

涉水产品中三聚氰胺检验方法不确定度的评估

彭红*

(辽宁省计量科学研究院, 沈阳 110000)

摘要:目的 评定液相色谱-质谱/质谱联用法测定涉水产品中三聚氰胺的不确定度。方法 将样品涂在玻璃片上,在(25±5)℃避光封闭条件下浸泡于试验液中,并于第1、3、5、10、20、30天收集浸泡液,经过0.22 μm滤膜后,经氨基色谱柱分离,以甲酸乙腈为流动相,进入质谱端分析,同时做空白对照试验。依据《化学分析中测量不确定度评估指南》(RB/T 030—2020)和《测量不确定度评定和表示》(GB/T 27418—2017)评估检测过程中所产生的不确定度,包括质谱稳定性、配制标准品、测量重复性、浸泡液体积和浸泡面积,并对各个因素引入的不确定度进行计算,取95%置信区间,扩展因子为2,得到扩展不确定度。结果 当涉水产品中三聚氰胺检测结果为4.9811 μg/mL时,扩展不确定度为0.0064%。结论 影响不确定度的主要因数是标准品、测量重复性、浸泡液体积和浸泡面积。

关键词: 涉水产品; 三聚氰胺; 检验方法; 不确定度; 液相色谱-质谱联用技术

0 引言

三聚氰胺作为一种化学物质,广泛应用于工业生产,尤其是在塑料和树脂的制造过程中,其潜在的健康风险引起了广泛关注^[1]。在涉水产品中,三聚氰胺的含量检测直接关系到消费者的健康安全。因此,准确的检测结果至关重要^[2]。然而任何检测方法都不可避免地存在一定的不确定度,这种不确定度可能来自多种因素,包括仪器的精度、操作人员的技术水平、环境条件的变化等^[3]。

在检测实验中,不确定度评估是确保测试结果准确性和可靠性的重要环节。不确定度评估的重要性体现在多个方面。首先,它为实验结果的可信度提供了量化依据,使结果的解释更加科学合理。其次,通过评估不确定度,实验室可以确定结果的置信区间。不确定度评估有助于识别和控制检测过程中的关键影响因素。通过分析不确定度的来源,可以找出检测过程中最易产生误差的环节,从而采取适当的措施加以控制和改进^[4]。此外,不确定度评估还对实验室的质量管理具有重要意义。通过系统的评估和管理不确定度,实验室可以提升整体检测能力,增强检测结果的国际可比性和市场竞争力^[5]。

在实际应用中,明确不确定度的来源和大小,可以帮助实验室在与其他检测机构进行结果比对时,提供更加明确的差异分析依据。同时,不确定度评估也为标准制定和法规监督提供了科学支持,确保检测标准的有效实施。通

过不断优化不确定度的评估方法,检测机构能够不断提升检测技术和检测精度,保障公共健康和安全^[6]。

本文的主要目标是探讨涉水产品中三聚氰胺检验方法的不确定度来源,为涉水产品中三聚氰胺的检验建立一套标准化的不确定度评估方法,进而为相关检测标准的制定提供科学依据。同时,通过对不确定度的深入分析,提出改进措施和建议,提升整个行业的检测水平和质量控制能力。

1 材料与方法

1.1 实验设备与试剂

(1)实验设备: Waters Xevo TQD 三重四极杆液质联用仪、德国 Hettich ROTANTA 460 离心机和大龙移液器。

(2)实验试剂: 甲醇中三聚氰胺标准样品、三聚氰胺同位素内标、质谱级甲醇、实验室一级水、0.025 mol/L 氯储备液、0.04 mol/L 钙硬度储备液、0.04 mol/L 碳酸氢钠缓冲液、针式尼龙过滤器、0.22 μm 孔径滤膜、70 mm×300 mm 玻璃片。

1.2 实验方法

(1)样品处理: 按照生产厂家提供的使用条件制备样品。首先,准备实验用玻璃板。玻璃板应浸泡在1%硝酸溶液中24 h后,再用蒸馏水漂洗三次备用。将样品按照生产厂家配比建议充分混匀后备用。将均匀混合后的样品

* 通信作者: 彭红, 硕士, 高级工程师, 研究方向为检验检测。E-mail: 66064256@qq.com

涂在备用玻璃板上，在避光通风的环境下晾干。然后准备 pH 为 8、硬度为 100 mg/L、有效氯为 2 mg/L 的实验用浸泡液，取 25 mL 碳酸氢钠缓冲液、25 mL 钙硬度缓冲液及氯储备液，用实验室一级水稀释至 1 L 备用。浸泡条件产品接触浸泡液的表面积与浸泡液的容积之比应不小于在实际条件下最大的比例。其次，准备浸泡实验用专用实验水槽，浸泡实验需要空白数据、2 组实验数据及 2 组加标数据，根据数据要求准备 5 槽实验水槽并充满配制好的浸泡液，置于 25 °C 水浴锅内恒定 6 h，使实验箱内外温度保持在 25 °C，取制备好的样品玻璃片，使试样表面积与浸泡水容积比为 50 cm² : 1000 mL，将试样片悬挂于玻璃容器中，在 (25±5) °C 避光封闭条件下浸泡，并于第 1、3、5、10、20、30 天收集浸泡液分析。同时作空白对照试验。

(2) 色谱条件：色谱柱为氨基柱 (150 mm×2.1 mm, 5 μm)；流动相为 100 mmol/L 甲酸铵乙腈 (1+9)+0.1% 甲酸乙腈；流速 0.4 mL/min；进样量 10 μm；柱温为室温。

(3) 质谱条件：离子源为电喷雾离子源；扫描方式为正离子扫描；电离电压 3.0 kV；雾化温度 350 °C；锥孔气流速 50 L/h；雾化气流速 650 L/h，三聚氰胺定性定量离子对选择见表 1^[7]。

表 1 定性定量离子对参考值

定性离子对	定量离子对	锥孔电压	碰撞能量
126.9 > 84.7			15 eV
	126.9 > 84.7	30 V	
126.9 > 67.7			22 eV

1.3 建立数学模型，列出不确定度传播率

依据《化学分析中测量不确定度评估指南》(RB/T 030—2020)^[8]和《测量不确定度评定和表示》(GB/T 27418—2017)^[9]建立数学模型。

表 2 K 的取值

分布	正态分布	梯形分布(β=0.71)	三角分布	均匀分布	两点分布	反正弦分布
K	2	2	√6	√3	1	√2

2.3 合成标准不确定度 u_c 评定

合成标准不确定度评定： $u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$ 。

2.4 扩展不确定度的确定

合成分布按正态分布处理 $U = Ku_c$ ，K 取 2。

2.5 定性离子允许偏差范围

定性离子允许偏差范围见表 3。

2.6 测试数学模型

外标法数学模型： $x = \frac{c \times v}{s}$ 。

其中 x 为样品中三聚氰胺含量，μg/dm²；c 为迁移

2 结果与分析

2.1 不确定来源

测量过程中的随机误差及系统误差均会产生测量不确定度，依据数学模型和试验过程三聚氰胺测量结果不确定度的来源主要有：①迁移液中三聚氰胺测试浓度引入的不确定度 u_c；②迁移液体积引入的不确定度 u_v；③迁移面积引入的不确定度 u_r。

2.2 标准不确定度的来源及评定：u₁, u₂...u_n

依据测量不确定度的要求 (CNAS-CL01-G003-2021)^[10]、化学分析中不确定度的评估指南 (CNAS-GL006-2019)^[11]分析所有不确定度分量的来源，分别对不同的标准不确定度进行评定，如是 A 类不确定度，按 A 类进行评定；如是 B 类不确定度，按 B 类进行评定。

(1) A 类标准不确定度评定

对 x_i 进行 N 次测量，得出 x₁₁, x₁₂...x_{1n}。则可得测量平均值： $x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ 。

单次测量标准偏差： $s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2}{n-1}}$ 。

平均值的实验标准偏差： $s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$ 。

自由度：V_i = n - 1。

(2) B 类标准不确定度评定

B 类不确定度参照校准证书、仪器漂移和标准物质证书等有关信息或经验，假设被测量的概率分布，根据概率分布再确定包含因子 K，不同概率分布 K 取值见表 2^[11]。

如检定证书、说明书等相关文件如给出扩展不确定度 U，则： $u(x_i) = \frac{u}{k}$ 。

如给出半宽度 a，则： $u(x_i) = \frac{a}{k}$ 。

液测试浓度，μg/mL；v 为迁移液体积，mL；s 为迁移面积，dm²。

表 3 定性离子允许偏差范围

相对丰度 /%	允许偏差 /%
> 50	±20
20~50	±25
10~20	±30
≤ 10	±50

2.6.1 迁移液测试浓度引入

(1) 配制标准样品过程引入

配制过程中使用 2 mL 容量瓶，容量允差 0.010 mL，

按均匀分布, 包含因子 $\sqrt{3}$, 则 $u(v) = \frac{0.010}{\sqrt{3}} = 0.0058 \text{ mL}$ 。

(2)测试过程引入

10次测量结果为4.9815、4.9806、4.9810、4.9810、4.9811、4.9807、4.9808、4.9814、4.9812 $\mu\text{g/mL}$ 和4.9813 $\mu\text{g/mL}$, 根据贝赛尔公式得单次试验标准差: 0.00030 $\mu\text{g/mL}$, 则 $u(c) = 0.00030 \mu\text{g/mL}$ 。

$$\text{合成不确定度: } \sqrt{\left[\frac{u(v)}{v}\right]^2 + \left[\frac{u(c)}{c}\right]^2} = 0.0031。$$

2.6.2 迁移液体积引入

迁移液配制过程中使用200 mL容量瓶, 容量允差0.15 mL, 按均匀分布, 包含因子 $\sqrt{3}$, $u(V) = \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087 \text{ mL}$ 。

2.6.3 迁移面积引入

使用500 mm卡尺进行面积测量, 根据卡尺的计量检定规程规定, 最大允许误差为 $u_t = 1.33 \mu\text{m}$ 。

2.7 涉水产品中三聚氰胺检验方法的扩展不确定度

扩展不确定度:

$$U = \sqrt{(0.0031)^2 + \left(\frac{0.087}{200}\right)^2 + \left(\frac{1.33}{500000}\right)^2} \times 2 = 0.0064\%。$$

3 讨论与结论

涉水产品中三聚氰胺的测量过程中产生的测量不确定度, 依据数学模型和试验过程分析, 其不确定度的来源主要有迁移液中三聚氰胺测试重复性引入的不确定度、浸泡液体积引入的不确定度、试片面积引入的不确定和质谱稳定性引入的不确定度。

三聚氰胺化学性质较为稳定, 在自然环境中难以降解, 可能对土壤和水体造成长期污染。其作为工业原料, 在涉水产品中若含量超标, 将严重威胁消费者健康。因此, 准确可靠的检测方法至关重要。不确定度评估是确保检测结果可信度的关键步骤, 有助于识别并控制检测过程中的误差来源。本研究对其不确定度的来源进行充分分析后, 对测定过程进行优化, 提高测试方法的准确性和可靠性。首先, 在迁移液中三聚氰胺浓度测试过程中, 标液配制过程中使用的量具会引入误差, 可以使用高精度的量具和严格规范的操作减小误差。其次, 三聚氰胺标准溶液在制备和储存过程中会因为溶剂挥发导致实际体积减少, 引起体积误差, 应尽可能在低温、密闭的环境中进行溶液制备和储存。再者, 环境因素在检测过程中扮演着重要角色。为了减少环境因素对检测结果的不确定性影响, 可以将检测环境的温度和湿

度控制在一定范围, 并避免阳光直射和强光照射, 以减少环境因素对检测结果的干扰。

本研究对确保涉水产品的合格性具有重要意义。不确定度评估为实验结果的可信度提供了量化依据, 使得结果的解释更加科学合理, 有助于提升整个行业的检测水平和质量控制能力。通过评估不确定度, 实验室可以确定结果的置信区间, 有助于识别和控制检测过程中的关键影响因素。通过分析不确定度的来源, 可以找出检测过程中最易产生误差的环节, 采取适当的措施加以控制和改进, 提高检测的准确性和可靠性。

参考文献

- [1] 任洁, 李炬, 徐果, 等. 国家“双随机”抽检中进口涉水产品不符合国家卫生规范案件的分析与思考[J]. 中国卫生监督杂志, 2021, 28(6): 574-578.
- [2] 汪河伟, 覃芳敏, 李悦, 等. 顶空-毛细管柱气相色谱法测定饮用水及涉水产品浸泡水中苯乙烯含量[J]. 轻工科技, 2021, 37(6): 109-110+161.
- [3] 王富媛, 吴俊. 浅析某市涉及饮用水卫生安全产品的卫生监督[J]. 中国卫生法制, 2023, 31(1): 83-85, 90.
- [4] 傅蓉华, 郭爱萍, 吴静宇, 等. 一起网络销售未取得卫生许可批准文件进口涉水产品案的分析与探讨[J]. 中国卫生法制, 2022, 30(6): 106-108.
- [5] 王薇, 方凯, 高建华, 等. 北京市涉水产品检测服务与质量现状调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(2): 253-256.
- [6] 刘爽, 王永芳, 高嘉晨. 2019年度全国涉水产品行政许可档案评查结果分析与思考[J]. 中国卫生监督杂志, 2021, 28(1): 61-63.
- [7] 国家标准化管理委员会, 国家质量监督检验检疫总局. 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法: GB/T 22388—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 国家标准化管理委员, 国家质量监督检验检疫总局. 化学分析中测量不确定度评估指南: RB/T 030—2020[S]. 北京: 中国计量出版社, 2020.
- [9] 国家标准化管理委员会, 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定和表示: GB/T 27418—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [10] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度的要求 CNAS-CL01-G003-2021[S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2021.
- [11] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南 CNAS-GL006-2019[S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2021.