

气相色谱-质谱法测定葡萄酒中邻苯二甲酸二丁酯含量的不确定度评定

李淑静*, 陈其勇, 宓捷波, 王 飞, 许 泓, 李 超, 黄钊卿
(天津出入境检验检疫局动植物与食品检测中心, 天津 300461)

摘 要: **目的** 对气相色谱-质谱法测定葡萄酒中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的方法进行不确定度分析。**方法** 依据 GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》, 采用气相色谱-质谱法测定葡萄酒中的邻苯二甲酸二丁酯类增塑剂。参照 JJF1059-1999《测量不确定度的评定与表示》, 对整个过程中不确定度的来源进行了分析。**结果** 气相色谱-质谱法测定葡萄酒中 DBP 过程中的扩展不确定度为 0.01135 mg/kg。**结论** 本方法适用于气相色谱法测定葡萄酒中邻苯二甲酸二丁酯的不确定度评定。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 不确定度; 气相色谱-质谱法; 葡萄酒

Uncertainty evaluation of the determination of bis-butyl ester in wine by gas chromatography-mass spectroscopy

LI Shu-Jing*, CHEN Qi-Yong, MI Jie-Bo, WANG Fei, XU Hong, LI Chao, Huang Zhao-Qing
(Animal & Plant & Foodstuffs Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300461, China)

ABSTRACT: Objective Uncertainty of bis-butyl ester (DBP) in measurement by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) was analyzed. **Methods** Phthalate esters in wine were determined by GC/MS according to GB/T 21911-2008 "Determination of Phthalate Esters in Foods". According to JJF 1059-1999 "Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement", the source of uncertainty in the whole process of measurement was analyzed. **Results** The results showed that the expanded uncertainty was 0.01135 mg/kg. **Conclusion** This method was applicable to the uncertainty evaluation of GC-MS determination of bis-butyl ester in wine.

KEY WORDS: phthalic acid esters; bis-butyl ester; uncertainty; gas chromatography-mass spectroscopy; wine

1 引 言

邻苯二甲酸酯(phthalate acid esters 或 phthalate esters, PAEs, 又称酞酸酯)作为塑料增塑剂用于增大产品的可塑性和提高产品强度, 在医药、化工、化妆品、农药等领域广泛使用, 其中在食品包装材料尤

其是 PVC 产品中大量使用^[1]。PAEs 的生产量大, 全球每年产量约为 500 万吨^[2]。PAEs 容易从塑料中迁移到外环境, 造成大气、水体、土壤和食品的污染^[3-8]。2011 年 5 月 27 日, 媒体报道台湾 16 批食品遭塑化剂邻苯二甲酸二丁酯(bis-butyl ester, DBP)的污染, 在此次污染事件中 DBP 是作为分散剂和乳化

*通讯作者: 李淑静, 工程师, 主要研究方向为食品安全和仪器分析。E-mail: lisj0@tjciq.gov.cn

*Corresponding author: LI Shu-Jing, Engineer, Animal & Plant & Foodstuffs Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, 158# Jinmen Road, Free-trade zone, Tianjin port, Tianjin 300461, China. E-mail: lisj0@tjciq.gov.cn

剂被违规应用在饮料中。因此对食品中的 DBP 等塑化剂的严格监控和准确的检测对于保障食品安全,维护消费者权益具有重要的意义。测量不确定度是表征合理赋予被测量之值的分散性^[9-11],与测量结果相联系的参数,其决定了测量结果的使用价值。PAEs 的检测通常采用气相色谱质谱法^[12,13]。本研究根据 GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[14]和 JJF1059-1999《测量不确定度的评定与表示》^[15]方法进行不确定的测量和评定。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪; 6890+5975, 美国安捷伦科技有限公司

正己烷(色谱纯), 氯化钠(优级纯), 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)(>99%, Dr. Ehrenstorfer 公司), 葡萄酒样品为市售进口法国波尔多干红葡萄酒。

2.2 测定方法

称取混合均匀液体试样 5.0 g, 加入正己烷 2.0 mL, 加入饱和 NaCl, 振荡 1 min, 静置分层。取上清液进行 GC-MS 测定。结果需扣除空白值, 外标法定量。

2.3 GC-MS 仪器条件

色谱柱: DB-5MS; 检测器温度 280℃; 进样口温度 250℃; 柱温升温程序: 60℃保持 1 min, 以 20℃/min 升至 220℃保持 1 min, 再以 5℃/min 升至 280℃, 保持 4 min。质谱采用选择离子扫描模式, 电离能量 70 eV, 溶剂延迟时间为 5 min, 监测离子为: 149:223:205:121, 其中 149 为定量离子。

2.4 数学模型

葡萄酒中 DBP 的计算公式:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m}$$

式中:

X_i —试样中每种被测化合物含量, 单位: mg/kg;

A_i —样液中每种被测化合物的峰面积;

C_i —标准工作液中每种化合物的浓度, 单位: $\mu\text{g/mL}$;

V —样液最终定容体积, 单位: mL;

A_{is} —标准工作液中每种化合物的峰面积;

m —最终样液代表的试样质量, 单位: g。

3 结果与分析

3.1 测量重复性引入的标准不确定度

对一个空白葡萄酒样品(未检测到 DBP)添加 0.3 mg/kg 标准样品后分别 10 次平行测定, 结果见表 1。

表 1 葡萄酒中 DBP 含量的测定结果

Table 1 The content of DBP in wine

序号	样品质量/ mg	样品响应	样品含量 w/ mg kg ⁻¹	回收率 R/%
1	4.8756	8879787	0.29	97.61
2	4.9987	10258298	0.32	106.24
3	5.0013	10351484	0.32	106.93
4	4.9878	10686902	0.33	109.91
5	5.0133	10224724	0.32	105.66
6	4.9965	10547910	0.33	108.61
7	5.0038	10390685	0.32	107.19
8	5.0087	10382835	0.32	107.02
9	5.0123	10804686	0.33	110.31
10	4.9887	10499597	0.33	108.39
平均值	4.98867	10302690.8	0.32	106.79
标准偏差	0.04	532058	0.01	3.56

在日常检测过程中, 通常将两次平行测定结果的平均值作为最终测定结果。因此重复性测定引入的不确定度和相对不确定度分别为:

$$u(\bar{w}) = \frac{s(\bar{w})}{\sqrt{2}} = \frac{0.01}{\sqrt{2}} = 0.0071(\text{mg/kg})$$

$$\frac{u(\bar{w})}{\bar{w}} = \frac{0.0071}{0.32} = 0.0221$$

回收率测定包含了整个测量过程及操作(前处理和仪器测定)带来的不确定度, 是随机重复测量, 按 A 类评定, 回收率引入的标准不确定度如下:

$$u(\bar{R}) = \frac{s(\bar{R})}{\sqrt{2}} = \frac{3.56\%}{\sqrt{2}} = 2.518\%$$

$$\frac{u(\bar{R})}{\bar{R}} = \frac{2.518\%}{106.79\%} = 0.02358$$

用 t 检验判定回收率 R 与 1 是否存在显著性差异, $t = \frac{|1 - R|}{s(R)} = \frac{|1 - 1.0679|}{2.518\%} = 2.697$, 在自由度为 9, 置信度为 95% 时, 双尾 t 检验的临界值为 2.262, 本研究中双 t 检验的值为 2.697, 表明: 回收率与 1 之间存在显著性差异, 因此, 需要使用回收率来校正分析结果。

由于回收率的相对标准不确定度小于盲样测量重复性相对标准不确定度,这里同时考虑了测量仪器、定容体积、质量测量等各方面的随机影响,因此在该浓度下认为重复性引入的不确定度包含了回收率引入的不确定度,在后面的各分量讨论中将不考虑这些随机影响。

3.2 样品最终提取净化浓缩液浓度测定引入的不确定度 $u(c)$

3.2.1 标准储备液引入的标准不确定度 $u_1(c)$

根据标准证书, DBP 标准储备液的不确定度为3%, 置信区间为95%, $k=2$ 。

3.2.2 标准工作溶液配制过程中引入的标准不确定度 $u_2(c)$

配制标准工作溶液是采用移液枪移取适量 DBP 储备液并定容于 10 mL 容量瓶中, 因此标准工作溶液配制过程中的不确定度主要是由移液枪引入的不确定度和定容标样引入的不确定度构成的。

根据移液枪的说明书、校准结果可知: 移液枪移取体积 $V_1=10 \mu\text{L}$ 时的最大允差为 $\pm 1.5\%$, 考虑其为正态分布, $k=3$, 因此, 移液枪校正引入的不确定度:

$$u_{21}(V_1) = \frac{0.010 \times 1.5\%}{3} = 0.00005(\text{mL})$$

$$\frac{u_{21}(V_1)}{V_1} = \frac{0.00005}{0.01} = 0.005$$

实验室温度变化的范围为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。移取 $10 \mu\text{L}$ 体积时, 20°C 下有机溶剂的体积膨胀系数为 $1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 假定温度均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 则温度变化引入的不确定度:

$$u_{22}(V_1) = \frac{V_1 \times 1 \times 10^{-3} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.0003(\text{mL})$$

$$\frac{u_{22}(V_1)}{V_1} = \frac{0.0003}{0.010} = 0.003$$

将以上两个数据其合并得移液器引入的相对不确定度:

$$\frac{u_2(V_1)}{V_1} = \sqrt{\left[\frac{u_{21}(V_1)}{V_1}\right]^2 + \left[\frac{u_{22}(V_1)}{V_1}\right]^2} = 0.00583$$

定容标样引入的标准不确定度与移液枪移取体积引入的不确定度相似, 定容标样使用 10 mL(V_2)的容量瓶, 其最大容量的允许误差为 $\pm 0.020 \text{ mL}$, 考虑到三角分布, $k = \sqrt{6}$, 容量瓶校准引入的标准不确定度:

$$u_{21}(V_2) = \frac{0.02}{k} = 0.00817$$

$$\frac{u_{21}(V_2)}{V_2} = \frac{0.00817}{10} = 0.00082$$

温度变化引入的标准不确定度:

$$u_{22}(V_2) = \frac{V_2 \times 1 \times 10^{-3} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.02887(\text{mL})$$

$$\frac{u_{22}(V_2)}{V_2} = \frac{0.02887}{10} = 0.002887$$

定容标样溶液引入的相对标准不确定度:

$$\frac{u_2(V_2)}{V_2} = \sqrt{\left[\frac{u_{21}(V_2)}{V_2}\right]^2 + \left[\frac{u_{22}(V_2)}{V_2}\right]^2} = 0.00300$$

标准溶液引入的相对标准不确定度:

$$\frac{u_2(c)}{c} = \sqrt{\left[\frac{u_2(V_1)}{V_1}\right]^2 + \left[\frac{u_2(V_2)}{V_2}\right]^2} = 0.00656$$

由标准曲线获得的样品最终定容浓缩液的浓度引入的相对标准不确定度:

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left[\frac{u_1(c)}{c}\right]^2 + \left[\frac{u_2(c)}{c}\right]^2} = 0.03071$$

3.3 称量样品引入的标准不确定度 $u(m)$

天平校准证书说明校准的允差为 $\pm 0.0001 \text{ g}$, 按均匀分布考虑, 则称量 0.5 g 葡萄酒样品引入的标准不确定度:

$$u(m) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.00005774(\text{g})$$

$$\frac{u(m)}{m} = \frac{0.00005774}{0.5} = 0.00012$$

3.4 合成标准不确定度

上述相对标准不确定度相互独立, 则合成标准不确定度:

$$\frac{u(w)}{w} = \sqrt{\left[\frac{u(c)}{c}\right]^2 + \left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(c)}{c}\right]^2} = 0.03784$$

合成标准不确定度 $u(w)=0.03784 \times 0.30=0.01135 \text{ mg/kg}$

3.5 扩展不确定度及测定结果的表示

取包含因子 $k=2$, 葡萄酒中 DBP 含量的扩展不确定度 $U=ku(w)=0.01135 \times 2 \approx 0.0227 \text{ mg/kg}$, $k=2$ 。

4 结 论

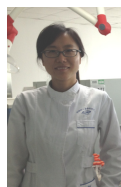
本方法适用于气相色谱法测定葡萄酒中邻苯二甲酸二丁酯的不确定度评定。GC-MS 法测定葡萄酒中 DBP 含量的测定结果为 0.35 ± 0.0227 mg/kg, $k=2$ 。

参考文献

- [1] 廖琳, 杨坪, 赵云芝, 等. 串联四极杆质谱(GC-QqQ-MSPMS)测定土壤中的邻苯二甲酸酯与多环芳烃[J]. 中国环境监测, 2008, 24(5): 14-16.
- Liao C, Yang P, Zhao YZ, *et al.* Application of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in the quantification-confirmation of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in soil [J]. Environ Monit China, 2008, 24, (5): 14-16.
- [2] Blair JD, Ikononou MG, Kelly BC, *et al.* Ultra-trace determination of phthalate ester metabolites in seawater, sediments, and biota from an urbanized marine inlet by LC/ESI-MS/MS [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(16): 6262-6268.
- [3] Fromme H, Gruber L, Seckin E, *et al.* Phthalates and their metabolites in breast milk--results from the bavarian monitoring of breast milk (BAMBI) [J]. Environ Int, 2011, 37(4): 715-722.
- [4] Sánchez-Avila J, Tauler R, Lacorte S. Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: sources distribution and potential risk [J]. Environ Int, 2012, 46: 50-62.
- [5] Martí N, Aguado D, Segovia-Martínez L, *et al.* Occurrence of priority pollutants in WWTP effluents and Mediterranean coastal waters of Spain [J]. Mar Pollut Bull, 2011, 62(3): 615-625.
- [6] Chee KK, Wong MK, Lee HK. Microwave extraction of phthalate esters from marine sediment and soil [J]. Chromatographia, 1996, 42(7/8): 378-384.
- [7] Sánchez-Avila J, Fernandez-Sanjuan M, Vicente J, *et al.* Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J. Chromatogr A, 2011, 1218(38): 6799-6811.
- [8] Guo Y, Kannan K. Challenges encountered in the analysis of phthalate esters in foodstuffs and other biological matrices [J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 404(9): 2539-2554.
- [9] 姜义, 张春雨, 陈虹, 等. 火焰原子吸收光谱法测定白酒中铅的不确定度分析[J]. 职业与健康, 2011, 27(13): 1481-1482.
- Jiang Y, Zhang CY, Chen H, *et al.* Analysis uncertainty in determination of Lead in white spirit by flame atomic absorption spectrometry [J]. Occup Health, 2011, 27(13): 1481-1482.
- [10] 杨洋, 徐春祥, 车文军. 高效液相色谱法测定奶粉中的三聚氰胺及其不确定度分析[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 250-253.
- Yang Y, Xu CX, Che WJ. Uncertainty evaluation of HPLC determination of melamine in milk powder chromatography [J]. Food Sci, 2010, 31(4): 250-253.
- [11] 邹洁. 洗发液中有效物含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2006, 15(5): 11-13.
- Zou J. Evaluation of uncertainty for the content of effective substance in shampoo [J]. Chem Anal Meterage, 2006, 15(5): 11-13.
- [12] 石凤凉, 柯常亮, 林钦, 等. 气相色谱-质谱法测定水产品中 15 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的残留量[J]. 分析测试学报, 2013, 32(8): 915-922.
- Shi FL, Ke CL, Lin Q, *et al.* Determination of fifteen types of phthalic acid esters plasticizer residues in aquatic products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(8): 915-922.
- [13] 颜春荣, 徐春祥, 武中平, 等. 气质联用法测定含乳饮料中的邻苯二甲酸酯及其不确定度分析[J]. 乳业科学与技术, 2012, 35(1): 36-39.
- Yan CR, Xu CX, Wu ZP, *et al.* GC-MS determination and uncertainty analysis of phthalate acid esters in milk-containing beverages [J]. J Dairy Sci Technol, 2012, 35(1): 36-39.
- [14] GB/T21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- GB/T 21911-2008 Determination of phthalate esters in foods [S].
- [15] JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示指南[S].
- JJF 1059-1999 Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement [S].

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



李淑静, 工程师, 主要研究方向为食品安全和仪器分析。

E-mail: lisj0@tjciq.gov.cn