

冷冻饮品中三聚氰胺不确定度的评定



李慧茹^{*}, 盛海凤, 范徐进, 王金玲, 李永胜

内蒙古伊利实业集团股份有限公司, 内蒙古呼和浩特 010110

摘要: 通过高效液相色谱法对冷冻饮品中三聚氰胺不确定度评定, 依据《测量不确定度评定与表示》和《化学分析中不确定度的评估指南》规定的基本方法和程序, 建立测量模型对其影响不确定度的主要来源进行分析, 结果表明, 其测定结果为 $(0.661 \text{ mg/kg} \pm 0.03, k=2)$ 影响冷冻饮品中三聚氰胺不确定度的来源按其贡献大小依次为拟合曲线引入的不确定度、标准曲线配制过程引入的不确定度、测量重复性引入的不确定度、样品定容体积引入的不确定度、标准品纯度引入的不确定度、标准品称量引入的不确定度和样品称样量引入的不确定度。该模型的建立为冷冻饮品中三聚氰胺不确定度的评定提供了参考依据, 同时在日常的检测过称中可利用测量活动控制拟合曲线和标准溶液配制过程, 以减小其测量不确定度, 提高检验结果准确性, 对保证测量结果的符合性具有重要意义。

关键词: 冷冻饮品; 三聚氰胺; 不确定度评定; 高效液相色谱仪

DOI: [10.57237/j.wjfse.2022.01.004](https://doi.org/10.57237/j.wjfse.2022.01.004)

Determination of Melamine Uncertainty Assessment in Frozen Drinks

Li Huiru^{*}, Sheng Haifeng, Fan Xujin, Wang Jinling, Li Yonsheng

Inner Mongolia Yili Industrial Group Co. Ltd., Hohhot 010110, China

Abstract: The uncertainty assessment of melamine in frozen drinks by high-performance liquid chromatography, According to the basic methods and procedures stipulated in the Assessment and presentation of Measurement Uncertainties and the Guidelines for the Assessment of Uncertainty in Chemical Analysis, The main sources of influence uncertainty were analyzed, and the assessment method for determining melamine uncertainty in frozen drinks was established. The results show that the results of $(0.661 \text{ mg/kg} \pm 0.03, k=2)$ affect the determination of melamine uncertainty in frozen drinks, Uncertainty introduced by the fitted curve, the standard curve preparation process, the measurement repeatability, the Sample volume, the standard purity, Standard weighing and the sample amount. The model provides a reference for the uncertainty assessment of melamine in frozen drinks According to it, At the same time, in the daily detection and weighing, the measurement activities can be used to control the fitting curve and the standard solution preparation process, in order to reduce the measurement uncertainty, improve the accuracy of the test results, the compliance of the measurement results is important.

Keywords: Frozen Drinks; Melamine; Uncertainty; High-Performance Liquid Chromatography

^{*}通信作者: 李慧茹, lh20160418@163.com

1 引言

三聚氰胺(melamine), 俗称密胺, 蛋白精, 是一种三嗪类含氮杂环有机化合物[1], 常用作化工原料生产塑料制品、粘合剂、金属抗老化剂、着色剂等[2], 因其有较高的氮含量, 也被称为蛋白精[3, 4]。研究表明, 三聚氰胺属于惰性代谢且毒性轻微, 但在 330 ℃ 条件下可分聚为毒性更强的氰酸或异氰酸, 长期摄入, 可导致肾衰竭、肾结石, 并可诱发膀胱癌[5, 6]。食用过多含有三聚氰胺的乳品后, 会超出人体肾脏所承受的排泄能力, 引发人体的肾衰竭甚至死亡现象[7, 8]。在 2008 年与三聚氰胺相关的食物中毒事件之中, 出现大面积的婴幼儿因食用含有三聚氰胺的奶粉或奶制品而引发肾管道阻塞、肾结石甚至死亡的案例[9, 10]。凯氏定氮法只能用来测定食品中的氮含量, 无法区分氮元素来源于蛋白质还是三聚氰胺的氮杂环[11]。一些无良商贩人为地在食品中添加三聚氰胺以提高其蛋白含量[12, 13], 从而达到降低生产成本以牟取暴利为目的[14]。在食品检验过程中, 测量不确定度是定量说明检测结果质量的参数, 检测结果的可靠性很大程度上取决于测量不确定度大小, 测量不确定度越小, 说明检测水平越高。而测量不确定度评定能够为食品质量的有效控制提供量化评价指标, 从而为评价食品检验分析方法、评定分析实验室、分析测试人员的技术水平以及准确判定食品质量提供可靠的科学依据。随着食品检测领域的发展、检测手段和检验方法的逐步完善, 作为一种科学、合理的验证手段及质量控制方法, 测量不确定度正越来越多的被引入食品检测领域[15]。冷冻饮品是人们经常食用的食品之一, 检测其三聚氰胺含量对于保障安全食用具有重要意义。曾报道邹游[16]、林显活[17]、张颖[18]、陈永菊[19]等研究了奶粉中三聚氰胺不确定度评定, 钟秋瓚[20]王吉河[21]张慧[22]李研东[23]等研究了牛乳中三聚氰胺不确定度评定, 李研东[24]、彭芸[25]等研究了饲料中三聚氰胺不确定度的评定, 尚未建立冷冻饮品中三聚氰胺不确定度评定模型。本文根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》[26]和 CNAS-GL006-2019《化学分析中不确定度的评估指南》[27]规定的基本方法和程序, 对高效液相色谱法测定冷冻饮品中三聚氰胺进行不确定度评定。充分分析不确定度的来源, 可以有效降低实验过程中风险因素的影响, 提高分析结果质量, 保证测量结果的准确性[28-30]。

2. 材料与方法

2.1 材料与试剂

冷冻饮品(市售); 三聚氰胺标准品(纯度 99.44%), 上海安谱实验科技股份有限公司; 甲醇(色谱纯), 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 乙腈(色谱纯)、三氯乙酸(色谱纯), 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 氨水(含量为 25-28%)、柠檬酸、乙酸铅, 上海安谱实验科技股份有限公司; 庚烷磺酸钠(离子对试剂), 上海安谱实验科技股份有限公司。阳离子交换固相萃取柱: 基质为苯磺酸化的聚苯乙烯-二乙烯基苯高聚物, 60 mg, 3 mL, 上海泰坦科技股份有限公司。

2.2 仪器与设备

U3000 高效液相色谱仪(赛默飞 Thermo 液相色谱仪带有紫外检测器); 超声波振荡器, 欧莱博; 氮吹仪, 海富达。

2.3 方法

2.3.1 标准溶液的配制

三聚氰胺标准储备液(1 mg/mL): 精确称取 0.1 g 的三聚氰胺标准品(精确到 0.01 mg), 用 50% 甲醇水溶液溶解定容于 100 mL 容量瓶中。

三聚氰胺标准中间液(100 μg/mL): 准确吸取上述三聚氰胺标准储备液(1 mg/mL) 10 mL, 用 50% 甲醇定容至 100 mL 容量瓶。

标准系列工作液: 准确分别吸取 0、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 mL 标准中间液(100 μg/mL), 用体积分数 20% 甲醇溶液溶解并定容至 100 mL, 标准工作液浓度分别为 0.0、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 μg/mL。

2.3.2 样品处理

称取匀浆的冷冻饮品试样 15.0 g 于 50 mL 容量瓶中, 向试样中加入 15 mL 10 g/L 的三氯乙酸溶液, 混匀, 超声提取 20 min, 再加入 5 mL 22 g/L 的乙酸铅溶液, 用 10 g/L 三氯乙酸溶液定容, 混匀后静置 30 min, 用滤纸过滤。分别加入 3 mL 甲醇 3 mL 水活化固相萃取柱, 准确移取 3 mL 滤液至固相萃取柱中, 再依次用 3 mL 水和 3 mL 甲醇淋洗, 抽至近干后, 用 6 mL 氨化甲醇溶液洗脱, 收集洗脱液。洗脱液在 50 ℃ 下用氮气吹干, 残留物用 1 mL 流动相定容, 涡旋混合 1 min,

经 0.22 μm 滤膜过滤后，待上机测定。

2.3.3 色谱条件

色谱柱：C18 柱（粒径 5 μm ，250×4.6 mm）；流动相：缓冲盐（分别称取 2.02 g 庚烷磺酸钠、2.10 g 柠檬酸，用一级水溶解并定容至 1000 mL）：乙腈=90:10；流速：1.0 mL/min；检测波长：240 nm；进样量：10 μL ；柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ 。

3. 结果与分析

3.1 数学模型

高效液相色谱法测定冷冻饮品中三聚氰胺含量 X 的表示为(1)：

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times 1000}{m \times 1000} \quad (1)$$

式(1)中： X —样品中三聚氰胺的含量，mg/kg； C —试样中三聚氰胺的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ； C_0 —空白中三聚氰胺的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ； V —样品的定容体积，mL； m —样品的称样量，g。

因样品空白为未检出，忽略其影响，将输入量 C 、

V 、 m 的重复性因素组合在一起，为输出量 X 的重复性因素 f_{rep} ，为此将上式改写如下式(2)：

$$X = \frac{C \times V}{m} \cdot f_{\text{rep}} \quad (2)$$

3.2 不确定度来源分析

被测量三聚氰胺在测量过程中，引入不确定度过程有以下四个方面：(1)试样溶液浓度 C 引入的标准不确定度 $u(C)$ ，包括 4 个来源，应用最小二乘法拟合校准曲线引入的不确定度 $u_1(C)$ ；标准品纯度引入的不确定度 $u_2(C)$ 、配制标准溶液过程中标准品称量引入的标准不确定度 $u_3(C)$ 和标准曲线配制过程引入的标准不确定度 $u_4(C)$ 。(2)试样定容体积 V 引入的标准不确定度 $u(V)$ ，包括 2 个来源：容量瓶校准引入的标准不确定度 $u_1(V)$ 和温度引入的标准不确定度 $u_2(V)$ 。(3)试样称量质量 m 引入的标准不确定度 $u(m)$ 。包括 2 个来源：电子天平校准引入的标准不确定度 $u_1(m)$ 和电子天平分辨力引入的标准不确定度 $u_2(m)$ 。(4)三聚氰胺含量测量重复性引入的标准不确定度 $u(f_{\text{rep}})$ 。测量模型如图 1 所示：

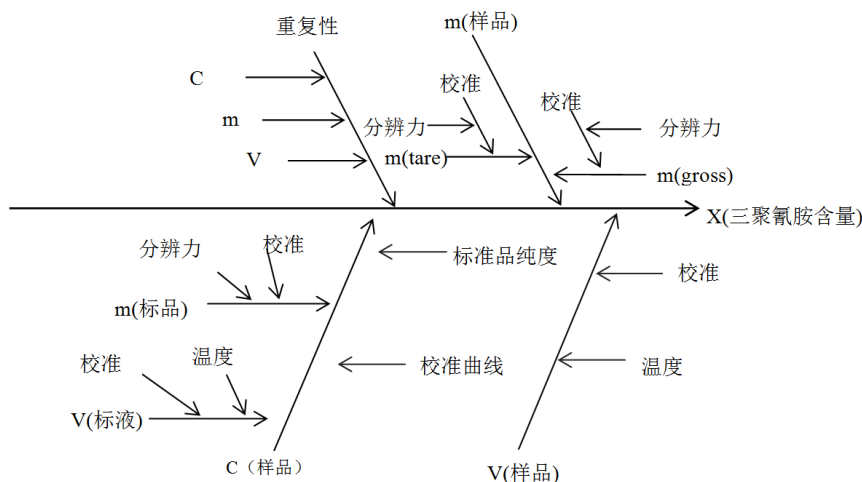


图 1 测量模型

Figure 1 Measurement model

3.3 各输入量引入的标准不确定度的评定

3.3.1 样品溶液浓度 C 引入的标准不确定度

(i) 最小二乘法拟合校准曲线引入的标准不确定度分量 $u_1(C)$ 评定

配制 3 条标准曲线，采用 6 个标准溶液点拟合，每个浓度点进行 1 次测量，测量结果见表 1。

表 1 三聚氰胺校准曲线的数据

Table 1 data for standard curve of melamine

标准溶液浓度 (C_j) / $\mu\text{g/mL}$	0	0.2019	0.5035	0.7906	1.0026	2.0014
标准溶液响应值 (A_j)	0	16.7073	39.7628	61.7137	77.9202	154.2693
	0	16.8026	39.8257	62.7347	78.5511	154.1058
	0	17.2007	39.7730	62.2985	79.6095	154.3065

斜率、截距、相关系数由表 1 数据计算如下:

$$\text{斜率 } a = \frac{\sum_{j=1}^n [(C_j - \bar{C}_j)(A_j - \bar{A}_j)]}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C}_j)^2} = 76.83861 \quad (3)$$

$$\text{截距 } b = \bar{A}_j - a\bar{C}_j = 1.0145 \quad (4)$$

$$\text{相关系数 } r = \frac{\sum_{j=1}^n [(C_j - \bar{C}_j)(A_j - \bar{A}_j)]}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C}_j)^2 \sum_{j=1}^n (A_j - \bar{A}_j)^2}} = 0.99991 \quad (5)$$

由式(3)、(4)、(5)可知, 校准曲线方程为 $y=76.83861x+1.0145$, 相关系数为 0.99991。

根据贝塞尔公式, 校准曲线的标准差 S_R 为:

$$u_1(C) = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_i - \bar{C}_j)^2}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C}_j)^2}} = \frac{0.733}{76.83861} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{18} + \frac{(0.5992 - 0.7500)^2}{7.6654}} \quad (7)$$

$$= 0.0071 \mu\text{g} / \text{mL}$$

其相对标准不确定度为:

$$u_{1\text{rel}}(C) = \frac{u_1(C)}{\bar{C}_i} = \frac{0.0071}{0.5992} = 1.18\% \quad (8)$$

(ii) 标准品纯度引入的标准不确定度

使用的三聚氰胺外购标准品, 根据证书中给出的纯度 99.44%, 扩展不确定度 $U=0.4\%$, $k=2$, 则其相对标准不确定度为

$$u_{2\text{rel}}(C) = \frac{0.4\%/2}{99.44\%} = 0.201\% \quad (9)$$

(iii) 标准品称量引入的标准不确定度

标准品称量采用十万分之一天平, 电子天平经检定合格, 由其证书可知其最大允许误差为 $\pm 0.05 \text{ mg}$, 服从均匀分布, 包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。则由天平校准引入的

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_j - (aC_j + b))^2}{n-2}} = 0.733 \quad (6)$$

因为样品测量结果由 2 次重复测量的平均值给出, 所以取 $p=2$, 标准溶液测定的总次数 $n=18$, C_j 为各标准溶液中三聚氰胺的浓度 ($\mu\text{g/mL}$), \bar{C}_j 为标准溶液中三聚氰胺浓度的平均值 ($\mu\text{g/mL}$), \bar{C}_i 为 2 个平行样品溶液中三聚氰胺浓度的平均值 ($0.5992 \mu\text{g/mL}$), 由此可计算出最小二乘法拟合校准曲线引入的溶液浓度 C 的标准不确定度分量 $u_1(C)$:

标准不确定度为 $\frac{0.05\text{mg}}{\sqrt{3}} = 0.0289\text{mg}$ 。由天平说明书可知其分辨力为 0.01 mg , 服从均匀分布, 区间半宽度为 $\frac{0.01\text{mg}}{2} = 0.005\text{mg}$, 包含因子 $k = \sqrt{3}$, 由分辨力引入的标准不确定度为 $\frac{0.005\text{mg}}{\sqrt{3}} = 0.00289\text{mg}$ 。电子天平引入的合成标准不确定度为 $u_3(C) = \sqrt{0.0289^2 + 0.00289^2} = 0.0290\text{mg}$, 称量三聚氰胺标准品 $m=100.26 \text{ mg}$, 因质量实际上是采用配衡体法通过两次称量给出的, 则其相对标准不确定度 $u_{3\text{rel}}(C)$ 为

$$u_{3\text{rel}}(C) = \frac{\sqrt{2} \times 0.0290}{100.26} = 0.0409\% \quad (10)$$

(iv) 标准溶液配制引入的标准不确定度

配制标准曲线的过程中主要有两个不确定度来源, 容量瓶或移液器(移液管)校准引入的标准不确定度

和温度引入的标准不确定度。实验室的温度在±5℃之间变动。已知有机相的膨胀系数为 $1\times10^{-4}\text{℃}$ ，由于温度产生的体积变化为 $\pm(V\times\Delta T\times1\times10^{-4})$ ，配制标准曲线使用8个100 mL容量瓶，1个1 mL、1个2 mL、1

个10 mL移液管（全部为A级），以及使用200 μL移液器移取200 μL，1000 μL移液器移取500 μL、800 μL，由表2可知，标准溶液配制过程中引入的相对合成标准不确定度为

$$u_{4\text{rel}}(C)=\sqrt{\frac{0.05\%^2\times8+0.287\%^2+0.206\%^2}{0.409\%^2+0.409\%^2+0.613\%^2+0.087\%^2}}=0.93\%$$

(11)

表2 标准溶液配制过程引入的不确定度
Table 2 Uncertainty results from preparation of standard solution

器皿	体积 mL	不确定度分量	最大允许误差, mL	包含	标准	相对标准
				因子, k	不确定度, mL	不确定度, %
容量瓶	100	校准	±0.1	$\sqrt{6}$	0.0408	0.05
		温度	±0.05	$\sqrt{3}$	0.0289	
移液管	1	校准	±0.007	$\sqrt{6}$	0.00286	0.287
		温度	±0.0005	$\sqrt{3}$	0.000289	
移液管	2	校准	±0.01	$\sqrt{6}$	0.00408	0.206
		温度	±0.001	$\sqrt{3}$	0.000577	
移液器	0.8	校准	±0.008	$\sqrt{6}$	0.00327	0.409
		温度	±0.0004	$\sqrt{3}$	0.000231	
移液器	0.5	校准	±0.005	$\sqrt{6}$	0.00204	0.409
		温度	±0.00025	$\sqrt{3}$	0.000144	
移液器	0.2	校准	±0.003	$\sqrt{6}$	0.00122	0.613
		温度	±0.0001	$\sqrt{3}$	0.0000577	
移液管	10	校准	±0.02	$\sqrt{6}$	0.00816	0.087
		温度	±0.005	$\sqrt{3}$	0.00289	

根据式(8)、(9)、(10)、(11)得出样品溶液浓度C引入的相对合成标准不确定度为：

$$u_{\text{crel}}(C)=\sqrt{u_{1\text{rel}}^2(C)+u_{2\text{rel}}^2(C)+u_{3\text{rel}}^2(C)+u_{4\text{rel}}^2(C)}$$
$$=\sqrt{1.18\%^2+0.201\%^2+0.0409\%^2+0.93\%^2}$$
$$=1.52\%$$

(12)

3.3.2 样品定容引入的标准不确定度

实验用到1次50 mL容量瓶，5000 μL移液器移取3000 μL溶液和用1000 μL移液器移取1000 μL溶液，结果见表3。

表3 样品定容过程引入的不确定度
Table 3 Uncertainty results from tolerance process of Sample

器皿	体积 mL	不确定度分量	最大允许误差, mL	包含	标准	相对标准
				因子, k	不确定度, mL	不确定度, %
容量瓶	50	校准	±0.05	$\sqrt{6}$	0.0204	0.0707
		温度	±0.05	$\sqrt{3}$	0.0289	
移液器	3	校准	±0.018	$\sqrt{6}$	0.00735	0.252
		温度	±0.003	$\sqrt{3}$	0.00173	
移液器	1	校准	±0.01	$\sqrt{6}$	0.00408	0.412
		温度	±0.001	$\sqrt{3}$	0.000577	

样品定容引入的相对合成标准不确定度为：

$$u_{\text{crel}}(V)=\sqrt{0.0707\%^2+0.252\%^2+0.412\%^2}=0.488\%$$

(13)

3.3.3 样品质量引入的标准不确定度

样品称量采用万分之一天平, 电子天平经检定合格, 由其证书可知其最大允许误差为 $\pm 0.5 \text{ mg}$, 服从均匀分布, 包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。则由天平校准引入的标准不确定度为 $\frac{0.5 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mg}$ 。由天平检定证书可知其分

辨力为 0.1 mg , 则区间半宽度为 $\frac{0.1 \text{ mg}}{2} = 0.05 \text{ mg}$, 服从均匀分布, 包含因子 $k = \sqrt{3}$, 由分辨力引入的标准不确定度为 $\frac{0.05 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0.0289 \text{ mg}$ 。

样品称量引入的合成标准不确定度为:

$$u_c(m) = \sqrt{0.289^2 + 0.0289^2} = 0.290 \text{ mg}$$

试样质量实际上是采用配衡体方法通过 2 次称量相减给出的, 2 个平行样品质量平均值为 $m = 15108.2 \text{ mg}$, 则其相对标准不确定度 $u_{\text{crel}}(m)$ 为

$$u_{\text{crel}}(m) = \frac{\sqrt{2} \times 0.290}{15108.2} = 0.0027\% \quad (14)$$

3.3.4 样品结果重复性引入的标准不确定度评定

对于样品结果重复性引起的标准不确定度, 可通过一组加标样品 10 平行测量结果值计算, 见表 4:

表 4 重复性测量结果

Table 4 The result of measurement repeatability

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
质量 (g)	15.1028	15.1136	15.1026	15.0537	15.0694	15.1114	15.0221	15.0067	15.0208	15.1081
浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.5975	0.6003	0.6021	0.6022	0.6042	0.6156	0.5977	0.6131	0.6014	0.6122
结果 (mg/kg)	0.659	0.662	0.664	0.667	0.668	0.679	0.663	0.681	0.667	0.675

单次测量的实验标准差由以下贝塞尔公式得出:

$$S_{(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.00781 \mu\text{g} / \text{kg}$$

试样中三聚氰胺含量由样品的 2 个平行样测量结果的平均值给出, $\bar{X} = 0.661 \text{ mg/kg}$, 所以三聚氰胺测量重复性引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}}) = \frac{S_{(x)}}{\sqrt{n} \times \bar{X}} = \frac{0.00781}{\sqrt{2} \times 0.661} = 0.836\% \quad (15)$$

3.4 输出量合成标准不确定度评定

各不确定度分量(12)、(13)、(14)、(15)汇总见表 5 和图 2 所示, 则相对合成标准不确定度:

$$u_{\text{crel}}(X) = \sqrt{u_{\text{crel}}^2(C) + u_{\text{crel}}^2(m) + u_{\text{crel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(f_{\text{rep}})} = 1.80\%$$

则合成标准不确定度为:

$$u_c(X) = \bar{X} \times u_{\text{crel}}(X) = 0.661 \text{ mg} / \text{kg} \times 1.80\% = 0.012 \text{ mg} / \text{kg}$$

表 5 相对标准不确定度分量汇总表

Table 5 The summary of the relative standard uncertainty

不确定度分量	来源	评定方法	相对标准不确定度
$u_{1\text{rel}}(C)$	拟合曲线	A 类评定	1.18%
$u_{2\text{rel}}(C)$	标品纯度	B 类评定	0.201%
$u_{3\text{rel}}(C)$	标品质量	B 类评定	0.0409%
$u_{4\text{rel}}(C)$	标曲配制	B 类评定	0.93%
$u_{\text{crel}}(V)$	样品定容	B 类评定	0.488%
$u_{\text{crel}}(m)$	称样量	B 类评定	0.0027%
$u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}})$	测量重复性	A 类评定	0.836%

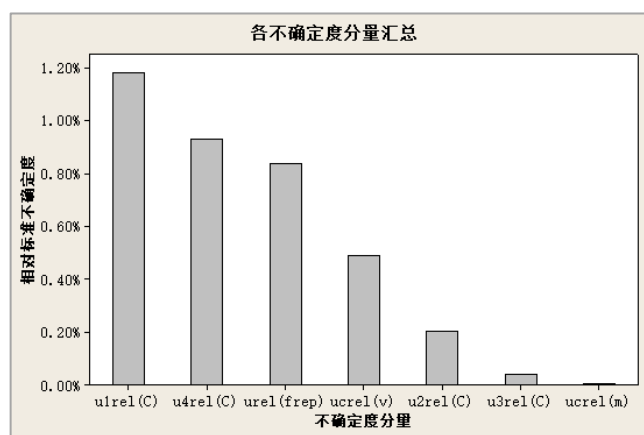


图2 相对标准不确定度分量汇总表

Figure 2 The summary of the relative standard uncertainty

3.5 三聚氰胺测量结果的扩展不确定度评定

取 $k=2$ ，包含概率为 95%，故扩展不确定度为

$$U = u_c(X) \times 2 = 0.012 \text{ mg/kg} \times 2 = 0.03 \text{ mg/kg}$$

3.6 三聚氰胺测量结果及其不确定度报告

高效液相色谱法测定冷冻饮品中三聚氰胺含量，测量结果由 2 个平行样的平均值得出 0.661 mg/kg ，扩展不确定度为 $U=0.03 \text{ mg/kg}$ ，包含因子 $k=2$ ，提供 $p=95\%$ 的包含概率。

4 结论

以冷冻饮品中三聚氰胺加标样品重复实验进行实际检测过程中平行样结果不确定度进行预评估，对检测过程中各不确定度分量进行评估，得其扩展不确定度为 0.03 mg/kg ，包含因子 $k=2$ 。影响检测结果不确定度的主要来源为拟合校准曲线引入的不确定度、标准曲线配制过程引入的不确定度、测量结果重复性引入的不确定度、样品定容体积引入的不确定度，在日常的检测过程中加强控制测量活动中拟合曲线和标准溶液配制过程，以减小其测量不确定度，提高检验结果准确性。其中标准品纯度、标准品称量和样品称样量引入的不确定度小于最大分量（拟合曲线引入不确定度）的三分之一，对合成不确定度的贡献很小，虽然不确定度评定时各因素要考

虑周到，但没有必要在一些小分量的评定上花费太多精力，甚至可忽略。该模型的建立为冷冻饮品中三聚氰胺不确定度的评定提供了参考依据，同时对保证测量结果的符合性具有重要意义。

参考文献

- [1] 樊晓博. 直接竞争酶联免疫吸附法检测食品中三聚氰胺残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12 (14): 5700-5706.
- [2] 王兆龙. 三聚氰胺市场情况及生产工艺选择 [J]. 中氮肥, 2022 (2): 5-9. DOI: 10.3969/j.issn.1004-9932.2022.02.002.
- [3] 李英杰, 郑玉山, 周晋尧, 等. 高效液相色谱法测定奶粉质控样品中三聚氰胺的含量及其不确定度分析 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11 (3): 950-954.
- [4] 杨洋, 徐春祥, 车文军. 高效液相色谱法测定奶粉中的三聚氰胺及其不确定度分析 [J]. 食品科学, 2010, 31 (4): 250-253.
- [5] 于超, 马军秋, 白素琴. 乳及乳制品中三聚氰胺检测研究进展 [J]. 乳业科学与技术, 2013, 36 (4): 32-35.
- [6] PUSCHNER B, POPPENG R H, LOWENSTINEL J, et al. Assessment of melamine and cyanuric acid toxicity in cats [J]. Journal of Veterinary Diagnostic Investigation, 2007, 19 (6): 616-624.
- [7] 袁磊, 林芳, 王松, 等. 乳粉中三聚氰胺标准物质的制备 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11 (11): 3482-3489.
- [8] 王晓如, 张娜, 邢钧. 基于多齿功能单体的三聚氰胺印迹材料的制备及应用 [J]. 高等学校化学学报, 2020, 41 (7): 1521-1530. DOI: 10.7503/cjcu20200129.
- [9] 张心明, 迟志娟, 朱焰. 高效液相色谱法测定奶粉中三聚氰胺结果不确定度评定 [J]. 江苏农业科学, 2012, 40 (8): 282-284. DOI: 10.3969/j.issn.1002-1302.2012.08.112.
- [10] 宋春燕, 齐桂敏. 乳及乳制品中三聚氰胺检测方法的比较 [J]. 内蒙古石油化工, 2008, 34 (23): 32-33. DOI: 10.3969/j.issn.1006-7981.2008.23.014.
- [11] 赵瑞, 杨世杰, 杨艳, 等. 乳制品中三聚氰胺检测方法研究进展 [J]. 中国乳业, 2021 (5): 69-77.
- [12] 司民真, 李清玉, 刘仁明, 等. 典型的三聚氰胺致幼儿肾结石红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30 (2): 363-367. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593 (2010)02-0363-05.
- [13] 庞佳烽, 汤谦, 李艳坤, 等. 中红外光谱联合模式识别鉴别奶粉中三聚氰胺 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40 (10): 3235-3240. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593 (2020)10-3235-06.

- [14] 祝海珍. 乳制品中三聚氰胺检测方法的现状及研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12 (3): 1009-1014.
- [15] 杨娟, 杨晓云, 钟昕, 等. 测量不确定度在食品检验检测中的应用及研究进展 [J]. 食品安全导刊, 2019 (12): 93-95.
- [16] 邹游, 蓝草, 欧阳少伦, 等. 液相色谱-串联质谱法测定婴儿奶粉中三聚氰胺残留量的不确定度评估 [J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7 (6): 2435-2441.
- [17] 林显活. 超高效色谱-串联质谱法测定奶粉中三聚氰胺的不确定度评定 [J]. 现代食品, 2019 (24): 144-148. DOI: 10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2019.24.047.
- [18] 张颖, 徐宏岩, 袁森. 奶粉中三聚氰胺含量测量 (液质法) 不确定度评估 [J]. 河南科技, 2014 (17): 68-69. DOI: 10.3969/j.issn.1003-5168.2014.17.045.
- [19] 陈永菊, 石声鑫. UPLC-MS/MS 法测定奶粉中三聚氰胺的测量不确定度评定 [J]. 商品与质量 (学术观察), 2013 (4): 219-220, 238.
- [20] 钟秋瓚. 液态奶中三聚氰胺 HPLC 检测法的不确定度评定 [J]. 食品研究与开发, 2012, 33 (5): 129-132. DOI: 10.3969/j.issn.1005-6521.2012.05.037.
- [21] 王吉河, 李卿沛. 高效液相色谱法测定牛奶中三聚氰胺含量的不确定度评定 [J]. 农业科技与信息, 2019 (20): 56-58. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6997.2019.20.023.
- [22] 张慧, 陶大利, 胡晶. HPLC 法测定生乳中三聚氰胺含量的不确定度评估 [J]. 生命科学仪器, 2015, 13 (3): 54-57.
- [23] 李研东, 李肖莉, 金世清, 等. 液相色谱-串联质谱内标法测定牛奶中三聚氰胺的不确定度分析 [J]. 中国农业信息, 2016 (3): 103-105.
- [24] 李研东, 霍惠玲, 王萍, 等. 串联质谱内标法测定三聚氰胺不确定度评定 [C]. //第五届京津冀畜牧兽医科技创新研讨会暨北京畜牧兽医学会“瑞普杯”新思想、新观点、新方法演讲会 论文集. 2016: 572-577.
- [25] 彭芸. HPLC 法测定饲料中三聚氰胺含量的不确定度评定 [J]. 计量与测试技术, 2014, 41 (7): 91-92, 94. DOI: 10.3969/j.issn.1004-6941.2014.07.046.
- [26] 江苏省计量科学研究院、中国计量科学研究院、北京理工大学、国家质量监督检验检疫总局计量司. JJF 1059. 1-2012 测量不确定度评定与表示 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [27] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL006-2019 化学分析中不确定度的评估指南 [S]. 2019.
- [28] 翟洪稳, 范素芳, 王娟, 等. 测量不确定度在食品检验中的应用及进展 [J]. 食品科学, 2021, 42 (5): 314-320. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20200226-287.
- [29] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度要求的实施指南: CNAS. GL05-2011 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 1-7.
- [30] 中国合格评定国家认可委员会. 检测和校准实验室能力认可准则 在化学检测领域的应用说明: CNAS. CL01. A002-2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-17.