

# 高效液相色谱法测定化妆品中苯氧乙醇含量的 不确定度评定

王海燕, 李彬, 孙磊\*, 路勇\*

(中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

**摘要:** **目的** 评定《化妆品中防腐剂的检测方法(征求意见稿)》中高效液相色谱法测定化妆品中苯氧乙醇含量的不确定度。**方法** 依据国家计量技术规范 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》对苯氧乙醇测定中的不确定度来源进行分析。通过建立数学模型量化不确定度分量, 计算合成不确定度和扩展不确定度。**结果** 当样品中苯氧乙醇的含量为 0.439%时, 扩展不确定度为 0.016%, 苯氧乙醇含量表示为  $0.439\% \pm 0.016\%$ 。**结论** 该方法测量化妆品中苯氧乙醇含量的不确定度总体较小, 方法相对准确可靠。此次评定的不确定度主要来源为重复性测量、标准曲线配制和样品定容 3 个方面。**关键词:** 不确定度; 苯氧乙醇; 化妆品; 防腐剂; 高相液相色谱法

## Uncertainty evaluation in determination of 2-phenoxyethanol in cosmetic by high performance liquid chromatography

WANG Hai-Yan, LI Bin, SUN Lei\*, LU Yong\*

(National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the uncertainty of determination of 2-phenoxyethanol in cosmetic using high performance liquid chromatography according to “*Method for the detection of preservatives in cosmetics (draft for comments)*”. **Methods** The sources of uncertainty in determination of 2-phenoxyethanol were analyzed according to the national measurement technical specification JJF 1059.21-2012 *Evaluation and expression of uncertainty in measurement*. The combined uncertainty and extended uncertainty were calculated by establishing mathematical model. **Results** When the 2-phenoxyethanol content in the sample was 0.439%, the expanded uncertainty was 0.016%, and the 2-phenoxyethanol content was expressed as  $0.439\% \pm 0.016\%$ . **Conclusion** The uncertainty of determination of 2-phenoxyethanol in cosmetic is relatively small, and the method is accurate and reliable. The main sources of uncertainty are from the repeatability of sample measurement, standard solution preparation and sample volume determination.

**KEY WORDS:** uncertainty; 2-phenoxyethanol; cosmetic; preservatives; high performance liquid chromatography

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0211002)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFF0211002)

\*通讯作者: 路勇, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全。E-mail: luyong0560@126.com

孙磊, 研究员, 主要研究方向为食品化妆品安全。E-mail: dasunlei@sina.com

\*Corresponding author: LU Yong, Ph.D, Professor, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China. E-mail: luyong0560@126.com

SUN Lei, Professor, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China. E-mail:

dasunlei@sina.com

## 1 引言

测量不确定度作为度量结果可信度的方法在分析化学中广泛应用<sup>[1]</sup>。据文献报道已有相关研究对化妆品中苯扎氯铵<sup>[2,3]</sup>、苯甲醇<sup>[4,5]</sup>、三氯生<sup>[6]</sup>、对羟基苯甲酸甲酯<sup>[5,7]</sup>等防腐剂进行不确定度评定,关于苯氧乙醇的评定较为少见。通过前期的检测工作,掌握到婴幼儿化妆品所使用的防腐剂绝大部分以苯氧乙醇为主。为了补充苯氧乙醇不确定度相关数据,采用《化妆品中防腐剂的检测方法(征求意见稿)》<sup>[8]</sup>“甲基异噻唑啉酮等 23 种组分测定方法”对苯氧乙醇进行测定并依据国家计量技术规范 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[9]</sup>和《化学分析中不确定度的评估指南》<sup>[1]</sup>对苯氧乙醇测定中的不确定度来源进行分析评定,为评定测量结果质量和方法的可靠性提供科学依据。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

U3000 型高效液相色谱仪(带有二极管阵列检测器,美国 Thermo 公司); AL204 电子天平、XP205 电子天平 [ $d=0.00001$  g,梅特勒-托利多(中国)有限公司]; CF16RXII 离心机(日本日立公司)。

苯氧乙醇对照品(纯度 99.8%,广州 Bepure 公司); 乙腈、甲醇、磷酸(色谱纯,美国 Fisher 公司); 实验室用水为超纯水。

### 2.2 环境条件

温度为(20±4) °C,相对湿度≤75%。

### 2.3 色谱条件

色谱柱: 资生堂 MGII C<sub>18</sub>(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 其他条件见《化妆品中防腐剂的检测方法(征求意见稿)》<sup>[7]</sup>“甲基异噻唑啉酮等 23 种组分 5.3”。

### 2.4 实验方法

称取苯氧乙醇对照品 192.58 mg 于 10 mL 棕色容量瓶中,用乙腈溶解并定容至刻度,即得苯氧乙醇的标准储备溶液。用移液器和容量瓶配制标准系列溶液。

样品处理: 称取样品 1.0 g 于具塞比色管中,加入甲醇 8 mL,涡旋振荡 30 s,超声提取 20 min,用甲醇定容至 10 mL,摇匀,以 10000 r/min 离心 5 min。取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤,上机分析。

## 3 结果与分析

### 3.1 数学模型

样品中苯氧乙醇含量的计算表达式为:

$$\omega = \frac{\rho \times V \times 10^{-4}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\omega$ -试样中苯氧乙醇含量, %;

$\rho$ -样品溶液中测得的苯氧乙醇的质量浓度, μg/mL;

$V$ -试样定容体积, mL;

$m$ -样品的称样量, g。

### 3.2 测量不确定度的来源

由式(1)分析测量不确定度的主要来源有:

标准系列溶液引入的不确定度  $u(\text{标})$ : 包括标准物质纯度引入的不确定度  $u(\text{标}_p)$ ; 标准物质称量引入的不确定度  $u(\text{标}_m)$ ; 标准曲线配制过程引入的不确定度  $u(\text{标}_v)$ ; 标准曲线拟合引入的不确定度  $u(\text{标}_\rho)$ 。

被测样品均匀性和处理过程一致性引入的不确定度  $u(\text{样})$ : 包括样品称量引入的不确定度  $u(\text{样}_m)$ ; 样品定容引入的不确定度  $u(\text{样}_v)$ ; 重复性引入的标准不确定度  $u(\text{样}_\omega)$ 。

测量时液相色谱仪引入的不确定度  $u(\text{仪})$ 。

测量模型中输入量估计值相互独立,采用相对标准不确定度合成公式计算:  $u_{\text{rel}}^2(x) = \sum_{i=1}^n u_{\text{rel}}^2(x_i)$ , 即

$$u_{\text{rel}}(x) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}^2(\text{标}_p) + u_{\text{rel}}^2(\text{标}_m) + u_{\text{rel}}^2(\text{标}_v) + u_{\text{rel}}^2(\text{标}_\rho)}{+u_{\text{rel}}^2(\text{样}_m) + u_{\text{rel}}^2(\text{样}_v) + u_{\text{rel}}^2(\text{样}_\omega) + u_{\text{rel}}^2(\text{仪})}} \quad (2)$$

### 3.3 测量不确定度分量的量化

#### 3.3.1 标准系列溶液引入的相对标准不确定度 $[u_{\text{rel}}(\text{标})]$

(1) 标准物质纯度引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{标}_p)]$

从标准物质证书上查得苯氧乙醇对照品的纯度为 99.8%,  $U = \pm 2\%$  ( $k=2$ ), 则  $u_{\text{rel}}(\text{标}_p) = \frac{0.2\%}{99.8\% \times 2} = 0.00100$ 。

(2) 标准物质称量引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{标}_m)]$

标准物质称量采用精度  $d=0.00001$  g 的电子天平,  $e=10d$  即  $e=0.1$  mg<sup>[10]</sup>。其称量的测量不确定度分量应包括天平最大示值误差  $u(\text{标}_{m1})$ 、重复性  $u(\text{标}_{m2})$ 、分辨力  $u(\text{标}_{m3})$ 、偏载  $u(\text{标}_{m4})$  等的影响。根据该仪器计量检定证书结果,对其各分量的标准不确定度进行计算<sup>[2,11]</sup>

在 5 g 量程范围内,天平示值误差为  $-0.2e$  即  $-0.02$  mg, 则其区间半宽度为 0.02 mg, 按均匀分布  $k=\sqrt{3}$  计算, 则

$$u(\text{标}_{m1}) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.0115 \text{ mg}。$$

检定证书给出天平的重复性误差为  $0.1e$  即  $0.01$  mg, 则其区间半宽度为 0.005 mg, 按均匀分布  $k=\sqrt{3}$  计算, 则

$$u(\text{标}_{m2}) = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.00289 \text{ mg}。$$

天平分辨力为 0.01 mg, 则其区间半宽度为 0.005 mg,

按均匀分布  $k=\sqrt{3}$  计算,  $u(\text{标}_{m3}) = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.00289 \text{ mg}。$

天平仪器偏载误差为  $-0.9e$  即  $-0.09$  mg, 则其区间半宽度为 0.09 mg, 按均匀分布  $k=\sqrt{3}$  计算, 则

$$u(\text{标}_{m4}) = \frac{0.09}{\sqrt{3}} = 0.0519 \text{ mg}。$$

此外,环境温度、大气浮力和重力加速度可忽略不计。由于称量标准物质采用减量法,存在 2 次称重,因此以上 4 项合成标准不确定度为:

$$u(\text{标}_m) = \sqrt{2 \times (0.0115^2 + 0.00289^2) + 0.00289^2 + 0.0519^2} = 0.0754 \text{ mg}$$

称取标准物质 192.58 mg,则标准物质称量引入的相对合成标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\text{标}_m) = 0.0754/192.58 = 0.000392$ 。

(3) 标准曲线配制过程引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{标}_v)]$

标准曲线配制过程引入的不确定度主要来源于量具误差和环境温度<sup>[12]</sup>,该过程使用计量检定合格的 1、5 mL 移液器和 10 mL 容量瓶。标准物质称量后转移至 10 mL 容量瓶并用乙腈定容,配制成标准储备液,并用 5 mL 移液器吸取储备液至 50 mL 容量瓶,用甲醇定容配制成标准中间液,之后按照检测方法中要求配制标准工作曲线: 960.97  $\mu\text{g/mL}$ (用 5 mL 移液器吸取中间液 5~10 mL 容量瓶用甲醇定容)、384.39  $\mu\text{g/mL}$ (用 5 mL 移液器吸取中间液 4~10 mL 容量瓶用甲醇定容)、192.19  $\mu\text{g/mL}$ (用 5 mL 移液器吸取中间液 2~10 mL 容量瓶用甲醇定容), 38.44、19.22 和 1.92  $\mu\text{g/mL}$  均用从上一数量级标准溶液稀释而成(用 1 mL 移液器吸取上级标准溶液 1~10 mL 容量瓶用甲醇定容),最终标准曲线配制过程中量具使用的次数如表 1 所示。根据 JJG 646-2006《移液器》<sup>[13]</sup>检定规程,1 mL 移液器在检定点为 1 mL 时对应容量允许误差为  $\pm 1.0\%$  即  $\pm 0.01$  mL; 5 mL 移液器在检定点为 2.5 和 5 mL 时对应容量允许误差为  $\pm 0.5\%$  和  $\pm 0.6\%$ ,使用容量分别为 2、4 和 5 mL,容量允许误差分别按  $\pm 0.5\%$ 、 $\pm 0.6\%$  和  $\pm 0.6\%$  计算,即  $\pm 0.01$ 、 $\pm 0.024$  和  $\pm 0.03$  mL。

根据 JJG 646-2006《移液器》<sup>[13]</sup>和 JJG 196-2006《常用玻璃量器》<sup>[14]</sup>检定规程规定的最大允许误差,按照公式(3)计算由量具允差引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V_{\text{校准}})$ 。已知实验室温度为 22  $^{\circ}\text{C}$ ,量具在 20  $^{\circ}\text{C}$  校准,查得乙腈(标准储备液)和甲醇(标准曲线)体积膨胀系数分别为  $1.37 \times 10^{-3}$  和  $1.20 \times 10^{-3}$ ,按照公式(4)计算环境温度引起的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V_{\text{温度}})$ 。

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{校准}}) = \frac{a_{\text{校准}}}{k \times V} \quad (3)$$

式中:  $a$ -量具校准引起的体积偏差(最大允许误差);

$k = \sqrt{3}$ (按均匀分布计算);

$V$ -标准溶液的体积。

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{温度}}) = \frac{a_{\text{温度}}}{k \times V} \quad (4)$$

式中:  $a$ -温度波动引起的体积偏差,等于温度波动  $\times$  体积膨胀系数  $\times$  使用体积;

$k = \sqrt{3}$ (按均匀分布计算);

$V$ -标准溶液的体积。

根据各分量(见表 1)合成标准曲线配制过程引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\text{标}_v) = 0.0135$ 。

(4) 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{标}_\rho)]$

实验采用最小二乘法对峰面积  $A$ -浓度  $\rho$  进行线性拟合。由标准曲线拟合引入的标准不确定度  $u_\rho$  按公式(5)计算:

$$u_\rho = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_0 - \bar{\rho})^2}{S_{xx}}} \quad (5)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (B_0 + B_1 \rho_i)]^2}{n-2}} \quad (6)$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (\rho_j - \bar{\rho})^2 \quad (7)$$

式中:  $S$ -残差标准偏差;  $A_i$ -第  $i$  次标准溶液峰面积响应值;  $B_0$ -截距;  $B_1$ -斜率;  $p$ -试样平行测定次数;  $n$ -测定工作曲线的标准点数( $n=12$ );  $\rho_0$ -被测样品溶液中苯氧乙醇的质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $\bar{\rho}$ -工作曲线各点质量浓度的平均值,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $S_{xx}$ -工作曲线质量浓度差的平方和,  $(\mu\text{g/mL})^2$ 。

本方法对 6 个不同浓度的苯氧乙醇标准溶液进行了测定,每个浓度测定 2 次,计算结果见表 2。样品检验结果均为独立 2 次测量得均值,由标准曲线校准计算得到化妆品中苯氧乙醇质量浓度为  $\rho_0 = 451.24 \mu\text{g/mL}$ 。则

$$u_\rho = \frac{0.0648}{0.0573} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{12} + \frac{(451.24 - 266.19)^2}{684869.36}} = 0.900, \text{ 则 } u_{\text{rel}}(\text{标}_\rho) = 0.900/451.24 = 0.00199。$$

3.3.2 被测样品均匀性和处理过程一致性引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{样})]$

(1) 样品称量引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{样}_m)]$

同 3.3.1(2), 样品称量采用精度  $d=0.0001$  g 的电子天平称量,  $e=10d$  即  $e=1$  mg, 称样量约为 1 g。

在 50 g 量程范围内,天平示值误差为 0.3  $e$  即 0.3 mg, 则其区间半宽度为 0.3 mg, 按均匀分布  $k = \sqrt{3}$  计算, 则

$$u(\text{样}_{m1}) = \frac{0.3}{\sqrt{3}} = 0.173 \text{ mg}。$$

检定证书给出天平的重复性误差为 0.1  $e$  即 0.1 mg, 则其区间半宽度为 0.05 mg, 按均匀分布  $k = \sqrt{3}$  计算, 则

$$u(\text{样}_{m2}) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.0289 \text{ mg}。$$

天平分辨力为 0.1 mg, 则其区间半宽度为 0.05 mg, 按均匀分布  $k = \sqrt{3}$  计算, 则  $u(\text{样}_{m3}) = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.0289 \text{ mg}$

天平仪器偏载误差为  $-0.3e$  即  $-0.3$  mg, 则其区间半宽度为 0.3 mg, 按均匀分布  $k = \sqrt{3}$  计算, 则

$$u(\text{样}_{m4}) = \frac{0.3}{\sqrt{3}} = 0.173 \text{ mg}。$$

样品质量是由 2 次称量所得(去皮和样品称量), 因此

以上 4 项合成标准不确定度

$$u(\text{样}_m) = \sqrt{2 \times (0.173^2 + 0.0289^2) + 0.0289^2 + 0.173^2} = 0.351 \text{ mg}。$$

称取样品 2 份, 称样量分别为 1.0364 和 1.0220 g。则样品称量引入的相对合成标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\text{样}_m) = \sqrt{0.000351^2 \times (\frac{1}{1.0364^2} + \frac{1}{1.0220^2})} = 0.000482。$

(2) 样品定容引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{样}_v)]$

根据 JJG 10-2005《专用玻璃量器》<sup>[15]</sup>规定, 10 mL 比色管容量允差为  $\pm 0.10$  mL, 从表 1 样品定容过程引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\text{样}_v) = 0.00840。$

(3) 重复性引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{样}_\omega)]$

采用同一样品进行 10 次重复性试验评价, 结果为: 0.429%、0.435%、0.434%、0.428%、0.444%、0.449%、0.426%、0.453%、0.451%、0.455%; 平均值为: 0.440%。按 A 类评定应用贝塞尔公式计算  $s = 0.0112%$ 。在实际测量中, 连续测量 2 次的平均值作为测量结果, 则标准不确定度

$$u(\omega) = \frac{0.0112\%}{\sqrt{2}} = 0.00792\%。 \text{ 则被测样品平行实验重复性}$$

引入的相对标准不确定度为:  $u_{\text{rel}}(\omega) = 0.00792/0.440 = 0.0180。$

3.3.3 液相色谱仪引入的相对标准不确定度  $[u_{\text{rel}}(\text{仪})]$

由校准证书上可知, 实验用 U3000 高效液相色谱仪定量测量重复性  $RSD = 0.20\%$ , 则相对扩展不确定度为 0.20%, 按均匀分布计算, 则液相色谱仪的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\text{仪}) = \frac{0.0020}{\sqrt{3}} = 0.00115。$

$$u_{\text{rel}}(\text{仪}) = \frac{0.0020}{\sqrt{3}} = 0.00115。$$

3.3.4 相对标准合成不确定度的计算

测量相对标准不确定度各分量的分析结果见表 3。图 1 为各分量的柱状对比图, 可以更加清晰的对比各分量大小。

由公式(2)计算相对合成标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\omega) = \sqrt{0.00100^2 + 0.000392^2 + 0.0155^2 + 0.00199^2 + 0.000482^2 + 0.00840^2} = 0.0253$$

表 1 量具的相对标准不确定度

Table 1 Relative standard uncertainty of measuring tools

用途	量具	使用次数	使用容量/mL	容量允差/mL	使用温度/°C	体积膨胀系数/°C <sup>-1</sup>	$u_{\text{rel}}$ 校准	$u_{\text{rel}}$ 温度	合成 $u_{\text{rel}}$	次数合成 $u_{\text{rel}}$
	10 mL 容量瓶 (A 级)	1	10	$\pm 0.02$	22	$1.37 \times 10^{-3}$	0.00115	0.00158	0.00195	
	50 mL 容量瓶 (A 级)	1	50	$\pm 0.05$	22	$1.20 \times 10^{-3}$	0.00058	0.00139	0.00151	
曲线配制过程	1 mL 移液器	3	1	$\pm 0.01$	22	$1.20 \times 10^{-3}$	0.00577	0.00139	0.00594	$\sqrt{0.00195^2 + 0.00151^2 + 0.00594^2 \times 3 + 0.00373^2 \times 2 + 0.00373^2 + 0.00321^2 + 0.00180^2 \times 6} = 0.0135$
	5 mL 移液器	2	5	$\pm 0.03$	22	$1.20 \times 10^{-3}$	0.00346	0.00139	0.00373	
	5 mL 移液器	1	4	$\pm 0.024$	22	$1.20 \times 10^{-3}$	0.00346	0.00139	0.00373	
	5 mL 移液器	1	2	$\pm 0.01$	22	$1.20 \times 10^{-3}$	0.00289	0.00139	0.00321	
	10 mL 容量瓶 (A 级)	6	10	$\pm 0.02$	22	$1.20 \times 10^{-3}$	0.00115	0.00139	0.00180	
样品定容过程	10 mL 比色管	2	10	$\pm 0.10$	22	$1.20 \times 10^{-3}$	0.00577	0.00139	0.00594	$\sqrt{0.00594^2 \times 2} = 0.00840$

表 2 标准曲线拟合结果计算

Table 2 Results of standard curve fitting

浓度 $\rho/(\mu\text{g/mL})$	峰面积 $A_1/(m\text{AU}\cdot\text{min})$	峰面积 $A_2/(m\text{AU}\cdot\text{min})$	$n$	$\bar{\rho}$	标准曲线	$S$	$S_{xx}$
1.92	0.71	0.69					
19.22	1.70	1.70					
38.44	2.81	2.80			$A = 0.0573\rho + 0.6262$		
192.19	11.63	11.65	12	266.19	相关系数 $r=1$	0.0648	684869.36
384.39	22.79	22.77			斜率 $B_1=0.0573$		
960.97	55.65	55.65			截距 $B_0=0.6262$		

表 3 各分量相对标准不确定度一览表

Table 3 Relative standard uncertainty of each component

分量	不确定度来源	分布	类型	相对标准不确定度
$u_{\text{rel}}(\text{标}_p)$	标准物质纯度	正态	B 类	$u_{\text{rel}}(\text{标}_p)=0.00100$
$u_{\text{rel}}(\text{标}_m)$	标准物质称量	均匀	B 类	$u_{\text{rel}}(\text{标}_m)=0.000392$
$u_{\text{rel}}(\text{标}_v)$	标准曲线配制过程	均匀	B 类	$u_{\text{rel}}(\text{标}_v)=0.0155$
$u_{\text{rel}}(\text{标}_\rho)$	标准曲线拟合	正态	A 类	$u_{\text{rel}}(\text{标}_\rho)=0.00199$
$u_{\text{rel}}(\text{样}_m)$	样品称量	均匀	B 类	$u_{\text{rel}}(\text{样}_m)=0.000482$
$u_{\text{rel}}(\text{样}_v)$	样品定容	均匀	B 类	$u_{\text{rel}}(\text{样}_v)=0.00840$
$u_{\text{rel}}(\omega)$	重复性	正态	A 类	$u_{\text{rel}}(\omega)=0.0180$
$u_{\text{rel}}(\text{仪})$	液相色谱仪定量重复性	均匀	B 类	$u_{\text{rel}}(\text{仪})=0.00115$

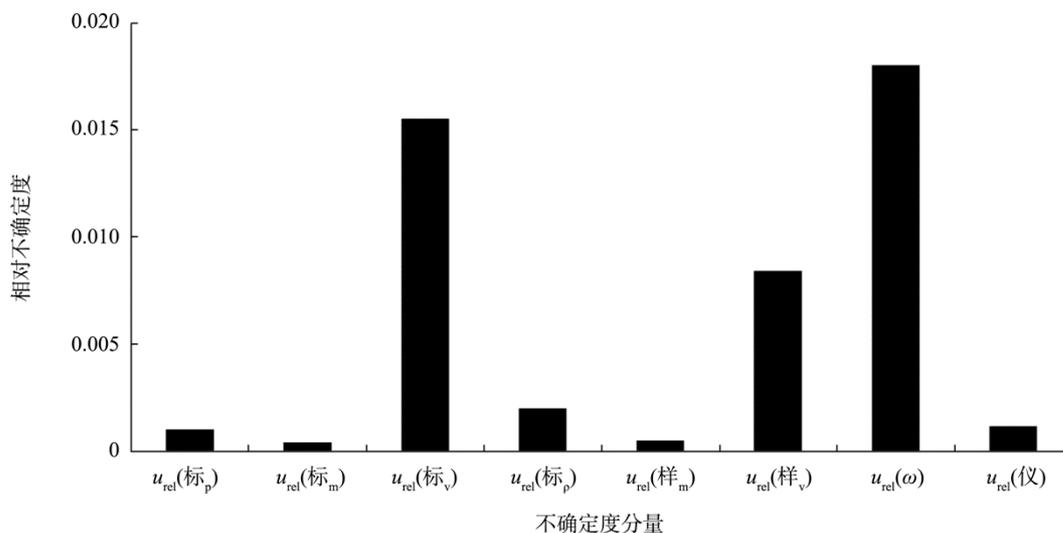


图 1 各分量相对标准不确定度

Fig.1 Relative standard uncertainty of each component

### 3.3.5 相对标准扩展不确定度

根据模型和 2 次独立样品的实验结果得到含量为 0.439%。因此，其平均含量的相对标准不确定度分别为：

$$u_{\text{rel}}(\bar{\omega}) = \frac{0.0253}{\sqrt{2}} = 0.0179。$$

取置信概率为 95%，包含因子  $k=2$ ，则相对标准扩展不确定度为： $u_{\text{rel}}(\bar{\omega}) = ku_{\text{rel}}(\bar{\omega}) = 2 \times 0.0179 = 0.0358$ 。

### 3.3.6 标准扩展不确定度

化妆品中苯氧乙醇标准扩展不确定度  $U(\bar{\omega}) = \omega U_{\text{rel}}(\bar{\omega}) = 0.439\% \times 0.0358 = 0.0157$ 。

### 3.3.7 不确定报告

化妆品中苯氧乙醇含量为： $\omega = 0.439\% \pm 0.016\%$ ， $k=2$ 。

## 4 结论

由上述评定结果可知，用《化妆品中防腐剂的检测方法(征求意见稿)》“甲基异噻唑啉酮等 23 种组分”中高效液相色谱法测定化妆品中苯氧乙醇含量，当样品中苯氧乙醇的含量为 0.439% 时，扩展不确定度为 0.016%，苯氧乙醇含

量表示为  $0.439\% \pm 0.016\%$ ， $k=2$ 。该方法的不确定度总体较小，方法比较准确可靠。此次评定的不确定度主要来源为重复性测量、标准曲线配制和样品定容等，除了使用更为精准的量器以外，还需严格规范整体操作以减少实验误差保证实验结果的准确稳定。此次评价标准曲线拟合引入的不确定度较小，主要是因为被测样品溶液浓度与工作曲线各点质量浓度的平均值较为接近，所以提示在实验过程中标准曲线配制或者样品进样浓度需根据实际情况进行适当调整，可降低标准曲线拟合引入的不确定度。

## 参考文献

- [1] CNAS-GL006:2019 化学分析中不确定度的评估指南[S]. CNAS-GL006:2019 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [2] 王涛, 李卓, 贾寒冰, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中苯扎氯铵含量的不确定度评定[J]. 日用化学工业, 2018, 48(8): 466-471. Wang T, Li Z, Jia HB, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of benzalkonium chloride in cosmetics by HPLC [J]. China Surfactant Deterg Cosmet, 2018, 48(8): 466-471.

- [3] 丁晓静, 车宜平, 刘丽萍, 等. 反相高效液相色谱法测定复方化学消毒剂中苯扎氯铵含量的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2016, 15(4): 7-9.  
Ding XJ, Che YP, Liu LP, *et al.* Uncertainty of measurement in the determination of benzalkonium chloride in compound chemical disinfectants by RP-HPLC [J]. Chem Anal Meter, 2016, 15(4): 7-9.
- [4] 庄艺协, 吴思敏. 高效液相色谱法测定化妆品中苯甲醇的不确定评估[J]. 广东化工, 2017, 44(10): 215-216.  
Zhuang YX, Wu SM. The evaluation of uncertainty on the detection of benzyl alcohol in cosmetics by HPLC [J]. Guangdong Chem Ind, 2017, 44(10): 215-216.
- [5] 翟宗德, 李琼, 武晓剑, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中的三种防腐剂含量及不确定度评价[C]. 第七届中国化妆品学术研讨会论文集, 2008.  
Zhai ZD, Li Q, Wu XJ, *et al.* Determination of three preservatives in cosmetic by high performance liquid chromatography [C]. The Seventh Symposium on Cosmetics in China, 2008.
- [6] 陈文亮. 液相色谱法测定化妆品中三氯生含量的不确定度评定[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 211-212.  
Chen WL. Uncertainty evaluation of the triclosan content in cosmetics determination by liquid chromatographic method [J]. Guangdong Chem Ind, 2012, 39(6): 211-212.
- [7] 刘锐萍, 朱娜, 杨昂, 等. 高效液相色谱法同时测定食品中多种防腐剂含量方法的不确定度评定[J]. 饮料工业, 2015, 18(6): 30-34.  
Liu RP, Zhu N, Yang B, *et al.* Evaluation of the uncertainty for the simultaneous determination of preservatives in foods using HPLC method [J]. Beve Ind, 2015, 18(6): 30-34.
- [8] 中国食品药品检定研究院. 关于公开征求《化妆品中防腐剂的检测方法》等意见的通知[Z]. 2019.  
National Institutes for Food Control. Notice of public consultation on the testing methods of preservatives in Cosmetics [Z]. 2019.
- [9] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].  
JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [10] JJG 1036-2008 电子天平[S].  
JJG 1036-2008 Electronic balance [S].
- [11] 王涛, 刘鹏鸣, 杜晖, 等. 化妆品中维生素 D<sub>2</sub>、维生素 D<sub>3</sub> 含量的测量不确定度评定[J]. 计量学报, 2019, 40(4): 728-735.  
Wang T, Liu PM, Du H, *et al.* Evaluation of measurement uncertainty in the determination of vitamin D<sub>2</sub> and vitamin D<sub>3</sub> in cosmetics [J]. Acta Metrol Sin, 2019, 40(4): 728-735.
- [12] 林华, 许蓉蓉, 闭秋华, 等. 高效液相色谱法测定鱼油软胶囊中维生素 D<sub>3</sub> 含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 3177-3182.  
Lin H, Xu RR, Bi QH, *et al.* Uncertainty evaluation in determination of cholecalciferol in fish oil soft capsule by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(12): 3177-3182.
- [13] JJG 646-2006 移液器[S].  
JJG 646-2006 Locomotive pipette [S].
- [14] JJG 196-2006 常用玻璃量器[S].  
JJG 196-2006 Working glass container [S].
- [15] JJG 10-2005 专用玻璃量器[J].  
JJG 10-2005 Special glassware [J].

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



王海燕, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品化妆品检测。  
E-mail: summerwhy163@163.com

路勇, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全。  
E-mail: luyong0560@126.com

孙磊, 研究员, 主要研究方向为食品化妆品安全。  
E-mail: dasunlei@sina.com