

食品包装纸中甲醛测定不确定度的评估

邹晓通

(常熟市检验检测中心, 常熟 215500)

为了使结果更可靠、更具有科学性, 本文就现有条件对国标 GB 31604.48-2016 的甲醛测定方法过程进行不确定度的评估, 确定影响测试结果的误差因子, 继而针对这些误差因子进行控制和优化, 从而获得更加可靠的测试数据, 以提升检验检测能力。

1 测定准备

1.1 参考国家标准

GB 31604.48-2016《食品接触材料及制品 甲醛迁移量的测定》第一法 乙酰丙酮分光光度法

1.2 设备和试剂

序号	设备材料	试剂材料
1	分析天平	无水乙醇(分析纯)
2	容量瓶: 10mL、100mL、250mL	无水乙酸铵固体
3	单标吸量管: 1mL、2mL、5mL、10mL	乙酰丙酮(分析纯)
4	剪刀	冰乙酸(优级纯)
5	恒温水浴锅(带振荡器)	甲醛标准溶液(100mg/L)
6	紫外可见分光光度计	三级水

1.3 实验流程

用剪刀将试样制成 1cm^2 的小块, 用天平准确称量 $10\pm 0.1\text{g}$ 的试样, 放入具塞三角烧瓶中, 加入 200mL 水, 盖上盖子, 与 23°C 下放置 24h 并振摇。取出定容 250mL。从中吸取 5mL 浸泡液于试管中, 加入 5mL 乙酰丙酮溶液, 40°C 恒温 30min 后在 410nm 波长处进行测定甲醛含量并计算。

1.4 计算公式

$$X = \frac{n \times v}{m}$$

式中:

X: 试样中甲醛的含量 (mg/kg)

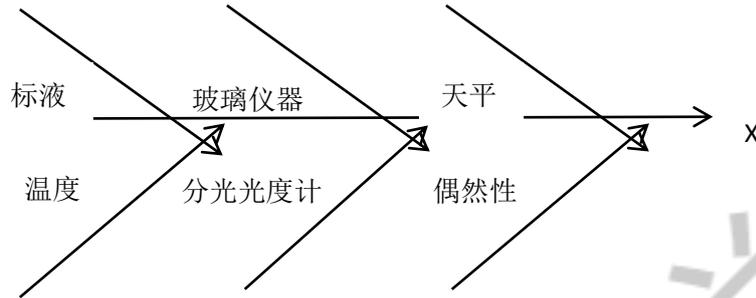
v: 试样定容体积 (ml)

n: 由标准曲线所得甲醛浓度 (mg/L)

2 计算不确定度

2.1 识别不确定度来源

(见下图)



2.2 计算各因子量值

2.2.1 甲醛的标准溶液浓度引入的相对不确定度

① 纯度引入的不确定度

甲醛标准品, 自带证书上显示 $U_{rel} = \pm 0.2\%$, $k=2$, 因此 $u_{rel(c1)} = \frac{0.002}{2 \times 0.998} = 0.0010$

② 母液定容误差引入的相对不确定度

10mg/L 的母液配置定容操作使用了 100mL 的容量瓶, 实验室温度变化为 $20 \pm 5^\circ\text{C}$, 其中溶剂水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$, 忽略玻璃容器的膨胀系数。按均匀分布,

则温度对定容的影响为:

$$u_{(c21)} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 100}{\sqrt{3}} = 0.0606 \text{ml}$$

按照 GB 12806-2011《实验室玻璃仪器 单标线容量管》中的规定, 100mL 容量瓶(A 级) 允差为 $\pm 0.10 \text{ml}$, 按均匀分布, 故 100ml 容量瓶引入的不确定度为:

$$u_{(c22)} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577 \text{ml}$$

合成不确定度为

$$u_{rel(c2)} = \frac{\sqrt{u_{(c21)}^2 + u_{(c22)}^2}}{v} = \frac{\sqrt{0.0606^2 + 0.0577^2}}{100} = 0.0008$$

③ 吸取母液引入的相对不确定度

10mg/L 的母液是从购置的甲醛标液吸取 10.00mL，按照 GB 12806-2011《实验室玻璃仪器 单标线容量管》中的规定，10mL 单标吸量管（A 级）允差为±0.05mL，按均匀分布，故 10ml 移液管引入的不确定度为：

$$u_{\text{rel}(c3)} = \frac{0.05}{\sqrt{3} \times 10} = 0.0029$$

④甲醛标液浓度梯度稀释用移液管引入的相对不确定度

分别吸取 10mg/L 的甲醛母液 0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、2.5mL、3.0mL，配置的标准曲线浓度为 1.0mg/L、2.0mg/L、3.0mg/L、5.0mg/L、5.0mg/L、6.0mg/L，使用的是 1mL、2mL、5mL 单标吸量管。1mL、2mL、5mL 单标吸量管的其允差（A 级）分别为±0.007、±0.010、±0.015mL。实验室的温度在 20±5℃ 范围内。稀释使用水为溶剂。按均匀分布，则 6 次稀释移液引入的相对不确定度分别为：

$$u_{\text{rel}(c41)} = \frac{u_{(c41)}}{v_{41}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.007}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 0.5}{\sqrt{3}}\right)^2}}{0.5} = 0.0081$$

$$u_{\text{rel}(c42)} = \frac{u_{(c42)}}{v_{42}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.007}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 1.0}{\sqrt{3}}\right)^2}}{1.0} = 0.0041$$

$$u_{\text{rel}(c43)} = \frac{u_{(c43)}}{v_{43}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.010}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 1.5}{\sqrt{3}}\right)^2}}{1.5} = 0.0039$$

$$u_{\text{rel}(c44)} = \frac{u_{(c44)}}{v_{44}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.010}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 2.0}{\sqrt{3}}\right)^2}}{2.0} = 0.0029$$

$$u_{\text{rel}(c45)} = \frac{u_{(c45)}}{v_{45}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.015}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 2.5}{\sqrt{3}}\right)^2}}{2.5} = 0.0035$$

$$u_{\text{rel}(c46)} = \frac{u_{(c46)}}{v_{46}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.015}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 3}{\sqrt{3}}\right)^2}}{3} = 0.0029$$

合成相对不确定度为

$$u_{\text{rel}(c4)} = \sqrt{u_{\text{rel}(c41)}^2 + u_{\text{rel}(c42)}^2 + u_{\text{rel}(c43)}^2 + u_{\text{rel}(c44)}^2 + u_{\text{rel}(c45)}^2 + u_{\text{rel}(c46)}^2}$$

$$\text{代入得 } u_{\text{rel}(c4)} = \sqrt{0.0081^2 + 0.0041^2 + 0.0039^2 + 0.0029^2 + 0.0035^2 + 0.0029^2} = 0.0113$$

⑤ 甲醛标液稀释过程中定容引入的相对不确定度

本过程中使用的 5 个容量瓶均为 10mL。其允差（A 级）为 $\pm 0.02\text{mL}$ 。实验室的温度在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 范围内。定容使用水为溶剂。按均匀分布，则 5 次稀释过程的定容引入的相对不确定度为：

$$u_{\text{rel}(c5)} = \sqrt{\left(\frac{u_{\text{rel}(c5)}}{v_5}\right)^2} \times 5 = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\left(\frac{0.02}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 10}{\sqrt{3}}\right)^2}}{10}\right)^2} \times 5 = 0.0029$$

⑥ 甲醛标准溶液的浓度引入的相对不确定度为：

$$u_{\text{rel}(c)} = \sqrt{u_{\text{rel}(c1)}^2 + u_{\text{rel}(c2)}^2 + u_{\text{rel}(c3)}^2 + u_{\text{rel}(c4)}^2 + u_{\text{rel}(c5)}^2}$$

$$\text{代入得 } u_{\text{rel}(c)} = \sqrt{0.0010^2 + 0.0008^2 + 0.0029^2 + 0.0113^2 + 0.0029^2} = 0.0121$$

2.3.2 样品质量称量引入的不确定度

① 天平校准引入的不确定度

实验室使用的称量试样的分析天平的分辨率为 0.001，且查询校准证书，扩展不确定度 $U=0.002\text{g}$ ， $k=2$ ，故天平校准产生的不确定度为：

$$u_{(m_1)} = \frac{0.002}{2} = 0.001\text{g}$$

② 天平读数的分辨率引入的不确定度

天平的分辨率为 0.001，按均匀分布，

$$u_{(m_2)} = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.0006\text{g}$$

③ 样品质量称量引入的相对不确定度

$$u_{\text{rel}(m)} = \frac{\sqrt{u_{(m_1)}^2 + u_{(m_2)}^2}}{m} = \frac{\sqrt{0.0010^2 + 0.0006^2}}{10} = 0.0001$$

2.3.3 吸光度误差引入的相对不确定度 α

吸光度是仪器产生的信号，在一定条件下和检测对象的含量成正比关系，参考最新的仪器校准证书， $U_{\text{rel}}=0.5\%$ ， $k=2$ ，因此

$$u_{\text{rel}}(\alpha) = \frac{0.005}{2} = 0.0025$$

2.3.4 重复性误差引入的 A 类不确定度 β

由于整个实验前处理和检测过程都包含随机误差，所以采用同一套实验室设备，安排 1 名人员对 7 份平行样品同一时间测量，完成后数据如下：

序号	1	2	3	4	5	6	7	平均 值	标准 偏差
甲醛 X (mg/kg)	16.32	16.95	17.15	17.52	18.15	17.86	18.06	17.43	0.6645

随机效应引入的相对不确定度为：

$$u_{\text{rel}(\beta)} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{X}} = \frac{0.6645}{17.43} = 0.0381$$

2.4 计算不确定度

表 1 各因子量值

汇总

因子	误差来源	量值 (u_{rel})
$u(c)$	甲醛纯度、玻璃容器、 温度	0.0121
$u(m)$	分析天平	0.0001
$u(\alpha)$	设备校准	0.0025
$u(\beta)$	随机性	0.0381

依据上表，实验室检测 4-AAB 引入的相对不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}(c)}^2 + u_{\text{rel}(m)}^2 + u_{\text{rel}(\alpha)}^2 + u_{\text{rel}(\beta)}^2}$$

$$\text{代入得 } u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{0.0121^2 + 0.0001^2 + 0.0025^2 + 0.0381^2} = 0.0401$$

则检测甲醛引入的标准不确定度为：

$$u(X) = u_{\text{rel}}(X) \times \bar{X} = 0.0401 \times 17.43 = 0.6989 \text{ mg/kg}$$

2.5 计算扩展不确定度 U

按可信区间 95%，取 $k=2$ ，则实验室此次检测甲醛的扩展不确定度为

$$U = u(X) \times k = 0.6989 \times 2 \approx 1.40 \text{ mg/kg}$$

3 结论与讨论

经过 7 次平行重复测试得出甲醛的含量结果表示为 $(17.43 \pm 1.40) \text{ mg/kg}$ ， $k=2$ 。其中

得出,新配置的甲醛标准物质的母液浓度与梯度浓度误差和重复性误差是不确定度的主要贡献因子,原因可能是制作标准曲线所需要的甲醛浓度梯度溶液配置过程比较繁琐,需要多次使用玻璃仪器进行稀释和定容,另外人员的偶然性误差也会导致检测数据的不平稳。在实际检测应用中,应该严格控制整个测试过程的各个环节,不放过任何一个小细节,采用多次平行试验、多人对比,做好质量控制程序,有效降低各类误差,使得检测过程更科学、检测数据更可靠。

中国仪器仪表信息网