

顶空-气质联用法测定卷烟包装材料中苯不确定度评定

李中皓, 唐纲岭, 陈再根, 侯宏卫, 边照阳, 胡清源

(国家烟草质量监督检验中心, 河南 郑州 450001)

摘要:采用顶空-气相色谱/质谱联用法分析卷烟包装材料中苯的残留不确定度,通过建立数学模型,分析不确定度的主要来源,计算各个不确定度分量,将不确定度合成,得到该分析方法的测量不确定度评定方法。结果表明,样品测定过程中总的重复性引起的测量不确定度所占权重最大,其次是拟合标准工作曲线所引入的不确定度,配制标液过程中引入的测量不确定度所占权重最小。通过统计分析发现,回收率与 100% 差异不显著,当苯残留含量为 $0.010 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,该分析方法的测量扩展不确定度为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} (k=2)$ 。

关键词:顶空-气质联用法; 苯; 卷烟包装材料; 不确定度

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2009)06-0359-05

Evaluation of Uncertainty of Volatile Benzene in Cigarette Packing Material by HS-GC/MS

LI Zhong-hao, TANG Gang-ling, CHEN Zai-gen, HOU Hong-wei,
BIAN Zhao-yang, HU Qing-yuan

(China National Tobacco Quality Supervision & Test Center, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: An analytical method to determine volatile benzene in cigarette packing was presented by headspace gas chromatography mass spectrometry (HS-GC/MS), and the method for the uncertainty measurement was evaluated. The mathematical model of measurement was set up. The different parts of uncertainty were analyzed. The combined standard uncertainty was calculated, and the evaluation of the uncertainty of this analytical method was observed. The results indicate that the uncertainty of the repeatability is the largest factor contributed to the combined uncertainty. The next is caused by the benzene content calculation using the standard curves, and the uncertainty of preparing the standard solution is low. In addition, the recovery values of this method with 100% is not significant by statistic analysis. When the content of benzene residue is $0.010 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, the expanded uncertainty is $0.001 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} (k=2)$.

Key words: HS-GC/MS; benzene; cigarette packing; uncertainty

卷烟包装制品会残留一些挥发性有机化合物(VOCs),它们是包装纸中潜在污染物的主要来源之一,对人体健康和环境都会造成相当的威胁^[1-2]。2008 年 5 月 27 日我国发布《YC 263-2008 卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量》的烟草行业标准对卷烟包装材料中挥发性苯残留进行了单独限量规定,指标要求苯含量 $\leq 0.01\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[3]。因此,探讨卷烟包装材料中苯残留检测数据的有效性具有重要的意义。判定某些材料是否符合特定规范或法定限量是化学定量分析的重要作用之一,当使用分析结果来作为决策依据时,很重要的一点就是必须知道这些结果在多大程度上是可靠的。1993 年国际计量局公布了《测量不确定度表示指南》^[4],近年来不确定度作为一种衡量检测结果可靠性及可信赖程度的重要指标受到人们的广泛重视,陆续在化学计量学界得到应用^[5-9]。本工作采用顶空-气相色谱/质谱联用法对卷烟包装材料中挥发性苯残留测定结果的不确定度进行分析和评定,以更好地控制卷烟包装产品的质量。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

苯(分析纯):购自天津市科密欧化学试剂开发中心;三乙酸甘油酯(分析纯):购自国药集团药业股份有限公司;

PerkinElmer Clarus 600 GC 气相色谱仪, PerkinElmer Clarus 600 MS 质谱检测器, PerkinElmer Turbomatrix HS-40 顶空自动进样器;美国 PE 公司产品;AE163 电子天平(感量:0.000 1 g)。

1.2 样品的处理与分析

将烟用包装材料样品裁切面积为 121 cm^2 ,卷成筒状,立即置于 20 mL 专用顶空瓶中,准确加入 1 mL 三乙酸甘油酯溶液,密封后待测,每个样品制备 4 个平行试样。

以与烟用包装材料相同的原纸作为基质,裁切面积为 121 cm^2 ,卷成筒状,立即置于 20 mL 专用顶空瓶中,准确加入 1 mL 标准溶液,密封后待测,每级标准溶液重复测定 3 次,回归得到标准工作曲线。

1.2.1 静态顶空分析条件 样品平衡温度:80 ℃;平衡时间:45 min;顶空瓶加压时间:1 min;传输线温度:120 ℃;进样针温度:100 ℃;进样时间:0.2 min;进样模式:高压进样;拔针时间:

0.5 min;色谱柱压力: $1.97\times 10^5\text{ Pa}$;进样压力: $2.41\times 10^5\text{ Pa}$ 。

1.2.2 气相色谱条件 色谱柱:SupelcoVO-COL 熔融石英毛细管柱($60\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.8\text{ }\mu\text{m}$);进样口温度:150 ℃;分流比 10:1;载气:He;柱流速: $2.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;程序升温:40 ℃保持 2 min,以 $4\text{ }\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 180 ℃,保持 15 min。

1.2.3 质谱条件 传输线温度:250 ℃;离子源温度:200 ℃;溶剂延迟:2.9 min;选择离子模式(SIM)扫描。采用保留时间和选择离子定性,外标法定量,定量离子 m/z 78。

2 不确定度的评定过程

2.1 数学模型

$$C_i = \frac{A_i \times M_s}{A_s \times S \times R} \tag{1}$$

式中: C_i 为样品中待测挥发性苯的含量, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$; A_i 为样品中待测挥发性苯的峰面积; M_s 为对应工作标准曲线溶液中挥发性苯的含量, mg ; A_s 为标样中挥发性苯的峰面积; S 为试样裁剪所截取的面积, m^2 ; R 为对应苯系物检测的平均加标回收率。

2.2 不确定度分量的主要来源

根据建立的数学模型,用因果图分析顶空-气质联用法测定卷烟包装材料中挥发性苯的不确定度和影响因素,示于图 1。

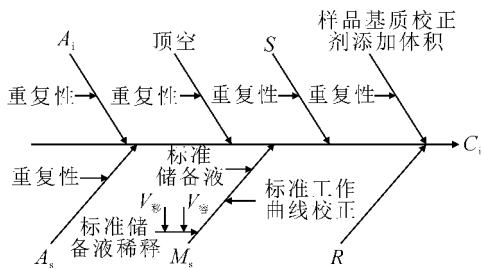


图 1 分析不确定度的影响因素因果图

Fig. 1 The cause and effect figure of determination of uncertainty

由于本试验采用外标法定量,样品的基质、裁切面积与位置、基质校正剂的添加、顶空进样以及测定过程均与标样相同,因此将所有精密度(重复性)的影响用样品测量结果的重复性(平均值的标准偏差)来表示,以上所有因素的重复性以 1 个总和计(REP),此时因果图可简化为图 2。另对回收率 R 进行统计分析,确定各浓度水

平回收率与 100% 是否存在差异。如没有差异, 也将其纳入总重复性 REP。

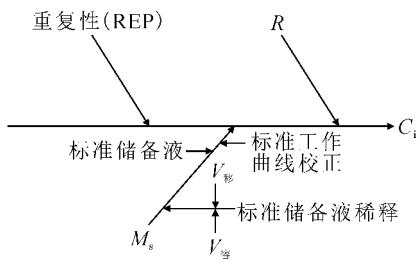


图 2 分析不确定度的影响因素简化因果图
Fig. 2 The simplification of the cause and effect figure of determination of uncertainty

2.3 不确定度分量的评定

2.3.1 由 M_s 引起的相对不确定度 $u_{M_{sref}}$ (属于 B 类不确定度)

1) 配制标准溶液储备液时产生的相对不确定度 u_{1ref}

(1) 称量标准物质产生的相对不确定度 $u_{1,1ref}$

① 苯标准物质纯度为 $(99.5 \pm 0.5)\%$ 。假设由纯度导致的不确定度为矩形分布, 当称取 0.025 g 苯标准物质时, 由此产生的不确定度为 $u_{\text{纯度}} = 0.025\text{ g} \times 0.005 \times 1\ 000\ \sqrt{3} = 0.074\ 8\text{ mg}$ 。

② 由天平的检定证书可知, 万分之一天平的误差为 $\pm 0.1\text{ mg}$, 按矩形分布得其不确定度为 $u_{\text{天平}} = 0.1/\sqrt{3} = 0.057\ 7\text{ mg}$ 。

两项不相关, 故当称取苯标准物质质量分别为 $0.025\ 9\text{ g}$ 时, 产生的相对不确定度为

$$u_{1,1ref} = \frac{\sqrt{(u_{\text{纯度}})^2 + (u_{\text{天平}})^2}}{0.025\ 9 \times 1\ 000} = 0.003\ 6。$$

(2) 标准储备液与定容过程中产生的相对不确定度 $u_{1,2ref}$

① 用三乙酸甘油酯将标准物质定容至 250 mL 容量瓶中, 作为 I 级标准储备液。根据检定证书可知, A 类 250 mL 容量瓶的允许误差为 $\pm 0.15\text{ mL}$, 按矩形分布转化成标准偏差, 即 $u_{\text{容}250\text{ mL}} = 0.015/\sqrt{3} = 0.086\ 6\text{ mL}$ 。

② 移取 50 mL I 级标准储备液定容至 250 mL 容量瓶中, 作为 II 级标准储备液。根据检定证书可知, A 类 50 mL 移液管的允许误差为 $\pm 0.05\text{ mL}$, 按矩形分布转化成标准偏差, 即 $u_{\text{移}50\text{ mL}} = 0.05/\sqrt{3} = 0.028\ 6\text{ mL}$; A 类 250 mL 容

量瓶的允许误差为 $\pm 0.15\text{ mL}$, 按矩形分布转化成标准偏差, 即 $u_{\text{容}250\text{ mL}} = 0.015/\sqrt{3} = 0.086\ 6\text{ mL}$ 。

③ 配制标准贮备液在恒温恒湿的实验室环境中进行, 因此忽略温度引起的三乙酸甘油酯体积膨胀导致的不确定度。

由容量瓶和移液管导致的不确定度不相关, 故配置 II 级标准储备液过程产生的相对不确定度为:

$$u_{1,2ref} = \sqrt{\left(\frac{u_{\text{容}250\text{ mL}}}{250}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{容}250\text{ mL}}}{250}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{移}50\text{ mL}}}{50}\right)^2} = 0.000\ 8。$$

按 $u_{1,1ref}$ 与 $u_{1,2ref}$ 不相关考虑, II 级标准储备液的配制过程中, 合成的相对标准不确定度为:

$$u_{1,1ref} = \sqrt{(u_{1,1ref})^2 + (u_{1,2ref})^2} = \sqrt{0.003\ 6^2 + 0.000\ 8^2} = 0.003\ 6。$$

2) 配制标准溶液时产生的相对不确定度 u_{2ref}

将标准储备液稀释, 配制成下列标准溶液, 列于表 1。

表 1 标准系列溶液配制表			
Table 1 Results for preparation of calibration solution			
II 级标准储备液/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	移取体积/ mL	定容体积/ mL	系列标准溶液 浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
20.72	0.2	100	0.041 4
20.72	0.4	100	0.082 8
20.72	0.8	100	0.165 8
20.72	1.6	100	0.331 5
20.72	3.2	100	0.663 0

配制系列标准溶液过程引入的体积不确定度来源于 $1、2、5\text{ mL}$ 移液管, 100 mL 容量瓶。根据检定证书可知, A 类 $1、2、5\text{ mL}$ 移液管的允许误差分别为 $\pm 0.007\text{ mL}$ 、 $\pm 0.010\text{ mL}$ 和 $\pm 0.015\text{ mL}$; A 类 100 mL 容量瓶的允许误差为 $\pm 0.10\text{ mL}$ 。同理按矩形分布转化成标准偏差, 即 $u_{\text{移}1\text{ mL}} = 0.007/\sqrt{3} = 0.004\ 0\text{ mL}$; $u_{\text{移}2\text{ mL}} = 0.010/\sqrt{3} = 0.005\ 7\text{ mL}$; $u_{\text{移}5\text{ mL}} = 0.015/\sqrt{3} = 0.008\ 6\text{ mL}$; $u_{\text{容}100\text{ mL}} = 0.10/\sqrt{3} = 0.057\ 7\text{ mL}$ 。按各移液管与容量瓶引入的不确定度各不相关考虑, 得到各浓度标准系列的相对标准不确定度, 列于表 2。

表 2 系列标准溶液的不确定度
Table 2 Uncertainty of a series of calibration solution

系列标准溶液 浓度/(g·L ⁻¹)	相对标准不确定度
0.041 4	$\sqrt{(\frac{0.004\ 0}{0.2})^2+(\frac{0.057\ 7}{100})^2}=0.020\ 0$
0.082 8	$\sqrt{(\frac{0.004\ 0}{0.4})^2+(\frac{0.057\ 7}{100})^2}=0.010\ 0$
0.165 8	$\sqrt{(\frac{0.004\ 0}{0.8})^2+(\frac{0.057\ 7}{100})^2}=0.005\ 0$
0.331 5	$\sqrt{(\frac{0.005\ 7}{1.6})^2+(\frac{0.057\ 7}{100})^2}=0.003\ 6$
0.663 0	$\sqrt{(\frac{0.008\ 6}{3.2})^2+(\frac{0.057\ 7}{100})^2}=0.002\ 7$

取最大不确定度值,即 $0.041\ 4\times10^{-3}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液的相对标准不确定度值 $u_{2\text{ref}}=0.020\ 0$ 。

按 $u_{1\text{ref}}$ 与 $u_{2\text{ref}}$ 不相关考虑,由 M_s 引起的相对不确定度为:

$$u_{\text{Msref}}=\sqrt{(u_{1\text{ref}})^2+(u_{2\text{ref}})^2}=0.020\ 3。$$

2.3.2 采用最小二乘法拟合标准工作曲线求得试样苯含量过程中所引入的不确定度 $u_{\text{较ref}}$ (属于 B 类不确定度)

将配制的 5 级苯标准溶液换算为每平方米烟用包装材料挥发性有机苯的质量,分别测定 3 次,得到相应的色谱峰响应面积,结果列于表 3。采用最小二乘法拟合,得到标准溶液的回归方程 $A=166\ 956\times C+13.935$ 和方程的线性相关系数 $R^2=0.999\ 3$ 。

表 3 系列标准溶液的测定结果
Table 3 Results for determination of series of calibration solution

色谱峰相应 面积	标准溶液浓度/(mg·m ⁻²)				
	0.003	0.007	0.014	0.027	0.055
A ₁	602	1 112	2 225	4 502	9 226
A ₂	618	1 198	2 267	4 646	9 164
A ₃	605	1 158	2 198	4 566	9 214

对某一样品进行 4 次测定,由线性回归方程求得试样中苯含量分别为 0.011、0.009、0.011、0.010 mg·m⁻²,平均值 C 为 0.010 mg·m⁻²。由最小二乘法拟合标准曲线引入的相对标准不确定度为:

$$u_3=\frac{S(A)}{b}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(C-\bar{C}_s)^2}{S_{cc}}}$$
 (2)

式中: $S(A)$ 为标准溶液峰面积残差的标准差。

$$S(A)=\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n[A_j-bC_j]^2}{n-2}}=87.183\ 2;$$

式中: b 为回归方程斜率; p 为试样的平行测定次数,本实验为 4 次; n 为标准溶液的测定次数,本实验为 15 次; C 为试样浓度; $\bar{C}_s$ 为标准溶液的平均浓度; S_{cc} 为标准溶液浓度残差的平方和。

$$S_{cc}=\sum_{j=1}^n(C_{sj}-\bar{C}_s)^2=0.005\ 3$$

综上,用最小二乘法拟合标准工作曲线求得试样苯含量为 $0.010\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$,过程中所引入的不确定度 $u_{\text{较ref}}=\frac{u_3}{C}=\frac{0.000\ 3}{0.010}=0.029\ 4$ 。

2.3.3 由回收率引起的相对不确定度(属于 A 类不确定度)

在不含有 VOC 成分的烟用包装材料中加入高、中、低不同浓度水平的标准溶液,分别进行前处理和 GC/MS 分析,计算各挥发性成分的回收率及加标后测定值的相对标准偏差,列于表 4。

表 4 烟用包装材料样品的回收率和重复性($n=4$)
Table 4 The recovery and reputability of benzene residue in cigarette packing material($n=4$)

加标量/ (mg·m ⁻²)	测定值/ (mg·m ⁻²)	回收率/%	回收率均值/%
0.003	0.003	100.00	116.67
	0.003	100.00	
	0.004	133.33	
	0.004	133.33	
0.014	0.012	85.71	96.43
	0.014	100.00	
	0.014	100.00	
	0.014	100.00	
0.055	0.051	92.73	100.00
	0.055	100.00	
	0.056	101.82	
	0.058	105.45	
3 次回收率平均值的均值			104.37
3 次回收率平均值的标准差			10.80

1) 确定 3 个浓度水平间的回收率均值是否存在显著性差异

根据表 4,采用单因子方差分析,列于表 5。

表 5 单因子方差分析表
Table 5 One way ANOVA

	偏差和平方	自由度	均方和	F
因子	933.48	2	466.74	3.11
误差	1 350.12	9	150.01	
总计	2 283.61	11		

显著性水平取 0.05, $F_{0.95}(2,9)=4.26>F=3.11$, 3 次回收率平均值没有显著性差异, 即可用 3 次回收率平均值的均值来表征该线性测量区间的回收率。

2) 确定 3 次回收率平均值的均值是否与 100% 存在显著性差异

根据表 4, 采用 t 检验

$$t = \frac{|\bar{R}-100|}{SD_{\bar{R}}/\sqrt{3}} = \frac{|104.37-100|}{10.80/\sqrt{3}} = 0.700$$

$t_{0.975}(2)=4.303>t=0.700$, 3 次回收率平均值的均值与 100% 没有显著性差异。该结论说明, 在 2.1 的计算中无需采用 $1/R$ 修正结果可将回收率引入的不确定度纳入总重复性 REP 引入的不确定度。

2.3.4 由总重复性(REP)引起的相对不确定度(属于 A 类不确定度)

将所有精密度(重复性)的影响以 4 个独立样品测量结果的重复性(平均值的标准偏差)来表示。试样中苯含量的 4 次测定结果分别为 0.011、0.009、0.011、0.010 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。其不确定度为:

$$u_{\text{REP}} = \frac{SD}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = 0.0005;$$

相对不确定度为: $u_{\text{REPref}} = \frac{u_{\text{REP}}}{C} = 0.0490$ 。

2.4 合成不确定度

因各分量相互独立不相关, 样品测定结果的相对合成不确定度为:

$$u_{\text{Ciref}} = \sqrt{(u_{\text{Mref}})^2 + (u_{\text{dref}})^2 + (u_{\text{REPref}})^2} = \sqrt{0.0203^2 + 0.0294^2 + 0.0490^2} = 0.0606。$$

样品苯含量为 0.010 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 则

$$u_{\text{Ci}} = \bar{C} \times u_{\text{Ciref}} = 0.010 \times 0.0606 = 0.0006 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}。$$

2.5 扩展不确定度

取置信水平为 95%, 包含因子 $K=2$, 扩展不确定度为 $u_{\text{Ci}}=0.0006 \times 2=0.001 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

2.6 测量结果的不确定度表达式

苯残留量: $(0.010 \pm 0.001) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, $K=2$, $P=95\%$ 。

3 结 论

通过对顶空-气相色谱/质谱联用法测量卷烟包装材料中苯残留的不确定度来源进行分析, 并对其不确定度分量进行评定, 得出该分析方法对样品的测量, 其测量扩展不确定度为 0.001 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。包含因子 $K=2$; 由该样品的评定结果可以看出, 样品测定过程中总的重复性引起的测量不确定度 u_{REPref} 所占权重最大; 拟合标准工作曲线所引入的不确定度 u_{dref} 其次; 配制标液过程中引入的测量不确定度 u_{Mref} 所占权重最小。通过统计分析发现, 回收率与 100% 差异不显著, 故在本方法中不考虑回收率引入的不确定度。本方法回收率高、重复性好, 适合卷烟包装材料中挥发性苯残留的痕量分析。

致谢: 感谢上海市烟草质量监督检测站冯群芝高级工程师给予的帮助。

参考文献:

[1] 刘春波, 陆舍铭, 李希强, 等. 吹扫捕集-气相色谱检测卷烟包装材料中的苯系物[J]. 光谱实验室, 2008, 25(5): 801-803.

[2] 刘 杨. 有机模拟物从食品包装纸传质到空气中迁移行为的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2007.

[3] 国家烟草专卖局. YC 263—2008 卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[4] Guide to the expression of uncertainty in measurement, corrected and reprinted [S]. ISO, Geneva, 1995.

[5] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.

[6] 唐雪梅. 不确定度评估在化学定量分析中的应用研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2004: 4-8.

[7] 何乔桑, 来肖京, 杨园园, 等. 水中甲苯的不确定度分析与评定[J]. 中国计量学院学报, 2005, 16(4): 283-287.

[8] 郑晓航, 李秋剑, 黄裕等. 气相色谱法测定肉品中六六六、滴滴涕残留量不确定度分析的简易模型[J]. 中国测试技术, 2007, 33(5): 88-90.

[9] 胡新华. 气相色谱法测定室内空气中 TVOC 的不确定度评定[J]. 福建分析测试, 2008, 17(3): 63-68.