

气相色谱法测定鱼肉中指示性多氯联苯的不确定度评定

杨冉冉, 左惠君, 王忠一, 都芸, 鲍治成, 周雁楠, 王开宇

Uncertainty Evaluation of Indicative Polychlorinated Biphenyls in Fish by Gas Chromatography

YANG Ranran, ZUO Huijun, WANG Zhongyi, DU Yun, BAO Zhicheng, ZHOU Yannan, and WANG Kaiyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050185>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纸质食品接触材料中七种多氯联苯的气相色谱法测定

Determination of 7 Polychlorinated Biphenyls in Food Contact Paper Materials by Gas Chromatography

食品工业科技. 2019, 40(3): 239-241,248 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.03.037>

气相色谱法测定蔬菜中16种有机磷农药残留量的测量不确定度评定

Evaluation of Measurement Uncertainty in the Determination of 16 Kinds of Organophosphorus Pesticide Residues in Vegetables by Gas Chromatography

食品工业科技. 2020, 41(3): 239-245 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.03.040>

气相色谱法测定黄瓜中丙溴磷农药残留量的测量不确定度评定

Measurement Uncertainty of Determination of Profenofos (PFF) Residues in Cucumber Evaluated by Gas Chromatography (GC)

食品工业科技. 2020, 41(12): 238-244 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.12.039>

气相色谱-质谱法测定黄瓜中毒死蜱残留量的测量不确定度评定

Uncertainty Evaluation of Chlorpyrifos Residues in Cucumber Determination by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(15): 204-210 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020040045>

液相色谱质谱法测定贝类水产品中氯霉素的测量不确定度评定

Evaluation of Uncertainty in Determination of Chloramphenicol in Shellfish by LC-MS-MS

食品工业科技. 2021, 42(4): 245-251 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020040350>

利用气相色谱法分析不同萃取方法对鱼油中EPA、DHA含量的影响

Effect of Different Extraction Methods on the Content of EPA and DHA in Fish Oil by Gas Chromatography

食品工业科技. 2018, 39(15): 255-259 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.15.045>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨冉冉, 左惠君, 王忠一, 等. 气相色谱法测定鱼肉中指示性多氯联苯的不确定度评定 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(6): 289–296. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050185

YANG Ranran, ZUO Huijun, WANG Zhongyi, et al. Uncertainty Evaluation of Indicative Polychlorinated Biphenyls in Fish by Gas Chromatography[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(6): 289–296. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050185

· 分析检测 ·

气相色谱法测定鱼肉中指示性多氯联苯的不确定度评定

杨冉冉, 左惠君, 王忠一, 都 芸, 鲍治成, 周雁楠, 王开宇*
(烟台市食品药品检验检测中心, 山东烟台 264000)

摘要: 为了提高实验室检测结果的准确性, 对气相色谱法测定鱼肉中指示性多氯联苯含量进行了不确定度的评定。依据食品安全国家标准 GB 2762-2022《食品安全国家标准食品中污染物限量》, 识别“被测量”为样品中“以 2,4,4'-三氯联苯 (PCB 28)、2,2',5,5'-四氯联苯 (PCB52)、2,2',4,5,5'-五氯联苯 (PCB101)、2,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB118)、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 (PCB138)、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB153) 和 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 (PCB180) 总和计”的多氯联苯含量, 根据“被测量”及检测标准, 重新建立多氯联苯测量模型, 分析测量模型中对结果有影响的不确定度分量, 并进行评定。经评定, 质控鱼肉样品中多氯联苯的测量结果为 149.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相对扩展不确定度 $U_r=2.9\%$, $k=2$ 。不确定度贡献为: 测量重复性 70.8%、称样质量 0.025%、加入内标体积 1.8%、样品溶液中各目标物浓度比值之和 27.3%。

关键词: 鱼肉, 多氯联苯, 不确定度, 气相色谱法, 内标法

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)06-0289-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050185



本文网刊:

Uncertainty Evaluation of Indicative Polychlorinated Biphenyls in Fish by Gas Chromatography

YANG Ranran, ZUO Huijun, WANG Zhongyi, DU Yun, BAO Zhicheng, ZHOU Yannan, WANG Kaiyu*
(Yantai Testing Center for Food and Drug, Yantai 264000, China)

Abstract: In order to ensure the accuracy of laboratory test results, the uncertainty of the determination of indicative polychlorinated biphenyls in fish by gas chromatography was evaluated. According to the national Food Safety standard, *National Food Safety Standard Maximum Levels of Contaminants in Foods (GB 2762-2022)*, the content of PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 and PCB180) in the "measured" samples was determined as the total content of PCBs. Then, the polychlorinated biphenyls (PCBs) measurement model was re-established according to the "measured" and detection standard, and then the weight of uncertainty affected by the measurement model on test results were analyzed and evaluated. After evaluation, the measurement result of PCBs in quality control fish samples was 149.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the relative extended uncertainty was $U_r=2.9\%$, $k=2$. The contribution of uncertainty was measurement repeatability 70.8%, sample weight 0.025%, internal standard volume 1.8%, sum of concentration ratios of each target in sample solution 27.3%.

Key words: fish; polychlorinated biphenyls; uncertainty; gas chromatography; internal standard method

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs) 分子通式为: $\text{C}_{12}\text{H}_{n+m}\text{Cl}_{10-n-m}$, 其中 $n, m=0\sim 5$, 是最具代表性的一类持久性有机污染物, 拥有 209 个同系

物和异构体^[1-3], 已于 2001 年被列入联合国环境规划署 12 种持久性有机污染物之列^[4-5]。PCBs 具有难降解性、远距离迁移性、生物蓄积性、致癌、致畸、致

收稿日期: 2023-05-16

作者简介: 杨冉冉 (1992-), 女, 本科, 工程师, 研究方向: 食品检验检测, E-mail: 1252471963@qq.com.

* 通信作者: 王开宇 (1970-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向: 食品安全检测, E-mail: 2004wangkaiyu@163.com.

突变等特性,对人类健康产生极大的危害^[6-8]。近年来,我国对水产动物及其制品中关于多氯联苯的限量要求更加严格^[9-10],因此对检测方法的准确度提出了更高的要求。不确定度是与测量结果联系紧密的参数,是判定测量结果准确度的重要依据^[11-14]。为了检验结果具有更高的可信度,对不确定度的评定受到各行业的关注^[15-17]。

目前,有一些评定多氯联苯测量不确定度的示例^[18-21]。但存在以下不足:未能正确识别出“被测量”,仅评定多氯联苯中一种成分的测量不确定度,而不是样品中7种多氯联苯成分含量之和的不确定度;能识别出正确的“被测量”,但未能根据测量标准建立正确的测量模型,仅分别评定7种成分单独含量的测量不确定度,然后将7种成分的不确定度简单合成;未考虑内标定量方法的特点,未能正确分析内标法测量的不确定度分量。

现以鱼肉质控样品为例,根据内标定量方法的特点,按照JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[22]重新建立多氯联苯测量模型,评定多氯联苯含量(以PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153和PCB180总和计)的测量不确定度。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鱼肉质控样品(肉泥状) 购买于广州谱恩公司;正己烷、二氯甲烷 农残级, Honeywell 公司;浓硫酸 优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;碱性氧化铝固相萃取柱 深圳逗点生物技术有限公司;PCBs 混合标准品(10 μg/mL) CATO 公司;PCB 198 标准品(99 μg/mL) BePure 公司。

气相色谱仪(配电子捕获检测器及 Open LAB CDS 数据处理系统) 美国安捷伦公司;SHA-III/C 型水浴恒温振荡器 北京况胜实业发展有限公司;SF-FDL-550 型离心机 上海菲哈尔分析仪器有限公司;Multi Reax 型多位试管涡旋振荡器 德国 heidolph 公司;R300 型旋转蒸发器 步琦实验室设备贸易(上海)有限公司;N-EVAP112(8125)型氮吹仪 美国 Organomation 公司;BSA223S-CW 型电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

1.2 实验方法

依据方法 GB 5009.190-2014《食品安全国家标准食品中指示性多氯联苯的测定》中第二法气相色谱法^[23]。原理为在试样中加入 PCB198 内标,水浴加热振荡提取后,经硫酸处理、色谱柱层析净化后,采用气相色谱-电子捕获检测器法测定。根据 GB 2762-2022《食品安全国家标准食品中污染物限量》,多氯联苯含量以 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180 总和计。

1.2.1 标准溶液配制

1.2.1.1 多氯联苯混合标准中间液 准确移取 1.0 mL 多氯联苯混合标准品于 25 mL 容量瓶中,正己烷定

容至刻度,即得浓度为 400 μg/L 的多氯联苯混合标准中间液。

1.2.1.2 多氯联苯内标(PCB198)中间液 移取 1.0 mL PCB198 标准品于 25 mL 容量瓶中,正己烷定容至刻度,即得浓度为 396 μg/L 多氯联苯内标中间液。

1.2.1.3 多氯联苯混合标准溶液系列 分别准确移取 12.5、50、100、250、500 μL 多氯联苯混合标准中间液于气相进样瓶中,加入 100 μL 浓度为 396 μg/L 的 PCB198 内标中间液,加正己烷补至 1 mL,混匀,即得 PCBs 浓度分别为 5、20、40、100、200 μg/L,内标浓度为 39.6 μg/L 的系列标准溶液。

1.2.2 样品处理 准确称取 5.0 g 试样,加入 100 μL 内标中间液,加入 30 mL 二氯甲烷+正己烷(50+50)溶液振摇,于恒温水浴振荡仪中振荡。离心取上清液,残渣加 3×10 mL 的正己烷,振荡后离心取上清液。合并上清液于茄形瓶中,旋转蒸发至近干。将浓缩的提取液转移至 10 mL 试管中,用约 5 mL 正己烷洗涤茄形瓶 3~4 次,洗液并入浓缩液中,正己烷定容至 10 mL,并加入 1 mL 浓硫酸,振摇 1 min,以 3000 r/min 的转速离心 5 min,使硫酸层与有机层分离。重复操作,直至上层溶液呈无色。15 mL 正己烷预淋洗碱性氧化铝固相萃取柱。将上清液转移至小柱上,当液面降至无水硫酸钠层时,加入 30 mL 正己烷(3×10 mL)洗脱;当液面降至无水硫酸钠层时,用 25 mL 二氯甲烷+正己烷(5+95)分三次洗脱。洗脱液旋转蒸发浓缩至近干。将上述试样溶液转移至进样瓶中,用少量正己烷洗茄形瓶 3~4 次,洗液并入进样瓶中,定容至 1 mL,待 GC 分析。

1.2.3 多氯联苯的上机测定 色谱柱: Agilent HP-5(30 m×0.320 mm, 0.25 μm);升温程序: 120 °C,保持 3 min; 15 °C/min 升至 160 °C,保持 5 min; 2.5 °C/min 升至 220 °C,保持 1 min; 20 °C/min 升至 270 °C,保持 5 min;进样量: 1 μL;模式: 不分流;进样口温度: 280 °C;检测器温度: 300 °C;流速: 1.5 mL/min。

气相色谱稳定后,混合标准溶液系列和样品溶液进样检测,每份溶液进样 1 次。保留时间定性,内标—标准曲线法定量。

2 结果与分析

2.1 样品测量结果

样品溶液目标物浓度采用标准曲线—内标法定量。用安捷伦 Open LAB CDS 软件分析检测数据,输入多氯联苯系列标准溶液目标物浓度及内标浓度,软件根据目标物和内标峰面积检测数据及输入的目标物浓度和内标浓度自动计算标准曲线;输入样品溶液中内标浓度,软件根据样品峰面积检测数据和内标浓度,用标准曲线直接计算出样品溶液中目标物的浓度,目标物浓度测量结果见表 1。根据式(1)、式(2)计算各样品中多氯联苯含量,结果见表 1。

表 1 样品测量结果

Table 1 Results of sample measurement

序号	质量 (g)	PCB28		PCB52		PCB101		PCB118		PCB153		PCB138		PCB180		多氯联苯 报出值 (μg/kg)
		测试液 浓度 (μg/L)	样品 含量 (μg/kg)													
1	4.926	92.63	18.80	94.53	19.19	97.30	19.75	103.66	21.04	118.82	24.12	109.26	22.18	115.56	23.46	148.5
2	4.868	91.70	18.84	101.89	20.93	90.90	18.67	98.77	20.29	104.93	21.56	105.51	21.67	118.47	24.34	146.3
3	4.643	82.84	17.84	95.28	20.52	100.72	21.69	97.87	21.08	110.96	23.90	102.02	21.97	121.66	26.20	153.2
4	4.786	89.24	18.65	97.35	20.34	96.25	20.11	96.17	20.09	102.93	21.51	98.01	20.48	110.37	23.06	144.2
5	4.812	87.87	18.26	103.51	21.51	91.52	19.02	96.05	19.96	101.58	21.11	110.89	23.04	113.97	23.68	146.6
6	4.725	89.86	19.02	106.34	22.51	103.64	21.93	102.66	21.73	108.27	22.91	111.27	23.55	114.80	24.30	156.0
平均值	4.793	89.02	18.57	99.82	20.83	96.72	20.20	99.20	20.70	107.92	22.52	106.16	22.15	115.81	24.17	149.1
RSD(%)	2.10	3.91	2.36	4.81	5.40	5.18	6.71	3.28	3.35	5.89	5.81	5.02	4.87	3.35	4.59	3.04

$$X_j = \frac{c_j \times V}{m} \quad \text{式 (1)}$$

$$X_{PCBs} = \sum X_j \quad \text{式 (2)}$$

式中, c_j 为样品溶液中某一种目标物浓度, $\mu\text{g/L}$; V 为样品处理定容体积, mL ; m 为样品质量, g ; X_j 为样品中某一种目标物含量, $\mu\text{g/kg}$; X_{PCBs} 为样品中七种多氯联苯含量, $\mu\text{g/kg}$ 。

2.2 测量模型和不确定度分析

2.2.1 建立测量数据 式(1)、式(2)并不是多氯联苯(以 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180 含量之和计)的测量模型,不能据此评定多氯联苯含量的不确定度。

根据内标定量法原理,样品溶液目标物浓度:

$$c_j = c_{jR} \times c_i, \text{ 则 } X_j = \frac{c_{jR} \times c_i \times V}{m} \quad \text{式 (3)}$$

代入式(2)得:

$$X_{PCBs} = \frac{c_{1R} \times c_i \times V}{m} + \frac{c_{2R} \times c_i \times V}{m} + \dots + \frac{c_{7R} \times c_i \times V}{m}$$

简化得:

$$X_{PCBs} = \frac{c_i \times V}{m} \times (c_{1R} + c_{2R} + \dots + c_{7R}) = \frac{c_i \times V}{m} \times \sum c_{jR} \quad \text{式 (4)}$$

式(4)为多氯联苯(以 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180 含量之和计)的测量模型。

式中: c_i : 样品溶液中内标浓度, $\mu\text{g/L}$; c_{jR} : 样品溶液中目标物浓度与内标浓度比值, 无单位, 根据标准曲线校正; $\sum c_{jR}$: 样品溶液中 7 种目标物浓度比值之和, 无单位。

2.2.2 测量不确定度分析 根据内标法校正原理, 系列标准溶液和样品中加入同一份内标中间液, 样品测量结果与样品定容体积 V 无关; 与内标中间液浓度无关, 但与加入样品中的内标中间液体积 V_i 有关, 则不确定度的模型为:

$$U(X_{PCBs}) = \frac{V_i}{m} \times \sum c_{jR} = \frac{V_i}{m} \times (c_{1R} + c_{2R} + \dots + c_{7R}) \quad \text{式 (5)}$$

其中, $\sum c_{jR}$ 做为测量模型中一个独立的乘积因子, 由 7 种目标物浓度比值的不确定度合成; 每种目标物浓度比值由目标物标准溶液不确定度和标准曲线拟合不确定度引入。根据内标法校正原理, 由标准溶液系列引入的不确定度也与标准溶液定容体积及内标中间液浓度无关, 无须评定其不确定度, 但要评定加入内标中间液体积不确定度。按照 JJF 1059.1-

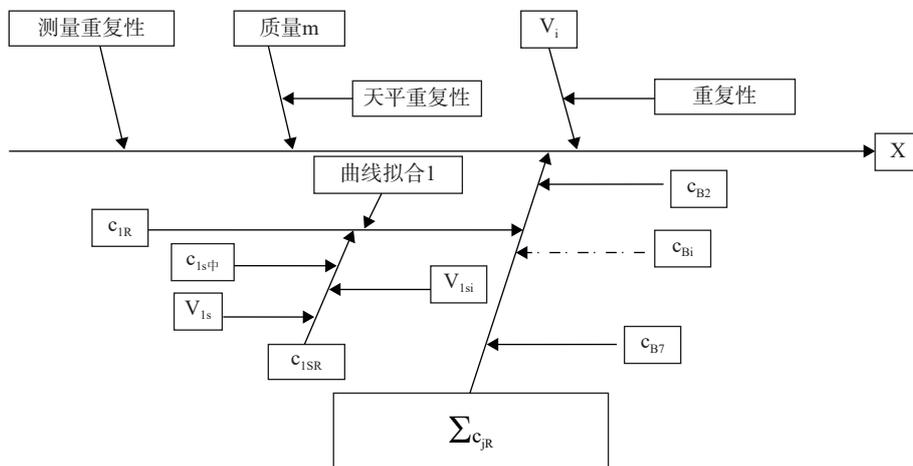


图 1 多氯联苯含量总和测量不确定度因果图

Fig.1 Causal graph of uncertainty in the measurement of the sum of PCBs

2012《测量不确定度评定与表示》要求, 鱼肉中多氯联苯测量不确定度因果图见图1。

2.3 测量不确定度评定

根据测量模型式(4)及不确定度模型式(5), 需要根据标准曲线、样品溶液峰面积比值计算出样品溶液中目标物浓度与内标浓度的比值。样品溶液中各目标物与内标浓度之比值见表2。根据式(4)计算样品中多氯联苯含量, 及相关数据平均值, 计算结果见表2。

2.3.1 测量重复性不确定度 测量重复性不确定度是测量结果平均值的标准偏差, 采用 A 类评定, 为 A 类标准不确定度^[24]。根据表2, 6次测量的标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - 149.1)^2}{6-1}} = 4.536 \mu\text{g/kg}$$

A 类标准不确定度:

$$u_A = s_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{4.536}{\sqrt{6}} = 1.852 \mu\text{g/kg}$$

A 类相对标准不确定度:

$$u_{rA} = \frac{u_A}{\bar{x}} = \frac{1.852}{149.1} = 0.0124$$

2.3.2 样品质量不确定度 样品质量 $m=4.793 \text{ g}$, 使用 0.001 g 电子天平。天平检定合格, 检定证书显示天平示值误差 $E=3 \text{ mg}$, 重复性 $m_{\text{重}}=2 \text{ mg}$ 天平分辨率 $d=1 \text{ mg}$ 。质量称量两次, 因质量较小, 质量不确定度仅由天平重复性引入^[25]。根据 JJG 1036-2008《电子天平检定规程》^[26], 天平重复性为 6 次检定称量质量的极差, 按极差法求得重复性标准偏差, 6 次极差系数 $C=2.53$, 则称量质量 m 的不确定度:

$$(m) = \frac{u(m_s)}{m} = \frac{2 \text{ mg}}{2.53} \times \sqrt{2} = 1.12 \text{ mg}$$

相对不确定度:

$$u_r(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{1.12 \text{ mg}}{4.793 \times 1000} = 0.000233$$

2.3.3 样品中加入内标使用液体积 V_i 的不确定度 样品和标准溶液中加入同一份内标中间液, 同一支移液枪吸取相同体积 $100 \mu\text{L}$, 内标中间液体积不确定度由移液枪测量重复性引入, 与移液枪容量允差无

关。实验室温度在 $22\sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$, 温度较为稳定, 可忽略温度波动引入的不确定度。查移液枪检定证书, $100 \mu\text{L}$ 测量重复性为 0.2% , 可直接引用, $u_r(V_i) = u_r(V_{si}) = 0.2\% = 0.002$ 。

2.3.4 样品溶液中 7 种目标物浓度比值之和 $\sum c_{jr}$ 的不确定度 $\sum c_{jr}$ 做为乘积测量模型(4)、(5)中一个因子, 需要单独评定其相对不确定度。 $\sum c_{jr}$ 是样品溶液中 7 种目标物浓度与内标浓度比值的总和; 每种目标物浓度比值不确定度由目标物标准溶液不确定度和标准曲线拟合不确定度引入。

2.3.4.1 多氯联苯中间液($c_{s\text{中}}=400 \mu\text{g/L}$)的不确定度 量取 1.00 mL 多氯联苯储备液, 正己烷定容于 25 mL , 制得浓度为 $400 \mu\text{g/L}$ 的多氯联苯混合标准中间液。不确定度由储备液、量取体积、定容体积引入。

a.查标准品证书得 PCBs 混合标准品相对扩展不确定度为 $\pm 3\%$ ($k=2$), 相对不确定度为:

$$u_{r1}(c_{s\text{中}}) = \frac{0.03}{2} = 0.015$$

b.吸取多氯联苯储备液体积

1 mL A 级单标吸量管容量允差为 $\pm 0.007 \text{ mL}$ ^[27], 按三角分布 k 为 $\sqrt{6}$, 计算得不确定度为:

$$u_{21}(c_{s\text{中}}) = \frac{0.007}{\sqrt{6}} = 0.00286 \text{ mL}$$

标准储备溶液 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 定标, 溶剂异辛烷膨胀系数为 $\beta=1.14 \times 10^{-3}$ ^[2], 实验室温度在 $22\sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$, 温度差异以最大值 $3 \text{ }^\circ\text{C}$ 计, 按均匀分布假设, $k=\sqrt{3}$, 则温度引入的不确定度为:

$$u_{22}(c_{\text{中}}) = \frac{1.14 \times 10^{-3} \times 3 \text{ }^\circ\text{C}}{\sqrt{3}} \times 1 \text{ mL} = 0.00197 \text{ mL}$$

合成得:

$$u_{r2}(c_{s\text{中}}) = \frac{\sqrt{u_{21}(c_{\text{中}})^2 + u_{22}(c_{\text{中}})^2}}{1.00} = \frac{\sqrt{0.00286^2 + 0.00197^2}}{1.00} = 0.00347$$

c.定容于 A 级 25 mL 容量瓶, 容量允差为 $\pm 0.03 \text{ mL}$, 按三角分布 k 为 $\sqrt{6}$ 计算得相对不确定度:

$$u_{r3}(c_{s\text{中}}) = \frac{0.03}{\sqrt{6} \times 25} = 0.00049$$

表2 样品测试液中目标物浓度与内标浓度比值及多氯联苯含量计算结果

Table 2 Ratio of target concentration to internal standard concentration and the calculation of PCBs content in sample test solution

序号	质量(g)	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	多氯联苯 报出值 ($\mu\text{g/kg}$)
		测试液浓度 比值							
1	4.926	2.339	2.387	2.457	2.618	3.001	2.759	2.918	148.5
2	4.868	2.316	2.573	2.295	2.494	2.650	2.664	2.992	146.3
3	4.643	2.092	2.406	2.544	2.472	2.802	2.576	3.072	153.2
4	4.786	2.254	2.458	2.431	2.429	2.599	2.475	2.787	144.2
5	4.812	2.219	2.614	2.311	2.425	2.565	2.800	2.878	146.6
6	4.725	2.269	2.685	2.617	2.592	2.734	2.810	2.899	156.0
平均值	4.793	2.248	2.521	2.443	2.505	2.725	2.681	2.924	149.1

d.合成得多氯联苯中间液(C_{S中}=400μg/L)的相对不确定度:

u_r(c_{S中}) = sqrt(u_{r1}²(c_{S中}) + u_{r2}²(c_{S中}) + u_{r3}²(c_{S中})) = sqrt(0.015² + 0.00347² + 0.00049²) = 0.0154

2.3.4.2 多氯联苯混合标准溶液系列的不确定度 多氯联苯混合标准溶液系列配制由多氯联苯标准中间液及吸取体积,内标中间液及吸取体积以及定容体积决定。不确定度由多氯联苯标准中间液浓度及吸取体积、吸取内标中间液体积引入,与定容体积和内标中间液浓度无关。

a.吸取体积用 100 μL/500 μL 移液枪,体积不确定度由允差和温度引入。查检定证书,吸取体积 12.5 μL 时容量允差为 0.9%,吸取体积 50 μL 时容量允差为 0.6%,吸取体积 100 μL 时容量允差为 0.3%,吸取体积 200 μL 时容量允差为 0.3%,吸取体积 500 μL 时容量允差为±0.2%。按均匀分布处理为容量允差的不确定度:

u_{r1}(V_s) = (容量允差) / sqrt(3) 式(6)

温度不确定度,配制标准溶液系列与配制中间液温度基本相同,温度不确定度仅由移液枪体胀系数^[28]引入,代入如下:

u_{r2}(V_s) = (β_V × 3) / sqrt(3) = (0.00045 × 3) / sqrt(3) = 0.00078

合成得吸取体积V_s不确定度:

u_r(V_s) = sqrt(u_{r1}²(V_s) + u_{r2}²(V_s)) 式(7)

b.吸取内标中间液体积不确定度,同 2.3.3。

u_r(V_{si}) = 0.002

c.系列标液各浓度比值的相对不确定度:

u_r(V_{sj}) = u_r(V_{sj}) = sqrt(u_r²(c_{S中}) + u_r²(V_s) + u_r²(V_{si})) 式(8)

根据移液枪检定证书和使用体积,计算各吸取体积的不确定度和各浓度比值的相对不确定度,结果见表 3。

d.标准溶液系列相对不确定度以各浓度比值相对不确定度的均方根表示:

u_r(c_{SR}) = sqrt(sum([u_r(c_{SRj})]²) / n) = sqrt((0.0164² + 0.0159² + 0.0156² + 0.0156² + 0.0156²) / 5) = 0.0158

7 种多氯联苯目标物浓度比值的相对不确定度相同。

表 3 混合标准系列溶液的不确定度评定 Table 3 Uncertainty of mixed standard series solution

Table with 5 columns: 各浓度比值, 中间液不确定度 u_r(C_S中), 吸取体积不确定度 u_r(V_s) (subdivided into u_r1(V_s) and u_r2(V_s)), 内标中间液体积 u_r(V_si), 合成相对不确定度 u_r(V_sj). Rows 1#-5# show values for different concentrations.

2.3.4.3 标准曲线拟合引入的不确定度 标准曲线的残留偏差结果见表 4, 计算方式如下:

S_R = sqrt(sum([A_i - (ac_i + b)]²) / (Mn - 2)) 式(9)

曲线拟合引入的不确定度:

u₂(c_R) = (S_R / a) * sqrt(1/P + 1/N + ((c - c_{Bs})² / sum((c_j - c_{Bs})²))) 式(10)

式中: S_R: 标准曲线的残留偏差; a: 标准曲线的斜率; P: 样品溶液的测量次数, P=1; N: 标准溶液总测量次数, N=5×1=5; c_{Bs}: 浓度比值平均值, c_{Bs}=1.8435; sum((c_j - c_{Bs})²): 各浓度比值与均值差的平方和, sum((c_j - c_{Bs})²)=16.184。

以 PCB28 为例: C_{R28}=2.248, 代入式(10)得:

u₂(c_{R28}) = (0.00893 / 0.3358) * sqrt(1/1 + 1/5 + ((2.248 - 1.8435)² / 16.184)) = 0.0293

根据样品溶液中各目标物浓度比值评定其由标准曲线拟合引入的不确定度, 结果见表 5。

表 4 标准溶液系列测量数据

Table 4 Standard solution series measurement data

Table with 16 columns: 标液浓度Csi (μg/L), 浓度比值 CsRi, 内标峰面积, C_{B1}(PCB28) (峰面积, 峰面积比值), C_{B2}(PCB52) (峰面积, 峰面积比值), C_{B3}(PCB101) (峰面积, 峰面积比值), C_{B4}(PCB118) (峰面积, 峰面积比值), C_{B5}(PCB138) (峰面积, 峰面积比值), C_{B6}(PCB153) (峰面积, 峰面积比值), C_{B7}(PCB180) (峰面积, 峰面积比值). Rows 5, 20, 40, 100, 200 show data for different concentrations. Last row shows residuals (残差S).

表5 样品溶液中各目标物浓度比值不确定度

Table 5 Uncertainty of concentration ratio of each target in sample solution

名称	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180
浓度比值	2.248	2.521	2.443	2.505	2.725	2.681	2.924
标准溶液系列	0.0355	0.0398	0.0386	0.0396	0.0431	0.0424	0.0462
标准曲线拟合	0.0293	0.0627	0.0411	0.0126	0.0136	0.0160	0.0273
浓度比值 不确定度	0.0460	0.0743	0.0564	0.0396	0.0451	0.0453	0.0537

2.3.5 评定样品溶液中7种目标物浓度比值之和 $\sum c_{jR}$ 的不确定度

2.3.5.1 样品溶液中各目标物浓度比值不确定度由标准溶液系列和曲线拟合合成,见表5。其中标准溶液系列引入的不确定度由样品溶液中各目标物浓度比值与标准系列相对不确定度相乘得到。

2.3.5.2 评定样品溶液中7种目标物浓度比值之和的不确定度

$$u(\sum c_{jR}) = \sqrt{\sum u^2(c_{jR})} = \sqrt{0.0460^2 + 0.0743^2 + 0.0564^2 + 0.0396^2 + 0.0451^2 + 0.0453^2 + 0.0537^2} = 0.139$$

相对不确定度:

$$u_r(\sum c_{jR}) = \frac{u(\sum c_{jR})}{\sum c_{jR}} = \frac{0.139}{18.047} = 0.00770$$

2.4 回收率的不确定度

在95%置信区间下包含因子k取2,若 $T = |(1 - \bar{R})/u_{R}| < k$,则实际回收率与1之间无显著性差异,若 $T = |(1 - \bar{R})u_{R}| > k$,则实际回收率与1之间有显著性差异^[29]。在7个空白样品中进行加标回收试验,计算回收率。通过计算得出T小于2,因此,回收率基本与1无显著差异,不必评定回收率的不确定度。

2.5 合成标准不确定度

根据评定过程可知,测量重复性、样品的称量质量、内标的加入体积、样品溶液中各目标物浓度比值之和四部分互相独立,因此合成相对不确定如下:

$$u_r(X_{PCBs}) = \sqrt{u_{rA}^2 + u_r^2(m) + u_r^2(V_i) + u_r^2(\sum c_{jR})} = \sqrt{0.0124^2 + 0.000233^2 + 0.002^2 + 0.00770^2} = 0.0147$$

2.6 扩展不确定度及报告

取包含因子k=2,相对扩展不确定度 $U_r = k \times u_r = 2 \times 0.0147 = 0.0294 \approx 2.9\%$

鱼肉中多氯联苯(以PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153和PCB180总和计)报告:149.1(1±2.9%) $\mu\text{g}/\text{kg}$,k=2,式中正负号后的数为相对扩展不确定度 U_r 的值。

各类相对不确定度主要分量及贡献见表6。由表可知,不确定度主要来源于测量重复性和样品溶

液中各目标物浓度比值之和。

表6 各类相对不确定度主要分量及贡献

Table 6 Major components and contributions of various relative uncertainties

不确定度来源	数值	相对不确定度	贡献(%)
测量重复性(A类)	1.852 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.0124	70.8
取样质量(m)	4.793 g	0.000233	0.025
加入内标体积(V_i)	100 μL	0.002	1.8
样品溶液中各目标物浓度 比值之和 $\sum c_{jR}$	18.275	0.00770	27.3
合成			100

3 结论

内标法是将一定重量的纯物质作为内标加到一定量的被分析混合物中,根据测试液和内标的含量及其相应的峰面积面积比来计算被测试组分的含量,可以有效消除由于操作条件影响而产生的实验误差^[30],准确度和精密性均优于外标法^[31]。本评定示例,根据内标法的特点,没有评定内标物的浓度以及加入内标后的定容体积等引入的不确定度,仅评定加入内标体积重复性的不确定度。建立了气相色谱标准曲线—内标法测定多个目标物之和的不确定度评定的分析方法,具有科学合理、易于评定的特点。通过评定可知,根据GB 5009.190-2014《食品安全国家标准 食品中指示性多氯联苯的测定》第二法气相色谱法测量鱼肉样品中指示性多氯联苯的含量,不确定度主要来源于测量重复性和样品溶液中各目标物浓度比值之和,在以后的实验中,为了得到更加精确、可信的结果,应该根据需要经常维护保养气相色谱仪使仪器保持在最佳状态,增加平行进样次数以及在实验过程中严格按照标准规范操作。

参考文献

- [1] 王加官,李华.气相色谱-质谱法测定水中多氯联苯的方法验证[J].广州化工,2022(20):151-155,162. [WANG Jiaguan, LI Hua. Validation of gas chromatography-mass spectrometry method for determination of polychlorinated biphenyls in water[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022(20): 151-155,162.]
- [2] 卢婷婷,石勇丽,曲亚辉,等.气相色谱-质谱法同时测定地下水中9种多氯联苯[J].化学分析计量,2022(10):30-34. [LU Tingting, SHI Yongli, QU Yahui, et al. Simultaneous determination of nine polychlorinated biphenyls in groundwater by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022(10): 30-34.]
- [3] LI Yanan, LI Jing, SHAO Zhiwei, et al. Quantitative analysis of 209 polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in sediments of the Raritan River estuary, USA[J]. Water Supply, 2020, 20(6): 2400-2414.
- [4] 张炜,杨永坛.稻米中多氯联苯及多溴联苯醚残留及风险评估[J].粮油食品科技,2023,31(1):135-142. [ZHANG Wei, YANG Yongtan. Analysis of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyl ethers in rice and their risk assessment[J]. Science and Technology of Cereals, Oil and Foods, 2023, 31(1): 135-142.]
- [5] YU M L, GUO Y L, HSU C C, et al. Menstruation and repro-

- duction in women with polychlorinated biphenyl (PCB) poisoning: long-term follow-up interviews of the women from the Taiwan Yucheng cohort[J]. *International Journal of Epidemiology*, 2000, 29(4): 672-677.
- [6] CRINNION W J. Polychlorinated biphenyls: persistent pollutants with immunological, neurological, and endocrinological consequences[J]. *Alternative Medicine Review*, 2011, 16(1): 5-13.
- [7] BATANG Z B, ALIKUNHI N, GOCHFELD M, et al. Congener-specific levels and patterns of polychlorinated biphenyls in edible fish tissue from the central Red Sea coast of Saudi Arabia[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 572: 915-925.
- [8] 杨杰元, 杨雪颖, 杨沛艳, 等. 多氯联苯生物降解速率常数的 QSAR 模型[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(5): 1001-1007. [YANG Jieyuan, YANG Xueying, YANG Peiyan, et al. QSAR models of rate constant for biodegradation for polychlorinated biphenyls[J]. *Chemical Research and Application*, 2022, 34(5): 1001-1007.]
- [9] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. GB 2762-2017 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 11. [National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. GB 2762-2017 National food safety standard maximum levels of contaminants in foods[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017: 11.]
- [10] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. GB 2762-2022 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022: 11-12. [National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. GB 2762-2022 National food safety standard maximum levels of contaminants in foods[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022: 11-12.]
- [11] 翟洪稳, 范素芳, 王娟, 等. 测量不确定度在食品检验中的应用及进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(5): 314-320. [ZHAI Hongwen, FAN Sufang, WANG Juan, et al. Recent progress in measurement uncertainty and its application in food inspection and detection[J]. *Food Science*, 2021, 42(5): 314-320.]
- [12] DEMEKE T, DOBNIK D. Critical assessment of digital PCR for the detection and quantification of genetically modified organisms[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410: 4039-4050.
- [13] 李静, 张居舟, 余晓娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中植物生长调节剂残留量的不确定度评定[J]. *食品科学*, 2019, 40(10): 292-297. [LI Jing, ZHANG Juzhou, YU Xiaojuan, et al. Evaluation of uncertainty in determination of plant growth regulator residues in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2019, 40(10): 292-297.]
- [14] NAIK R H, PALLAVI M S, KUMAR K P, et al. Determination of 72 chemical pesticides and estimation of measurement of uncertainty in rice using LC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. *Food Analytical Methods*, 2021, 14: 1788-1805.
- [15] 刘腾飞, 张丽, 杨代凤, 等. 气相色谱法测定茶鲜叶中 4 种有机磷农药残留量的不确定度分析[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(1): 323-331. [LIU Tengfei, ZHANG Li, YANG Daifeng, et al. Evaluation of uncertainty in determination of four organophosphorus pesticide residues in fresh tea leaves by gas chromatography[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(1): 323-331.]
- [16] 王晓宇, 聂晟翔, 何翠容, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定白酒外加六种甜味剂的不确定度评定[J]. *酿酒*, 2023, 50(2): 118-123. [WANG Xiaoyu, NIE Shengxiang, He Cuirong, et al. Evaluation of uncertainty for determination of six sweeteners added to baijiu by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Niang Jiu*, 2023, 50(2): 118-123.]
- [17] 劳贤豪, 朱银方. 发动机台架试验空气流量测量不确定度分析[J]. *航空精密制造技术*, 2022, 58(2): 23-26. [LAO Xianhao, ZHU Yinfang. Uncertainty analysis of gas flow measurement in gas turbine rig test[J]. *Aviation Precision Manufacturing Technology*, 2022, 58(2): 23-26.]
- [18] 王文兰, 郭军, 赵全东, 等. 气相色谱内标法测定鱼肉中多氯联苯不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(17): 5597-5603. [WANG Wenlan, GUO Jun, ZHAO Quandong, et al. Uncertainty analysis for the determination of polychlorinated biphenyls in fish by gas chromatography with internal standard quantification[J]. *Food Safety and Quality Detection Technology*, 2019, 10(17): 5597-5603.]
- [19] 申中兰, 袁东, 王茂森, 等. 稳定性同位素稀释气相色谱-质谱法测定金枪鱼中多氯联苯的不确定度评定[J]. *山东大学学报(理学版)*, 2013, 48(5): 34-38. [SHEN Zhonglan, YUAN Dong, WANG Maosen, et al. Uncertainty estimation in determination of polychlorinated biphenyls in tuna by stable isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Shandong University(Natural Science)*, 2013, 48(5): 34-38.]
- [20] 陈岚, 张磊. 同位素稀释气相色谱质谱联用(GC-MS)测定鱼中指示性多氯联苯的不确定度评定[J]. *预防医学情报杂志*, 2016, 32(9): 984-988. [CHEN Lan, ZHANG Lei. An evaluation of uncertainty in determination of indicator polychlorinated biphenyls(PCBs) in fish tissue by gas chromatography and mass spectrometry[J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2016, 32(9): 984-988.]
- [21] 郑怀东, 刘学光, 关丽, 等. 气相色谱法测定河蟹中多氯联苯残留量的不确定度分析[J]. *食品科学*, 2011, 32(16): 334-337. [ZHENG Huaidong, LIU Xueguang, GUAN Li, et al. Uncertainty analysis for the determination of polychlorinated biphenyls in river crab by GC[J]. *Food Science*, 2011, 32(16): 334-337.]
- [22] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2013: 4-24. [Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of measurement uncertainty[S]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2013: 4-24.]
- [23] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB5009.190-2014 食品安全国家标准食品中指示性多氯联苯的测定[S]. 北京: 中国标准出版社. [National Health and Family Planning Commission of PRC. GB5009.190-2014 National standard for food safety determination of indicative polychlorinated biphenyls in food[S]. Beijing: Standards Press of China.]
- [24] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL05-2011 测量不确定度要求的实施指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 2-7. [China National Accreditation Service for Conformity Assessment. CNAS-GL05-2011 Guidance on the application of the requirements for measurement uncertainty[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011: 2-7.]
- [25] 王开宇, 张露月, 王雪梅, 等. 电子天平称量质量的不确定度评定[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2019, 39(18): 40-42. [WANG Kaiyu, ZHANG Luyue, WANG Xuemei, et al. Uncertainty evaluation of electronic balance weighing quality[J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*, 2019, 39(18): 40-42.]
- [26] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 1036-2008 电子天平检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2008. [General Administration of

Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JJG 1036-2008 Verification regulation for electronic balance[S]. Beijing: China Metrology Press, 2008.]

[27] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JJG 196-2006 Working glass container [S]. Beijing: China Metrology Press, 2007.]

[28] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 646-2006 移液器检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007: 1-13. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JJG 646-2006 Locomotive pipette[S]. Beijing: China Metrology Press, 2007: 1-13.]

[29] 刘庆, 万力, 王新平, 等. 如何评估回收率测量结果不确定度

[J]. 中国测试, 2015, 41(S1): 82-84. [LIU Qing, WAN Li, WANG Xinping, et al. How to evaluate measurement uncertainty of recovery ratio[J]. China Measurement& Test, 2015, 41(S1): 82-84.]

[30] 付宇, 王晓婧, 廖雪, 等. 内标法测定液态消毒剂乙醇含量方法的建立[J]. 黑龙江科学, 2022, 13(20): 21-23. [FU Yu, WANG Xiaojing, LIAO Xue, et al. Establishment of ethanol content in the liquid disinfectant by internal standard method[J]. Heilongjiang Science, 2022, 13(20): 21-23.]

[31] 赵起越, 宋程, 沈秀娥, 等. 内标法与外标法测定废气中挥发性有机化合物[J]. 化工环保, 2019, 39(3): 331-336. [ZHAO Qiyue, SONG Cheng, SHEN Xiue, et al. Comparison of internal and external standard method used for determination of VOCs in waste gas[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(3): 331-336.]