

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.60045

基于 HS GC/MS 的食品包装纸溶剂残留测量系统波动源分析和监控

Variation sources analysis and monitoring of measurement system of food packaging paper based on HS GC/MS

赵海娟¹ 李文伟¹ 王 慧¹

ZHAO Hai-juan¹ LI Wen-wei¹ WANG Hui¹

杜陕涛¹ 王海宇² 李春洋³

DU Shan-tao¹ WANG Hai-yu² LI Chun-yang³

(1. 河南中烟工业有限责任公司安阳卷烟厂, 河南 安阳 455000; 2. 郑州大学商学院, 河南 郑州 450001; 3. 广州融智科技有限公司, 广东 广州 510220)

(1. Anyang Cigarette Factory, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Anyang, Henan 455000, China; 2. Business School, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, China; 3. Guangzhou Rongzhi Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510220, China)

摘要:目的:提高食品包装纸溶剂残留测量数据的准确性和有效性。方法:以顶空气质联用测量系统为研究对象,运用测量系统分析法对测量过程中的数据波动进行分离,并分别建立重复性和再现性的常规控制图和 EWMA 控制图,对测量系统的检测误差进行有效监控。结果:① 顶空气质联用具有较高的测量准确度,量具重复性再现性占总变差的比例约为 9.76%;② 通过定期进行测量系统分析和控制图方法相结合能够实现对重复性和再现性方差分量的有效分离和监控;③ 通过日常检测数据能够实现对重复性的实时监控,有助于及时发现测量设备故障,确保检测结果的可靠性;④ 测量系统重复性方差的 EWMA 控制图能够比常规控制图更快地对测量设备故障进行预警。结论:利用方差分析法分离并监控测量系统的波动来源能够有效保障顶空气质联用设备的稳定性,提高溶剂残留检测数据的有效性。

关键词:顶空气质联用;测量系统分析;方差分量;重复性;再现性;统计过程控制

Abstract: Objective: To improve the accuracy and validity of the measurement data of solvent residues in food packaging paper.

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:71672209);河南中烟工业有限责任公司科技项目(编号:AW202126)

作者简介:赵海娟,女,河南中烟工业有限责任公司安阳卷烟厂工程师,硕士。

通信作者:李文伟(1970—),男,河南中烟工业有限责任公司安阳卷烟厂高级工程师。E-mail: 121106497@qq.com

收稿日期:2022-01-26 **改回日期:**2022-05-06

Methods: Taking the HS GC-MS measurement system as the research object, variation sources in the measurement process was separated by using the measurement system analysis, and the traditional control chart and EWMA control chart of repeatability and reproducibility were established respectively to effectively monitor the detection error of the measurement system. **Results:** ① HS GC/MS had high measurement accuracy, with GRR of about 9.76%, and the gauging ability of the measurement system was relatively good. ② Through the combination of periodic measurement system analysis and control chart method, the effective separation and monitoring of repeatability and reproducibility variance components can be realized. ③ The repeatability can be monitored in real time through the daily gauging data, which was helpful to find the fault of measurement equipment in time and ensure the reliability of gauging results. ④ EWMA chart of repeatability can give early warning of measuring equipment fault faster than traditional control chart. **Conclusion:** Separating and monitoring variation sources of the measurement system by using variance analysis method can effectively ensure the stability of HS GC-MS equipment and improve the effectiveness of solvent residue detection.

Keywords: headspace gas chromatography-mass spectrometer; measurement system analysis; variance component; repeatability; reproducibility; statistical process control

顶空气质联用(headspace gas chromatography-mass spectrometer, HS GC/MS)是一种现代分离技术,被广泛

应用于各种食品、药品包装材料的安全性指标检测^[1-2]。如刘平等^[3]将顶空气相色谱—质谱联用应用于罐头食品与包装饮料的检测中,建立了具有较高灵敏度和准确度的呋喃 HS GC/MS 常规检测方法;黄惠贞等^[4]建立了同时测定烟用接装纸中 20 种挥发性有机化合物的顶空气质联用法,优化了顶空气相色谱—质谱仪检测参数;张帆等^[5]将顶空气相色谱法应用于药用复合膜中残留溶剂乙酸丙酯和环戊酮含量的检测中,确定并优化了空白基质、平衡时间、平衡温度等检测参数,形成了一套操作简单、快速有效的溶剂残留测定方法;张宜彩等^[6]结合保留指数及气味物质谱库,建立了一种顶空气相色谱—质谱法分析食品包装用纸中挥发性气味成分的方法;王芳等^[7]采用顶空气相色谱—质谱法对含铅透明塑料包装材料的挥发性组分及其含量进行检测,通过对比加热前后顶空密闭瓶中上层气体的组分含量得知高温处理能有效降低材料中残留的挥发性组分;刘智等^[8]建立了顶空气相色谱法测定食品接触材料及制品中异戊二烯迁移量的方法。上述研究均利用顶空气质联用方法对不同化学成分进行检测并判断检测结果是否达标,而对于测量系统的有效性及其测量波动的来源缺少科学的分析和评价。测量系统的有效性对获得高质量的数据至关重要^[9]。岳刚等^[10]提出利用主成分分析分离测量过程中的波动源;杨柳^[11]采用失效模式及影响分析(FMEA)法对起重机高度测量系统的波动源进行分析并提出具体的监控和应对措施;Chen 等^[12]针对存在主观判断的测量系统,提出运用模糊方差分析法来分析测量系统重复性和再现性。针对顶空气质联用法检测食品包装纸中溶剂残留的过程,研究拟利用方差分析法来分离测量系统的波动来源,进而基于卡方分布建立检测过程的重复性和再现性方差分量的控制图监控方法,最后以实际案例说明波动源分析和在线监控的步骤并进行应用验证,以期有效提高食品包装纸溶剂残留检测数据的准确性和测量系统的稳定性。

1 食品包装纸溶剂残留测量系统波动源分析

通常可以采用方差分析法来分离测量系统的波动来源,测量系统的波动来源可分为 4 类:检测对象、检测人、检测对象与检测人之间的交互作用以及由测量仪器造成的重复误差^[13]。其中检测对象波动源主要指被检测的食品包装纸之间的质量差异,这种差异是由纸张的制造过程造成,与测量过程无关;检测人以及检测人与检测对象之间的交互作用波动源主要指不同检测人员由于培训、技巧、技能和经验等以及检测人员与被检测纸张之间的交互作用造成的检测结果差异,二者之和即为测量系统的再现性误差;测量仪器波动源是指测量仪器多次测量的随机测量变差,即测量系统的重复性误差。顶空气质联用测量系统的总波动源的数学表达式为:

$$Y_{ijk} = \mu + R_i + L_j + (RL)_{ij} + M_{ijk}, \quad (1)$$

式中:

i ——1, 2, ..., I;

j ——1, 2, ..., J;

k ——1, 2, ..., K;

Y_{ijk} ——第 i 个检测人对第 j 个检测对象进行的第 k 次测量;

μ ——未知常数;

$R_i, L_j, (RL)_{ij}, M_{ijk}$ ——检测人、检测对象、检测人和检测对象交互作用、测量仪器重复误差 4 类波动源,且四者之间相互独立。

按照方差分析的计算方法,可以分别用 $\sigma_R^2, \sigma_L^2, \sigma_{RL}^2, \sigma_M^2$ 表示检测对象、检测人、检测对象与检测人之间的交互作用以及测量仪器造成波动,测量系统的重复性误差和再现性误差的数学表达式分别为:

$$\sigma_{\text{repe}}^2 = \sigma_M^2, \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{repr}}^2 = \sigma_L^2 + \sigma_{RL}^2, \quad (3)$$

式中:

σ_{repe}^2 ——测量系统的重复性误差;

σ_{repr}^2 ——测量系统的再现性误差。

对于式(1)各因素的平方和可以分解为:

$$S_R = JK \sum_{i=1}^I (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}...)^2, \quad (4)$$

$$S_L = IK \sum_{j=1}^J (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}...)^2, \quad (5)$$

$$S_{RL} = K \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\bar{Y}_{ij.} - \bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{.j.} + \bar{Y}...)^2, \quad (6)$$

$$S_M = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij.})^2, \quad (7)$$

式中:

$$\bar{Y}... = \frac{1}{IJK} \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K Y_{ijk}, \quad (8)$$

$$\bar{Y}_{i..} = \frac{1}{JK} \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K Y_{ijk}, \quad (9)$$

$$\bar{Y}_{.j.} = \frac{1}{IK} \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^K Y_{ijk}, \quad (10)$$

$$\bar{Y}_{ij.} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K Y_{ijk}. \quad (11)$$

而各因素平方和的均方可以表示为:

$$\bar{S}_R = \frac{S_R}{I-1}, \quad (12)$$

$$\bar{S}_L = \frac{S_L}{J-1}, \quad (13)$$

$$\bar{S}_{RL} = \frac{S_{RL}}{(I-1)(J-1)}, \quad (14)$$

$$\bar{S}_M = \frac{S_M}{IJ(K-1)}. \quad (15)$$

因此,可用式(16)、式(17)分别表示测量系统的重复性和再现性方差:

$$\hat{\sigma}_{\text{repe}}^2 = \bar{S}_M, \quad (16)$$

$$\hat{\sigma}_{\text{repr}}^2 = \frac{1}{JK} \bar{S}_R + \frac{J-1}{JK} \bar{S}_{RL} - \frac{1}{K} \bar{S}_M \quad (17)$$

2 监控测量系统控制图模型

通过计算量具重复性再现性占总变差的比例(GRR)可评价测量系统是否可以被接受,但这种评价方法容易受检测对象的质量波动影响,且评价结果不能直接指明波动的主要来源。SPC方法已经在食品包装过程中得到了广泛的应用,但很少用于测量过程的监控。对于测量系统而言,检测对象的质量波动主要由其生产过程造成,与测量系统本身无关,因此仅需要对由测量仪器和检测人引起的质量波动进行监控,即对测量系统的重复性和再现性进行监控。

2.1 重复性和再现性的常规控制图模型

对于测量系统重复性的监控,由方差分析理论^[14]可知:

$$\frac{IJ(K-1)\bar{S}_M}{\sigma_{\text{repe}}^2} \sim \chi^2[IJ(K-1)] \quad (18)$$

式中:

$IJ(K-1)$ ——卡方分布的自由度。

σ_{repe}^2 可以通过历史检测数据近似计算得到。若每隔一段时间就进行一次测量系统分析,则以 t 时刻通过测量系统分析估计重复性方差作为常规控制图统计量 $x_t = \hat{\sigma}_{\text{repe}_t}^2 = \bar{S}_{M_t}$,由于重复性方差越小越好且不小于0,故在给定第一类错误(虚发报警)的概率 α 的条件下^[15],其控制图的控制界限数学表达式为:

$$\begin{cases} U_{\text{CL}} = \frac{\sigma_{\text{repe}}^2}{IJ(K-1)} \chi_{1-\alpha}^2[IJ(K-1)] \\ L_{\text{CL}} = 0 \end{cases} \quad (19)$$

式中:

U_{CL} ——控制图上控制限;

L_{CL} ——控制图下控制限。

同样,对于测量系统再现性的监控,以 $\hat{\sigma}_{\text{repr}}^2$ 作为控制图的统计量,有卡方分布^[16]数学式(20):

$$\frac{D\hat{\sigma}_{\text{repr}}^2}{\sigma_L^2 + \sigma_{RL}^2} \sim \chi^2(D) \quad (20)$$

$$\begin{cases} U_{\text{CL}} = IJ(K-1) + k \sqrt{2\left(\frac{\lambda}{2-\lambda}\right) [1 - (1-\lambda)^{2t}] IJ(K-1)} \\ L_{\text{CL}} = IJ(K-1) - k \sqrt{2\left(\frac{\lambda}{2-\lambda}\right) [1 - (1-\lambda)^{2t}] IJ(K-1)} \end{cases} \quad (23)$$

式中:

k ——控制限参数,通常可取 $k = 3$ 。

控制限范围随着 t 的增大逐渐扩大,而当控制图运行一段时间后,其趋向于恒定。恒定控制界限的数学表达式为:

$$\begin{cases} U_{\text{CL}} = IJ(K-1) + k \sqrt{\frac{2\lambda}{2-\lambda} IJ(K-1)} \\ L_{\text{CL}} = IJ(K-1) - k \sqrt{\frac{2\lambda}{2-\lambda} IJ(K-1)} \end{cases} \quad (24)$$

式中:

D ——卡方分布的自由度, $D =$

$$\frac{\left(\frac{1}{JK} \bar{S}_R + \frac{J-1}{JK} \bar{S}_{RL} - \frac{1}{K} \bar{S}_M\right)^2}{\left(\frac{\bar{S}_R}{JK}\right)^2 + \frac{\left(\frac{J-1}{JK} \bar{S}_{RL}\right)^2}{(I-1)(J-1)} + \left(\frac{\bar{S}_M}{K}\right)^2 \frac{1}{IJ(K-1)}}$$

σ_L^2 和 σ_{RL}^2 可以通过历史检测数据近似计算得到。同样以 t 时刻通过测量系统分析估计再现性方差作为常规控制图统计量 $y_t = \hat{\sigma}_{\text{repr}_t}^2$,在给定第一类错误(虚发报警)的概率 α 的条件下,其控制图的控制界限数学表达式为:

$$\begin{cases} U_{\text{CL}} = \frac{\sigma_L^2 + \sigma_{RL}^2}{D} \chi_{1-\alpha}^2(D) \\ L_{\text{CL}} = 0 \end{cases} \quad (21)$$

2.2 重复性和再现性的小波动控制图模型

2.1 中的控制图方法能够识别测量系统中出现的较大程度的异常波动,但对于较小的趋势性波动往往不够灵敏,因此可采用指数加权移动平均(EWMA)控制图对测量系统的重复性和再现性进行监控。

对于测量系统重复性的监控,EWMA 统计量数学表达式为:

$$Z_t = \lambda q_t + (1-\lambda)Z_{t-1} \quad (22)$$

式中:

λ ——EWMA 平滑系数,通常取 $\lambda = 0.2$;

q_t ——第 t 次测量系统分析对重复性方差的估计值

与实际值之比与其自由度的乘积, $q_t = \frac{IJ(K-1)\bar{S}_{M_t}}{\sigma_{\text{repe}}^2}$ 。

由式(6)可知, $E(q_t) = IJ(K-1)$, $Var(q_t) = 2IJ(K-1)$,可取初始值 $Z_0 = E(q_t) = IJ(K-1)$,则 $E(Z_t) = IJ(K-1)$, $Var(Z_t) = 2\left(\frac{\lambda}{2-\lambda}\right) [1 - (1-\lambda)^{2t}] IJ(K-1)$,随着 t 的增大, Z_t 的方差趋向于一个定值, $Var(Z_t) = \frac{2\lambda}{2-\lambda} IJ(K-1)$,重复性监控的 EWMA 图的控制界限数学表达式为:

类似的,测量系统再现性监控的 EWMA 统计量为

$$S_t = \lambda r_t + (1-\lambda)S_{t-1} \quad (25)$$

式中:

r_t ——第 t 次测量系统分析对再现性方差的估计值

与实际值之比与其自由度的乘积, $r_t = \frac{D\hat{\sigma}_{\text{repr}_t}^2}{\sigma_L^2 + \sigma_{RL}^2}$ 。

由式(8)可知, $E(r_t) = D$, $Var(r_t) = 2D$,同样取 $S_0 = E(r_t) = D$ 且 $E(S_t) = D$, $Var(S_t) =$

$2\left(\frac{\lambda}{2-\lambda}\right)[1-(1-\lambda)^{2t}]D$, 再现性监控 EWMA 图的控制界限就可以表示为:

$$\begin{cases} U_{CL} = D + k \sqrt{2\left(\frac{\lambda}{2-\lambda}\right)[1-(1-\lambda)^{2t}]D} \\ L_{CL} = D - k \sqrt{2\left(\frac{\lambda}{2-\lambda}\right)[1-(1-\lambda)^{2t}]D} \end{cases} \quad (26)$$

3 方法

3.1 仪器、材料及试剂

顶空自动进样器: Agilent 7697A 型, 美国安捷伦科技有限公司;

气相色谱仪: Agilent 7890A 型, 美国安捷伦科技有限公司;

质谱仪: Agilent 5975C 型, 美国安捷伦科技有限公司;

VOC 专用毛细管柱 (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm): Cupelco 24217-U 型, 美国西格玛奥德里奇贸易有限公司;

三乙酸甘油酯: 色谱纯, 国药集团上海有限公司。

3.2 同时监控重复性和再现性的控制图的构造

为获取构造控制图的参数数据, 需要先进行一次测量系统分析试验。以某食品厂包装纸检测实验室 2021 年 3 月进行的测量系统分析试验为例, 分别随机抽取 10 个条包装纸的检测样品, 按照 YC/T 207—2014 标准分别对每个样品制作 4 个相同的检测样品瓶, 由两位检测人员分别检测其中两瓶的溶剂残留, 为避免检验人的重复记忆, 可编号后打乱顺序进行检测, 取 $I=2, J=10, K=2$, 具体检测数据见表 1。

由式(17)计算得到重复性和再现性方差的估计值分别为 0.214 和 0.027。按式(27)计算 G_{RR} 。

$$G_{RR} = \frac{R\&R}{TV} = \frac{\sqrt{\sigma_{repe}^2 + \sigma_{repr}^2}}{\sqrt{\sigma_{repe}^2 + \sigma_{repr}^2 + \sigma_L^2}} \times 100\%, \quad (27)$$

式中:

G_{RR} ——量具重复性再现性占总变差的比例;

$R\&R$ ——测量系统波动;

TV ——测量过程整体波动;

$$\sigma_L^2 \text{——被检测对象的方差分量, } \sigma_L^2 = \frac{\bar{S}_L - \bar{S}_{RL}}{IK}。$$

计算可得 $G_{RR} = 9.84\% < 10\%$, 表示测量系统的检测能力良好^[17]。因此, 可将重复性和再现性的方差近似值 $\sigma_{repe}^2 = 0.214, \sigma_{repr}^2 = 0.027$ 代入式(19)、式(21), 取 $\alpha = 0.05$, 计算后得到重复性常规控制图的上下控制界限 $U_{CL} = 0.214 \times \frac{\chi_{0.95}^2(20)}{20} = 0.336, L_{CL} = 0$; 再现性常规控制图的上下控制界限 $U_{CL} = 0.027 \times \frac{\chi_{0.95}^2(6)}{6} = 0.056, L_{CL} = 0$ 。

利用表 1 的数据构建重复性和再现性的 EWMA 图, 由式(23)可知重复性 EWMA 控制图的上下控制界限 $U_{CL} = 20 + 3 \sqrt{4.44[1 - (0.8)^{2t}]}, L_{CL} = 20 - 3 \sqrt{4.44[1 - (0.8)^{2t}]}$; 由式(26)可知再现性 EWMA 控制图的上下控制界限 $U_{CL} = 6 + 3 \sqrt{0.67[1 - (0.8)^{2t}]}, L_{CL} = 6 - 3 \sqrt{0.67[1 - (0.8)^{2t}]}$ 。

用构造好的控制图对测量系统进行监控, 可定期按照表 1 的方法建立测量系统分析试验获取新的重复性和再现性方差的估计值 $\hat{\sigma}_{repe}^2$ 和 $\hat{\sigma}_{repr}^2$ 。如表 2 为 2021 年 4—8 月每月定期进行测量系统分析的结果数据。

在表 2 中, 5 月的 G_{RR} 为 10.17%, 稍大于 10%, 通过分析发现主要是由于裁剪同一样品纸张的不同位置制作的样品瓶之间存在一定的差异造成的, 说明该测量波动主要来自样品波动, 而非测量系统本身。将重复性和再现性的估计值以及重复性和再现性的 EWMA 统计量分别在常规控制图和 EWMA 图上打点, 见图 1 和图 2, 可以看到, 重复性和再现性都保持在较低水平, 测量系统较为稳定。

监控过程中, 若在某次试验后出现控制图报警, 说明测量系统中存在较大的检测误差。如果报警出现在重复性控制图上, 表明检测仪器的稳定性下降, 需要对检测仪器进行故障排查; 如果报警出现在再现性控制图上, 则可能是检测人员、检测方法或者检测环境等存在不一致, 需对这些方面进行相应的排查并及时消除。

表 1 测量系统分析检测数据

Table 1 Test data of measurement system analysis

样品号	第一检测人		第二检测人		样品号	第一检测人		第二检测人	
	第一次	第二次	第一次	第二次		第一次	第二次	第一次	第二次
1	7.727	8.049	8.029	7.344	6	19.554	18.101	18.481	18.245
2	5.891	5.302	5.482	5.873	7	4.401	3.598	3.078	3.832
3	11.543	10.809	10.689	10.281	8	8.884	8.068	7.948	8.227
4	16.715	15.623	15.203	15.924	9	13.616	13.932	13.812	13.572
5	9.993	10.372	10.252	10.662	10	17.432	16.308	16.188	17.318

表 2 定期测量系统分析结果

Table 2 Periodically measure system analysis results

试验时间	重复性方差 $\hat{\sigma}_{\text{repe}}^2$	Z_i	再现性方差 $\hat{\sigma}_{\text{repr}}^2$	S_i	检测对象方差 σ_L^2	总变差 TV^2	$G_{RR}/\%$
4 月	0.125	18.336	0.022	5.778	16.561	16.708	9.38
5 月	0.263	19.585	0.037	6.267	28.705	29.005	10.17
6 月	0.131	18.117	0.048	7.147	18.308	18.487	9.84
7 月	0.257	19.297	0.018	6.518	30.196	30.471	9.95
8 月	0.219	19.531	0.025	6.325	27.021	27.265	9.46

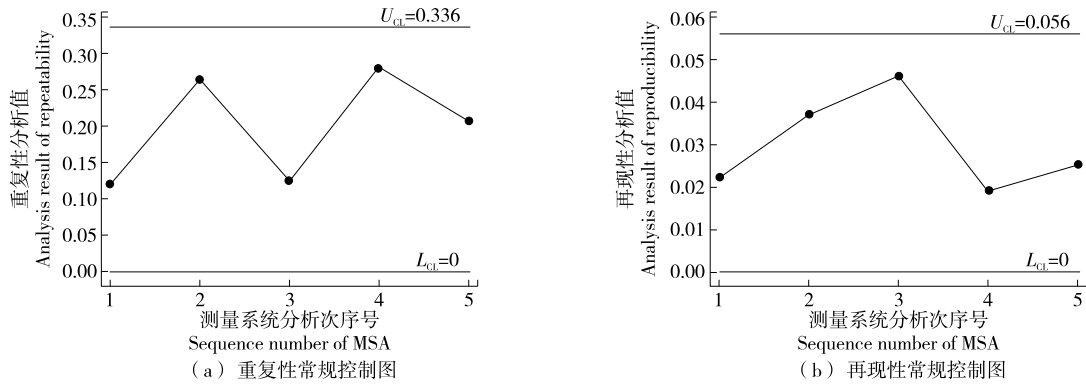


图 1 测量系统重复性和再现性常规控制图

Figure 1 Traditional control charts of repeatability and reproducibility

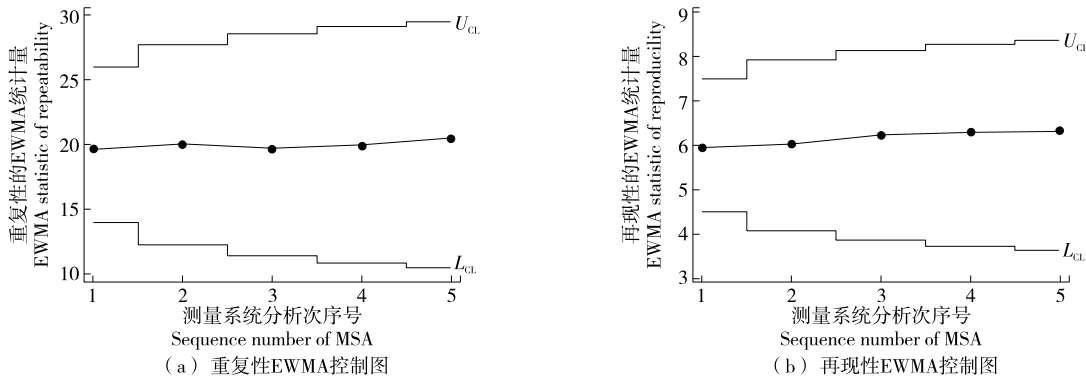


图 2 测量系统重复性和再现性 EWMA 控制图

Figure 2 EWMA control chart of repeatability and reproducibility

由表 2 可知,测量系统的 G_{RR} 保持在一个较低值的水平,大多小于 10%,平均 G_{RR} 约为 9.76%,说明该测量系统在较长的一段时间内保持良好的检测能力。而其中再现性方差的值在多次试验中都很小,说明该测量系统受人为因素的影响非常小。

3.3 仅监控重复性的控制图的构造

上述同时对重复性和再现性进行监控的方法需要每隔一段时间通过测量系统分析试验来获取数据,监控的频率较低,且事实上测量系统的再现性误差波动较小,除非出现人员、环境、方法等方面的明显变化。因此,可以通过日常检测数据只对测量系统的重复性进行监控。以 2021 年 8 月 9—17 日对包装纸的溶剂残留检测数据为

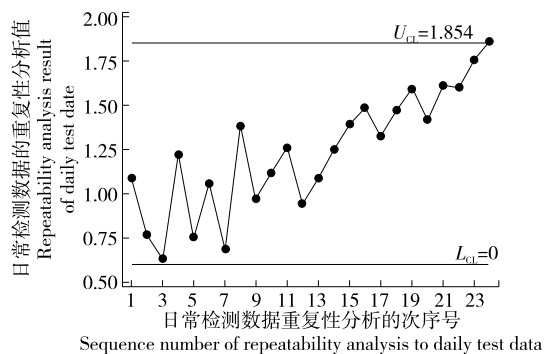
例,按照 YC/T 207—2014 标准分别对 10 个样品进行检测,每个样品制作两个相同的样品瓶进行重复测量,测量过程由两位检测员共同合作完成,由于二人的分工合作方式基本相同,可认为检测人保持不变,即 $I=1, J=10, K=2$,具体检测数据见表 3。

利用表 3 中的数据构建控制图,由式(16)计算 $\bar{S}_M=1.013$ 作为 σ_{repe}^2 的近似值,取 $\alpha=0.05$,由式(19)可得重复性监控的上控制界限 $U_{CL}=1.013 \times \frac{\chi_{1-\alpha}^2(10)}{10}=1.854$ 。以 2021 年 8 月 18 日—9 月 23 日共 26 次检测数据为例,第 1 次重复检测的两个溶剂残留数据可以列到表 3 的第 10 个样品之后,并与表 3 中第 2~10 个样品检测数据一

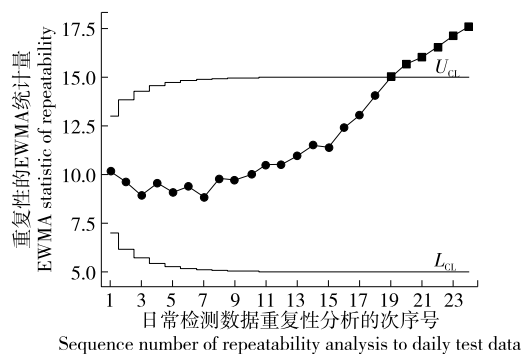
表 3 包装纸的溶剂残留日常检测数据

Table 3 Daily test data of solvent residue in wrapping paper

样品号	第一次	第二次	样品号	第一次	第二次
1	3.509	5.169	6	4.384	4.868
2	5.777	4.504	7	5.127	5.492
3	8.087	9.238	8	24.631	27.447
4	2.219	2.910	9	35.233	34.666
5	16.504	15.619	10	26.860	24.699



(a) 重复性常规控制图



(b) 重复性EWMA控制图

图 3 日常检测数据的重复性常规控制图和重复性 EWMA 图

Figure 3 Traditional chart and EWMA chart of repeatability for daily test data

说明 EWMA 图能够比常规控制图更快地发现测量系统重复性方差增大的趋势。通过对检测仪器进行故障排查,发现是由氮气工作压力不足导致,需及时更换气源。

故障排除后,需重新进行测量系统分析试验,以确保测量系统的检测能力可以被接受。按照表 1 的试验方法进行样品抽样和制作并进行检验分析,得到更新后的测量系统的 $G_{RR} = 9.29\%$,表明测量系统的检测能力良好,可按照 3.2 的方法重新构造重复性和再现性的控制图或者按照表 3 的方法重新构造重复性控制图对测量系统进行监控。

4 结论

对于食品包装纸溶剂残留的测量过程,行业中还未有较为系统的数据波动分析和监测方法。以顶空气质联用测量系统为研究对象,运用测量系统分析对测量过程中的数据波动进行分离,并分别建立重复性和再现性的常规控制图和 EWMA 控制图,对测量系统的检测误差进行有效监控。通过对某企业包装纸溶剂残留检测的测量系统分析和控制图监控发现,该测量系统具有较高的准确度,量具重复性再现性占总变差的比例在 10% 以下;同时对重复性和再现性的监控,能够及时发现测量系统的故障来源并进行报警,为检测数据的准确性提供了有效保障。

起进行计算;而第 2 次检测结果则与第 1 次检测结果以及表 3 中第 3~10 个样品检测数据一起按式(16)计算新的 \bar{S}_M 作为第 2 次检测的打点值,依次类推,得到的重复性常规控制图,见图 3(a)。按照式(23)计算重复性 EWMA 控制图的控制界限为 $U_{CL} = 10 + 3\sqrt{2.22[1-(0.8)^{2i}]}$, $L_{CL} = 10 - 3\sqrt{2.22[1-(0.8)^{2i}]}$,将每次检测计算的 \bar{S}_M 值通过式(22)进一步计算得到 Z_i 在重复性 EWMA 控制图上打点,见图 3(b)。

由图 3(a)可知,第 24 个点超出上控制限,控制图报警;而图 3(b)中,EWMA 图在第 19 个点就出现了报警,

参考文献

- [1] 田楠,张春涛,吴若昕,等. 基于顶空气相色谱—离子迁移谱的不同品牌卷烟挥发性有机物指纹图谱研究[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2021, 36(3): 465-471.
TIAN N, ZHANG C T, WU R X, et al. Research on VOCs fingerprint of different brands of cigarettes based on HS-GC-IMS[J]. Journal of Yunnan Agricultural University (Natural Science), 2021, 36(3): 465-471.
- [2] 王林玲. 顶空气相色谱法同时测定地表水中丙酮、丙烯腈和吡啶[J]. 轻工科技, 2022, 38(2): 120-121.
WANG L L. Simultaneous determination of acetone, acrylonitrile and pyridine in surface water by headspace gas chromatography[J]. Light Industry Science and Technology, 2022, 38(2): 120-121.
- [3] 刘平,王莉莉,张楠,等. 顶空气相色谱—质谱法测定罐头食品和包装饮料中的呋喃[J]. 卫生研究, 2021, 50(4): 641-645.
LIU P, WANG L L, ZHANG N, et al. Determination of furan in canned foods and packaged beverages by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Hygiene Research, 2021, 50(4): 641-645.
- [4] 黄惠贞,梁晖,刘秀彩,等. 顶空—气相色谱/质谱联用法测定装纸中挥发性有机化合物[J]. 中国烟草学报, 2014, 20(1): 15-20.
HUANG H Z, LIANG H, LIU X C, et al. Determination of VOCs in cigarette tipping paper by HS-GC/MS[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2014, 20(1): 15-20.

- [5] 张帆, 曹汐, 范能全. 顶空气相色谱法测定药用复合膜中乙酸丙酯和环戊酮含量[J]. 中国药业, 2021, 30(7): 52-54.
ZHANG F, CAO X, FAN N Q. Content determination of propyl acetate and cyclopentanone solvents in the laminated film materials for pharmaceutical packaging by headspace gas chromatography[J]. China Pharmaceuticals, 2021, 30(7): 52-54.
- [6] 张宜彩, 林勤保, 黄湛艳, 等. 顶空气相色谱—质谱法结合保留指数分析食品包装用纸中挥发性气味成分[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(13): 268-273.
ZHANG Y C, LIN Q B, HUANG Z Y, et al. Determination of volatile odor compounds from food packaging paper by headspace gas chromatography-mass spectrometry coupled with retention indices [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(13): 268-273.
- [7] 王芳, 张博, 段梦婷, 等. 顶空气相色谱测定含铅透明塑料中挥发性组分及含量[J]. 分析实验室, 2021, 40(4): 439-443.
WANG F, ZHANG B, DUAN M T, et al. Determination of volatile components and contents in lead-containing transparent plastics by headspace gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(4): 439-443.
- [8] 刘智, 杜悦, 张卫红. 顶空—气相色谱法测定食品接触材料及制品中异戊二烯迁移量[J]. 化学分析计量, 2020, 29(6): 98-100, 112.
LIU Z, DU Y, ZHANG W H. Determination of isoprene migration in food contact materials and products by headspace-gas chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(6): 98-100, 112.
- [9] 马义中, 赵逢余, 徐济超. 测量系统的质量监控技术[J]. 中国管理科学, 1998, 6(1): 55-59.
MA Y Z, ZHAO F Y, XU J C. Quality control techniques for measuring systems[J]. Chinese Journal of Management Science, 1998, 6(1): 55-59.
- [10] 岳刚, 马义中. 利用主成分分析分离测量过程中的波动源[J]. 工业工程与管理, 2008, 13(3): 37-41.
YUE G, MA Y Z. Isolating variation of measurement process used principal component analysis[J]. Industrial Engineering and Management, 2008, 13(3): 37-41.
- [11] 杨柳. 一种塔式起重机高度测量系统的 FMEA 分析研究[J]. 建材技术与应用, 2017(2): 19-20, 23.
YANG L. FMEA analysis of height measuring system on tower cranes[J]. Research and Application of Building Materials, 2017(2): 19-20, 23.
- [12] CHEN L, CHANG C. Approaches for measurement system analysis considering randomness and fuzziness [J]. International Journal of Fuzzy System Applications, 2020, 9(2): 98-131.
- [13] 汪鹏. 测量系统波动源分离与监控技术的研究与应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2006: 17-28.
WANG P. Research and application of wave source separation and monitoring technology in measurement system [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006: 17-28.
- [14] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2008.
SHENG Z, XIE S Q, PAN C Y. Probability theory and mathematical statistics [M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2008.
- [15] BURDICK R, BORROR C, MONTGOMERY D. A review of methods for measurement systems capability analysis[J]. Journal of Quality Technology, 2003, 35(4): 342-354.
- [16] SPARKS R. CUSUM charts for signaling varying location shifts[J]. Journal of Quality Technology, 2000, 32(2): 157-171.
- [17] 赵逢禹, 徐济超, BO B. 测量过程控制的软件实现技术及其原理[J]. 系统工程理论与实践, 2001, 21(6): 40-45.
ZHAO F Y, XU J C, BO B. The implementation skills of software for measurement process control and its principle[J]. Systems Engineering Theory and Practice, 2001, 21(6): 40-45.

信息窗

俄罗斯计划将出口植物肉改用中国标准

俄罗斯卫星通讯社莫斯科 8 月 18 日电 植物性产品生产商联盟发布消息称,为了将产品对中国出口,俄罗斯计划将出口的植物肉改用中国标准。

消息指出,植物性产品生产商联盟提议将植物肉的标准改为中国食品科学技术学会制定的标准。2021 年 6 月 25 日由中国食品科学技术学会发布的《植物基肉制品》团体标准开始实施。

植物性产品生产商联盟执行经理瓦列里娅·罗迪娜说:“文件内容丰富,对于此类产品内容非常全面,可以作为俄罗斯市场的风向标。中国市场非常庞大,植

物肉一项就超过 10 亿美元,意味着给俄罗斯制造商未来出口带来不错的机遇”。

她还说,为此重要的是考虑现行中国标准的要求,正确对俄罗斯产品进行命名,避免让消费者产生排斥。

植物性产品生产商联盟总经理、Greenwise 公司创始人阿尔杰姆·波诺马廖夫说:“文件中注明对于品控、标签、包装、名称等方面的严格要求。我联盟必须向植物性产品标准化制定工作组提议研究这份文件”。

(来源: <http://news.foodmate.net>)