

食品检验检测使用浓缩仪的评价验收

程甲^{1*}, 赵善贞¹, 齐娜², 张朝晖³, 邓晓军¹

(1. 上海海关, 上海 200135; 2. 上海屹尧仪器科技发展有限公司, 上海 201108; 3. 北京海关, 北京 100026)

摘要: **目的** 确认食品检验检测实验室用旋转蒸发浓缩仪和氮吹浓缩仪在产品验收时的性能指标。**方法** 参考国家相关标准对旋转蒸发浓缩仪和氮吹浓缩仪的工作条件、外观、功能、标志、包装、文件、运输、储存、相关质量及售后服务等内容进行评价, 并分别对乙腈和正己烷2种溶剂的浓缩时间进行测试, 从而得到浓缩结果的平行性。**结果** 2种溶剂浓缩时间的置信区间分别在0.43~3.38和0.93~5.41之间。**结论** 本次评价验收的实验室溶剂浓缩仪器符合实验要求, 可投入使用。

关键词: 食品检验检测; 浓缩仪; 评价验收

Evaluation and acceptance of concentrators used in food inspection and testing

CHENG Jia^{1*}, ZHAO Shan-Zhen¹, QI Na², ZHANG Zhao-Hui³, DENG Xiao-Jun¹

(1. Shanghai Customs, Shanghai 200135, China; 2. Shanghai Yiyao Instrument Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201108, China; 3. Beijing Customs, Beijing 100026, China)

ABSTRACT: Objective To confirm the performance indicators of the rotary evaporation concentrator and nitrogen blowing concentrator used in food inspection and testing laboratories during product acceptance. **Methods** According to relevant national standards, the working conditions, appearance, function, logo, packaging, documentation, transportation, storage, related quality and after-sales service of the rotary evaporation concentrator and nitrogen blowing concentrator were evaluate. The concentration time of acetonitrile and n-hexane was tested respectively, and the parallelism of the concentration results was obtained. **Results** The confidence intervals for the concentration time of the two solvents were between 0.43 to 3.38 and 0.93 to 5.41, respectively. **Conclusion** The laboratory solvent concentration instrument accepted in this evaluation meets the experimental requirements and can be put into use.

KEY WORDS: food inspection and testing; concentrator; evaluation and acceptance

1 引言

实验室是国家科技创新体系的重要组成部分, 是国

家组织高水平基础研究和应用研究、聚集和培养优秀科学家、开展学术交流的重要基地^[1]。在食品检测实验室日常试验和检测过程中, 样品前处理经常要做的是样品中

基金项目: 进出口食品安全风险的跨境溯源技术研究(2018YFC1603603)、食品检测用浓缩仪评价指南(2017B114)、食品中化学性风险因子筛查及精准鉴定关键技术标准研究(18DZ220100)

Fund: Supported by Research on Cross-border Traceability Technology of Import and Export Food Safety Risks(2018YFC1603603), Guide for Evaluation of Concentrators for Food Testing (2017B114), Research on Key Technical Standards for Screening and Accurate Identification of Chemical Risk Factors in Food (18DZ220100)

*通讯作者: 程甲, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全。E-mail: formerland@163.com

*Corresponding author: CHENG Jia, Master, Senior Engineer, Shanghai China Customs, Shanghai 200135, China. E-mail: formerland@163.com

目标物的提取和浓缩,所以浓缩仪是食品检测过程中非常常见的一类仪器^[2]。实验室仪器设备性能的稳定性关系到实验室数据的准确可靠^[3]。在开展实验、检测等活动之前首先要做的应该是对仪器设备性能指标的确定,也就是通常说的设备验收。仪器设备的验收工作是检验检测机构设备管理工作中的一个重要环节^[4,5]。验收方法首先依据合同约定并参考国家有关检定规程进行^[6]。在溶剂浓缩仪器领域对这些仪器设备进行产品性能的确定,从而对即将或已经投入实验室实验、检测过程的仪器是否满足实验条件要求进行评价,得出结论性的评价结果。建立合适的实验室验收路径是验证检验仪器设备质量和性能的有效手段。

在溶剂浓缩装置的评价验收中,主要针对最为常用的溶剂浓缩装置:旋转蒸发类(rotary evaporator)和氮吹浓缩类(nitrogen blowing instrument),旋转蒸发仪主要用于减压蒸馏大量易挥发性溶剂,如浸提液的浓缩和色谱分离时接收馏分的蒸馏,还可分离和纯化反应产物^[7]。氮吹仪则通过将氮气快速、可控、连续地吹到加热样品表面来完成样品的快速浓缩,适用于浓缩大量样品^[8]。实际操作中,减压蒸馏过程的溶剂蒸发速度和收集样品回收率容易受水浴温度、真空度、冷凝效率以及旋转速度等因素影响,尤其是一些要求精准控制的化学试验,如低浓度甚至痕量化学样品含量检测前处理、温度灵敏度极高的合成药物重结晶提纯过程中,对含量检测结果准确度、药物合成收率等都会产生很大的影响,需要准确控制旋转蒸发仪的技术性能指标^[9-13]。同一种技术检测时,样品前处理方法不同将直接影响检测结果^[14,15]。现有资料中很少有提到采用不同类型溶剂浓缩仪,通过测定不同性质溶剂的挥发时间,从而判定浓缩仪的平行性,来完成溶剂浓缩仪的验收。因此本文对 451 个国家标准和行业标准进行梳理统计,确定出标准中最常使用的浓缩介质为乙腈和正己烷两种溶剂,从而将其作为浓缩液进行研究。

乙腈极性较强,正己烷非极性较强,无论是溶剂挥发性还是实验应用性,乙腈和正己烷都具有试验代表性。目前对于浓缩仪评价验收的研究相对较少,本研究参照乙腈和正己烷为溶剂介质的国家食品安全标准进行待测物前处理,通过测试乙腈和正己烷 2 种样品溶液在不同类型浓缩仪上的浓缩速率和平行性,完成食品检测用浓缩仪的产品评价,为食品检验检测实验室采购溶剂浓缩仪提供产品验证参考和依据。

2 材料与方 法

2.1 材料与试剂

苹果、小麦粉为本市市场购买;
乙腈、正己烷(色谱级,美国 Tedia 公司)。

2.2 仪器与设备

Centrifuge 5810R 离心机(德国 Eppendorf 公司); VORTEX2 涡旋振荡仪(德国 IKA 公司); MS205DU Mettler Toledo 天平(瑞士梅特勒-托利多公司); DC-12-DA12 位干浴氮吹仪(上海安谱实验科技有限公司); N1 全自动氮吹浓缩仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司); Hei-VAP Value Digital G3 旋转蒸发仪(德国海道夫公司); Rotavapor® R-215 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司)。

2.3 方 法

2.3.1 样品浓缩液制备方法

(1)样品浓缩液 1 制备方法

样品浓缩液 1 参考 GB 23200.8-2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定-气相色谱法》^[16]标准中实验内容进行制备。

称取 20 g 苹果试样(精确至 0.01 g)于 80 mL 离心管中,加入 40 mL 乙腈,用均质器在 15000 r/min 匀浆提取 1 min,加入 5 g 氯化钠,再匀浆提取 1 min,将离心管放入离心机,在 3000 r/min 离心 5 min,取上清液,将上清液以每份 3 mL 的体积移入浓缩瓶中,待浓缩。

(2)样品浓缩液 2 的制备方法。

样品浓缩液 2 参考 GB 5009.265-2016《食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定》^[17]标准中实验内容进行制备。

称取小麦粉 10 g(精确至 0.01 g)试样于 80 mL 离心管中,按以下步骤处理:加入 50 mL 正己烷,涡旋振荡 30 s 后,放入 40 °C 水浴超声 30 min;以 4500 r/min 离心 5 min,吸取上清液于离心管中,下层再用 50 mL 正己烷重复提取一次,合并提取液后,若进行旋转蒸发试验,则上清液以每份 15 mL 的体积移入浓缩瓶中,待浓缩;若进行氮吹浓缩实验,则上清液以每份 3 mL 的体积移入浓缩瓶中,待浓缩。

2.3.2 实验程序

(1)旋转蒸发浓缩仪重复性测定

1)样品浓缩液 1 浓缩测试

将旋转蒸发仪安装好,浴槽中加入水(油等加热介质),确保浓缩瓶中溶剂液面没入水(油等)液面中,开机后,浴槽温度设定在 40 °C,循环冷却水装置温度设定为 4 °C,开启水浴加热和循环冷却水,待浴槽温度稳定在 40 °C,循环冷却水温度稳定在 4 °C 时,向浓缩瓶中加入 3 mL 样品浓缩液 1,之后将其安装在旋转蒸发仪上,开始计时。开启真空泵,调节真空度到确保液体不爆沸的最小值(恒定值),然后调节旋蒸瓶转动旋钮,转速调节到最大值的一半,等待至样品浓缩完为止,记录浓缩时间,即秒表分钟读数。重复测定 6 次。

2)样品浓缩液 2 浓缩测试

将旋转蒸发仪安装好,浴槽中加入水(或油等加热介

质), 确保浓缩瓶中溶剂液面没入水(油等)液面中, 开机后, 浴槽温度设定在 40 °C, 循环冷却水装置温度设定为 4 °C(若无循环冷却水装置, 则采用自来水, 温度无需设定), 开启水浴加热和循环冷却水, 待浴槽温度稳定在 40 °C, 循环冷却水温度稳定在 4 °C 时, 向浓缩瓶中加入 15 mL 样品浓缩液 2, 之后将其安装在选择蒸发仪上, 开始计时。开启真空泵, 调节真空度到确保液体不爆沸的最小值(以第一次最小值为基准, 后续每次测试均调节到该值), 然后调节旋蒸瓶转动旋钮, 转速调节到最大值的一半, 等待至样品浓缩完为止, 记录浓缩时间, 即秒表分钟读数。重复测定 6 次。

(2) 氮吹仪浓缩仪重复性测定

1) 样品浓缩液 1 的浓缩测试

将氮吹仪安装好, 浴槽中加入水(油等加热介质), 确保浓缩瓶中溶液能浸入到水(油等)中, 开机后, 浴槽温度设定在 40 °C, 运行加热, 浴槽温度稳定在 40 °C。随机任意选取 6 个点, 每个点重复测试 6 次。

浓缩瓶中加入 3 mL 样品浓缩液 1(以浓缩瓶刻度为准)后安装在氮吹仪上, 对于气吹针高度可上下调节式氮吹浓缩仪, 将气吹针固定在试剂液面上方 1.5 mL 处(以浓缩瓶上刻度为准)的液面中心位置。对于气吹针高度不可调节氮吹浓缩仪, 选取安装 15 mL 浓缩瓶的样品架固定浓缩瓶, 确保气吹针前端进入到浓缩瓶瓶口。

开启气源, 对于每一个气路气量均可调节的氮吹仪, 打开每一路气阀控制旋钮(关闭状态下, 拧松一圈, 来打开气阀控制旋钮), 开启总阀, 调节流量(压力)到液体不飞溅的最大值, 开始浓缩。对于每一个气路气量不可调, 仅通过总阀调节气量的氮吹仪, 开启总阀, 调节流量(压力)到液体不飞溅的最大值(以第一次最小值为基准, 后续每次测试均调节到该值), 开始浓缩。待 3 mL 试剂浓缩到 2 mL 为止(以浓缩瓶上刻度为准), 记录浓缩时间, 即秒表分钟读数。

2) 样品浓缩液 2 的浓缩测试

对样品浓缩液 2 进行测试, 步骤同样品浓缩液 1 的浓缩测试。

3 结果与分析

3.1 实验数据

3.1.1 重复性计算

将浓缩时间测试输入代入式(1)计算浓缩时间重复性相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)值。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

x_i -被测样品第 i 次测量的时间, min;

\bar{x} -被测样品时间算数平均值, min;

n -时间重复测量次数;

i - 测量序号。

3.1.2 所有数据 95% 的置信区间计算

一般常用 95% 的置信水平, 这样可以保证样本的均值会落在总体平均值 2 个标准差得范围内。因此, 以置信度为 0.95 的置信区间作为据计算依据。

假设数据服从正态分布:

$$X \sim N(\mu, \sigma^2)$$

不断进行采样, 假设样本的大小为 n , 则样本的均值为:

$$M = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1.44 + 1.25 + \dots + 3.38 + 5.41}{50} = 1.91$$

由大数定理与中心极限定理:

$$M \sim N(\mu, \sigma^2_1)$$

置信区间公式如下:

$$[a = \bar{x} - \frac{s}{\sqrt{n}} z_{\alpha/2}, b = \bar{x} + \frac{s}{\sqrt{n}} z_{\alpha/2}]$$

95% 置信度中, $z_{\alpha/2}$ 查表得 1.96, 则置信区间为:

$$[1.63, 2.18]$$

3.1.3 乙腈 95% 的置信区间计算

假设数据服从正态分布:

$$X \sim N(\mu, \sigma^2)$$

不断进行采样, 假设样本的大小为 n , 则样本的均值为:

$$M = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1.44 + 1.25 + \dots + 1.35 + 3.38}{25} = 1.44$$

由大数定理与中心极限定理:

$$M \sim N(\mu, \sigma^2_1)$$

置信区间公式如下:

$$[a = \bar{x} - \frac{\sigma}{\sqrt{n}} z_{\alpha/2}, b = \bar{x} + \frac{\sigma}{\sqrt{n}} z_{\alpha/2}]$$

95% 置信度中, $z_{\alpha/2}$ 查表得 1.96, 则置信区间为:

$$[1.13, 1.76]$$

3.1.4 正己烷 95% 的置信区间计算

假设数据服从正态分布:

$$X \sim N(\mu, \sigma^2)$$

不断进行采样, 假设样本的大小为 n , 则样本的均值为:

$$M = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1.60 + 1.58 + \dots + 1.66 + 5.41}{25} = 2.37$$

由大数定理与中心极限定理:

$$M \sim N(\mu, \sigma^2_1)$$

置信区间公式如下:

$$[a = \bar{x} - \frac{\sigma}{\sqrt{n}} z_{\alpha/2}, b = \bar{x} + \frac{\sigma}{\sqrt{n}} z_{\alpha/2}]$$

95% 置信度中, $z_{\alpha/2}$ 查表得 1.96, 则置信区间为:

$$[2.00, 2.74]$$

3.2 实验数据的总结与分析

对上述 2 种溶剂分别进行实验得出如下实验结果如表 1, 用正己烷作为验收试验溶剂时的 RSD 为 0.93% ~ 5.41%, 用乙腈作为验收溶剂时的 RSD 为 0.43% ~ 3.38%。对食品检测用浓缩仪的评价验收可以以此作为重要的评价指标来确定仪器是否满足实验室检测的要求。

表 1 分别使用乙腈和正己烷对浓缩仪进行的验收试验数据
Table 1 Acceptance test data of the concentrator using acetonitrile and n-hexane respectively

设备名称	试剂名称	浓缩平均时间/min	RSD/%	RSD 区间	正己烷 RSD 区间总结	乙腈 RSD 区间总结
旋蒸仪	正己烷	9.9	5.41	—	0.93 ~ 5.41	0.43 ~ 3.38
	乙腈	15.98	3.38	—		
氮吹仪	正己烷	2.74	2.25	0.93 ~ 3.73		
	乙腈	10.72	1.36	0.43 ~ 2.85		

4 结 语

对实验室溶剂浓缩相关的仪器设备进行系统性、科学性的评价验收,通过简单有效的试验和章程化的仪器评价体系,得出相关的符合性数据,对这些数据进行评价,结果显示在进行浓缩仪产品验收时,采用乙腈溶剂测试,浓缩时间的置信区间在 0.43 ~ 3.38 之间满足验收要求,采用正己烷溶剂测试,浓缩时间的置信区间在 0.93 ~ 5.41 之间满足验收要求,得出仪器是否满足实验室日常试验、检测的需求。从而对实验室即将使用的溶剂浓缩装置进行评价验收。实现质量体系中实验室仪器设备使用前进行评价验收的要求,从而使检测实验室运行得到更完备的管理,确保所采购的浓缩仪满足实验室检测要求,为食品检测实验室溶剂浓缩仪采购提供产品验证的参考和依据。

参考文献

- [1] 丁宁, 丁国义, 孙洪涛, 等. 实验室管理与实验室管理体系[J]. 中国动物检疫, 2013, 5(30): 24-26.
Ding N, Ding GY, Sun HT, *et al.* Laboratory management and laboratory management system [J]. Chin Anim Health Insp, 2013, 5(30): 24-26.
- [2] 王伟, 申海东. 浅谈仪表的验收[J]. 商品与质量·学术观察, 2012, 11: 251.
Wang W, Shen HD. On the acceptance of instruments [J]. J Qual Goods Acad Observat, 2012, 11: 251.
- [3] 陈迪, 王燕飞. 实验室仪器设备管理浅析[J]. 仪器仪表, 2019, 2: 21-24.
Chen D, Wang YF. Analysis of laboratory equipment management [J]. Instrum Appar, 2019, 2: 21-24.
- [4] 谢文, 今毅. 检验仪器的实验室验收管理探讨[J]. 科学管理, 2016, 31(9): 161-162.
Xie W, Jin Y. Discussion on laboratory acceptance management of laboratory instruments and equipment [J]. Sci Manag, 2016, 31(9): 161-162.
- [5] 赵静. 浅谈检验检测机构如何做好仪器设备验收工作[J]. 中国检验检疫, 2017, 4: 63-64.
Zhao J. Discussion on how inspection and testing institutions do well in the acceptance of instruments and equipment [J]. China Insp Test, 2017, 4: 63-64.
- [6] 何伟涛. 新购置仪器验收中遇见的问题与解决方法[J]. 科技创新与应用, 2018, 3: 70-71.
He WT. problems encountered in acceptance of newly purchased instruments and solutions [J]. Sci Technol Innovat Appl, 2018, 3: 70-71.
- [7] 林璉, 杜磊, 罗万春. 几种常用分离提取设备的分离提取技术[J]. 实验科学与技术, 2020, 6(8): 4-7.
Lin X, Du L, Luo WC. Separation and extraction technology of several commonly used separation and extraction equipment [J]. Exper Sci Technol, 2020, 6(8): 4-7.
- [8] 卢基贵. 一种液体样品快速浓缩装置——氮吹仪[R]. 第十四次全国色谱学术报告会, 2003, 705-707.
Lu JG. A rapid concentration device of liquid sample nitrogen blowing instrument [R]. The 14th National Academic Conference on Chromatography, 2003, 705-707.
- [9] 张瑜文, 谢学立, 黄绵佳, 等. 真空浓缩法与旋转蒸发法提取青蒿素的比较[J]. 热带生物学报, 2015, 6(3): 325-328.
Zhang YW, Xie XL, Huang MJ, *et al.* Comparison between vacuum concentration and rotary evaporation for artemisinin extraction [J]. J Trop Biol, 2015, 6(3): 325-328.
- [10] 郑伟达, 阮丽. 旋转蒸发-密度法测定啤酒中乙醇[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(15): 2278, 2280.
Zheng WD, Ruan L. Determination of ethanol in beer by rotary evaporation density method [J]. Chin J Health Inspect, 2014, 24(15): 2278, 2280.
- [11] 冯向东, 蔡开云, 周丹. 旋转蒸发结合 GC-MS/MS 测定白酒中氨基甲酸乙酯[J]. 酿酒科技, 2016, (269): 120-122.
Feng XD, Cai KY, Zhou D. Determination of ethyl carbamate in liquor by rotary evaporation combined with GC-MS / MS [J]. Brew Technol, 2016, (269): 120-122.
- [12] 周宇. 气相色谱法测定中旋转蒸发和有机溶剂抽提对丙烯酰胺回收率的影响[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(3): 276-277.
Zhou Y. The effect of rotary evaporation and organic solvent extraction on the recovery of acrylamide in the determination of gas chromatography [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2009, 45 (3): 276-277.
- [13] 高显会. 旋转蒸发仪内部温度控制方法的改进[J]. 锦州医学院学报, 2003, 24(1): 79-80.
Gao XH. Improvement of internal temperature control method of rotary evaporators [J]. J Jinzhou Med Coll, 2003, 24 (1): 79-80.
- [14] 谢志豪. 气相色谱法检测蔬菜中有机磷农药残留前处理方法比较[J]. 农家科技, 2019, (7): 102.
Xie ZH. Comparison of pretreatment methods for determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography [J]. Nongjia Sci Technol, 2019, (7): 102.
- [15] 王龙, 周中木, 李涛, 等. 旋转蒸发仪的设备验证方法研究[J]. 中国测

试, 2018, 12 (44): 37-40.

Wang L, Zhou ZM, Li T, *et al.* Research on equipment verification method of rotary evaporators [J]. *China Meas Test*, 2018, 12(44): 37-40.

- [16] GB 23200.8-2016 食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱法[S].

GB 23200.8-2016 National food safety standard-Determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-Gas Chromatography [S].

- [17] GB 5009.265-2016 食品安全国家标准 食品中环芳烃的测定[S].

GB 5009.265-2016 National food safety standard-Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



程 甲, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全。

E-mail: formerland@163.com