

GC-MS/MS 法测定白酒中 3 种塑化剂含量的 不确定度评定

Uncertainty evaluation for the determination of 3 Plasticizers in Liquor by GC-MS/MS

闫顺华 叶青 韩璠烜 迪丽努尔·沙比托夫

YAN Shun-hua YE Qing HAN Jin-xuan DILINUER Shabituofu

(新疆维吾尔自治区食品药品检验所, 新疆 乌鲁木齐 830004)

(Xinjiang Uygur Autonomous Region Institute for Food and Drug Control, Urumqi, Xinjiang 830004, China)

摘要: 对采用 GC-MS/MS 法测定白酒中 DIBP、DBP 和 DEHP 含量的不确定度进行评定。依据 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》中的有关规定, 建立测定白酒中 3 种塑化剂含量的不确定度数学模型, 分析测量不确定度的来源, 计算各不确定度分量并进行合成。结果表明, DIBP、DBP 和 DEHP 的扩展不确定度分别为 0.060, 0.062, 0.17 mg/kg; 不确定度主要来源于标准溶液的配制、测量重复性和标准曲线的拟合。

关键词: GC-MS/MS; 白酒; DIBP; DBP; DEHP; 不确定度

Abstract: To evaluate the uncertainty of measurement in the determination of DIBP, DBP and DEHP in Liquor by GC-MS/MS. According to “JJF 1135—2005 Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis Measurement” and “JJF 1059.1—2012 Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement”, a mathematical model was established for uncertainty evaluation. The sources of uncertainty that may be introduced were analyzed and each component of uncertainty was quantified for the calculation of the combined uncertainty. The results showed that the expand uncertainty for DIBP, DBP, DEHP were 0.060, 0.062, 0.17 mg/kg, respectively. The preparation of standard solution, measurement repeatability and curve fitting were found to be the main sources of uncertainty.

Keywords: GC-MS/MS; Liquor; DIBP; DBP; DEHP; uncertainty

基金项目: 新疆维吾尔自治区食品药品监督管理局科研项目(编号: 20170001)

作者简介: 闫顺华, 女, 新疆维吾尔自治区食品药品检验所工程师, 硕士。

通信作者: 迪丽努尔·沙比托夫(1963—), 女, 新疆维吾尔自治区食品药品检验所主任药师, 本科。

E-mail: 1050889015@qq.com

收稿日期: 2018-09-25

ISO/IEC 17025:2017《检测和校准实验室能力认可准则》规定, 开展检测的实验室应评定测量不确定度, 并采用适当的分析方法考虑测量不确定度的所有显著贡献。

白酒中塑化剂的成分主要是邻苯二甲酸酯类化合物, 其毒性是三聚氰胺的 20 倍, 可干扰人体内分泌系统, 导致男性生殖能力减弱、引发女性性早熟, 并且可能通过胎盘脂质及锌代谢影响胚胎发育, 导致胚胎生长缓慢, 甚至具有致癌性^[1-4]。白酒行业的“塑化剂”问题一直受到社会的强烈关注, 对此, 国家和地方都在不断加大对白酒中塑化剂的监督。为了确保检测结果的可靠性, 有力支撑国家食品安全监管工作, 非常有必要开展白酒中塑化剂含量检测的测量不确定度评定工作。目前, 赵康等^[5]采用 GB/T 21928—2008 的检测方法, 对 GC-MS 法测定塑料包装材料中 DBP 含量的不确定进行了评估, 但未考虑回收率的显著性差异和仪器本身的精密度对不确定度评定的影响, 且评定的是单一组分。另外, 有关白酒中塑化剂 GC-MS/MS 检测方法的研究^[6-10]较多, 而该方法的不确定度评定基本空缺。

本研究依据 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》, 按照中国新颁布的 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》中的气相色谱—质谱法(外标法), 考虑样品特性、环境因素、仪器精密度, 从称量、定容、方法回收率、测量重复性及标准曲线拟合等九方面全面评定白酒中常见的 3 种塑化剂——邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)含量检测的不确定度, 以期识别不确定度的关键影响因素并进行控制, 为 GC-MS/MS 法准确测定白酒中塑化剂的含量提供参考。

1 材料与与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)标准物质:批号 40806,纯度 99.5%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司;

邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)标准物质:批号 40807,纯度 99.4%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司;

邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)标准物质:批号 40722,纯度 99.6%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司;

白酒酒样:国家认监委提供的能力验证样品;

正己烷:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

气相色谱—质谱联用仪:GCMS-QP2010 型,日本岛津公司;

分析天平:Mettler Toledo AE240 型,万分之一,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

分析天平:Mettler Toledo MS205DU 型,十万分之一,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

涡旋振荡器:HC-3018R 型,北京中科奥博科技有限公司;

离心机:CF16RX II 型,日本日立公司;

可调微量移液器:20~1 000 μL ,艾本德中国有限公司;

所用玻璃量器均为 A 级。

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液的配制

(1) 标准储备液的配制:用十万分之一电子天平分别精密称取 DIBP、DBP 和 DEHP 对照品 0.102 72, 0.106 03, 0.097 11 g 置于同一个 100 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并定容至刻度,得到 DIBP(1.022 mg/mL)、DBP(1.054 mg/mL)、DEHP(0.967 mg/mL)的混合标准储备液(浓度用纯度折算后)。

(2) 标准中间液的配制:用 1 mL 单标线吸量管准确吸取 1.0 mL 混合标准储备液至 100 mL 容量瓶中,用正己烷定容至刻度,摇匀,得到 DIBP(10.22 mg/L)、DBP(10.54 mg/L)、DEHP(9.67 mg/L)的混合标准中间液。

(3) 标准工作溶液系列的配制:用微量移液器分别移取 20, 40, 100, 200, 400 μL 标准中间液至 5 个 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容至刻度,摇匀,得到 DIBP、DBP 和 DEHP 的 5 种混合标准工作溶液系列(各质量浓度数据见表 6)。

1.2.2 样品前处理 准确称取 1.000 0 g 试样于 25 mL 具塞磨口离心管中,加入 2.00 mL 蒸馏水,涡旋混匀,再准确加入 10.00 mL 正己烷,涡旋 1 min,剧烈振摇 1 min,超声提取 30 min,1 000 r/min 离心 5 min,取上清液,用 0.2 μm 针型微孔过滤器过滤至样品瓶,供 GC-MS 分析。

1.2.3 加标样品制备 称取 6 份空白白酒平行样品(阴性样品),每份 1.000 0 g 于 25 mL 具塞磨口离心管中,分别加入 80 μL 的 DIBP(10.22 mg/L)、DBP(10.54 mg/L)和 DEHP(9.67 mg/L)的混合标准中间液,其他步骤同 1.2.2 样品前

处理。

1.2.4 色谱—质谱条件

(1) 气相色谱条件:色谱柱为 Rti5-HJX-006(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),载气为高纯 He,进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$,采用不分流进样方式,进样量 1 μL ,流速 1.0 mL/min,升温程序:柱温 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 290 $^{\circ}\text{C}$,保持 7.5 min。

(2) 质谱条件:电离方式为电子轰击离子源(EI),电离能量 70 eV,传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,监测模式为 SIM,溶剂延迟 7 min。其他质谱采集参数见表 1。

表 1 质谱采集参数

Table 1 Acquisition parameters for GC-MS/MS

名称	保留时间/min	定量离子(m/z)	辅助离子(m/z)
DIBP	11.548	149	223, 205, 167
DBP	12.467	149	223, 205, 121
DEHP	19.754	149	167, 279, 113

2 测量数学模型

2.1 数学模型的建立

标准工作溶液系列经气相色谱—质谱联用仪分析,以各邻苯二甲酸酯的峰面积对其相应的质量浓度绘制标准曲线。待测样品用同样的方法分析后,将样品的峰面积代入标准曲线,计算得到样品中邻苯二甲酸酯的浓度。计算公式为:

$$X = \frac{\rho \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000}, \quad (1)$$

式中:

X —— 样品中邻苯二甲酸酯的含量, mg/kg;

ρ —— 扣除空白后样品中邻苯二甲酸酯的含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V —— 样品定容体积, 10 mL;

m —— 样品的质量, g;

1 000 —— 换算系数。

2.2 不确定度来源分析

从样品的检测过程,分析不确定度的来源,用因果图表示如图 1 所示。

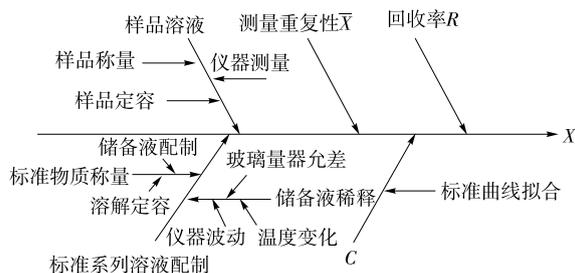


图 1 气相色谱—质谱联用仪测定白酒中 3 种塑化剂含量的不确定来源因果图

Figure 1 Uncertainty sources for determination of three plasticizers in Liquor with GC-MS/MS

3 不确定度的分析和评定

3.1 样品溶液制备及测量过程引入的不确定度分量

3.1.1 样品称量引入的相对标准不确定度 $u_r(W_{\text{样}})$ 查万分之一天平的检定证书,得知其最大允许误差为 0.5 mg(即 0.000 5 g),假定为均匀分布($k=\sqrt{3}$)。实际称量待测样品质量的平均值为 $\bar{W}_{\text{样}}=1.002\ 5\ \text{g}$,则

$$\text{标准不确定度为: } u(W_{\text{样}}) = \frac{0.000\ 5}{\sqrt{3}} = 0.000\ 288\ 7\ \text{g},$$

$$\text{相对标准不确定度为: } u_r(W_{\text{样}}) = \frac{u(W_{\text{样}})}{\bar{W}_{\text{样}}} =$$

$$\frac{2.887 \times 10^{-4}}{1.002\ 5} = 0.000\ 288.$$

3.1.2 待测样品溶液定容引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{\text{样}})$

10 mL 单标线吸量管(A 级)的不确定度主要由容量允差及温度影响引入。

查 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》得, A 级 10 mL 单标线吸量管的允差为 $\pm 0.020\ \text{mL}$,按均匀分布估算,则:

$$u_{\text{允差}}(V_{\text{样}}) = \frac{0.020}{\sqrt{3}} = 0.011\ 5\ \text{mL}.$$

实验室温度为 $23\ ^\circ\text{C}$,吸量管校准时温度为 $20\ ^\circ\text{C}$,由于液体的体积膨胀明显大于吸量管的体积膨胀,可只考虑液体的体积膨胀,正己烷的体积膨胀系数为 $0.001\ 37\ ^\circ\text{C}^{-1}$,因此产生体积变化的半宽为 $10\ \text{mL} \times 0.001\ 37\ ^\circ\text{C}^{-1} \times 3\ ^\circ\text{C} = 0.041\ 1\ \text{mL}$,假设体积变化为均匀分布,则:

$$u_{\text{温差}}(V_{\text{样}}) = \frac{0.041\ 1}{\sqrt{3}} = 0.023\ 7\ \text{mL},$$

$$u(V_{\text{样}}) = \sqrt{u_{\text{允差}}^2(V_{\text{样}}) + u_{\text{温差}}^2(V_{\text{样}})} =$$

$$\sqrt{0.011\ 5^2 + 0.023\ 7^2} = 0.026\ 3\ \text{mL},$$

$$u_r(V_{\text{样}}) = \frac{u(V_{\text{样}})}{10} = 0.002\ 63.$$

3.1.3 气相色谱—质谱联用仪引入的相对标准不确定度 $u_r(E_{\text{气质}})$ 查所使用气相色谱—质谱联用仪的校准证书,该仪器的测量重复性(即 RSD)为 0.9%,按均匀分布,则气相色谱—质谱联用仪引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(E_{\text{气质}}) = \frac{0.9\%}{\sqrt{3}} = 0.005\ 19.$$

3.1.4 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(\bar{X})$ 按 1.2.2 样品制备方法,平行制备 10 份待测样品溶液^[11],测量数据及计算结果见表 2。将重复测定的平均含量 \bar{X} 、标准偏差 $S(\bar{X})$ 结果分别代入 $u(\bar{X}) = S(\bar{X})/\sqrt{10}$ 和 $u_r(\bar{X}) = u(\bar{X})/\bar{X}$,计算得到重复测量引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(\bar{X}_{\text{DIBP}}) = \frac{u(\bar{X}_{\text{DIBP}})}{\bar{X}_{\text{DIBP}}} = \frac{S(\bar{X}_{\text{DIBP}})}{\sqrt{10} \times \bar{X}_{\text{DIBP}}} =$$

$$\frac{0.009\ 87}{\sqrt{10} \times 0.724\ 0} = 0.004\ 31,$$

$$u_r(\bar{X}_{\text{DBP}}) = \frac{u(\bar{X}_{\text{DBP}})}{\bar{X}_{\text{DBP}}} = \frac{S(\bar{X}_{\text{DBP}})}{\sqrt{10} \times \bar{X}_{\text{DBP}}} =$$

$$\frac{0.022\ 3}{\sqrt{10} \times 0.726\ 5} = 0.009\ 71,$$

$$u_r(\bar{X}_{\text{DEHP}}) = \frac{u(\bar{X}_{\text{DEHP}})}{\bar{X}_{\text{DEHP}}} = \frac{S(\bar{X}_{\text{DEHP}})}{\sqrt{10} \times \bar{X}_{\text{DEHP}}} =$$

$$\frac{0.063\ 5}{\sqrt{10} \times 2.010\ 9} = 0.009\ 99.$$

3.1.5 方法回收率引入的相对标准不确定度 $u_r(R)$ 由于待测样品在前处理过程中受样品性质和基质效应等的影响^[12],会引起待测样品中的邻苯二甲酸酯不能 100% 的进入测定液中,该过程引入的不确定度可以通过加标回收试验进行评估。对 1.2.3 制备的加标样品进行测定,将平均回收率 \bar{R} 、标准偏差 $S(R)$ 结果分别代入 $u(R) = S(R)/\sqrt{6}$ 和 $u_r(R) = u(R)/\bar{R}$,计算回收率引入的相对标准不确定度。

根据统计学 t 方法检验,按 $t = \frac{|\bar{R} - 100\%|}{u(R)}$ 计算,判断偏差

表 2 样品溶液测量数据

Table 2 Results for determination of samples

序号	称样量 $W_{\text{样}}/\text{g}$	DIBP		DBP		DEHP	
		质量浓度 $C_{\text{样}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	含量 $X/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	质量浓度 $C_{\text{样}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	含量 $X/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	质量浓度 $C_{\text{样}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	含量 $X/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1	1.004 0	0.072 34	0.720 5	0.071 28	0.710 0	0.194 5	1.937 6
2	1.000 9	0.071 65	0.715 9	0.072 54	0.724 8	0.198 2	1.980 1
3	0.997 1	0.071 49	0.717 0	0.070 69	0.708 9	0.210 2	2.108 2
4	1.002 5	0.073 89	0.737 1	0.072 05	0.781 7	0.203 8	2.032 5
5	1.003 7	0.072 71	0.724 4	0.070 89	0.706 3	0.208 8	2.080 7
6	1.001 2	0.073 56	0.734 7	0.074 41	0.743 2	0.199 7	1.949 4
7	0.998 1	0.071 62	0.717 6	0.072 37	0.725 1	0.201 4	2.018 1
8	1.005 6	0.074 09	0.736 8	0.073 05	0.726 4	0.192 7	1.915 8
9	1.006 7	0.073 23	0.727 4	0.071 87	0.713 9	0.206 5	2.051 0
10	1.004 8	0.071 17	0.708 3	0.072 83	0.724 8	0.204 6	2.036 0
平均值	1.002 5	0.072 58	0.724 0	0.072 20	0.726 5	0.202 0	2.010 9
标准偏差	0.003 1	0.001 08	0.009 9	0.001 11	0.022 3	0.050 8	0.063 5

是否显著。计算结果均见表3。

当置信度为95%， $n-1=5$ ，查 t 值临界值分布表，发现3种塑化剂成分的 t 值均大于双边临界值 $t(0.05,5)=2.571$ ，所以回收率与100%具有显著性^[13]，回收率需要带入式(1)修正结果。

表3 加标回收率结果
Table 3 Results of recovery

待测组分	$\bar{R}/\%$	$S(R)/\%$	$u(R)/\%$	$u_r(R)$	t	P
DIBP	97.19	1.203	0.491	0.005 05	5.72	显著
DBP	96.21	1.129	0.461	0.004 79	8.22	显著
DEHP	96.61	0.591	0.241	0.002 49	14.07	显著

3.2 标准物质溶液引入的不确定度分量

3.2.1 标准物质质量分数引入的相对标准不确定度 $u_r(P_{\text{对}})$

DIBP、DBP和DEHP标准物质的纯度分别为99.5%、99.4%、99.6%，则其质量分数标准偏差分别为0.5%、0.6%、0.4%，由于没有不确定度值的其他信息，假设是均匀分布， $k=\sqrt{3}$ ，则相对标准不确定度为：

$$u_r(P_{\text{DIBP对}}) = \frac{u(P_{\text{DIBP对}})}{99.5\%} = \frac{0.5\%}{\sqrt{3} \times 99.5\%} = 0.002\ 90,$$

$$u_r(P_{\text{DBP对}}) = \frac{u(P_{\text{DBP对}})}{99.4\%} = \frac{0.6\%}{\sqrt{3} \times 99.4\%} = 0.003\ 48,$$

$$u_r(P_{\text{DEHP对}}) = \frac{u(P_{\text{DEHP对}})}{99.6\%} = \frac{0.4\%}{\sqrt{3} \times 99.6\%} = 0.002\ 32.$$

3.2.2 标准物质称量引入的相对标准不确定度 $u_r(W_{\text{对}})$

查十万分之一天平检定证书，在所使用的称量范围内，其最大允许误差为0.05 mg。实际称量DIBP、DBP和DEHP标准物质的质量分别为0.102 72、0.106 03、0.097 11 g。假定为均匀分布($k=\sqrt{3}$)，则标准物质称量引入的相对标准不确定度为：

$$u_r(W_{\text{DIBP对}}) = \frac{u(W_{\text{DIBP对}})}{0.102\ 72} = \frac{0.000\ 05}{\sqrt{3} \times 0.102\ 72} = 0.000\ 281,$$

$$u_r(W_{\text{DBP对}}) = \frac{u(W_{\text{DBP对}})}{0.106\ 03} = \frac{0.000\ 05}{\sqrt{3} \times 0.106\ 03} = 0.000\ 272,$$

表4 标准系列溶液配制过程玻璃器皿引入的不确定度

Table 4 Relative standard uncertainty from working glass container in standard solution preparation

影响因素	刻度误差			温度波动			相对标准不确定度 $u_r(V)$	
	容量允差/mL	计算公式	不确定度 $u(V_{\text{容}})/\text{mL}$	温度误差/℃	正己烷体积膨胀系数 $\beta_{\text{正己烷}}/^\circ\text{C}^{-1}$	计算公式		不确定度 $u(V_{\text{容}})/\text{mL}$
1 mL 单标线吸量管	± 0.007	$0.007/\sqrt{3}$	0.004 04	± 3	0.001 37	$\beta_{\text{正己烷}} \times 3 \times 1/\sqrt{3}$	0.002 37	0.004 68
100 mL 容量瓶	± 0.10	$0.10/\sqrt{3}$	0.057 7	± 3	0.001 37	$\beta_{\text{正己烷}} \times 3 \times 100/\sqrt{3}$	0.237	0.002 44
10 mL 容量瓶	± 0.020	$0.020/\sqrt{3}$	0.011 5	± 3	0.001 37	$\beta_{\text{正己烷}} \times 3 \times 10/\sqrt{3}$	0.023 7	0.002 63

$$u_r(W_{\text{DEHP}}) = \frac{u(W_{\text{DEHP对}})}{0.102\ 72} = \frac{0.000\ 05}{\sqrt{3} \times 0.097\ 11} = 0.000\ 297.$$

3.2.3 混合标准系列溶液配制过程引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{\text{对}})$

(1) 混合标准系列溶液配制过程使用玻璃量器引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{\text{对1}})$ ：混合标准溶液系列配制过程中，室温23℃，使用1 mL单标线吸量管1次，100 mL容量瓶2次，10 mL容量瓶5次。根据JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》要求，按照均匀分布处理，则玻璃器具及温度波动引入的不确定度如表4所示。

则混合标准系列溶液配制过程所使用的玻璃量器引入的相对标准不确定为：

$$u_r(V_{\text{对1}}) = \sqrt{u_r^2(V_{1\text{ mL}}) + u_r^2(V_{100\text{ mL}}) \times 2 + u_r^2(V_{10\text{ mL}}) \times 5} = 0.008\ 27.$$

(2) 混合标准系列溶液配制过程使用移液器引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{\text{对2}})$ ：混合标准系列溶液配制过程中，使用移液器量取20、40、100、200、400 μL标准中间液各1次。根据JJG 646—2006《移液器检定规程》的要求，按照均匀分布处理，则移液器及温度波动引入的不确定度如表5所示。

则混合标准系列溶液配制过程所使用移液器引入的相对标准不确定为：

$$u_r(V_{\text{对2}}) = \sqrt{u_r^2(V_{20\ \mu\text{L}}) + u_r^2(V_{40\ \mu\text{L}}) + u_r^2(V_{100\ \mu\text{L}}) + u_r^2(V_{200\ \mu\text{L}}) + u_r^2(V_{400\ \mu\text{L}})} = \sqrt{0.025\ 9^2 + 0.019\ 5^2 + 0.013\ 1^2 + 0.010\ 7^2 + 0.010\ 7^2} = 0.038\ 1.$$

混合标准系列溶液配制过程引入的相对标准不确定度为：

$$u_r(V_{\text{对}}) = \sqrt{u_r^2(V_{\text{对1}}) + u_r^2(V_{\text{对2}})} = \sqrt{0.0082\ 7^2 + 0.038\ 1^2} = 0.039\ 0.$$

3.2.4 标准曲线拟合引入的不确定度 $u_r(C)$ 用气相色谱一质谱联用仪分别对DIBP、DBP和DEHP3种成分的系列标准溶液进行测定，每个浓度重复测定2次，对测定数据进行拟合得到线性回归方程为 $A_i = aC_i + b$ ，其中 a 为拟合曲线的斜率， b 为截距，测定数据和计算结果如表6所示。

表 5 标准系列溶液配制过程移液器引入的不确定度

Table 5 Relative standard uncertainty from locomotive pipette in standard solution preparation

移液器体 积/ μL	刻度误差				温度波动			
	移取体 积/mL	容量允 差/%	计算公式	不确定度 $u(V_{v_i})/\text{mL}$	温度差 异/ $^{\circ}\text{C}$	正己烷体积膨胀 系数 $\beta_{\text{正己烷}}/^{\circ}\text{C}^{-1}$	计算公式	不确定度 $u(V_{v_j})/\text{mL}$
20	0.02	± 4.0	$0.02 \times 0.04/\sqrt{3}$	4.62×10^{-4}	± 3	0.001 37	$\beta_{\text{正己烷}} \times 3 \times 0.02/\sqrt{3}$	4.75×10^{-5}
100	0.04	± 3.0	$0.04 \times 0.03/\sqrt{3}$	6.93×10^{-4}	± 3	0.001 37	$\beta_{\text{正己烷}} \times 3 \times 0.04/\sqrt{3}$	9.49×10^{-5}
100	0.1	± 2.0	$0.10 \times 0.02/\sqrt{3}$	1.15×10^{-3}	± 3	0.001 37	$\beta_{\text{正己烷}} \times 3 \times 0.1/\sqrt{3}$	2.37×10^{-4}
200	0.2	± 1.5	$0.20 \times 0.015/\sqrt{3}$	1.73×10^{-3}	± 3	0.001 37	$\beta_{\text{正己烷}} \times 3 \times 0.2/\sqrt{3}$	4.75×10^{-4}
1 000	0.4	± 1.5	$0.40 \times 0.015/\sqrt{3}$	3.46×10^{-3}	± 3	0.001 37	$\beta_{\text{正己烷}} \times 3 \times 0.4/\sqrt{3}$	9.49×10^{-4}

移液器体 积/ μL	重复性			相对标准不 确定度 $u_r(V)$
	测量重复 性/%	计算公式	不确定度 $u(V_{v_k})/\text{mL}$	
20	2.0	$0.02 \times 0.02/\sqrt{3}$	2.31×10^{-4}	0.025 9
100	1.5	$0.04 \times 0.015/\sqrt{3}$	3.46×10^{-4}	0.019 5
100	1.0	$0.10 \times 0.01/\sqrt{3}$	5.77×10^{-4}	0.013 1
200	1.0	$0.20 \times 0.01/\sqrt{3}$	1.15×10^{-3}	0.010 7
1 000	1.0	$0.40 \times 0.01/\sqrt{3}$	2.31×10^{-3}	0.010 7

表 6 标准曲线数据

Table 6 Results of standard curves

名称	标准溶液稀释浓 $C/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	峰面积实测值 $A_{\text{实}_i}$	标准溶液实测浓度 $C_i/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	峰面积理论值 $A_i = aC_i + b$	$A_{\text{实}_i} - A_i$	标准曲线方程	相关系数 r
DIBP	0.020 4	39 349	0.020 5	39 072.5	276.5	$A = 2\ 760\ 754.1C - 17\ 246.9$	0.998 6
		40 291	0.020 8	39 072.5	1 218.5		
	0.040 9	96 385	0.041 1	95 667.9	717.1		
		94 987	0.040 6	95 667.9	-680.9		
	0.102 2	265 366	0.102 4	264 902.2	463.8		
		263 974	0.101 9	264 902.2	-928.2		
	0.204 4	546 020	0.204 0	547 051.2	-1 031.2		
		550 054	0.205 5	547 051.2	3 002.8		
	0.408 8	1 113 752	0.409 6	1 111 349.3	2 402.7		
		1 109 784	0.408 2	1 111 349.3	-1 565.3		
DBP	0.021 1	42 151	0.021 4	41 257.8	893.2	$A = 3\ 146\ 411.3C - 25\ 131.5$	0.999 0
		41 587	0.021 2	41 257.8	329.2		
	0.042 2	108 124	0.042 4	107 647.1	476.9		
		107 876	0.042 3	107 647.1	228.9		
	0.105 4	306 883	0.105 5	306 500.2	382.8		
		307 041	0.105 6	306 500.2	540.8		
	0.210 8	637 869	0.210 7	638 131.9	-262.9		
		639 475	0.211 2	638 131.9	1 343.1		
	0.421 6	1 300 825	0.421 4	1 301 395.4	-570.4		
		1 305 072	0.422 8	1 301 395.4	3 676.6		
DEHP	0.019 3	22 513	0.019 4	22 199.1	313.8	$A = 1\ 849\ 438.0C - 13\ 495.1$	0.999 2
		23 037	0.019 7	22 199.1	837.9		
	0.038 7	57 841	0.038 6	58 078.2	-237.2		
		58 419	0.038 9	58 078.2	340.8		
	0.096 7	165 936	0.097 0	165 345.6	590.4		
		164 424	0.096 2	165 345.6	-921.6		
	0.193 4	343 445	0.193 0	344 186.2	-741.2		
		345 375	0.194 0	344 186.2	1 188.8		
	0.386 8	702 014	0.386 9	701 867.5	146.5		
		701 729	0.386 7	701 867.5	-138.5		

根据表2测得的样品溶液中DIBP、DBP和DEHP质量浓度的平均值,计算由标准曲线拟合产生的标准不确定度为:

$$u(C) = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_{\text{样}} - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{\text{实}i} - \bar{C})^2}}, \quad (2)$$

式中:

S_R ——标准溶液峰面积残差的标准差,根据稀释所得的系列标准溶液浓度 C ,利用标准曲线求得峰面积的理论值 A_i ,计算实际测得的峰面积 $A_{\text{实}i}$ 的残差,则 $S_R =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_{\text{实}i} - (aC_i + b)]^2}{n-2}};$$

n ——标准溶液测定次数, $n=2 \times 5=10$;

p ——样品溶液的重复测定次数, $p=10$;

$C_{\text{实}i}$ ——系列标准溶液的实测质量浓度,mg/L;

\bar{C} ——标准溶液系列质量浓度的平均值,mg/L;

$\bar{C}_{\text{样}}$ ——测得的样品溶液质量浓度的平均值,mg/L。

将相关数据代入式(2),计算标准曲线引入的相对标准不确定如表7所示。

3.3 不确定度的合成

3.3.1 相对标准不确定度的合成 3种塑化剂成分的相对标准不确定分量见表8。

表7 标准曲线拟合引入的相对标准不确定

Table 7 Relative standard uncertainty from standard curve fitting

待测组分	S_R	a	$\bar{C}_{\text{样}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\bar{C}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\sum_{i=1}^n (C_{\text{实}i} - \bar{C})^2$	$u(C)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$u_r(C)$
DIBP	1 655.26	276 075.4	0.725 8	1.553 4	20.168 2	0.002 90	0.001 87
DBP	1 472.28	314 641.1	0.722 0	1.602 2	21.467 5	0.002 27	0.001 42
DEHP	722.33	184 943.8	2.020 4	1.469 8	18.033 8	0.008 13	0.005 53

表8 3种塑化剂相对标准不确定度分量

Table 8 List of relative uncertainty components for three plasticizers

不确定度来源	相对标准不确定度分量	DIBP	DBP	DEHP
样品称量	$u_r(W_{\text{样}})$	0.000 288	0.000 288	0.000 288
样品定容	$u_r(V_{\text{样}})$	0.002 63	0.002 63	0.002 63
气质联用仪测量	$u_r(E_{\text{气质}})$	0.005 19	0.005 19	0.005 19
测量重复性	$u_r(\bar{X})$	0.004 31	0.009 71	0.009 99
方法回收率	$u_r(R)$	0.005 05	0.004 79	0.002 49
标准物质质量分数	$u_r(P_{\text{对}})$	0.002 90	0.003 48	0.002 32
标准物质称量	$u_r(W_{\text{对}})$	0.000 281	0.000 272	0.000 297
标准溶液配制	$u_r(V_{\text{对}})$	0.039 0	0.039 0	0.039 0
标准曲线拟合	$u_r(C)$	0.001 87	0.001 42	0.005 53

分析表8中的数据可知,标准溶液的配制、测量重复性和标准曲线拟合引入的相对标准不确定度较大。由式 $u_r(X) = \sqrt{u_r^2(W_{\text{样}}) + u_r^2(V_{\text{样}}) + u_r^2(E_{\text{气质}}) + u_r^2(\bar{X}) + u_r^2(R) + u_r^2(P_{\text{对}}) + u_r^2(W_{\text{对}}) + u_r^2(V_{\text{对}}) + u_r^2(C)}$ 计算可得3种塑化剂成分的合成相对标准不确定度,结果列于表9。

3.3.2 扩展不确定度的计算及结果 将3种塑化剂成分测得的含量和回收率的平均值 \bar{X} 、 \bar{R} 分别代入 $\bar{X}' = \frac{\bar{X}}{\bar{R}}$ 得到各成分

修正后^[14-15]的含量平均值;按照JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》,在95%的置信水平下,包含因子 $k=2$,则3种塑化剂成分的扩展不确定度 $U = u_r(X) \times \bar{X}' \times 2$,得到GC-MS/MS法测定白酒中3种塑化剂含量的扩展不确定度计算结果。具体数据均见表9。

表9 不确定度评定结果

Table 9 Uncertainty evaluation for the determination of three plasticizers

项目	合成相对标准不确定度 $u_r(X)$	修正后的实测含量平均值 $\bar{X}'/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	扩展不确定度 $U/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	检测结果($k=2$) $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
DIBP	0.040 1	0.745	0.060	0.745±0.060
DBP	0.041 1	0.755	0.062	0.755±0.062
DEHP	0.041 2	2.081	0.170	2.081±0.170

(下转第78页)

4 结论

(1) 根据加工厂的的实际作业需求,在传统无动力辊子输送机的基础上进行改进,设计了一款气动输送机,由气缸伸缩提供动力,利用固定在链条上的拨块推动食品盒在辊子台架上移动。并且经推导,得出了在气缸伸缩速度一定的前提下,食品盒移动速度与驱动舵轮转角之间的函数关系,函数表明,食品盒移动速度将随驱动舵轮转角增大而增大。整台输送机结构简单,易于制造生产,实现了在潮湿环境下安全输送,具有一定的应用价值。

(2) 结合实际条件,通过 Flow 3D 对输送机输送豆浆这一过程进行了仿真验证和分析。结果表明,该输送机可以保证食品盒在气缸伸缩速度低于 0.32 m/s 时稳定地被输送,满足加工厂的的实际需求。

此次仿真试验仅在食品盒内豆浆体积一定的前提下对输送机输送豆浆时的稳定性做了探讨,为适应不同环境下的需要,后期可针对食品盒不同装载量时的输送情况作进一步探究。

参考文献

- [1] 李小雅, 许慧, 江杨娟, 等. 加工工艺对北方豆腐品质特性的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(6): 261-266.
- [2] 常熟市百联自动机械有限公司. 气动流水线: 中国, 201120412520.5[P]. 2012-07-04.
- [3] 段华荣, 高鸣, 杨启帆, 等. 长物料横向步进输送的气缸驱动机构研制与应用[J]. 拖拉机与农用运输车, 2016, 43(4): 61-66.
- [4] 刘建芳, 陈洪霞, 刘国君. 气动悬浮非接触输送装置的输送性能[J]. 吉林大学学报, 2015, 45(3): 814-819.

(上接第 48 页)

4 结论

试验过程中,称量、提取、仪器测定等过程均会引入不确定度。通过分析发现,标准溶液配制过程中使用的移液器和玻璃量器对不确定度的贡献比较大,其次是样品测量的重复性、仪器本身的精密度和标准曲线的拟合引入的不确定度分量。因此实际检测过程中,在兼顾经济成本的情况下,用单标线吸量管或刻度吸管移液对不确定度的降低可能有一定的效果。另外,还可以通过增加标准系列溶液和平行样的测定次数,提高检验者的操作技能,加强仪器的维护保养以提高仪器的灵敏度等方法来减小不确定度,确保检验结果的准确有效。

本研究用气相色谱—质谱法(外标法)测定 3 种塑化剂的回收率比较高,均在 96% 以上,但是 DEHP 的 Z 值为 2.57,属于可疑值,经分析检测全过程并仔细查找原因,认为可能是由仪器瞬间抖动造成。由于 GB 5009.271—2016 的第一法是气相色谱—质谱法(同位素内标法),在以后的工作中,应加强探索内标法和外标法的测量研究,不断提高检验检测技术能力。

参考文献

- [1] 王红, 彭瑾, 朱宽正, 等. 白酒塑化剂危害及应对措施[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(4): 601-602.
- [2] 郑校先, 俞剑葵, 冉宇舟, 等. 白酒“塑化剂”食品安全风波分析及白酒包装材料问题[J]. 酿酒科技, 2013(10): 62-64.
- [3] 刘仁绿, 连宾. 白酒塑化剂及食品安全分析[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(5): 220-226.

- [5] 程明. 基于 Recurdyn 链传动的仿真与分析[J]. 机械设计, 2013, 30(9): 42-46.
- [6] 董巧, 汪厚银, 欧克勤, 等. 干湿豆浆浆模式下自制豆浆营养与感官品质分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 1 109-1 115.
- [7] 王观, 赵莉君, 熊善柏, 等. 豆浆机刀具结构及其力学效应对豆浆品质的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 162-167.
- [8] CORNELISSEN J T, TAGHIPOUR F, ESCUDIÉ R, et al. CFD modelling of a liquid-solid fluidized bed[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(22): 6 334-6 348.
- [9] 崔贞, 王珊, 傅宗甫, 等. 不同网格尺度对浮体水动力学性能的影响[J]. 水电能源科学, 2016, 34(12): 101-105.
- [10] 王兵, 张凤德, 贺昌海. 基于 Flow-3D 的堤防堵口水力条件数值模拟[J]. 中国农村水力水电, 2017(5): 77-80.
- [11] 钱鹏飞, 陶国良, 刘昊, 等. 基于进口节流调速气缸爬行特性[J]. 浙江大学学报, 2012, 46(7): 1 189-1 194.
- [12] XIE Zhu-gang, TAO Guo-liang. Study on cylinders at very low velocities[C]// Proceedings of the 4th International Symposium on Fluid Power Transmission and Control (IS-FP' 2003). Wuhan: [s.n.], 2003: 358-361.
- [13] 沈婵, 路波, 惠伟安. 气动技术的发展与创新[J]. 流体传动与控制, 2011(4): 7-10.
- [14] 黄崇溪. 高速气缸动力学与缓冲性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 1-9.
- [15] 靖树一, 王亮, 杜辉, 等. FLOW-3D 在流固耦合数值模拟中的应用[C]// 吴有生, 颜开, 孙宝江. 第十三届全国水动力学学术会议暨第二十六届全国水动力学研讨会文集. 北京: 海洋出版社, 2014: 423-428.

- [4] 沈玮, 张一帆. 白酒中塑化剂来源、危害及检测方法的研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(5): 55-58.
- [5] 赵康, 江小平. GC-MS 法测定塑料包装材料中 DBP 含量的不确定评估[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(2): 103-105.
- [6] 马荣山, 韩营, 王凤兰, 等. 白酒酿造过程中塑化剂来源分析[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 242-246.
- [7] 李静, 胡继贯, 陈蓉. 白酒中塑化剂检测方法的分析[J]. 食品与发酵科技, 2017, 53(1): 111-114.
- [8] 应全红, 王霓, 白德奎, 等. 白酒中塑化剂 GC-MS 检测方法的研究[J]. 中国酿造, 2013, 32(11): 136-138.
- [9] 汪龙, 田明慧, 林亲录, 等. 白酒中塑化剂的检测方法与控制策略[J]. 食品工业科技, 2013, 34(11): 384-387.
- [10] 徐皓, 唐莹, 司冠儒, 等. 白酒中塑化剂检测方法的分析研究[J]. 酿酒, 2015, 42(1): 111-114.
- [11] 宁霄, 金绍明, 梁瑞强, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 β -受体激动剂残留量的不确定度分析[J]. 食品科学, 2017, 38(6): 315-320.
- [12] 高家敏, 曹进, 丁宏. 超高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中地塞米松含量的不确定度分析[J]. 中国药师, 2018, 21(3): 539-543.
- [13] 刘佳, 毛新武, 王成龙, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定蔬菜中氟虫腈残留量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1): 74-80.
- [14] 孟繁磊, 李刚, 蔡玉红, 等. UPLC-MS/MS 法测定花生中黄曲霉毒素的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(7): 154-159.
- [15] 李小霞, 石潇璇, 周丹, 等. 气质联用仪测定白酒中氨基甲酸乙酯的不确定度的评定[J]. 酿酒, 2018, 45(2): 111-115.