术研究中心, 广东 广州 510070)

(1. *Guangdong Academy of Sciences [China National Analytical Center, Guangzhou], Guangzhou, Guangdong 510070, China*; 2. *Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Measurement and Emergency Test Technology, Institute of Analysis, Guangzhou, Guangdong 510070, China*; 3. *Guangdong Provincial Engineering Research Center for Efficacy Component Testing and Risk Substance Rapid Screening of Health Food, Guangzhou, Guangdong 510070, China*)

摘要:目的:对采用抑制电导离子色谱法测定奶酪中硫氰酸根含量的不确定度进行评定。方法:用抑制电导离子色谱法对奶酪中硫氰酸根的含量进行测定并建立数学模型。分析了试验过程中所引入不确定度的来源,通过对各不确定度分量计算合成不确定度。结果:硫氰酸根的测定结果为 (10.2 ± 0.56) mg/kg, $k=2$, $p=95\%$ 。结论:测量过程中的不确定度主要来自测试供试液中硫氰酸根浓度,样品回收率和重复性试验次之。

关键词: 不确定度;抑制电导离子色谱法;奶酪;硫氰酸根

Abstract: Objective: To evaluate the uncertainty of the determination of thiocyanate in cheese by inhibition conductance ion chromatography. Methods: The content of thiocyanate in cheese was determined by inhibition conductance ion chromatography and a mathematical model was established. The source of uncertainty introduced in the process of the experiment was described, and the synthetic uncertainty was calculated for

基金项目:广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目(编号:2020GDASYL-20200102007)

作者简介:潘灿盛,男,广东省科学院测试分析研究所助理研究员,学士。

通信作者:夏冰(1985—),女,广东省科学院测试分析研究所助理研究员,学士。E-mail:13760877674@163.com

收稿日期:2022-08-11 **改回日期:**2022-11-10

each uncertainty component. **Results:** The determination of thiocyanate was (10.2 ± 0.56) mg/kg, $k=2$, $p=95\%$.

Conclusion: The uncertainty in the measurement process mainly comes from the concentration of thiocyanate in the test solution, followed by sample recovery and repeatability experiments.

Keywords: uncertainty; inhibited conductivity ion chromatography; cheese; thiocyanate

硫氰酸盐又名硫氰化物,曾被作为防腐保鲜剂添加于乳制品中。经研究发现,硫氰酸盐会对人体产生毒性,过量摄入会引起急性中毒^[1],长期少量暴露可抑制机体对碘的利用和甲状腺激素合成,可能发生原料不足性甲状腺功能减退,阻碍胎儿和婴幼儿的脑部及神经系统健康发育,干扰人体正常的生理代谢^[2]。如今乳及乳制品中硫氰酸钠属于非法添加物质^[3]。乳制品中硫氰酸盐的测定方法主要有:分光光度比色法^[4]、气相色谱法^[5]、高效液相色谱法^[6]、气相色谱—质谱法^[7]等。离子色谱法作为液相色谱分析技术一个分支,近年在食品分析领域有着广泛应用,该方法具有操作简便、无需衍生、检出限低、重现性好等优点^[8],被作为硫氰酸根检测的首选方法。乳制品中硫氰酸盐来源相对广泛,包括动物自身来源、饲料来源和非法添加^[9]。对硫氰酸盐含量测定及结

果准确性是判断其来源的关键环节。测量不确定度为表征赋予被测量值分散性的非负参数^[10-11]。不确定度一定程度上有助于降低测试结果的判定风险,也能提高分析测试结果的质量。目前关于抑制电导离子色谱法测定奶酪中硫氰酸根的不确定度尚未见报道。

研究拟参照《乳及乳制品硫氰酸根的测定》(BJS201709)方法,依据《化学分析中不确定度的评估指南》(CNAS-GL006:2019)和《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1—2012)对测定市售奶酪中硫氰酸根含量的不确定度进行分析评定,对测定过程中引入的不确定度来源进行评估,对比得出影响测量不确定度的主要原因,提出改进建议,为提高测定结果准确性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

离子色谱仪:ICS-600 型,配 DS5 电导检测器,美国赛默飞世尔科技公司;

电子天平:NBL254e 型,艾德姆衡器(武汉)有限公司;

超声波清洗器:S180H 型,德国 Elma(艾尔玛)公司;

超纯水仪:Milli-Q 型,美国密理博公司;

反相净化小柱:IC-Guard RP 型,上海安谱实验科技股份有限公司;

硫氰酸根标准储备液:CAS No.1762-95-4,1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,美国 o2si smart solutions 公司;

乙腈:色谱纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理 称取充分研磨均匀的样品 1 g(精确到 0.000 1 g)至 10 mL 容量瓶中,加水 4 mL 使样品充分混匀,用乙腈稀释至刻度,摇匀,常温超声 15 min,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 放置不少于 10 min。待试液分层,吸取上清液 1 mL 至 10 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,将稀释后的溶液先后经过滤膜(水相,0.22 μm)和 RP 柱(使用前依次用 10 mL 甲醇、15 mL 水通过,静置活化 30 min)过滤,弃去前 3 mL 滤液,收集滤液待测。

1.2.2 标准溶液配制 准确移取硫氰酸根标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)1.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,配制成硫氰酸根含量为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准中间液。使用 200,1 000,5 000 μL 规格移液器分次吸取满量程硫氰酸根标准中间液于 10 mL 容量瓶中,用水配制成质量浓度分别为 0.00,0.020,0.040,0.10,0.20,0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液。

1.2.3 色谱条件 色谱柱:IonPac AS16 阴离子分析柱(4 mm \times 250 mm),IonPac AG16 阴离子保护柱(4 mm \times 50 mm);淋洗液:氢氧化钾溶液,45 mmol/L;流速:1.0 mL/min;柱温:30.0 $^{\circ}\text{C}$;进样体积:500 μL ;检测器:抑制型电导检测器;抑制器:ASRS300 型,4 mm,外接水抑

制模式;抑制电流 100 mA;硫氰酸根的保留时间约为 15.3 min,分析一个样品的时间为 18 min。

1.2.4 样品测定 开启仪器,让串联泵、抑制器、柱温箱、电导池处于工作状态。待基线平稳后,将标准工作溶液从低浓度到高浓度依次进样,测定相应的信号值,得到各浓度标准溶液的色谱图。根据浓度(横坐标)和峰面积(纵坐标)的关系绘制标准曲线,并计算线性回归方程。在相同工作条件下注入供试液,以保留时间定性,测定峰面积,结合标准曲线得到供试液中硫氰酸根的浓度。称量同一批次奶酪样品 6 份,进行重复性测定,结果见表 1。

表 1 奶酪中硫氰酸根含量的测定

Table 1 Determination of thiocyanate content in cheese

测试序号	称样量/ g	样品供试液质量 浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	奶酪样品硫氰酸根 含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	1.018 4	0.104	10.2
2	1.026 6	0.107	10.4
3	1.000 5	0.098	9.80
4	1.013 6	0.102	10.1
5	1.002 2	0.099	9.88
6	1.017 5	0.108	10.6
平均值	1.013 1	0.103	10.2

2 建立数学模型和不确定度来源分析

2.1 数学模型

试样中硫氰酸根的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{C \times V \times f}{m}, \quad (1)$$

式中:

X——奶酪样品中硫氰酸根的含量,mg/kg;

C——通过标准曲线得到的供试液中硫氰酸根质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V——样品定容体积,mL;

m——样品称样量,g;

f——稀释倍数,试验前处理中稀释倍数固定为 10。

2.2 不确定度来源分析

通过分析测量过程和数学模型,绘制测量不确定度来源图,如图 1 所示,试验中不确定度的主要来源:样品称量过程产生的不确定度;前处理过程产生的不确定度;系列标准工作液浓度产生的不确定度;标准曲线引入的不确定度;重复性试验和加标回收引入的不确定度。

3 结果与分析

3.1 样品称量带来的不确定度

3.1.1 天平检定产生的不确定度 由天平检定证书可知,天平称量的扩展不确定度为 0.000 2 g,该不确定度量需计算两次(1次容器,1次容器加试样)。假设按均匀

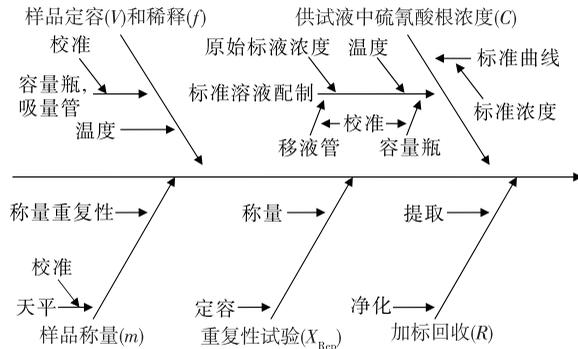


图1 奶酪中硫氰酸根测量不确定度来源图

Figure 1 Source diagram of measurement uncertainty of thiocyanate in cheese

分布,取 $\sqrt{3}$ 为包含因子,换算成标准不确定度为:

$$u_1(m) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.0002}{\sqrt{3}} \right)^2} = 0.0001633 \text{ g.}$$

3.1.2 重复称量产生的不确定度 利用极差法在试验天平上对标准砝码(100 g)进行9次称量:100.000 8, 100.001 0, 99.999 5, 99.999 9, 100.000 9, 99.999 8, 99.999 6, 100.000 3, 100.000 1 g,求得极差 R 为0.001 5 g,观测结果接近正态分布, $n=9$,极差系数 C 为2.97,则天平重复称量标准偏差为:

$$u_2(m) = \frac{0.0015}{2.97} = 0.0005051 \text{ g.}$$

由于以上两项不确定度分量之间不存在相关性,因此样品称量带来的标准不确定度为:

$$u(m) = \sqrt{0.0001633^2 + 0.0005051^2} = 0.0005308 \text{ g.}$$

测试中平均取样量为1.013 1 g,则相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{0.0005308}{1.0131} = 0.0005239.$$

3.2 样品前处理过程产生的不确定度

3.2.1 样品定容过程产生的不确定度 样品被称于10 mL容量瓶(A级)后加乙腈定容提取,按《常用玻璃量器检定规程》(JJG 196—2006)的要求,10 mL容量瓶(A级)容量允差为 ± 0.020 mL,假设按均匀分布,取 $\sqrt{3}$ 为包含因子,其标准不确定度为:

$$u_1(V_{10}) = \frac{0.020}{\sqrt{3}} = 0.01155 \text{ mL.}$$

由于实验室温度波动会导致容量瓶和溶剂体积变化,温度波动范围大致在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$,当温度达 20°C 时,玻璃的膨胀系数为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,乙腈的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [12],可见,容量瓶的膨胀系数远小于溶剂,因此容量瓶的体积变化可忽略不计,假设符合均匀分布,取 $\sqrt{3}$ 为包含因子,由环境温度波动产生的标准不确定度为:

$$u_2(V_{10}) = \frac{10 \times 0.00137 \times 5}{\sqrt{3}} = 0.03955 \text{ mL.}$$

由以上两个分量合成得到样品定容过程引入的标准不确定度为:

$$u(V_{10}) = \sqrt{0.01155^2 + 0.03955^2} = 0.04120 \text{ mL.}$$

则相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_{10}) = \frac{0.04120}{10} = 0.004120.$$

3.2.2 样品溶液稀释过程产生的不确定度 用1 mL分度吸量管(A级)吸取样品上清液至10 mL容量瓶用水进行稀释,按《常用玻璃量器检定规程》(JJG 196—2006)要求,1 mL分度吸量管(A级)容量允差为 ± 0.008 mL,假设按均匀分布,取 $\sqrt{3}$ 为包含因子,其标准不确定度为:

$$u_1(V_1) = \frac{0.008}{\sqrt{3}} = 0.004619 \text{ mL.}$$

同3.2.1节计算可知,使用1 mL分度吸管仅考虑上清液(乙腈)的体积变化,温度波动产生的标准不确定度为:

$$u_2(V_1) = \frac{1 \times 0.00137 \times 5}{\sqrt{3}} = 0.003955 \text{ mL.}$$

则其相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\sqrt{0.004619^2 + 0.003955^2}}{1} = 0.006081.$$

由于整个稀释过程同时用到1 mL分度吸量管(A级)和10 mL容量瓶(A级),水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,用水定容至10 mL过程产生的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(V_{10,\text{水}}) = 0.001304$,综合考虑,样品溶液稀释过程产生的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(f) = \sqrt{0.006081^2 + 0.001304^2} = 0.006219.$$

3.3 供试液中硫氰酸根浓度测定的不确定度

3.3.1 硫氰酸根标准中间液配制过程引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_{v1})$ 从标物证书上查得,质量浓度为 $1000 \mu\text{g/mL}$ 的硫氰酸根标准溶液,其不确定度是 $4 \mu\text{g/mL}$,服从均匀分布,包含因子 $k = \sqrt{3}$,换算成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(C_{v1.1}) = \frac{4}{\sqrt{3} \times 1000} = 0.002309.$$

将标准储备液按1:1000加水稀释得到质量浓度为 $1.0 \mu\text{g/mL}$ 标准中间液,再配制成标准工作液。第一步稀释过程要用到容量瓶(1000 mL)和分度吸量管(1 mL),设温度变化 $\pm 5^\circ\text{C}$,依据矩形分布计算,吸量管、容量瓶相对标准不确定度见表2。

玻璃量具的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(C_{v1.2}) = \sqrt{0.004658^2 + 0.000648^2} = 0.004703.$$

因此标准储备液稀释过程产生的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(C_{v1}) = \sqrt{0.002309^2 + 0.004703^2} = 0.005240.$$

3.3.2 硫氰酸根标准工作溶液配制过程引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_{v2})$ 配制质量浓度分别为0.00, 0.020, 0.040, 0.10, 0.20, 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液,要用到移液器(200, 1000, 5000 μL)和容量瓶(10 mL),由于 $0.00 \mu\text{g/mL}$ 标

表 2 分度吸量管和容量瓶的不确定度

Table 2 Uncertainty of pipette and volumetric flask

玻璃量具	容量允差/ mL	体积产生的相对 标准不确定度	温度产生的相对 标准不确定度	相对标准 不确定度
1 mL 分度吸量管(A 级)	±0.008	0.004 619	0.000 606 2	0.004 658
1 000 mL 容量瓶(A 级)	±0.4	0.000 230 9	0.000 606 2	0.000 648 7

准工作溶液未涉及标准中间液的稀释,配制过程可忽略引入不确定度,因此只需针对其余 5 个点的标准工作液进行分析。按《移液器检定规程》(JJG 646—2006)和《常

用玻璃量器检定规程》(JJG 196—2006)的容量允差要求,设温度变化为(20±5) °C,标准系列工作溶液配制过程中移液器引入的标准不确定度见表 3。

表 3 移液器的不确定度

Table 3 Uncertainty of locomotive pipette

移液器	容量允差/ μL	体积产生的相对 标准不确定度	温度产生的相对 标准不确定度	相对标准 不确定度
200 μL 移液器	±3	0.008 660	0.000 606 2	0.008 681
1 000 μL 移液器	±10	0.005 774	0.000 606 2	0.005 805
5 000 μL 移液器	±30	0.003 464	0.000 606 2	0.003 517

配制标准工作液过程中,需用到 10 mL 容量瓶 6 次(0.00 μg/mL 点只需直接加水定容,故仅考虑其余 5 点),对于标准中间液,200 μL 移液器吸取 200 μL 体积 3 次,1 000 μL 移液器吸取 1 000 μL 体积 3 次,5 000 μL 移液器吸取 5 000 μL 体积 1 次,参考前文 3.2.2 节计算出 10 mL 容量瓶(A 级)相对标准不确定度为 $u_{rel}(V_{10,水}) = 0.001 304$,则标准工作溶液配制过程引入的相对不确定度为:

$$u_{rel}(C_{v2}) = \sqrt{3 \times 0.008 681^2 + 3 \times 0.005 805^2 + 0.003 517^2 + 5 \times 0.001 304^2} = 0.018 66。$$

3.3.3 硫氰酸根标准曲线拟合产生的不确定度 $u_{rel}(C_s)$

分别对 6 种硫氰酸根标准工作液进行 3 次重复测定,每种浓度对应的峰面积及平均值见表 4。

将表 4 中硫氰酸根浓度及对应的平均峰面积进行线性拟合得校准工作曲线: $y = 2.824x - 0.001 855$,相关系数 $R^2 = 0.999 9$ 。

重复测定样品 6 次,所得峰面积代入校准工作曲线

表 4 硫氰酸根标准系列峰面积

Table 4 Peak area of thiocyanate standard series

硫氰酸根质量浓度/(μg · mL ⁻¹)	峰面积/(μS · min)			
	检测 1	检测 2	检测 3	平均值
0.000	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
0.020	0.058 6	0.058 8	0.059 2	0.058 9
0.040	0.109 8	0.110 2	0.109 7	0.109 9
0.10	0.276 9	0.276 3	0.276 4	0.276 5
0.20	0.560 6	0.559 9	0.559 7	0.560 1
0.50	1.412 4	1.411 8	1.411 3	1.411 8

计算得出样品供试液中硫氰酸根浓度见表 1,平均质量浓度 $C_0 = 0.103 \mu\text{g/mL}$,则校准工作曲线拟合过程引入的标准不确定度为:

$$u(C_s) = \frac{S_R}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}}, \quad (2)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 C_j)]^2}{n - 2}}, \quad (3)$$

$$\bar{C} = \frac{\sum_{j=1}^n C_j}{n}, \quad (4)$$

式中:

S_R ——标准工作曲线标准偏差,0.001 773;

B_1 ——标准工作曲线斜率,2.824;

B_0 ——标准工作曲线截距,-0.001 855;

P ——测定样品溶液次数,取 $P = 6$;

n ——测定标准工作液次数,取 $n = 18$;

\bar{C} ——标准工作液质量浓度平均值,0.143 μg/mL;

C_j ——标准工作曲线第 j 个工作溶液质量浓度, μg/mL;

A_j ——标准工作曲线第 j 个工作溶液测定峰面积, μS · min。

将以上各值代入式(2)~式(4)中,计算获得由校准工作曲线拟合过程引入的标准不确定度 $u(C_s) = 0.000 301 9 \mu\text{g/mL}$,则相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(C_s) = \frac{0.000 301 9}{0.103} = 0.002 931。$$

由 $u_{rel}(C_{v1})$ 、 $u_{rel}(C_{v2})$ 和 $u_{rel}(C_s)$ 3 个分量合成得出测定供试液中硫氰酸根浓度测定过程引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(C) = \sqrt{u_{rel}(C_{v1})^2 + u_{rel}(C_{v2})^2 + u_{rel}(C_s)^2} = \sqrt{0.00524^2 + 0.01866^2 + 0.002931^2} = 0.01960$$

3.4 重复性试验带来的不确定度

对同一批次奶酪样品,按照 1.2.1 前处理步骤,平行制备 6 份样品供试液,相同试验条件下对其中的硫氰酸根进行测量,结果见表 1。按不确定度 A 类评定方法进行评定,重复性试验的标准不确定度以测定结果算术平均值(即最佳估计值 X_{rep})的标准偏差表示,根据贝塞尔公式得:

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - X_{rep})^2}{n-1}} = 0.3162$$

$$u(X_{rep}) = \frac{u(x_i)}{\sqrt{n}} = 0.1291$$

因此重复测定硫氰酸根含量的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(X_{rep}) = \frac{0.1291}{10.2} = 0.01266$$

3.5 样品加标回收带来的不确定度

奶酪样品在前处理过程中,会受溶剂提取程度,样品净化效果等因素作用,影响硫氰酸根含量的测定,对奶酪中硫氰酸根进行 6 次回收率试验,其加标回收率分别为 97.2%,98.5%,97.0%,102.0%,103.5%,97.5%,最佳估计值 $X_{rep}=99.3\%$,同 3.4 计算方法,运用贝塞尔公式计算回收率试验的标准偏差为:

$$s(R) = 2.78\%$$

回收试验的标准不确定度为:

$$u(R) = \frac{s(R)}{\sqrt{n}} = 1.13\%$$

则回收率试验的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(R) = \frac{1.13\%}{99.3\%} = 0.01138$$

3.6 合成标准不确定度

综合分析,抑制电导离子色谱法测定奶酪中硫氰酸

根方法的各分量不确定度汇总表见表 5,按测量数学模型,合成相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(X) = \sqrt{u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(V_{10})^2 + u_{rel}(f)^2 + u_{rel}(C)^2 + u_{rel}(X_{rep})^2 + u_{rel}(R)^2} = 0.02702$$

合成标准不确定度为:

$$u(X) = 10.2 \times 0.02702 = 0.28 \text{ mg/kg}$$

3.7 扩展不确定度和不确定度报告

取包含概率 $p=95\%$,包含因子 $k=2$,则测量结果扩展不确定度为: $U=2 \times 0.28=0.56 \text{ mg/kg}$ 。采用抑制电导离子色谱法测定奶酪中硫氰酸根含量,测定结果表示为: $X=(10.2 \pm 0.56) \text{ mg/kg}, k=2$ 。

4 影响因素分析

研究从样品称量、定容提取、净化测定、样品重复性试验和加标回收试验等因素评定了其不确定度。由表 5 可知,样品称量引入的不确定度占比很小,基本可以忽略不计,表明选用万分之一精度电子分析天平可满足试验要求。不确定度主要来源于供试液含量测定(贡献占比 36.0%),重复性试验和样品加标回收(贡献占比分别为 23.2%和 20.9%)次之。从组成前者 3 个分量看,标准工作溶液配制不确定度贡献最大,占三分量总和 69.5%,如图 2 所示。李锦等^[13]采用离子色谱法测定牛乳中硫氰酸盐含量并进行不确定度评估,结论得出标准系列溶液配制是该方法不确定度的主要来源,与试验评定结果一致。刘芳等^[14]对鲜牛奶中硫氰酸根的不确定度评定结果表明,不确定度主要来源于取样稀释及样品处理过程,而平行测定精密度和回收率则直接受样品前处理影响。所以,降低标准工作溶液配制、试验重复性和回收率引入的不确定度,能提高抑制电导离子色谱法测定奶酪中硫氰酸根含量提高测量准确性和可复现性。

5 结论

采用离子色谱法测定奶酪中硫氰酸根含量,为确保样品检测结果准确性,可购买权威机构出产带证书,不确定度较低的标准物质,或者使用纯度达 99.9%以上的标准品配制标准溶液。配制标准工作溶液时,选用精密度

表 5 样品不确定度分量汇总表

Table 5 Summary table of sample uncertainty components

不确定度分量	不确定度来源	单位	量值	标准不确定度	相对标准不确定度	贡献占比/%
$u_{rel}(m)$	样品称量(平均值)	g	1.013 1	0.000 530 8	0.000 523 9	0.96
$u_{rel}(V_{10})$	样品定容	mL	10	0.041 20	0.004 120	7.56
$u_{rel}(f)$	样品溶液稀释		10	0.062 19	0.006 219	11.4
$u_{rel}(C)$	供试液含量(平均值)	$\mu\text{g/mL}$	0.103	0.002 019	0.019 60	36.0
$u_{rel}(X_{rep})$	重复性试验	mg/kg	10.2	0.1291	0.012 66	23.2
$u_{rel}(R)$	样品加标回收	%	99.3	1.13	0.011 38	20.9

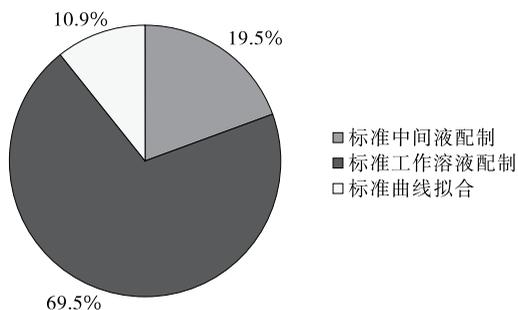


图 2 供试液含量测定各不确定度分量贡献百分比

Figure 2 The Percentage of each uncertainty component of the test solution

高的 A 级量具,按容量允许误差排序,移取标准溶液选择单标线吸量管>分度吸量管>移液器,对于 200 μL 或以下量程的小体积移液,可用移液器代替吸量管。在日常检验中加强玻璃量具及移液器的计量检定管理,因移液器属于机械制品,根据使用频率和使用时间会产生不同程度损耗,需定期做好移液器维护保养和检定校准,确保在容量误差范围内,同时,也可参考最近一次校准证书上的实际校准容量误差,作为选用依据。标液配制采用重量法代替体积法^[15]或减少稀释步骤也有利于减少重复性偏差,从而减小不确定度的引入。平时检测,可通过适当增加平行样品检验次数、增加样品供试液进样次数来提高检测准确度。同时增加加标回收试验,利用回收率保证测定结果的准确性。加强培训,提升试验人员专业技术能力,以规范和一致原则进行前处理操作,超声时间不宜过短,确保目标物提取完全,冷藏温度保持 4 ℃,消除样品基质对检测的干扰,减少人为因素对样品前处理过程的影响。

参考文献

[1] 顾欣, 黄士新, 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.
GU X, HUANG S X, LI D N, et al. Human health risk assessment of thiocyanate in milk[J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2010, 44(9): 45-49.

[2] LAURBERG P, ANDERSEN S, KNUDSEN N, et al. Thiocyanate in food and iodine in milk: From domestic animal feeding to improved understanding of cretinism[J]. Thyroid, 2002, 12(10): 897-902.

[3] 中国政府网. 卫生部发布食品中可能违法添加的食品添加剂名单[EB/OL]. (2008-12-15) [2022-10-26]. http://www.gov.cn/gzdt/2008-12/15/content_1178408.htm.
www.gov.cn. The ministry of health issued a list of food additives that may be illegally added to food[EB/OL]. (2008-12-15) [2022-10-26]. http://www.gov.cn/gzdt/2008-12/15/content_1178408.htm.

[4] 生庆海, 田婷婷, 徐丽. 河北省 21 个养牛小区生乳中硫氰酸盐含量及来源分析[J]. 食品与机械, 2018, 34(12): 57-59.
SHENG Q H, TIAN T T, XU L. Origins and risk assessment of

thiocyanate in raw milk from 21 farming village of Hebei Province [J]. Food & Machinery, 2018, 34(12): 57-59.

[5] 宋洁, 傅英文, 杜利君, 等. 顶空进样—气相色谱法检测乳制品中硫氰酸盐的含量[J]. 色谱, 2012, 30(7): 743-746.
SONG J, FU Y W, DU L J, et al. Determination of thiocyanate in dairy products by headspace gas chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(7): 743-746.

[6] 董云香. 牛奶中硫氰酸钠的检测方法研究[J]. 轻工科技, 2012, 28(3): 9-21.
DONG Y X. Study on determination method of sodium thiocyanate in milk[J]. Light Industry Science and Technology, 2012, 28(3): 9-21.

[7] 周正香. 气相色谱—质谱法测定乳制品中的硫氰酸根[J]. 食品科学, 2012, 33(4): 153-156.
ZHOU Z X. Determination of thiocyanate in milk and milk powder by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2012, 33(4): 153-156.

[8] 张水锋, 林珍珍, 陈小珍, 等. 基于离子色谱/电导检测的全脂奶粉中硫氰酸盐污染物的测定及前处理方法研究[J]. 分析测试学报, 2012, 31(1): 85-89.
ZHANG S F, LIN Z Z, CHEN X Z, et al. Pretreatment and determination of thiocyanate pollutant in whole milk powder by ion chromatography/conductivity detection[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(1): 85-89.

[9] 刘园, 邹洁. 乳品中硫氰酸盐的来源及其风险分析[J]. 乳业科学与技术, 2013, 36(4): 36-38.
LIU Y, ZOU J. Origins and risk assessment of thiocyanate in dairy products[J]. Journal of Dairy Science and Technology, 2013, 36(4): 36-38.

[10] 王新. 测量不确定度现行定义诠释[J]. 中国计量, 2014(12): 67-69.
WANG X. Interpretation of the current definition of measurement uncertainty[J]. China Metrology, 2014(12): 67-69.

[11] 范华. 测量不确定度概念的理解[J]. 现代测量与实验室管理, 2014, 22(6): 30-32.
FAN H. Understanding the concept of measurement uncertainty[J]. Advanced Measurement and Laboratory Management, 2014, 22(6): 30-32.

[12] 闫顺华, 王亚丽, 夏依拉·艾尼. 液相色谱—质谱/质谱法测定猪肉中 4 种磺胺类药物残留量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2021, 37(7): 69-86.
YAN S H, WANG Y L, XIA-YI-LA A N. Uncertainty evaluation for the determination of 4 kinds of sulfonamides residues in pork by LC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2021, 37(7): 69-86.

[13] 李锦, 刘玉欣, 付志斌, 等. 离子色谱法测定牛乳中硫氰酸盐含量的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(10): 3 810-3 816.
LI J, LIU Y X, FU Z B, et al. Assessment of the uncertainty in determination of thiocyanate content in milk by ion chromatography[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(10): 3 810-3 816.

(下转第 121 页)

- inhibition of tyrosinase activity by polyoxometalates[J]. Journal of Baoshan University, 2021, 40(5): 35-41.
- [21] 高丽华, 赵月, 赵慧珍, 等. Dawson 结构钼磷过渡元素三元杂多酸稳定性的研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 1993(2): 52-56.
- GAO L H, ZHAO Y, ZHAO H Z, et al. Study on the stability of Dawson structured molybdenum-phosphorus transition element ternaryheteropolyacids[J]. Journal of Natural Sciences of Harbin Normal University, 1993(2): 52-56.
- [22] MU H L, CHEN H J, FANG X J, et al. Effect of cinnamaldehyde on melanosis and spoilage of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during storage[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2012, 92(10): 2 177-2 182.
- [23] 吕艳芳, 陈培丽, 李颖畅, 等. 曲酸对蘑菇多酚氧化酶的抑制作用[J]. 中国食品学报, 2017, 17(4): 30-36.
- LU Y F, CHEN P L, LI Y C, et al. Inhibitory effect of kojic acid on mushroom polyphenol oxidases[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(4): 30-36.
- [24] BUCKOW R, WEISS U, KNORR D. Inactivation kinetics of apple polyphenol oxidase in different pressure-temperature domains[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2009, 10: 441-448.
- [25] JEYASEKARAN G, GANESAN P, ANANDARAJ R, et al. Quantitative and qualitative studies on the bacteriological quality of Indian white shrimp (*Penaeus indicus*) stored in dry ice[J]. Food microbiology, 2006, 23(6): 526-533.
- [26] AZAM K, ALAM S M N, NAHER S S. Quality Assessment of farmed black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) in supply chain: organoleptic evaluation [J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2010, 34: 164.
- [27] ZAMORA-MÉNDEZ S, ROBLES-RPMO A, MARIN-PERALTA E, et al. Postmortem metabolic, physicochemical, and lipid composition changes in *Litopenaeus vannamei* in response to harvest procedures[J]. Taylor & Francis, 2017, 26(9): 1 093.
- [28] ZHANG S W, LI Y X, LIU Y, et al. Synthesis and characterization of B-type Anderson polyoxoanions supported copper complexes with mixed ligands[J]. Journal of Molecular Structure, 2008, 920(1): 284-288.
- [29] 李莉莉. Dawson 型磷钼酸作为酪氨酸酶抑制剂的功能性研究[D]. 厦门: 集美大学, 2017: 4.
- LI L L. Functionality study of Dawson type phosphomolybdic as tyrosinase inhibitors[D]. Xiamen: Jimei University, 2017: 4.
- [30] 吕艳芳, 迟乾苏, 徐芳, 等. 植酸对多酚氧化酶的抑制作用[J]. 中国食品学报, 2016, 16(5): 82-88.
- LU Y F, CHI Q S, XU F, et al. Inhibition effect of phytic acid against polyphenol oxidase[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science & Technology, 2016, 16(5): 82-88.
- [31] CUI Y, LIANG G, HU Y H, et al. Alpha-substituted derivatives of cinnamaldehyde as tyrosinase inhibitors: inhibitory mechanism and molecular analysis[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2015, 63(2): 716-722.
- [32] 徐海宁. 半胱氨酸美拉德反应产物抑制酪氨酸酶促褐变的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 56.
- XU H N. Inhibition of tyrosine-induced Browning by cysteine Maillard reaction products [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017: 56.
- [33] 张春乐. 抑制剂对蘑菇酪氨酸酶的抑制效应及抗菌活性[D]. 厦门: 厦门大学, 2007: 78.
- ZHANG C L. Effects of inhibitors on mushroom tyrosinase and their antibacterial activity [D]. Xiamen: Xiamen University, 2007: 78.
- [34] LALITHA K V, SURENDRAN P K. Microbiological changes in farm reared freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii* de Man) in ice[J]. Food Control, 2005, 17(10): 802-807.
- [35] WU S. Effect of chitosan-based edible coating on preservation of white shrimp during partially frozen storage [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 65: 325-328.
- [36] MÚGICA B, BARROS-VELÁZQUEZ J, MIRANDA J M, et al. Evaluation of a slurry ice system for the commercialization of ray (*Raja clavata*): Effects on spoilage mechanisms directly affecting quality loss and shelf-life[J]. LWT-Food Science & Technology, 2007, 41(6): 974-981.
- [37] NIRMAL N P, BENJAKUL S. Melanosis and quality changes of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) treated with catechin during iced storage[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(9): 3 578-3 586.
- [38] WANG Y, LIU L, ZHOU J, et al. Effect of chitosan nanoparticle coatings on the quality changes of postharvest white leg shrimp, *Litopenaeus vannamei*, during storage at 4 °C [J]. Food & Bioprocess Technology, 2015, 8(4): 907-915.
- [39] 熊青, 谢晶, 高志立, 等. 不同生物保鲜剂对冷藏南美白对虾的保鲜效果[J]. 食品工业科技, 2014, 35(1): 270-274.
- XIONG Q, XIE J, GAO Z L, et al. Preservation effects of different biological preservatives on frozen South American white shrimp [J]. Food Industry Science & Technology, 2014, 35(1): 270-274.

(上接第 54 页)

- [14] 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 Y H, ZHOU H Y, et al. Evaluation of uncertainty in determination of thiocyanate in milk by ion chromatography[J]. Journal of Preventive Medicine of Chinese People's Liberation Army, 2013, 31(6): 511-513.
- [15] 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 M S, TIAN J X, DU Y W, et al. Evaluation of uncertainty in determination of lead in Baijiu by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(6): 247-252.