

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

李英杰¹, 郑玉山², 周晋尧¹, 薛彦伦¹, 金一荻^{1*}

(1. 鄂尔多斯市食品检验检测中心, 鄂尔多斯 017000; 2. 内蒙古自治区食品检验检测中心, 呼和浩特 010010)

摘要: **目的** 采用高效液相色谱法(high-performance liquid chromatography, HPLC)测定奶粉质控样品中三聚氰胺的含量并进行不确定度的分析。**方法** 以 GB/T 22388-2008 《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》第一法为基础, 在实验过程中进行 2 次提取改良前处理方法测定奶粉质控样品中三聚氰胺含量, 建立数学模型, 分析实验过程中所产生的不确定度的来源, 并进行不确定度的评定分析。**结果** 通过改进前处理方法, 回收率提高到 80%~90%, 稳定性相对标准偏差为 1.96%。当 $k=2$ (95%置信度)时, 奶粉质控样品中三聚氰胺含量为 (0.61 ± 0.021) mg/kg, 质控样品的测试结果为满意。**结论** 在实验操作过程中, 实验人员应熟练掌握分析技能, 严格按照操作规程进行检测, 以减少检测结果的不确定度, 从而保证检测结果的可靠性。

关键词: 三聚氰胺; 质控样品; 高效液相色谱; 不确定度

Uncertainty evaluation for the determination of melamine residues in milk powder quality control samples by high-performance liquid chromatography

LI Ying-Jie¹, ZHENG Yu-Shan², ZHOU Jin-Yao¹, XUE Yan-Lun¹, JIN Yi-Di^{1*}

(1. Ordos Food Inspection Test Center, Ordos 017000, China;
2. Inner Mongolia Autonomous Food Inspection Test Center, Hohhot 010010, China)

ABSTRACT: Objective Determination of melamine in milk powder quality control samples by high-performance liquid chromatography (HPLC) and analysis of uncertainty. **Methods** Based on the first method of GB/T 22388-2008 *Detection Method of Melamine in Raw Milk and Dairy Products*, the content of melamine in quality control samples of milk powder was determined by the pre-treatment method of twice extraction during the experiment. A mathematical model was established to analyze the sources of uncertainty in the experimental process and to evaluate and analyze the uncertainty. **Results** By improving the pretreatment method, the recovery rate increased to 80%-90%, and the stability of the relative standard deviation was 1.96%. The results showed that when $k=2$ (95% confidence), the content of melamine in milk powder quality control sample was (0.61 ± 0.021) mg/kg, and the test results were satisfactory. **Conclusion** In the process of experimental operation, the laboratory personnel should be proficient in the analysis skills, and test in strict accordance with the operating procedures to reduce the uncertainty of the test results, so as to ensure the reliability of the test results.

KEY WORDS: melamine; quality control sample; high-performance liquid chromatography; uncertainty

*通讯作者: 金一荻, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 858866142@qq.com

*Corresponding author: JIN Yi-Di, Master, Engineer, Ordos Food Inspection Test Center, Ordos 017000, China. E-mail: 858866142@qq.com

1 引言

三聚氰胺(melamine)[化学式: $C_3N_3(NH_2)_3$], 俗称蛋白精、密胺, 是一种三嗪类含氮杂环有机化工原料。它是非食品用化学物质, 对身体有害, 严禁添加。三聚氰胺的分子结构中含有大量氮元素(三聚氰胺分子中氮含量高达66.6%), 当采用凯氏定氮法测定蛋白质含量时, 由于不能准确判断氮元素的来源, 从而导致不法分子添加三聚氰胺增加食品中蛋白质含量^[1,2]。由于2008年我国发生的三鹿牌婴幼儿奶粉事件, 对社会造成了极大影响, 三聚氰胺参数成为乳与乳制品中检测监管的常态化指标^[3]。GB/T 22388-2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》^[4]中包含3种检测方法, 即高效液相色谱法(high-performance liquid chromatography, HPLC)^[5]、液相色谱-质谱/质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry, LC-MS/MS)^[6]和气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)^[7]。鉴于三聚氰胺监管的普遍性, 很多基层检测机构不具备气质谱联用仪和液质联用仪, 本文在GB/T 22388-2008第一法的基础上, 对前处理过程进行了优化, 测定奶粉质控样品中三聚氰胺的含量。同时, 参照CNAS-GL 006-2019^[8]和JJF 1059.1-2012^[9]等资料对高效液相色谱法测定奶粉质控样品中三聚氰胺进行测量不确定度分析, 旨在找到影响结果的显著因素, 确保出具检测结果的准确性。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

样品为实验室内部质控样品: 奶粉中的三聚氰胺, 购于大连中食国实检测技术有限公司, 样品编号为CFAPA-QC025A-1。

三聚氰胺标准品($\geq 99\%$, Dr Ehrenstorfer GmbH公司); 辛烷磺酸钠(色谱纯, 天津市光复精细化工研究所); 柠檬酸(分析纯, 阿拉丁集团); 氨水(含量25~28%, 天津市北联精细化学品开发有限公司); 三氯乙酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 赛默飞世尔公司)。

岛津LC-20AT型高效液相色谱仪(紫外检测器, 日本岛津公司); TG16C离心机(长沙英泰仪器有限公司); BSA224S电子天平(Max=220 g, $d=0.1$ mg, 赛多利斯科学仪器有限公司); ProElut Melanine 混合型阳离子交换柱(60 mg/3 mL 50/pk, 迪马科技公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 检测方法

样品的测定过程参照GB/T 22388-2008^[4]第一法高效液相色谱法的基础上, 对前处理过程进行优化。即在实验过程中进行2次提取, 第一次加入10 mL三氯乙酸和5 mL

乙腈, 第2次向残渣中再次加入10 mL三氯乙酸溶液进行提取, 上清液经过滤后合并, 超声、振荡提取和离心等操作同GB/T 22388-2008^[4]第一法中3.4.1.1步骤。

净化过程同GB/T 22388-2008^[4]第一法中3.4.2的净化操作后待HPLC测定。

2.2.2 色谱条件

ODS-C₁₈柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m); 流动相: 10 mmol/L柠檬酸、10 mmol/L辛烷磺酸钠; 乙腈=64:16(V/V); 流速0.8 mL/min; 检测波长240 nm; 柱温40 $^{\circ}$ C; 进样量10 μ L。

2.2.3 数学模型

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

式中:

X -样品中三聚氰胺的质量分数, mg/kg;

C -标准曲线得出试样中三聚氰胺的质量浓度, μ g/mL;

m -样品的质量, g;

V -样液最终定容体积, mL;

f -试样的稀释倍数;

R -方法回收率。

3 结果与分析

3.1 三聚氰胺检测的不确定度来源分析

从测量过程和已建立的数学模型来分析, 三聚氰胺含量检测的不确定度主要来源于以下几个方面: (1) 三聚氰胺标准物质 $u(s)$ 、(2) 三聚氰胺标准工作曲线的拟合 $u(std)$ 、(3) 质控样品质量称量 $u(m)$ 、(4) 残留物定容体积 $u(V)$ 、(5) 样品处理操作过程 $u(P)$ 的差异等几个方面。

3.2 不确定度的评定

3.2.1 标准物质的不确定度

标准物质不确定度主要包含其纯度和所称量的质量, 以及在标准溶液配置过程中引入的不确定度。

3.2.1.1 标准物质引入的不确定度评定

实验过程中所使用的三聚氰胺标准物质购于 Dr Ehrenstorfer GmbH 公司, 该公司提供的标准物质证书上三聚氰胺的不确定度信息为 ± 0.01 , 考虑正态分布, 包含因子 $k=3$, 属于 B 类评定^[10], 即三聚氰胺标准物质的相对不确定度为:

$$u_{\text{标物}} = 0.01/3 = 0.00333$$

3.2.1.2 标准储备液配制过程引入的不确定度评定

准确称取三聚氰胺标准品质量为0.1008 g, 用甲醇水溶液(1:1, V/V)溶解并定容至100 mL容量瓶, 配制成质量浓度相当于1 mg/mL的标准储备液。

根据称量使用的电子天平检定证书, 其最大允许误差为 ± 0.5 mg, 按照矩形分布, 则标准不确定度为:

$$u_m = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mg}$$

相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(m)=u_m/m=0.289 \text{ mg}/0.1008 \text{ g}=0.000287$$

标准储备液配制过程使用的 100 mL 容量瓶的不确定度来源:

①参照 100 mL 容量瓶的检定证书, 其最大允许误差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 按照矩形分布换算成标准偏差为 $u_{100 \text{ mL}}=0.10/\sqrt{3}=0.0577 \text{ mL}$

相对标准偏差为 $u_{\text{rel}}(100 \text{ mL})=0.0577/100=0.000577$

②容量瓶用液体定容至刻度并重复操作 10 次, 通过重复测定统计出标准偏差为 0.02 mL , 从而引起的相对不确定度为 $u_{\text{rel}}(n)=0.02/100=0.0002$ 。

③通常实验室的温度波动在 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时玻璃的膨胀系数为 $2.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, 水体积的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 甲醇体积的膨胀系数为 $1.2 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 在标准储备液配置过程中所使用到的试剂溶液(甲醇溶液(1:1, V/V))的平均体积膨胀系数为 $7.0 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 按照矩形分布换算成标准偏差:

$$u_T = \frac{(\alpha_{\text{平均}} - \alpha_{\text{玻璃}}) \times V \times \Delta T}{\sqrt{3}} = 0.195 \text{ mL}$$

相对标准偏差为 $u_{\text{rel}}(T)=u_T/100 \text{ mL}=0.00195$ 。

合并以上 3 项, 得出 100 mL 容量瓶的合成标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V)=\sqrt{u_{\text{rel}}(100\text{mL})^2 + u_{\text{rel}}(n)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} = 0.00285$

因此, 标准储备液配制过程的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\text{储备液}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(V)^2} = 0.0029$$

3.2.1.3 标准工作液配制过程产生的不确定度评定

由三聚氰胺标准储备液逐级稀释得到三聚氰胺的标准系列工作液, 其质量浓度分别相当于 0.08 、 0.8 、 2 、 $20 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。在配置标准系列工作液过程中所使用到的玻璃量具有 0.1 mL 分度吸量管(A 级)、 1 mL 分度吸量管(A 级)、 2 mL

分度吸量管(A 级)和 100 mL 单标线容量瓶(A 级)。根据 JJG 196-2006^[11]的要求, 均有相应的最大允查, 分别为 ± 0.002 、 ± 0.008 、 ± 0.012 和 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 按照矩形分布 $k=\sqrt{3}$ 考虑, 分别计算相对不确定度分量为 $1.15 \times 10^{-2}(u_{v1})$ 、 $4.62 \times 10^{-3}(u_{v2})$ 、 $3.46 \times 10^{-3}(u_{v3})$ 和 $5.77 \times 10^{-4}(u_{v4})$

可以得到由玻璃量具校准引入的相对标准不确定度为:

$$u_{v_s} = \sqrt{u_{v1}^2 + u_{v2}^2 + u_{v3}^2 + u_{v4}^2} = 0.0129$$

实验室的温度波动范围一般在 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 玻璃膨胀系数为 $2.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, 水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。由于系列标准工作液使用流动相稀释配制的, 因此只考虑水的体积膨胀。标准工作液配制过程温度变化产生的不确定度评定见表 1。

由表 1 得到的相对标准不确定度为:

$$u_t = \sqrt{u_{t1}^2 + u_{t2}^2 + u_{t3}^2 + u_{t4}^2} = 0.00107$$

因此, 系列标准工作液配制过程产生的不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\text{标准工作液}) = \sqrt{u_{v_s}^2 + u_t^2} = 0.013$$

由上述 3.2.1.1、3.2.1.2、3.2.1.3 节中不确定度分量, 得到三聚氰胺标准物质的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(S) = \sqrt{u_{\text{标物}}^2 + u_{\text{rel}}(\text{储备液})^2 + u_{\text{rel}}(\text{标准工作液})^2} = 0.014$$

3.2.2 标准工作曲线拟合的不确定度分量

分别测定三聚氰胺标准工作液, 其质量浓度分别相当于 0.08 、 0.8 、 2 、 $20 \mu\text{g}/\text{mL}$, 每个浓度梯度测定 3 次, 会得到相应的峰面积 A, 测定数据见表 2。

利用表 2 以最小二乘法拟合的标准曲线为: $Y=48430X-849.8$, 相关系数为 0.99999 , 即拟合直线的斜率 b 截距 a 分别为 48430 和 -849.8 , 对质控样品进行 2 次测量, 由标准曲线求得样品中三聚氰胺的含量度 $C_0=0.2170 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

峰面积测量的标准偏差 S 为:

表 1 标准系列工作液配制过程中因温度变化而产生的不确定度

Table 1 Uncertainty caused by temperature change during preparation of standard series working solution

玻璃量具	$(\alpha_{\text{水}} - \alpha_{\text{玻璃}}) \times V \times \Delta T$	标准不确定度	相对标准不确定度
100 mL 单标线容量瓶 A 级	9.25×10^{-2}	5.34×10^{-2}	$u_{t1}=5.34 \times 10^{-4}$
0.1 mL 分度吸量管 A 级	9.25×10^{-5}	5.34×10^{-5}	$u_{t2}=5.34 \times 10^{-4}$
1 mL 分度吸量管 A 级	9.25×10^{-4}	5.34×10^{-4}	$u_{t3}=5.34 \times 10^{-4}$
2 mL 分度吸量管 A 级	1.85×10^{-3}	1.068×10^{-3}	$u_{t4}=5.34 \times 10^{-4}$

表 2 三聚氰胺标准工作液的质量浓度和相应的峰面积

Table 2 Mass concentration and peak area of melamine standard working solution

X_i 质量浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	0.08	0.8	2	20
Y_i 峰面积	3314	35489	98296	967228
	3340	35265	98139	968594
	3389	35625	98314	967048

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n-2}} = 4657$$

校准曲线拟合的标准不确定度 $u(std)$ 为:

$$u(std) = \frac{S}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} = 0.08011$$

对质控样品处理溶液测量 2 次, 即 $p=2$; n 表示标准溶液测定次数, $n=12$; a 表示截距, $a=-849.8$; b 为斜率, $b=48430$; C_0 为质控样品中三聚氰胺的含量, $C_0=0.2170 \mu\text{g/mL}$, 得到质量浓度为 $542.5 \mu\text{g/kg}$; C_i 表示标准工作液浓度; \bar{C} 表示标准溶液中三聚氰胺含量的平均测定值。

$$u_{rel}(std) = u(std)/x_0 = 0.000148$$

3.2.3 样品称样量的不确定度评定

根据样品称量时使用的电子天平检定证书, 其最大允许误差为 $\pm 0.5 \text{ mg}$, 按照矩形分布, 则标准不确定度为 $u_m = 0.5/\sqrt{3} = 0.289 \text{ mg}$ 。

当称样量为 2.00 g 时, 其相对标准不确定度为 $u_{rel}(m_y) = 0.289 \text{ mg}/2.00 \text{ g} = 0.000144$ 。

3.2.4 样品定容体积的不确定度评定

样品残留物用 1 mL 流动相定容, 采用 1 mL 单标线移液管移取流动相定容。

①按照 JJG 196-2006^[11], 1 mL 单标线移液管(A 级)最大容量允许误差为 $\pm 0.007 \text{ mL}$, 即相对允许误差为 ± 0.007 , 按照矩形分布考虑, B 类评定, 则定容体积的相对标准不确定度为 $u_{rel}(1\text{mL}) = 0.007/\sqrt{3} = 0.00404$ 。

②实验室的温度波动范围一般在 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 玻璃膨胀系数和水体积膨胀系数见 3.2.1.3, 按照矩形分布换算成标准偏差:

$$u_{T_y} = \frac{(\alpha_{\text{水}} - \alpha_{\text{玻璃}}) \times V \times \Delta T}{\sqrt{3}} = 0.000534 \text{ mL}$$

相对标准偏差为 $u_{rel}(T_y) = u_{T_y}/1 \text{ mL} = 0.000534$

则样品定容体积的相对不确定度为

$$u_{rel}(V_y) = \sqrt{u_{rel}(1\text{mL})^2 + u_{rel}(T_y)^2} = 0.0041$$

3.2.5 试样加标回收率的不确定度评定

通过在阴性样品中添加三聚氰胺(质量浓度为 5 mg/kg) 计算实验的加标回收率, 避免在实验过程中因样品前处理不完全或者实验处理过程中有三聚氰胺损失等情况, 对实验结果造成较大的误差。

本次回收实验称取 6 份空白样品, 添加的三聚氰胺质量浓度为 5 mg/kg , 测定结果分别为 83.56% 、 85.55% 、 80.66% 、 81.71% 、 84.17% 、 80.93% , 平均值 82.76% 。属于 A 类评定^[12-14], 按照贝塞尔公式计算。

标准偏差 $s(R) = 1.96\%$, 标准不确定度

$u(R) = s(R)/\sqrt{n} = 0.80\%$, 则相对标准不确定度为 $u_{rel}(R) = u(R)/R = 0.00967$ 。

同时, 用显著性检验来确定平均回收率与其预期值 1.0 是否有显著性差异, 采用 t -检验方法检测, 以确定 $\frac{1}{R}$ 是否在计算公式中采用。

$$t = \left| \frac{1.0 - \bar{R}}{u(R)} \right| = 21.55$$

设置信水平为 95%, 查表得到 $t_{95}(5) = 2.57$ ^[15], t 值大于 $t_{95}(5)$, 表明 $\frac{1}{R}$ 与 1.0 有显著性差异, 因此, $\frac{1}{R}$ 可应用于结果校正。

3.3 合成标准不确定度评定

上述标准不确定度各分量汇总表 3。

表 3 三聚氰胺测定不确定度分量表
Table 3 Measurement uncertainty component of melamine

分量类别	来源	相对标准不确定度
$u_{rel}(S)$	标准物质	0.014
$u_{rel}(std)$	标准工作曲线的拟合	0.000148
$u_{rel}(m_y)$	样品称量	0.000144
$u_{rel}(V_y)$	定容体积	0.0041
$u_{rel}(R)$	加标回收	0.00967

由表 3 中各相对标准不确定度合成:

$$u_{rel}(X) = \sqrt{u_{rel}(S)^2 + u_{rel}(std)^2 + u_{rel}(m_y)^2 + u_{rel}(V_y)^2 + u_{rel}(R)^2} = 0.0175$$

3.4 质控样品结果评定

按照说明书要求, 测试结果采用“Z-比法”评定, 计算如下:

$$Z = \frac{x - X}{\sigma}, \text{ 式中: } X - \text{测试人所提交的测试结果;}$$

X - 指定值(0.63 mg/kg); σ - 标准差(0.18 mg/kg)。

当 $|Z| \leq 2$, 测试结果满意; 当 $2 < |Z| < 3$, 测试结果有问题(可疑); 当 $|Z| \geq 3$, 测试结果不满意(离群)。

由实验计算得出, 奶粉质控样品中三聚氰胺的含量为 0.61 mg/kg 。按照上述公式计算得到 $Z = 0.11$, Z 值小于 2, 测试结果为满意。

3.5 扩展不确定度评定

在置信水平为 95%, 取包含因子 $k=2$, 试样中三聚氰胺含量测量不确定度 $U_{rel} = u_{rel}(X) \times k = 0.035$ 。由上测得质控样品中三聚氰胺的含量为 0.61 mg/kg , 即扩展不确定 $U = 0.61 \times U_{rel} = 0.021 \text{ mg/kg}$ $U = U_{rel} \times 0.61 = 0.021$ 。

3.6 测量不确定度报告

质控样品中三聚氰胺的含量为 (0.61 ± 0.021) mg/kg, $k=2$ 。

4 结 论

从以上分析评定得出, 采用高效液相色谱法测定奶粉质控样品的三聚氰胺含量测定, 影响测量结果的不确定度分量主要是以标准物质溶液配制为主要影响因素。因此, 在进行实验操作时, 实验人员应熟练掌握分析技能, 并严格按照操作规程进行检测, 以减少检测结果的不确定度, 从而保证检测结果的可靠性。

本文在参照 GB/T 22388-2008 标准中第一法高效液相色谱法的实验基础上, 对前处理过程进行了优化, 回收率的实验结果由一次提取的 65%左右提高到了 80%~90%。通过对标准工作曲线、加标回收实验和质控样品检测等方法过程进行评定, 该方法适用于奶粉中三聚氰胺的检测评定。同时, 也给基层检测机构在三聚氰胺的参数检测上提供技术支撑。

参考文献

- [1] 王伟. 奶制品中三聚氰胺、三聚氰酸检测影响因素的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
Wang W. Study of detecting melamine and cyanuric acid in dairy products [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [2] 李硕, 李莉, 王海燕, 等. 配方注册婴幼儿配方乳粉中蛋白质及三聚氰胺含量测定分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(8): 2372-2376.
Li S, Li L, Wang HY, *et al.* Determination and evaluation of total protein and melamine contents in infant formula for formula registration purpose [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(8): 2372-2376.
- [3] 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.
Zou Y, Lan C, Ouyang SL, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of melamine residues in infant formula by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(6): 2435-2441.
- [4] GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法[S].
GB/T 22388-2008 Determination of melamine in raw milk and dairy products [S].
- [5] 代江华, 管乐, 周兴旺, 等. 婴幼儿配方乳粉中三聚氰胺检测中前处理方法的优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(4): 837-842.
Dai JH, Guan L, Zhou XW, *et al.* Optimization of pretreatment methods for determination of melamine in infant formula milk powder [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(4): 837-842.
- [6] 染伟. 液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)分析宠物食品中三聚氰胺[J]. 分析测试学报, 2007, (26): 285-286.
Ran W. Rapid determination of melamine in pet food by LC-MS/MS [J]. *J Instrum Anal*, 2007, (26): 285-286.

- [7] 李锋格, 姚伟琴, 苏敏, 等. 气相色谱-质谱法快速测定牛奶中的三聚氰胺和三聚氰酸[J]. 色谱, 2009, 27(2): 233-236.
Li FG, Yao WQ, Su M, *et al.* Determination of melamine and cyanuric acid in milk by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2009, 27(2): 233-236.
- [8] CNAS-GL006-2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL006-2019 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [9] JJF 1059. 1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059. 1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurements [S].
- [10] 杨洋, 徐春祥, 车文军, 等. 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.
Yang Y, Xu CX, Che WJ, *et al.* Uncertainty evaluation of HPLC determination of melamine in milk powder chromatography [J]. *Food Sci*, 2010, 31(4): 250-253.
- [11] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].
JJG 196-2006 Working glass container [S].
- [12] 钟秋瓓. 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.
Zhong QZ. Uncertainty Evaluation for the Determination results of melamine in liquid milk by HPLC method [J]. *Food Res Dev*, 2012, 33(5): 129-132.
- [13] 汪辉, 彭新凯, 曹小彦, 等. HPLC 测定原料乳与乳制品中三聚氰胺质量分数的不确定度评定[J]. 中国乳品工业, 2010, 38(3): 58-61.
Wang H, Peng XK, Cao XY, *et al.* Uncertainty evaluation of high performance liquid chromatographic determination of melamine in raw milk and dairy products [J]. *Dairy Ind*, 2010, 38(3): 58-61.
- [14] 林小莉, 董艳峰, 孙瑶, 等. HPLC 法测定奶粉中三聚氰胺含量的测量不确定度评定[J]. 东北农业大学学报, 2010, 41(2): 123-127.
Lin XL, Dong YF, Sun Y, *et al.* Evaluation of measurement uncertainty in determining residual quantity of melamine in milk powder by HPLC [J]. *J Northeast Agric Univ*, 2010, 41(2): 123-127.
- [15] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



李英杰, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: liyingjie_11@163.com



金一荻, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 858866142@qq.com