

高效液相色谱法测定酱油中三氯蔗糖含量不确定度的评定

崔婷婷, 邱伟, 何文江, 张家琪, 黄青春

Evaluation of Uncertainty in Determination of Sucralose in Soy Sauce by High Performance Liquid Chromatography

CUI Tingting, QI Wei, HE Wenjiang, ZHANG Jiaqi, and HUANG Qingchun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050252>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效液相色谱-串联质谱法测定鲆鲽类水产品中喹诺酮的不确定度评定

Uncertainty Evaluation of Determination of Quinolones in Flatfish by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(20): 248-254 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021010077>

同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定水产中孔雀石绿、结晶紫及其代谢物残留量的不确定度评定

Uncertainty Evaluation for Determination of Malachite Green, Crystal Violet and Their Metabolites in Aquatic Products by Isotope Dilution-Ultra Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(5): 206-214 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.05.034>

气相色谱法测定黄瓜中丙溴磷农药残留量的测量不确定度评定

Measurement Uncertainty of Determination of Profenofos (PFF) Residues in Cucumber Evaluated by Gas Chromatography (GC)

食品工业科技. 2020, 41(12): 238-244 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.12.039>

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

Evaluation of Uncertainty in Determination of Chloramphenicol in Shellfish by LC-MS-MS

食品工业科技. 2021, 42(4): 245-251 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020040350>

气相色谱法测定蔬菜中16种有机磷农药残留量的测量不确定度评定

Evaluation of Measurement Uncertainty in the Determination of 16 Kinds of Organophosphorus Pesticide Residues in Vegetables by Gas Chromatography

食品工业科技. 2020, 41(3): 239-245 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.03.040>

气相色谱-质谱法测定黄瓜中毒死蜱残留量的测量不确定度评定

Uncertainty Evaluation of Chlorpyrifos Residues in Cucumber Determination by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(15): 204-210 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020040045>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

崔婷婷, 祁伟, 何文江, 等. 高效液相色谱法测定酱油中三氯蔗糖含量不确定度的评定 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(7): 270–275.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050252

CUI Tingting, QI Wei, HE Wenjiang, et al. Evaluation of Uncertainty in Determination of Sucralose in Soy Sauce by High Performance Liquid Chromatography[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(7): 270–275. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050252

· 分析检测 ·

高效液相色谱法测定酱油中三氯蔗糖含量不确定度的评定

崔婷婷^{1,*}, 祁伟^{1,*}, 何文江¹, 张家琪², 黄青春^{1,*}

(1. 中国地质调查局呼和浩特自然资源综合调查中心, 内蒙古呼和浩特 010010;

2. 内蒙古自治区特种设备检验研究院乌兰察布分院, 内蒙古乌兰察布 012000)

摘要: 目的: 建立一种高效液相色谱法测定酱油中三氯蔗糖的不确定度的评定方法。方法: 按照食品安全国家标准 GB 22255-2014 进行检测, 依据国家计量技术规范 JJF 1059.1-2012 分析酱油中三氯蔗糖的含量, 建立不确定度评定数学模型, 分析测量过程中的不确定度因素, 通过样品重复测定、标准溶液纯度、标准曲线、玻璃器具、称量过程、回收率、检测仪器对检测结果不确定度进行评定, 并且进行计算。结果: 按置信区间为 95%, 酱油中三氯蔗糖含量为 (0.048 ± 0.007) g/kg, $k=2$ 。结论: 建立了高效液相色谱法测定酱油中三氯蔗糖的不确定度的评定方法, 最终确定酱油中三氯蔗糖的含量测定结果的不确定度来源主要有: 三氯蔗糖标准溶液建立的标准曲线的拟合、回收率, 明确检测酱油中三氯蔗糖含量过程中带来的各种不确定度评定因素的占比。

关键词: 高效液相色谱, 酱油, 三氯蔗糖, 不确定度, 评定

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)07-0270-06

DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2023050252](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050252)

本文网刊:



Evaluation of Uncertainty in Determination of Sucralose in Soy Sauce by High Performance Liquid Chromatography

CUI Tingting^{1,*}, QI Wei^{1,*}, HE Wenjiang¹, ZHANG Jiaqi², HUANG Qingchun^{1,*}

(1. Hohhot General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Hohhot 010010, China;

2. Ulanqab Branch of Inner Mongolia Special Equipment Inspection and Research Institute, Ulanqab 012000, China)

Abstract: Objective: To establish an evaluation method for the uncertainty of high-performance liquid chromatography in the determination of sucralose in soy sauce. Methods: Testing was conducted in accordance with the national food safety standard GB 22255-2014. The content of sucralose in soy sauce was analyzed in accordance with the national metrological technical specification JJF 1059.1-2012. An uncertainty evaluation mathematical model was established to analyze the uncertainty factors during the measurement process. The uncertainty of the test results was evaluated and calculated through repeated sample measurements, standard solution purity, standard curve, glassware, weighing process, recovery rate, and testing instruments. Results: According to the confidence interval of 95%, the content of sucralose in soy sauce was (0.048 ± 0.007) g/kg, $k=2$. Conclusion: The evaluation method for the uncertainty of sucralose in soy sauce by high performance liquid chromatography was established. The sources of the uncertainty of the determination results of sucralose in soy sauce were finally determined as follows: The fitting of the standard curve established by sucralose standard solution, and the recovery rate. And the proportion of various uncertainty evaluation factors in the process of determining sucralose content in soy sauce was cleared.

Key words: high performance liquid chromatography; soy sauce; sucralose; uncertainty; evaluation

收稿日期: 2023-05-25

作者简介: 崔婷婷 (1989-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 产品质量检验, E-mail: cuitt8911@163.com。

* 通信作者: 祁伟 (1988-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向: 实验分析测试, E-mail: qiwealex@sina.com。

黄青春 (1991-), 男, 本科, 工程师, 研究方向: 实验分析测试, E-mail: Yonther@163.com。

酱油常用多种谷物经过发酵等多种工艺酿造而成, 是生活中常用的调味品^[1-2]。三氯蔗糖又称蔗糖精, 为蔗糖甜度的 600 倍以上, 是一种能量比较低、没有营养的甜味剂, 不能被人体吸收, 可以有效预防肥胖和龋齿, 无需胰岛素代谢, 适宜糖尿病人食用^[3-6]。在生产过程中常常作为酱油的一种食品添加剂, 可以改善口感, 抑制咸味^[7-10]。但是, 三氯蔗糖属于人工合成甜味剂, 结构稳定, 已经作为一种新型的持久污染物得到关注, 需严格控制食品中添加的三氯蔗糖量^[11], 根据文献报道过量使用三氯蔗糖不仅会破坏环境甚至可能会对人体造成伤害^[12-16]。GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[17]中明确规定, 三氯蔗糖的使用限量值为 0.25 g/kg。

目前三氯蔗糖含量的主要检测方法有: 液相色谱法^[11,18]、气相色谱法^[19]、气相色谱质谱法^[1]、超高效液相色谱质谱法^[20-21]。在实际检测过程中, 可能存在检测结果与限量值接近, 或刚超限量值, 影响结果判断, 而测量不确定度是表征被测量数值的分散性, 与测量结果具有重要联系的参数, 不确定度的分析与评定可直接体现检测结果的准确性, 能更加客观、合理地评价检测结果, 是评价检测结果的重要指标, 直接影响检测结果是否符合限量值要求^[22-24]。因此, 必须要对检测结果进行不确定度评定, 分析检测各过程对不确定度的影响, 从而保障检测结果的准确性和可靠性。

先前有文献报道关于利用高效液相色谱法评定酱腌菜^[25]、保健品益生菌粉^[11]、食用槟榔^[26]、饮料^[27]中三氯蔗糖的不确定度。目前报道的酱油中三氯蔗糖含量检测的不确定度评定只有利用高效液相色谱-质谱联用法^[28], 而依据食品安全国家标准 GB 22255-2014《食品安全标准 食品中三氯蔗糖(蔗糖素)的测定》^[29]利用高效液相色谱法检测酱油中三氯蔗糖含量, 对结果进行不确定度评定, 目前国内外没有研究报道。

因此, 本文建立了高效液相色谱法测定酱油中三氯蔗糖的不确定度的评定方法, 明确在酱油中三氯蔗糖含量检测过程中带来的各种不确定度评定的因素及占比, 并且进行了分析, 提出了改进方法, 为检测人员提供科学、合理的检测数值, 以期提高检测结果的准确性, 保证最终结果的可靠性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

酱油样品 随机市购; 三氯蔗糖标准品 纯度 99.7%, 坛墨质检科技股份有限公司; 甲醇、乙腈色谱级, 国药集团; 稀释三氯蔗糖标准品溶剂的水符合国家标准 GB/T 6682-2008^[30]用水要求。

UltiMate3000 高效液相色谱仪, 配蒸发光散射检测器 Thermo Fisher; BSA200S-WEI 电子天平 赛多利斯; HZY-324/523 电子天平 福州志华科学仪器; XYG-90-H 超纯水机 北京湘顺源有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制 称取 0.1 g(精确至 0.001 g)三氯蔗糖标准品, 定容于 100 mL 容量瓶中, 即得浓度为 1 mg/mL 的三氯蔗糖标准储备液, 用移液管吸取三氯蔗糖标准储备液 1、2、5、10、20 mL 于 50 mL 容量瓶中, 定容, 即得浓度为 0.02、0.04、0.1、0.2、0.4 mg/mL 的三氯蔗糖标准使用液用于制备标准曲线。

1.2.2 样品处理 实验酱油样品处理方法按照国家标准 GB 22255-2014^[29]方法要求进行。酱油样品混匀后, 称取 2 g 置于 50 mL 离心管, 加 1.0 g 中性氧化铝, 加 3 mL 水, 涡旋混合器振荡 3 min 后加入 15 mL 甲醇, 继续振荡 30 s, 超声波提取 20 min, 3000 r/min 离心 10 min, 将上清液移入 50 mL 离心管中。沉淀物加入 5.0 mL 甲醇水溶液(75+25), 涡旋混合 30 s, 3000 r/min 离心 10 min, 重复 2 次, 将上清液合并于 150 mL 分液漏斗中。在 150 mL 分液漏斗中, 加入 30 mL 正己烷, 震摇分层, 下层水相移入蒸发皿, 置水浴蒸干, 用 9 mL 水冲洗 3 次后合并, 超声波提取 5 min, 3000 r/min 离心 10 min。3 mL 甲醇洗脱, 蒸干洗脱液, 用乙腈+水=11+89(V/V)溶解, 0.45 μm 过滤, 备用。

1.2.3 液相色谱条件 采用 C₁₈ 柱(粒径 5 μm, 4.6 mm×150 mm); 柱温: 35 °C; 流动相: 乙腈+水(V/V), 洗脱程序及比例见表 1; 流速: 1.0 mL/min; 进样量 20 μL; 蒸发光检测器: 温度 70 °C, 气体流速 1.5 L/min。

表 1 液相色谱洗脱程序
Table 1 Liquid chromatography elution procedure

时间(min)	水(%)	乙腈(%)
0~14	89	11
15~22	10	90
23~26	89	11

1.2.4 数学模型

$$X = \frac{C \times V \times 1000}{m \times 1000} \quad \text{式 (1)}$$

式中: X—三氯蔗糖在酱油样品中的含量(g/kg); C—三氯蔗糖的浓度(由标准曲线知)(mg/mL); V—酱油样品定容体积(mL); m—酱油样品质量(g); 1000—换算系数^[29]。

1.3 数据处理

利用 UltiMate 3000 高效液相色谱仪数据采集工作站进行数据采集和处理, Microsoft Excel 2021、PowerPoint 2021 进行数据统计、绘制图表。

2 结果与分析

根据 1.2.4 数学模型、检测过程分析, 不确定度来源有: 酱油样品重复测定, 三氯蔗糖标准品、酱油样品称量, 三氯蔗糖标准品纯度, 三氯蔗糖标准品建立的标准曲线, 三氯蔗糖标准品溶液配制过程中所使用的玻璃器具, 加入标准溶液后的回收率, 测量三氯

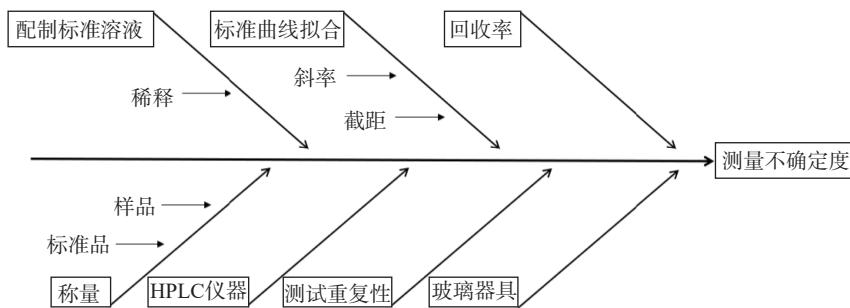


图 1 测量不确定度分量鱼骨图

Fig.1 Measurement uncertainty component fishbone diagram

蔗糖含量的液相色谱仪不确定因素。不确定度分量来源见图 1。

2.1 样品重复测定的不确定度 U_{rel1}

酱油样品进行 6 次测试, 结果为: 0.0479、0.0480、0.0475、0.0481、0.0477、0.0476 g/kg, 平均值为: $\bar{x}=0.0478$ g/kg, 根据公式(2), 酱油样品重复测定引起的不确定度 $U(\bar{x})$ 。

$$U(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{式 (2)}$$

计算结果, $U(\bar{x})=0.000236643$, $U_{\text{rel1}}=\frac{U(\bar{x})}{\bar{x}}=0.0000966092$ 。

2.2 称量引入的不确定度 U_{rel2}

2.2.1 标准品称量引入的不确定度 $U_{\text{标(M1)}}$ 用 BSA200S-WEI 电子天平称量三氯蔗糖标准品, 根据检定校准证书(证书编号: 力学字第 2022TP0034), 最大允许误差 0.5 mg。标准不确定度: $U_{\text{标(M1)}}=0.5/\sqrt{3}=0.288675$ mg(矩阵分布评定, $k=\sqrt{3}$), 三氯蔗糖标准品称量为 101.2 mg, 相对不确定度 $U_{\text{标(M1)}}=0.288675/101.2=0.002852521$ 。

2.2.2 样品称量引入的不确定度 $U_{\text{样(M2)}}$ 用 HZY-324/523 电子天平称量样品, 根据检定校准证书(证书编号: 力学字第 2021TP0232), 最大允许误差 0.001 g。标准不确定度 $U_{\text{样(M2)}}=0.001/\sqrt{3}=0.000577$ g(矩阵分布评定, $k=\sqrt{3}$), 酱油样品取样量为 5.01 g, 相对不确定度 $U_{\text{样(M2)}}=0.000577/5.01=0.000115$ 。

称量过程中引入的相对不确定度: $U_{\text{rel2}}=\sqrt{U_{\text{标(M1)}}^2+U_{\text{样(M2)}}^2}=0.002855$ 。

2.3 三氯蔗糖标准品纯度引入的不确定度 U_{rel3}

根据生产厂家附赠的标准品证书可知, 三氯蔗糖标准品纯度为 99.7%, 扩展不确定度 0.5%。按照矩形分布评定其标准不确定度为 $0.005/\sqrt{3}=0.002886751$, 相对不确定度为 $U_{\text{rel3}}=0.002886751/0.997=0.002895438$ 。

2.4 标准曲线拟合的不确定度 U_{rel4}

根据国家标准^[29], 5 个不同浓度的三氯蔗糖含量点, 数据见表 2。

本实验对酱油样品检测进行 6 次重复, 酱油样品进样液中三氯蔗糖峰面积对应的浓度结果分别为:

表 2 标准曲线数据表

Table 2 Standard curve data table

序号	标准溶液浓度 (mg/mL)	实际测量浓度 (mg/mL)	峰面积对数
1	0.02	0.0202	0.315
2	0.04	0.04	1.049
3	0.1	0.0965	3.295
4	0.2	0.2041	9.478
5	0.4	0.4014	25.585

注: 线性方程为: $Y=95.92x^{1.4433}$, 相关系数 $r=0.9997$, $a=95.92$ (截距), $b=1.4433$ (斜率)。

0.0959、0.0977、0.0952、0.0964、0.0955、0.0953 mg/mL, 平均质量浓度 C 为 0.0960 mg/mL, 因此, 由标准曲线拟合的不确定度按(3)计算:

$$U_{(c)} = \frac{S}{aC} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{P} + \frac{(C - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2}} \quad \text{式 (3)}$$

式中: S 为三氯蔗糖三氯蔗糖标准溶液峰面积的标准偏差, $S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [Y_i - (a \times C_i^b)]^2}{N-2}}=0.150996644$; $C=0.0960$ mg/mL; b 为工作曲线的斜率, $b=1.4433$; a 为工作曲线的截距, $a=95.92$; Y_i 为第 i 次测量时三氯蔗糖标准液的峰面积对数; M 为酱油样品平行测定次数, $M=6$; P 为三氯蔗糖标准溶液测定次数, $P=5$; \bar{C} 为三氯蔗糖标准系列溶液的平均质量浓度 (mg/mL), $\bar{C}=0.15244$ mg/mL; C_i 为第 i 次测量时三氯蔗糖标准溶液的浓度 (mg/mL); $\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2=0.097909292$ 。

将上述带入公式(3)计算结果: 标准曲线引入的标准不确定度 $U_{(c)}=0.006524622$, 相对不确定度 $U_{\text{rel4}}=U_{(c)}/C=0.067964808$ 。

2.5 配制过程所用玻璃器具校准的相对合成标准不确定度 U_{rel5}

实验过程中玻璃器具的不确定度为: 温度(T)和容量允许误差(δ)。实验过程操作温度 25 °C, 而国家计量技术规程 JJG 196-2006^[31] 要求为 20 °C, 相差 5 °C, 故而只需考虑稀释三氯蔗糖标准品的溶剂(水)体积膨胀^[32]。膨胀系数为 0.00021 °C⁻¹, 温度(T)带来的不确定度为 $U_1=(0.00021 \times 5 \times V)/\sqrt{3}$ (V 为玻璃器具规格, 按矩形分布计算); 容量允许误差(δ)带来的不确定度为 $U_2=\delta/\sqrt{6}$ (按三角分布)。

则合成不确定度为 $UV=\sqrt{U_1^2+U_2^2}$, 相对不确定度为 $U=UV/V$ 。

表 3 玻璃器具的使用引入的不确定度
Table 3 Uncertainty introduced by the use of glassware

玻璃器具规格(A级)	最大允许误差	不确定度U ₁	不确定度U ₂	标准不确定度U _V	相对不确定度U
50 mL容量瓶	±0.05	0.030310889	0.020412415	0.036543353	0.000730867
100 mL容量瓶	±0.10	0.060621778	0.040824829	0.073086706	0.000730867
1 mL移液管	±0.007	0.000606218	0.002857738	0.00292133	0.00292133
2 mL移液管	±0.010	0.001212436	0.004082483	0.004258717	0.002129358
5 mL移液管	±0.015	0.003031089	0.006123724	0.006832825	0.001366565
10 mL移液管	±0.020	0.006062178	0.008164966	0.010169399	0.00101694
20 mL移液管	±0.030	0.012124356	0.012247449	0.017233688	0.000861684

按照上述方法, 本实验中使用 5 次 50 mL 容量瓶、1 次 100 mL 容量瓶, 1、2、5、10、20 mL 单标线移液管各 1 次。配制过程的不确定度见表 3。

由表 3 数据, 配制过程的相对合成标准不确定度为:

$$U_{rel5} = [(0.000730867)^2 \times 5 + (0.000730867)^2 + (0.00292133)^2 + (0.002129358)^2 + (0.001366565)^2 + (0.00101694)^2 + (0.000861684)^2]^{1/2} = 0.004462903。$$

2.6 回收率引入的相对不确定度 U_{rel6}

称取 3 份无三氯蔗糖的酱油空白样品, 加入浓度为 0.02、0.05、0.2 mg/mL 的标准溶液, 测定实际浓度, 计算回收率(表 4)。

表 4 回收率测定结果(n=3)

Table 4 Determination results of recovery rate (n=3)

序号	加入浓度(mg/mL)	实测浓度(mg/mL)	回收率(%)	平均回收率(%)
1	0.02	0.0184	92.00	
2	0.05	0.0456	91.20	94.33
3	0.2	0.1996	99.80	

由表 4 数据, 测定 3 次回收率, 平均回收率为 94.33%, 标准偏差 S 为 4.75%, 则回收率引入的标准不确定度 $u_{(rec)} = S / \sqrt{n} = 1.583333333\%$, 相对不确定度 $U_{rel6} = u_{(rec)} / 94.33\% = 0.016785045$ 。

2.7 液相色谱仪引入的相对不确定度 U_{rel7}

依据 UltiMate3000 液相色谱仪检定证书(证书编号: 化学字第 2021YX0005)定量测量重复性为 1.1%, 按照均匀分布计算 $k = \sqrt{3}$, 则液相色谱仪的相对不确定度为: $U_{rel7} = 1.1\% / \sqrt{3} = 0.00635$ 。

2.8 合成标准不确定度 U_x

综上, 实验过程中, 影响检验结果的各个因素引

表 5 相对不确定度一览表

Table 5 List of relative uncertainty

名称	来源	数值
U _{rel1}	样品重复测定	0.0000966092
U _{rel2}	称量	0.002855
U _{rel3}	标准品纯度	0.002895438
U _{rel4}	标准曲线拟合	0.067964808
U _{rel5}	玻璃器具校准	0.004462903
U _{rel6}	回收率	0.016785045
U _{rel7}	液相色谱仪	0.00635

入的相对不确定度, 见表 5。各个因素引入的相对不确定度占比, 见图 2。

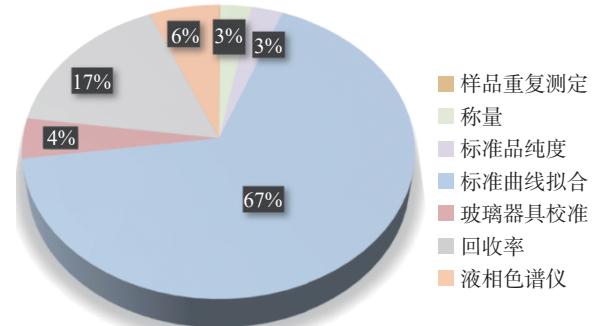


图 2 各测量不确定度的占比统计图
Fig.2 Statistical chart of the proportion of measurement uncertainty

由表 5 可知, 相对不确定度 U_{rel} 为:

$$U_{rel} = \sqrt{U_{rel1}^2 + U_{rel2}^2 + U_{rel3}^2 + U_{rel4}^2 + U_{rel5}^2 + U_{rel6}^2 + U_{rel7}^2} = 0.0706。$$

根据 1.2.4 数学模型、酱油样品的测试结果, 酱油样品进样液中三氯蔗糖峰面积对应的浓度 C=0.0960 mg/mL, 酱油样品定容体积 V=1 mL, 酱油样品取样量 m=2.003 g, 则三氯蔗糖的平均含量为 X=0.047928108 g/kg。合成标准不确定度 U_x=U_{rel}×X=0.0706×0.047928108=0.003383724 g/kg。

2.9 酱油样品中三氯蔗糖的检测结果

2.9.1 扩展标准不确定度 U 相对扩展不确定度为 U=U_x×k=0.003383724×2=0.006767449 g/kg(k=2, P=95%)。

2.9.2 不确定度评估报告 高效液相色谱法检测酱油样品中食品添加剂三氯蔗糖的含量: 当 k=2 时, X±U=(0.048±0.007)g/kg。

3 讨论

分析在实验过程中, 利用食品安全国家标准 GB 22255-2014《食品安全标准 食品中三氯蔗糖(蔗糖素)的测定》^[29] 检测三氯蔗糖含量, 结合国家计量技术规范 JJF 1059.1-2012^[30]、国家计量技术规程 JJG 196-2006^[31] 要求对检测结果评估, 分析不确定度的主要来源。通过对酱油样品重复测定, 三氯蔗糖标准品, 酱油样品称量, 三氯蔗糖标准品纯度, 三氯蔗糖标准品建立的标准曲线, 三氯蔗糖标准品溶液配制过程中所使用的玻璃器具, 加入标准溶液后的回收率, 测

量三氯蔗糖含量的液相色谱仪对检测结果不确定度进行评定。

根据图2可知,三氯蔗糖含量检测过程进行不确定度评定主要影响因素为:三氯蔗糖标准品建立的标准曲线拟合,占比约为67%;其次为回收率,占比约为17%;其他因素共占比约为16%(其中:酱油样品重复测定约0.1%,三氯蔗糖标准品、酱油样品称量约2.8%,三氯蔗糖标准品纯度约2.9%,三氯蔗糖标准品溶液配制过程中所使用的玻璃器具约4.4%,测量三氯蔗糖含量的高效液相色谱仪约6.2%)。因此,为了降低检测三氯蔗糖含量过程的不确定度,应该从以下方面考虑:a.测定酱油样品前期,应该做预实验,设定多个三氯蔗糖标准溶液浓度范围,初步选择酱油样品中所含三氯蔗糖浓度大致范围;依据所选范围设定合适的浓度点再精细测定酱油样品中三氯蔗糖的浓度。b.通过调整三氯蔗糖标准溶液标准曲线的权重,提高浓度低含量时的准确性。c.在测定过程中,操作人员应该注意酱油样品前处理,提高样品的回收率。d.实验中高效液相色谱仪带来的不确定度可以通过做好仪器保养、期间核查、定时检定校准,从而降低不确定度。e.针对三氯蔗糖标准品配制过程中所使用的玻璃器具带来的不确定度,可以通过配制三氯蔗糖标准溶液标准曲线时选用高级别的容量瓶和单线标的刻度吸管,从而提高检测准确性。f.人员在实验过程中,严格按照国家标准操作,同时,可以增加酱油样品、三氯蔗糖标准溶液测定次数从而降低不确定度。g.对于三氯蔗糖标准品带来的不确定度,可能三氯蔗糖标准品中存在其他杂质,赋与三氯蔗糖标准品的值与实际三氯蔗糖标准品的值存在偏差,可以通过选择购买纯度更高的三氯蔗糖标准品,降低由三氯蔗糖标准品带来的不确定度。

4 结论

本文建立了高效液相色谱法测定酱油样品中三氯蔗糖的含量不确定度的评定方法,最终确定酱油样品中三氯蔗糖的含量测定结果的不确定度来源主要有两部分:三氯蔗糖标准溶液建立的标准曲线的拟合(占比约为67%)、回收率(占比约为17%),明确检测酱油样品中三氯蔗糖含量过程中带来的各种不确定度评定因素的占比,并且进行了分析、提出了改进的方法,有助于依据食品安全国家标准GB 22255-2014《食品安全标准 食品中三氯蔗糖(蔗糖素)的测定》检测过程中,降低检测各个过程中引入不确定度带来的风险,提高了检测的准确性,也为检测过程中质量控制提供了参考依据。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 李长滨,胡燕,杨娜,等. QuEChERS 萃取法对酱油中三氯蔗糖测定的影响研究[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(7): 190-194.
- [2] LI C B, HU Y, YANG N, et al. Study on the influence of QuEChERS extraction method on the determination of sucralose in soy sauce[J]. China Food Additives, 2022, 33(7): 190-194.
- [3] 凌关庭. 食品添加剂手册[M]. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2013. [LING G T. Handbook of food additives[M]. Version 4. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.]
- [4] 田铁牛,田玉珍. 甜味剂三氯蔗糖合成技术的研究进展[J]. 河北化工, 2006(5): 3-6. [TIAN T N, TIAN Y Z. Research progress in the synthesis technology of sweetener sucralose[J]. Hebei Chemical Industry, 2006(5): 3-6.]
- [5] 林洪,李华,李韶雄,等. 三氯蔗糖[J]. 精细与专用化学品, 2002(18): 26-27. [LIN H, LI H, LI S X, et al. Sucralose[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2002(18): 26-27.]
- [6] 李鹏飞,李宗石,乔卫红. 非营养型甜味剂——三氯蔗糖[J]. 化工进展, 2005(11): 62-65. [LI P F, LI Z S, QIAO W H. Non nutritional sweetener-sucralose[J]. Chemical Progress, 2005(11): 62-65.]
- [7] 刘魁,戎欣玉. 高甜度甜味剂——三氯蔗糖的研究进展及应用前景[J]. 河北工业科技, 2004(4): 50-54. [LIU K, RONG X Y. Research progress and application prospects of high sweetness sweetener sucralose[J]. Hebei Industrial Science and Technology, 2004(4): 50-54.]
- [8] 梁宁. 三氯蔗糖在调味品中的应用[J]. 广东化工, 2010, 37(7): 74-75. [LIANG N. Application of sucralose in seasonings[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(7): 74-75.]
- [9] 黄超群,刘绿叶,吕春华,等. 柱后补偿-液相色谱-电喷雾式检测器测定饮料中的三氯蔗糖[J]. 分析化学, 2014, 42(12): 1869-1870. [HUANG C Q, LIU L Y, LÜ C H, et al. Determination of sucralose in beverages by post column compensation liquid chromatography electrospray detector[J]. Analytical Chemistry, 2014, 42(12): 1869-1870.]
- [10] 杨婉霜,高婷婷,韩婉莹. 三氯蔗糖在食品中的应用[J]. 现代食品, 2016(7): 5-6. [YANG W S, GAO T T, HAN W Y. The application of sucralose in food[J]. Modern Food, 2016(7): 5-6.]
- [11] 阚志强,赵美法. 甜味剂工业现状与发展[J]. 化工中间体, 2005(5): 10-14. [KAN Z Q, ZHAO M F. Current situation and development of sweetener industry[J]. Chemical Intermediates, 2005(5): 10-14.]
- [12] 黎小兰,黄成安,潘拾朝,等. 高效液相色谱法测定保健品益生菌粉中三氯蔗糖的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23): 8730-8735. [LI X L, HUANG C A, PAN S C, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of sucralose in probiotic powder of health products by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Food Safety and Quality Testing, 2020, 11(23): 8730-8735.]
- [13] 刘妍玲. 人工甜味剂的应用及其对人体带来的影响[J]. 山东化工, 2020, 49(15): 153-155. [LIU Y L. Application of artificial sweeteners and their effects on the human body[J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(15): 153-155.]
- [14] 冯鑫,别玮,王珮玥,等. 高效液相色谱-电喷雾检测器法测定食品中三氯蔗糖含量[J]. 中国口岸科学技术, 2021, 3(S1): 19-24. [FENG X, BIE W, WANG P Y, et al. Determination of sucralose content in food by high performance liquid chromatography electrospray detector[J]. China Port Science and Technology, 2021, 3(S1): 19-24.]
- [15] 陈成,陈宜武,张升港,等. 浅析三氯蔗糖的生产与应用[J]. 现代食品, 2019(19): 54-55, 58. [CHEN C, CHEN Y W, ZHANG S G, et al. Analysis of the production and application of sucralose

- [J]. Modern Food, 2019(19): 54–55,58.]
- [15] 赵淑芹, 鲍忠剑, 蒋鑫, 等. 人工甜味剂三氯蔗糖生物安全性的研究进展[J]. 中国临床药理学杂志, 2018, 34(22): 2678–2680.
- [ZHAO S Q, BAO Z J, JIANG X, et al. Research progress on the biosafety of artificial sweetener sucralose[J]. Chinese Journal of Clinical Pharmacology, 2018, 34(22): 2678–2680.]
- [16] 黄永桥, 吴新文, 张世芹, 等. UPLC-MS/MS 法测定白酒中三氯蔗糖含量的不确定度分析[J]. 酿酒科技, 2022(11): 109–114.
- [HUANG Y Q, WU X W, ZHANG S Q, et al. Uncertainty analysis of the determination of sucralose content in Baijiu by UPLC-MS/MS[J]. Brewing Technology, 2022(11): 109–114.]
- [17] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 2760-2014 National food safety standard for the use of food additives[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2015.]
- [18] 包懿, 石金娥, 刘斌, 等. 高效液相色谱/二极管阵列法快速测定白酒、配制酒与葡萄酒中 5 种人工合成甜味剂[J]. 分析测试学报, 2017, 36(5): 674–678. [BAO Y, SHI J E, LIU B, et al. Rapid determination of five synthetic sweeteners in Baijiu, prepared liquor and wine by high performance liquid chromatography/diode array[J]. Journal of Analytical Testing, 2017, 36(5): 674–678.]
- [19] 曾莉雅, 招原春, 钟舒洁. 顶空气相色谱法测定三氯蔗糖中 1,1,2-三氯乙烷含量的研究[J]. 食品安全导刊, 2021, 313(20): 63–65. [ZENG L Y, ZHAO Y C, ZHONG S J. Study on the determination of 1,1,2-trichloroethane content in sucralose by headspace gas chromatography[J]. Journal of Food Safety, 2021, 313(20): 63–65.]
- [20] 孔繁迪, 庞明利, 戴锡冰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品中的三氯蔗糖[J]. 山西化工, 2020, 40(3): 50–51,54.
- [KONG F D, PANG M L, DAI X B, et al. Determination of sucralose in food by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(3): 50–51,54.]
- [21] 马雪丰, 陈果, 唐韵熙, 等. 白酒中三氯蔗糖的 HPLC 及 UPLC-MS/MS 检测对比研究[J]. 食品与药品, 2022, 24(6): 549–552. [MA X F, CHEN G, TANG Y X, et al. Comparative study on the determination of sucralose in Baijiu by HPLC and UPLC-MS/MS[J]. Food and Drug, 2022, 24(6): 549–552.]
- [22] 秦楚君, 孙文佳, 汪廷彩, 等. 白兰地中酒精度测量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4170–4173.
- [QIN C J, SUN W J, WANG T C, et al. Uncertainty evaluation of alcohol content measurement in brandy[J]. Journal of Food Safety and Quality Testing, 2019, 10(13): 4170–4173.]
- [23] 芦江会, 王小宝, 张书芬, 等. 高效液相色谱法测定鲜虾中 4-己基间苯二酚残留量的不确定度分析[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(6): 128–134. [LU J H, WANG X B, ZHANG S F, et al. Uncertainty analysis for the determination of 4-hexylresorcinol residues in fresh shrimp by HPLC[J]. China Food Additives, 2019, 30(6): 128–134.]
- [24] 周雪, 吕琳. 滴定法测定玉米油中过氧化值的测量不确定度评定[J]. 现代食品, 2019(15): 163–165. [ZHOU X, LÜ L. Evaluation of measurement uncertainty for the determination of peroxide value in corn oil by titration[J]. Modern Food, 2019(15): 163–165.]
- [25] 黄宇, 赵嵩, 张月松, 等. 高效液相色谱-蒸发光散射法测定酱腌菜中三氯蔗糖含量的不确定度评估[J]. 现代食品, 2021(16): 220–225. [HUANG Y, ZHAO S, ZHANG Y S, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of sucralose content in pickled vegetables by high-performance liquid chromatography evaporative light scattering[J]. Modern Food, 2021(16): 220–225.]
- [26] 陈雪梅, 冯彦勇, 肖伟, 等. 高效液相色谱法测定食用槟榔中三氯蔗糖含量的不确定度评定[J]. 中阿科技论坛(中英阿文), 2019(3): 46–52,159–166. [CHEN X M, FENG Y Y, XIAO W, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of sucralose content in edible betel nut by high-performance liquid chromatography[J]. China Arab Science and Technology Forum (Sino English Arabic), 2019(3): 46–52,159–166.]
- [27] 贾寒冰, 李荣, 郭端, 等. 高效液相色谱-蒸发光散射检测法测量饮料中三氯蔗糖含量的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(5): 1596–1600. [JIA H B, LI R, GUO D, et al. Evaluation of uncertainty in the measurement of sucralose content in beverages using high-performance liquid chromatography evaporative light scattering detection[J]. Journal of Food Safety and Quality Testing, 2020, 11(5): 1596–1600.]
- [28] 梁桂娟, 寻思颖, 李清伟, 等. 高效液相色谱-质谱联用法测定酱油中三氯蔗糖的不确定度评估[J]. 中国酿造, 2016, 35(8): 66–68. [LIANG G J, XUN S Y, LI Q W, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of sucralose in soy sauce by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. China Brewing, 2016, 35(8): 66–68.]
- [29] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 22255-2014 食品安全国家标准 食品中三氯蔗糖(蔗糖素)的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 22255-2014 Food safety standard Determination of sucralose (sucralose) in foods[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.]
- [30] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 6682-2008 Specification and test methods for analytical laboratory water[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.]
- [31] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006 常用玻璃量器鉴定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JJG 196-2006 Identification regulations for commonly used glass gauges[S]. Beijing: China Metrology Press, 2006.]
- [32] 罗卓雅. 食品药品检测测量不确定度评定实例[M]. 北京: 中国质检出版社, 2015. [LUO Z Y. Example of evaluation of uncertainty in food and drug testing measurement[M]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2015.]
- [33] 国家技术监督局. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012. [National Bureau of Technical Supervision. JJF 1059.1-2012 Evaluation and representation of measurement uncertainty[S]. Beijing: China Metrology Press, 2012.]