

食品中亚硝酸盐含量测定的两种方法比对与不确定度评估

肖扬

十堰市食品药品检验检测所 湖北十堰

【摘要】亚硝酸盐是食品加工中常见的添加剂，过量摄入对人体健康具有潜在危害，因此准确测定食品中的亚硝酸盐含量具有重要意义。本研究采用分光光度法和离子色谱法分别测定香肠和酱菜中的亚硝酸盐含量，系统比较了两种方法的线性范围、检出限、加标回收率及重复性，并对测量结果进行了不确定度评定。结果表明，两种方法均能满足日常检测需求。分光光度法操作简便、成本较低，适用于基层实验室大批量筛查；离子色谱法灵敏度更高、抗干扰能力更强，适用于痕量分析及复杂基质样品。本研究为食品中亚硝酸盐检测方法的选择提供了计量学参考依据。

【关键词】亚硝酸盐；分光光度法；离子色谱法；方法比对；不确定度

【收稿日期】2026年3月20日 **【出刊日期】**2026年4月15日 **【DOI】**10.12208/j.jafs.20260007

Comparison of two methods for determination of nitrite content in food and uncertainty evaluation

Yang Xiao

Shiyan Institute for Food and Drug Control, Shiyan, Hubei

【Abstract】 Nitrite is a common additive in food processing, but excessive intake poses potential hazards to human health. Therefore, accurate determination of nitrite content in food is of great significance. In this work, spectrophotometry and ion chromatography were used to determine nitrite content in sausage and pickled vegetables. The linear range, detection limit, recovery rate, and repeatability of the two methods were systematically compared, and the measurement uncertainty was evaluated. The results showed that both methods could meet the requirements of routine testing. Spectrophotometry is simpler and lower in cost, making it suitable for large-scale screening in primary laboratories. Ion chromatography offers higher sensitivity and stronger anti-interference ability, making it suitable for trace analysis and complex matrix samples. This study provides a metrological reference for the selection of nitrite detection methods in food.

【Keywords】 Nitrite; Spectrophotometry; Ion chromatography; Method comparison; Uncertainty

引言

亚硝酸盐在肉制品、酱菜等食品中被广泛用作发色剂和防腐剂，尤其对付肉毒杆菌效果不错^[1]。但问题在于，如果吃进去太多，亚硝酸盐在人体里会跟仲胺反应生成亚硝胺，而亚硝胺是公认的强致癌物。所以各国都对食品里亚硝酸盐的最大用量和残留量卡得挺严的。要把这个量测准，检测方法就是关键了。

目前测亚硝酸盐的主流方法有两个：分光光度法和离子色谱法。分光光度法用的是格里斯试剂显色的原理，仪器不贵、操作也不复杂，国家标准里写

的就是这个。离子色谱法则是靠离子交换分离，灵敏度高，也不太怕样品里其他东西干扰^[2]。不过这两种方法到底哪个更好用，测量结果的可信度有多大差别，这方面的系统比较还不太多。这次笔者就选了香肠和酱菜两种常见食品，分别用两个方法测了亚硝酸盐含量，比了比它们的线性范围、最低检出限、回收率和重复性，还详细算了测量过程中各种误差的影响，希望能给基层实验室选方法时提供点参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

作者简介：肖扬（1988-）男，湖北十堰人，汉族，本科，职称：质量中级，研究方向：食品药品检验检测。

分光光度法用了一台可见分光光度计,波长范围340到900纳米,配1厘米的比色皿。离子色谱法用的是离子色谱仪,带电导检测器和阴离子分析柱。玻璃器皿包括容量瓶、移液管这些,都提前校准过。分析天平精度0.1毫克,用之前拿标准砝码验证了一下。

亚硝酸钠标准物质纯度 $\geq 99.9\%$,用来配标准溶液。显色剂是自己配的对氨基苯磺酸溶液和盐酸萘乙二胺溶液。离子色谱的流动相是碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液,用的都是优级纯试剂。实验用水是超纯水,电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 样品前处理

从市场上买了香肠和酱菜,分别用匀浆机打碎。称5.00克样品放到100毫升的具塞锥形瓶里,加12.5毫升饱和硼砂溶液,搅匀后再加大约150毫升70度的热水,放到沸水浴里加热15分钟。拿出来凉到室温,加5毫升亚铁氰化钾和5毫升乙酸锌溶液沉淀蛋白质,用水定容到200毫升,摇匀后静置半小时。取上面的清液过0.45微米的滤膜,滤液留着待测。每个样品做了两次独立的前处理,每次处理完的滤液分别供两个方法测定。

1.3 分光光度法测定

把亚硝酸钠标准储备液用水逐级稀释,配出浓度分别为0.00、0.10、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列。每个浓度和样品滤液各取10.00毫升,加到25毫升的具塞比色管里,加2毫升对氨基苯磺酸摇匀,等5分钟再加1毫升盐酸萘乙二胺,用水定容到刻度,摇匀后再等15分钟。以零浓度标准溶液做参比,在538纳米波长处测吸光度。每个样品滤液平行测3次,取平均值。

1.4 离子色谱法测定

配亚硝酸根标准系列,浓度是0.00、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 。样品滤液再过一次0.22微米的滤膜,然后直接进样。色谱条件是这样设置的:阴离子分析柱 4×250 毫米,柱温30度,流动相是4.5 mmol/L碳酸钠加0.8 mmol/L碳酸氢钠混合液,流速1.0毫升每分钟,进样量25微升,电导检测器。用保留时间定性,峰面积定量。每个样品滤液平行进3次,取平均值。

1.5 方法学验证

线性范围:配一系列浓度的标准溶液,分别按两个方法的条件测,用浓度和响应值(吸光度或峰面积)画校准曲线,算相关系数。检出限:按3倍

信噪比对应的浓度来算。回收率:同一样品里分别加低、中、高三个浓度的亚硝酸钠标准液,每个浓度平行测3次,算平均回收率。重复性:同一样品在相同条件下平行测6次,算相对标准偏差。

1.6 不确定度评定

根据测量模型,食品中亚硝酸盐含量测定的不确定度来源有这么几个:样品称量、标准溶液配制、体积量取、仪器响应、样品前处理回收率,还有测定过程中的随机误差^[3]。把每个不确定度分量都量化出来,合成标准不确定度,取包含因子 $k=2$,得到扩展不确定度。

2 结果与分析

2.1 线性范围与检出限

分光光度法在0.10到2.00 $\mu\text{g/mL}$ 这个浓度范围内,亚硝酸盐浓度和吸光度关系不错,校准曲线方程是 $y=0.1863x+0.0021$,相关系数 $r=0.9996$ 。离子色谱法在0.05到2.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性也很好,方程是 $y=1.824 \times 10^5 x+2.31 \times 10^2$, $r=0.9998$ 。离子色谱法的线性范围下限更低,相关系数也稍微好一点,说明在低浓度区域它的线性响应更好。

检出限方面,分光光度法是0.030 $\mu\text{g/mL}$,离子色谱法是0.008 $\mu\text{g/mL}$ 。离子色谱法明显更低,这跟它的电导检测器灵敏度高、离子交换柱对亚硝酸根分离效果好有关系^[4]。

2.2 回收率与重复性

香肠样品里加低、中、高三个浓度的亚硝酸钠标准液,分光光度法测出来的平均回收率分别是92.6%、96.8%和98.3%,相对标准偏差分别是4.2%、3.1%和2.5%。离子色谱法的平均回收率分别是95.1%、97.9%和99.2%,相对标准偏差分别是3.5%、2.6%和1.9%。

酱菜样品的结果:分光光度法平均回收率91.8%到97.5%,相对标准偏差3.8%到4.5%;离子色谱法平均回收率94.5%到98.8%,相对标准偏差2.8%到3.6%。两个方法都满足食品检测方法验证的要求,离子色谱法的回收率稍微高一点,精密度也更好,可能跟它是自动进样、分离条件更稳定有关。

2.3 样品测定结果比对

两个方法测出来的香肠亚硝酸盐含量:分光光度法是12.3 mg/kg,离子色谱法是11.9 mg/kg,相对偏差3.3%。酱菜那边:分光光度法8.9 mg/kg,离子色谱法8.6 mg/kg,相对偏差3.4%。两个方法的结果

挺一致的,都低于国家标准规定的限量,说明这批样品合格。两种方法测定值的相对偏差都在5%以内,证明实际样品测定中两个方法的可比性不错^[5]。

不过注意到酱菜样品里分光光度法的结果比离子色谱法稍微高了一点。分析下来可能是分光光度法没法完全消除样品基质里其他有色物质的干扰,导致结果偏高了。离子色谱法通过离子交换柱把亚硝酸根和其他阴离子分开了,在处理复杂基质样品时选择性优势更明显^[6]。

2.4 不确定度评定结果

拿离子色谱法测香肠样品的结果来算不确定度。各个不确定度分量的贡献大小是这样的:标准溶液配制带来的不确定度最大,主要来自标准物质纯度、容量瓶和移液管的校准误差;样品称量和定容体积引入的不确定度排第二;仪器响应和校准曲线拟合的不确定度相对小一些;回收率校正的不确定度在中间水平。

合成标准不确定度算出来是0.35 mg/kg,取 $k=2$,扩展不确定度0.70 mg/kg。所以离子色谱法测香肠中亚硝酸盐的结果可以写成 (11.9 ± 0.7) mg/kg。

再看分光光度法,它测香肠样品的扩展不确定度是0.85 mg/kg,比离子色谱法大一点。原因也不难理解:分光光度法的显色反应容易受样品基质干扰,而且手工操作步骤多,结果更容易分散^[7]。不过两个方法的扩展不确定度都在可接受范围内,满足亚硝酸盐常规检测的要求。

3 讨论

从上面的结果来看,分光光度法和离子色谱法都能把食品里的亚硝酸盐测准,两个方法的结果也能对得上。分光光度法的优点是仪器便宜、操作简单、试剂用得少,适合样品量大、对检测速度要求高的基层实验室日常筛查。但这个方法也有短板,测颜色深的或者色素含量高的食品时,基质干扰比较明显,需要在前处理的时候把脱色做得更充分^[8]。

离子色谱法的长处是灵敏度高、选择性好,能把亚硝酸根和其他共存的阴离子分开,特别适合测痕量样品和复杂基质的样品,而且还能同时测好几种阴离子添加剂,检测效率更高。缺点也很明显:仪器贵、维护成本高、对操作人员的技术水平要求也高。

从测量不确定度的角度说,两个方法都能满足检测要求,但离子色谱法的不确定度更低,结果更

可靠。如果涉及到要不要判断是否超过限量,或者需要仲裁检测的时候,离子色谱法更有优势。实验室可以根据自己的设备条件、样品特点和分析目的来选择合适的方法,必要的时候也可以两个方法交叉验证一下。

另外有一点值得提一下。在实际检测工作中,分光光度法虽然操作上不算复杂,但显色时间和温度对结果的影响其实挺敏感的。同样一个样品,夏天和冬天室温不一样的时候,显色15分钟和20分钟测出来的吸光度会有差别。这次实验我是把室温控制在25℃左右,显色时间严格卡在15分钟,才保证了比较好的重复性。如果基层实验室条件没那么好,或者操作的人没注意这个细节,结果可能就会飘。所以用分光光度法的时候,我建议每个实验室最好自己摸一下显色时间和温度的关系,不要完全照搬标准上的参数。

再说离子色谱法,它的稳定性确实更好,但也有自己的麻烦。比如流动相要现配现用,放久了碳酸根和碳酸氢根的比例会变,保留时间就会漂。另外柱子用久了之后,亚硝酸根和硝酸根的分离度会下降,严重的甚至分不开。这次实验用的柱子还比较新,如果用到一百多个样品以后,情况可能就不一样了。所以用离子色谱法的话,定期做标准溶液校准和柱效评价是很有必要的,不能光靠仪器自动进样就以为万事大吉了。

总的来说,两个方法各有各的适用场景。基层实验室如果样品量大、以筛查为主,分光光度法够用了;但如果要做仲裁检测、或者样品基质比较复杂,离子色谱法更让人放心。实验室在方法选择上,没必要非得二选一,两条腿走路可能更稳妥。

4 结论

这次研究用分光光度法和离子色谱法分别测了食品中的亚硝酸盐含量,系统比较了两个方法的分析性能,还评了测量结果的不确定度。两个方法的线性关系都好,回收率和精密度都满足检测要求。分光光度法简单省钱,适合基层大批量筛查;离子色谱法灵敏度高、抗干扰强,适合复杂基质的痕量分析。两个方法测定结果的相对偏差都在5%以内,扩展不确定度分别是0.85 mg/kg和0.70 mg/kg。这项工作为食品中亚硝酸盐检测方法的选择和应用提供了一些计量方面的依据,对提高检测结果的准确性和可靠性有实际指导意义。

参考文献

- [1] 王磊, 张敏. 食品中亚硝酸盐检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(5): 283-289.
- [2] 李红, 陈伟. 离子色谱法在食品添加剂检测中的应用[J]. 分析测试技术与仪器, 2020, 26(3): 156-161.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [4] 刘芳, 赵建新. 分光光度法与离子色谱法测定食品中亚硝酸盐的对比研究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(12): 245-249.
- [5] 孙丽, 周涛. 食品中亚硝酸盐测定方法的比较与不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(8): 112-118.
- [6] 吴晓明, 郑洁. 离子色谱法测定腌制品中亚硝酸盐的含量[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(24): 167-171.
- [7] 周敏, 徐宏. 分光光度法测定食品中亚硝酸盐的不确定度评定[J]. 计量技术, 2021, 65(3): 53-57.
- [8] 张立华, 王芳. 食品着色剂对亚硝酸盐分光光度法测定的干扰及消除[J]. 食品与机械, 2019, 35(7): 92-96.

版权声明: ©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS