

基于测量不确定度分析检测过程中关键控制点

张丽霞^{1,2}, 毛秋媚², 陈秋菊³, 郭汉城²

(1.华南农业大学 食品学院, 广州 510000; 2.清远海关综合技术服务中心, 广东 清远 511515;
3.清远食品检验中心, 广东 清远 511515)

摘要: **目的** 通过测量不确定度的评定, 分析食品接触材料中增塑剂测定过程的关键控制点。**方法** 采用气相色谱-质谱法测定食品接触材料塑料杯中增塑剂邻苯二甲酸二己酯 (DEHP) 在 50% (体积分数) 乙醇模拟溶液、60 °C 水浴温度和 1 h 迁移时间环境下的迁移量, 评估和量化检测过程中的各不确定度因素。**结果** 在检测过程中, 对测量不确定度贡献较大的因素为样品均匀性、检测仪器重复性和迁移时水浴温度的波动, 三者的相对标准不确定度分别为 9.55×10^{-2} , 5.67×10^{-2} 和 4.58×10^{-2} 。**结论** 分析食品接触材料中增塑剂测定过程关键控制点样品的均匀性及检测仪器的重复性, 以 3 组平行试验为宜, 浸泡用电热恒温水浴锅的温度波动需控制在 ± 1.0 °C。通过严格把控各关键控制点, 以确保增塑剂测定结果的准确度和精密度。

关键词: 测量不确定度; 增塑剂迁移; 关键控制点; 食品接触材料

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)21-0153-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.21.021

Critical Control Points in Analysis and Detection Process Based on Measurement Uncertainty

ZHANG Li-xia^{1,2}, MAO Qiu-mei², CHEN Qiu-ju³, GUO Han-cheng²

(1.College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510000, China;
2.Comprehensive Technical Service Center, Qingyuan Customs House of the People's Republic of China,
Qingyuan 511515, China; 3. Qingyuan Food Inspection Center, Qingyuan 511515, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze the critical control points in determination of plasticizer migration from food contact materials though evaluating the uncertainty of measurement. Under the condition of 50% (volume fraction) ethanol of simulated solution, 60 °C of the bath temperature and 1 h immersion time, the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was employed to determine the migration of the plasticizer dioctyl phthalate (DEHP) in the plastic cup, which belongs to contact materials. Moreover, the uncertainty factors in the detection process were evaluated and quantified. The major factors contributing to the measurement uncertainty in the detection process were the sample uniformity, the repeatability of the detection instrument and the fluctuation of bath temperature during migration. The relative standard uncertainty of the three factors were 9.55×10^{-2} , 5.67×10^{-2} and 4.58×10^{-2} , respectively. The uniformity of the sample and repeatability of the testing instrument should be carried out in three parallel tests, and temperature fluctuation allowance of the electric thermostatic water bath pot used for detection should be ± 1.0 °C. Each critical control points, should be controlled strictly to guarantee the accurate and precise determination result of plasticizer.

收稿日期: 2020-07-02

作者简介: 张丽霞 (1990—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检测。

通信作者: 郭汉城 (1962—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。

KEY WORDS: uncertainty of measurement; migration of plasticizer; critical control point; food contact material

目前, 基于危害分析的关键控制点 (HACCP) 和 6S 管理机制原理^[1-3]的相关研究, 在实验室的质量管理和相关检测项目的检测过程中, 对重点环节控制提出了一些有益的观点和经验介绍, 但缺少针对关键环节的量化和直观评价。有其他研究对检测过程进行了不确定度评定^[4-6], 但大部分仅侧重不确定度的拟合, 并未找出关键控制点以及未对贡献较大的分量提出关键性的建议。如何抓住检测过程中的关键控制点、提高检测结果的准确度是所有检测实验室和检测人员长期思考的议题。文中研究基于合格的检验人员, 评估测量不确定度各分量的贡献量, 以气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) 法测定食品接触材料在乙醇溶液中增塑剂 DEHP 迁移量为实例, 量化分析检测过程中的关键控制点, 拟为提高检测结果的准确度和精密度的提供一条新思路。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要材料为一次性塑料水杯。主要试剂: 无水乙醇 (色谱纯), 天津科密欧公司; 正己烷 (色谱纯), 美国 Honeywell 公司; 1000 mg/L DEHP 有证标液, 美国 o2Si 公司。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备: QP 2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪, 日本 SHIMADZU 公司; WA20 电热恒温水浴锅, 德国 WIGGENG; 1000 μ L 单道移液器, 法国 GILSON 公司; 5000 μ L 单道移液器, 法国 GILSON 公司。

1.3 方法

按照 GB 31604.30—2016《食品接触材料及制品邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》中的方法^[7-10]。在样品塑料杯中准确加入 200 mL 经 60 $^{\circ}$ C 预热的 50% (体积分数) 乙醇溶液, 放入电热恒温水浴锅中, 在水浴温度 60 $^{\circ}$ C 和迁移时间 1 h 下进行迁移实验, 迁移完成后及时取出, 并冷却至室温, 移取 5 mL 浸泡液于 45 $^{\circ}$ C 水浴中氮吹至近干后挥干, 加入 1 mL 正己烷复溶, 清液用气相色谱质谱联用仪进行测定。

1.3.1 色谱条件

色谱柱: Rxi-5ms 石英毛细柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)。升温程序: 在 100 $^{\circ}$ C 下保持 1 min, 以升温速度 60 $^{\circ}$ C/min 至 210 $^{\circ}$ C, 保持 4 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C, 保持 7 min; 载气 (He) 流速为

1.47 mL/min, 压力为 110 kPa, 进样量为 1.0 μ L; 不分流进样。

1.3.2 质谱条件

质谱条件: 电子轰击离子源; 电子能量为 70 eV; 接口温度为 290 $^{\circ}$ C; 离子源温度为 230 $^{\circ}$ C; 母离子电子数/电荷数的比值 (m/z) 为 149。

1.4 统计学计算方式

1.4.1 格布拉斯法计算

设 v_i 为各残差中绝对值最大者, 且满足^[11-12]:

$$|v_i| > G(a, n) \cdot s(x_k)$$

则该值为离群值, 应予以剔除。

式中: $G(a, n)$ 为与显著性水平 a 以及重复测量次数 n 有关的格布拉斯临界值; $s(x_k)$ 为实验标准偏差。

1.4.2 测量不确定度计算

测量不确定度的计算公式:

$$\text{标准不确定度 } u(x) = c_i \cdot u(x_i)$$

式中: c_i 为灵敏系数, 由测量模型对输入量 x_i 求偏导所得; $u(x_i)$ 为各分量的标准不确定度。

$$\text{相对标准不确定度 } u_{\text{rel}} = \frac{u_c(x)}{x} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2(x)}}{x}$$

式中: $\sum_{i=1}^n u_i^2(x)$ 为各分量相对标准不确定度平方之和; x 为样品迁移量测定值。

2 结果与分析

2.1 样品均匀性试验及产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

依据 JJF 1033—2008《计量标准考核规范》中的规定, 在进行计量标准的重复性测量时, 要求测量次数 $n \geq 10$ 。随机独立测定 11 个样本, 计算出其平均值 \bar{x} 、样本标准偏差 S_1 、总体标准偏差 S_2 , 并模拟双平行和三平行实验进行数据处理, 分别得出单样检测、双平行检测、三平行检测的异常数据数量和各自引入的不确定度, 异常数据的检查采用格布拉斯法进行判断, 结果见表 1。

单样品检测样本数量为 11, 双样平行组合数量为 55, 三样平行组合数量为 165, 对应的异常数据产生的概率分别为 9%, 1.8%, 0%; 观测其相对标准不确定度, 双平行及三平行的样本较大, 取总体标准差计算不确定度, 结论以三平行测定为宜。

2.2 仪器重复性实验产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(A)$

选用 1 份浸泡迁移液，重复进行 6 次测试，结果见表 2。

由表 2 可知，GC-MS 仪器的重复性所产生的不确定度占总不确定度的权重较大，若采用单样或双平行会引入较大的不确定度。由此，仪器重复性实验结果与样品均匀性实验结论相同，检测均以三平行测定为宜。

2.3 标准溶液浓度的相对标准不确定度 $u_{rel}(C)$

标准溶液浓度分量引入的不确定度由标准溶液的制备和校准曲线的拟合两者产生。标准溶液的稀释制备产生的不确定度包含有证标准溶液提供的不确定度、容量瓶^[13]（包括最大允许误差、膨胀系数及定容偏差）、移液器^[14]（包括最大允许误差、膨胀系数）等。

经计算，标准溶液的稀释制备产生的 $u_{rel}(C_1)=1.21 \times 10^{-2}$ ，校准曲线拟合产生的 $u_{rel}(C_2)=2.75 \times 10^{-2}$ ，两者合成标准溶液浓度分量产生的相对标准不确定度为 $u_{rel}(C)=3.00 \times 10^{-2}$ 。标准溶液浓度 2 个分量引入的相对标准不确定度的量值均不容忽略，应准确计算并合成。

2.4 浸泡温度产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(T)$

JJF 08—2017^[15]对电热恒温水浴锅的均匀性及波动性的要求分别是 ≤ 1.0 °C 和 ± 0.5 °C；依据仪器说明书及校准证书，温度偏差满足 ± 0.1 °C。样品在温度 59 °C 和 61 °C 下进行测量实验，各平行 2 份，结果取差值的 1/2， $u_{rel}(T)=4.58 \times 10^{-2}$ 。浸泡温度对相对标准

不确定度的贡献较大，在检测过程中应严格控制温度波动，避免结果出现误差。

2.5 定容体积产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(V)$

依照分析方法，浸泡液用 5000 μL 移液器移取，经氮吹干后，用 1000 μL 移液器加入 1.00 mL 正己烷定容提取。定容体积分量引入的不确定度由 5000 μL 移液器、1000 μL 移液器以及相关的溶液溶剂的膨胀所产生。根据 JJG 464—2006 中的规定，5000 μL 和 1000 μL 移液器的允许偏差分别为 $\pm 0.6\%$ 和 $\pm 1\%$ ，正己烷的膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，乙醇水溶液的膨胀系数较小，忽略不计，环境温度按 5 °C 计。

经计算，5000 μL 移液器产生的 $u_{rel}(V_1)=3.46 \times 10^{-3}$ ，1000 μL 移液器和正己烷产生的 $u_{rel}(V_2)=6.46 \times 10^{-3}$ ，两者合成为定容体积分量所产生的 $u_{rel}(V)=7.33 \times 10^{-3}$ 。不同量程移液器体积引入的不确定度略有差别，但不可忽略，应纳入分量的合成中。

2.6 乙醇浸泡液浓度产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(E)$

由体积分数为 99.7% 的无水乙醇稀释至体积分数为 50% 的乙醇溶液，其体积分数偏差为 $\pm 0.5\%$ 。2 组样本分别采用体积分数为 49% 和 51% 的乙醇溶液浸泡，测定结果无明显差异，故可以忽略该分量的影响。如果模拟液为体积分数为 4% 的乙酸溶液或 pH 值为 1.8 的盐酸溶液，应足够关注其浓度（或酸度）的影响。

2.7 不确定度分量汇总

将塑料杯中 DHEP 迁移量的各测量不确定度分量汇总，见表 3。

表 1 样品均匀性试验结果统计
Tab.1 Results of sample uniformity test

迁移值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	\bar{X} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	S_1 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	S_2 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	异常结果数量			$u_{rel}(m)$		
				单样	双平行	三平行	单样	双平行	三平行
2.01, 2.02, 2.21, 2.26, 2.51, 2.61, 2.64, 2.69, 2.71, 2.72, 3.59	2.54	0.441	0.420	1	1	0	0.174	0.117	0.0955

表 2 仪器重复性实验结果统计
Tab.2 Results of instrument repeatability test

测定结果/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	\bar{X} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	S / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$u_{rel}(A)$		
			单样	双平行	三平行
2.01, 2.02, 2.26, 2.31, 2.51, 2.61	2.29	0.225	0.0983	0.0695	0.0567

表3 塑料杯中 DHEP 迁移量的各测量不确定度分量汇总
Tab.3 Summary of measurement uncertainty components of DHEA migration in plastic cups

序号	分量	类别来源	$u_{\text{rel}}(\times 10^{-2})$
1	$u_{\text{rel}}(m)$	样品均匀性	9.55
2	$u_{\text{rel}}(A)$	仪器重复性	5.67
3	$u_{\text{rel}}(C_1)$	标准溶液制备	1.21
4	$u_{\text{rel}}(C_2)$	校准曲线拟合	2.75
5	$u_{\text{rel}}(T)$	浸泡温度	4.58
6	$u_{\text{rel}}(V)$	定容体积	0.733
7	$u_{\text{rel}}(E)$	乙醇浸泡液浓度	—

3 结语

通过测量不确定度,分析了在食品接触材料中增塑剂迁移测定过程的关键控制点。测定实例分析表明,测定实例的关键控制点为样品均匀性、仪器重复性、浸泡用电热恒温水浴锅的温度波动。样品均匀性用11个样本进行实验,异常数据概率为0%,相对标准不确定度为 9.55×10^{-2} ,样品均匀性由制造商生产工艺所决定。针对不同的样品均匀性应采取不同的检测方案。气相色谱-质谱联用仪的重复性由仪器本身状态(如程序升温重复性、质子数/电荷数比值(m/z)的准确性等)决定,若采用单样或双平行会引入较大的不确定度,应按计划进行设备检定,并做好仪器期间核查,确保仪器良好的工作状态,如将进样针清理干净、在检测前对仪器进行调谐等。结合样品均匀性及仪器重复性试验,实例选用三平行检测以确保结果的准确性。在检测过程中,应严格控制水浴锅的温度波动,同样要做好设备校准和期间核查工作,不宜使用对波动大于 ± 1.0 °C的水浴锅。此外,实验有必要选择优质的有证校准物质、检定移液器等。实验室基于对关键控制点的把握,参加了广东检验检疫技术中心举办的IQTC18C13《食品接触材料及制品 塑料杯中邻苯二甲酸酯迁移量的测定》能力验证DEHP项目,Z值为-0.50,结果满意。由此可见,抓住关键控制点才能保证结果的准确性,如何找出关键控制点则是检测工作的关键。

参考文献:

- [1] 黄秋婷,尹玮路,宋安华,等.基于HACCP和6S管理方法的食品检验检测机构质量控制研究[J].食品安全质量检测学报,2020,11(11):3678—3682.
HUANG Qiu-ting, YI Wei-lu, SONG An-hua, et al. Research on the Quality Control of Food Inspection and Testing Institutions Based on HACCP and 6S Management Methods[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(11): 3678—3682.
- [2] 赵艳,李娜,谢艳艳,等.6S管理机制及其在实验室管理体系中的应用[J].中国标准化,2019(S1):218—222.
ZHAO Yan, LI Na, XIE Yan-yan, et al. 6S Management Mechanism and Its Application in Laboratory Management System[J]. China Standardization, 2019(S1): 218—222.
- [3] 邢志超.食品检测中的质量控制及问题分析[J].现代食品,2019(17):113—115.
XING Zhi-chao. Quality Control and Problem Analysis in Food Inspection and Detection[J]. Modern Food, 2019(17): 113—115.
- [4] 李灿明,柏建国.HPLC法测定食品接触材料中BPA迁移量的不确定度评定[J].食品研究与开发,2017,38(18):158—162.
LI Can-ming, BAI Jian-guo. Uncertainty Evaluation for the Determination of Bisphenol A Migration of Food Contacted Materials by HPLC[J]. Food Research and Development, 2017, 38(18): 158—162.
- [5] 熊中强,李宁涛,于艳军.气相色谱-质谱法测定食品接触材料中五氯苯酚含量的不确定度评定[J].化学分析计量,2011,20(2):24—26.
XIONG Zhong-qiang, LI Ning-tao, YU Yan-jun. Uncertainty of Measurement of Pentachlorophenol in Food Contact Material by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2011, 20(2): 24—26.
- [6] 刘萍.食品接触材料中三聚氰胺单体迁移量的不确定度评定[J].福建分析测试,2015,24(4):32—37.
LIU Ping. Evaluation of Uncertainty for Determination of Melamine in Food Contacted Materials[J]. Fujian

- Analysis & Testing, 2015, 24(4): 32—37.
- [7] GB 31604.1—2015, 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
GB 31604.1—2015, General Rules for the Migration Test of Food Contact Materials and Production[S].
- [8] GB 31604.30—2015, 食品接触材料及制品邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定[S].
GB 31604.30—2015, Determination of Phthalate Esters and Migration in Food Contact Materials and Production[S].
- [9] GB 9685—2015, 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685—2015, Standards for Additives Used in Food Contact Materials and Production[S].
- [10] GB 5009.156—2016, 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].
GB 5009.156—2016, General Principles of Pretreatment Methods for Migration Test of Food Contact Materials and Production[S].
- [11] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 北京: 中国质检出版社, 2016: 146—150.
NI Yu-cai. Evaluation of Practical Measurement Uncertainty[M]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2016: 146—150.
- [12] GUO L, ZHANG R D, WANG Y H, et al. Effect of Plasticizer Poly(Rethylene Glycol) on the Crystallization Properties of Stereocomplex-type Poly(Lactide Acid)[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2017(5): 44—46.
- [13] JJG 196—2006, 常用玻璃量器[S].
JJG 196—2006, Graduated Glass Ware[S].
- [14] JJG 646—2006, 移液器[S].
JJG 646—2006, Capillary[S].
- [15] JJF 08—2017, 电热恒温水浴锅校准规范[S].
JJF 08—2017, Calibration Specification for Electrothermal Constant Temperature Water Bath[S].