

液相色谱-串联质谱法检测烘焙纸膜的印刷 UV 油墨中 18 种光引发剂残留量的不确定度评定

袁琳嫣*, 赵 镭, 李洁君

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘 要: **目的** 评估液相色谱-串联质谱法测定烘焙纸膜中印刷 UV 油墨中 18 种光引发剂残留量的不确定度。**方法** 依据 CNAS-GL006: 2019《化学分析中不确定度的评估指南》, 建立数据模型, 识别不确定度来源, 量化不确定的分量, 最终合成烘焙蛋糕纸膜中 18 种光引发剂的残留量测定结果的不确定度。**结果** 蛋糕纸膜中 18 种光引发剂的含量为 0.0432~0.0477 mg/kg, 合成的不确定度为 0.0010~0.0026 mg/kg, 扩展不确定度为 0.0020~0.0052 mg/kg。**结论** 18 种光引发剂残留量的测定过程中, 标准工作曲线拟合所引入的不确定度占权重最大, 样品称样量引入的不确定度可以忽略不计, 通过 *T* 检验统计分析, 回收率引入的不确定度不予考虑。**关键词:** 液相色谱-串联质谱法; 18 种光引发剂; 烘焙纸膜; 不确定度

Uncertainty evaluation for the determination of 18 kinds of photoinitiator residues in UV printing inks in baking paper films by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YUAN Lin-Yan*, ZHAO Lei, LI Jie-Jun

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of the determination of 18 kinds of photoinitiators residues in printing UV inks in baking paper molds by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** According to the CNAS-GL006: 2019 *Guideline for uncertainty assessment in chemical analysis*, mathematic models was established to identify the source of uncertainty and quantify the component of uncertainty. Finally, the uncertainty of the determination results of 18 photoinitiators in the baking cake paper mold was synthesized. **Results** The residues of 18 photoinitiators in the cake paper molds were 0.0432-0.0477 mg/kg, the uncertainties of synthesis were 0.0010-0.0026 mg/kg, and the expanded uncertainties were 0.0020-0.0052 mg/kg. **Conclusion** In the uncertainty evaluation process for the determination of 18 kinds of photoinitiator residues, the uncertainty introduced by the standard working curve fitting account for the largest weight, and the uncertainty introduced by the sample weighting can be ignored. Through the statistical analysis of *T* test, the uncertainty introduced by the recovery rate is not considered.

KEY WORDS: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; 18 kinds of photoinitiators; paper baking mould; uncertainty

基金项目: 上海市质量监督检验技术研究院项目(KY-2018-7-QH)

Fund: Supported by Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research Shanghai (KY-2018-7-QH)

*通讯作者: 袁琳嫣, 工程师, 主要研究方向为食品相关产品质量与安全检测, 以及相关的风险评估。E-mail: yuanly@sqi.org.cn

*Corresponding author: YUAN Lin-Yan, Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.900, Jiangyue Road, Minhang District, Shanghai 201114, China. E-mail: yuanly@sqi.org.cn

1 引言

UV 固化型油墨印刷食品包装会残留一些光引发剂, 它们是纸质包装材料中潜在污染物的主要来源之一^[1]。它具有一定的毒性, 对皮肤有刺激作用, 甚至有致癌性和生殖性毒性^[2]。针对光引发剂的限制要求在欧盟、中国等国家相关法规中已经开始体现^[3]。因此, 探讨 UV 固化型油墨印刷食品包装制品中光引发剂的残留数据的有效性具有其重要的实际意义。不确定度是一个度量实验室分析结果的质量、可信度、一致性的常用参数^[4-6]。是各国进行的测量及其所得到的结果进行互相比, 相互承认或共识的基础^[7]。目前文献报道较多的是关于食品接触材料或食品中光引发剂的检测方法, 主要包括液相色谱法^[8]、液相色谱-串联质谱法^[9], 但关于测量不确定度的文献报道很少见。例如李灿明等^[10]评定了高效液相色谱串联二极管阵列检测器和荧光检测器测定金属包装彩印面 3 种光引发剂迁移量的不确定评定。而有关多种光引发剂同时检测的高效液相色谱法串联质谱法的不确定度则鲜有报道。鉴于此, 本研究依据 CNAS-GL006:2019《化学分析中不确定度的评估指南》^[11]规定, 按照袁琳嫣^[3]建立的液相色谱-串联质谱法检测纸质食品接触材料印刷 UV 油墨中 18 种光引发剂的残留量的方法, 对烘焙纸膜中印刷 UV 油墨中 18 种光引发剂残留量的不确定度的来源进行识别, 对各个分量的不确定度进行评估^[12], 为测量结果的质量保证提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 1260-6460 液相色谱-三重四级杆质谱仪(美国安捷伦科技有限公司); XPE 205 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器公司); 0412-1 离心机(上海手术机械厂); XW80A 漩涡混合器(其林贝尔仪器制造有限公司); Milli Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); KUDOS 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)。

18 种光引发剂标准物质: 2-羟基-4-甲氧基苯甲酮 [(2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone, HMMP, 纯度 $\geq 96\%$, CAS: 131-57-7)、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone, Irgacure 907, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 71868-10-5)、4-羟基二苯甲酮(4-hydroxybenzophenone, 4-HBP, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 1137-42-4)、1-羟基环己基苯基酮(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, HCPK, 纯度 $\geq 99\%$, CAS: 947-19-3)、4-二甲氨基苯甲酸乙酯(ethyl-4-dimethylaminobenzoate, EDMAB,

纯度 $\geq 99\%$, CAS: 10287-53-3)、苯甲酮(benzophenone, BP, 纯度 $\geq 99.9\%$, CAS: 119-61-9)、4-(二甲氨基)二苯甲酮[4-(dimethylamino)benzophenone, DMBP], 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 530-44-9)、4,4'-二甲基氨基苯甲酮[4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone, MK, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 90-94-8]、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, DMPA, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 24650-42-8)、4-甲基二苯甲酮(4-methylbenzophenone, MBP, 纯度 $\geq 99.9\%$, CAS: 134-84-9)、2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, HMBP, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 106797-53-9)、2-乙基蒽醌(2-ethylanthraquinone, EA, 纯度 $\geq 97\%$, CAS: 84-51-5)、4,4'-双(二乙氨基)苯甲酮[4,4'-bis(diethylamino)benzophenone, DEAB, 纯度 $\geq 99\%$, CAS: 90-93-7)、2-氯噻吨-9-酮(2-chloro-9H-thioxanthen-9-one, CTX, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 86-39-5)、4-苯甲酰基联苯(4-phenylbenzophenone, PBZ, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 2128-93-0)、2-异丙基噻吨酮(2-isopropyl-9H-thioxanthen-9-one, ITX, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 5495-84-1)、1-氯-4-丙氧基硫杂蒽-9-酮(1-chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-one, CPTX, 纯度 $\geq 97\%$, CAS: 142770-42-1)、对二甲氨基苯甲酸异辛酯(2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate, EDB, 纯度 $\geq 98\%$, CAS: 21245-02-3)(日本 TCI 公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 甲酸(色谱纯, 美国 ACS lab 公司); 0.22 μm 尼龙滤膜(美国 Millipore 公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

样品采用的是定制的烘焙纸膜。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

18 种光引发剂的混合标准贮备液配制: 分别准确称取 18 种标准品 10.00 mg 于 10 mL 棕色容量瓶中, 甲醇溶解定容, 配制成浓度约为 1000 mg/L 标准贮备液, 于 4 °C 棕色玻璃瓶中保存。

18 种光引发剂的标准中间溶液配制: 吸取 3.0 mL 混合标准液贮备于 100 mL 棕色容量瓶, 甲醇溶解定容, 配制成浓度为 30 mg/L 中间溶液, 于 4 °C 棕色玻璃瓶中保存。再将 30 mg/L 的混合标准溶液用甲醇稀释至 3 mg/L 混合标准溶液, 现配现用。

18 种光引发剂的标准工作曲线溶液的制备: 分别准确吸取 3 mg/L 混合标准中间溶液 0.010、0.025、0.050、0.075、0.100、0.125 mL 于 6 个 10 mL 棕色容量瓶中, 再用 0.1% 甲酸水-0.1% 甲酸乙腈(60:40, V/V)稀释成浓度为 0.003、0.0075、0.015、0.0225、0.0300、0.0375 mg/L 的混合标准系列工作溶液, 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 现配现用。

2.2.2 样品前处理

称取烘焙蛋糕纸膜的样品 3.00 g 于 50 mL 离心管中,准确加入 10 mL 乙腈,超声萃取 40 min,离心(4000 r/min, 10 min),取上清液,过 0.22 μm 滤膜备用。

2.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1)液相色谱条件

安捷伦 ZORBAX Eclipse Plus-C₁₈RRHD 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm),流动相: 0.1%甲酸水(A)-0.1%甲酸乙腈(B),流速: 0.3 mL/min,进样体积: 2 μL,柱温: 25 °C。梯度洗脱程序: 0~4.0 min, 60%A~40%B; 4.0~10.0 min, 5%A~95%B; 10~18.0 min, 60%A~40%B。

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾电离 AJS ESI+, 检测方式: 多反应监测; 干燥气: 氮气, 流速: 7 L/min, 干燥气温度: 230 °C; 雾化器压力: 20 psi,鞘气温度: 380 °C, 鞘气流速: 11 L/min, 喷嘴电压: 1000 V, 毛细管电压: 3500 V; 离子驻留时间: 15 ms。

3 结果与分析

3.1 数学模型

烘焙蛋糕纸膜中 18 种光引发剂残留量 X_s 计算公式为:

$$X_s = \frac{C_s \times V_s}{m_s} \times \frac{1}{Rec} \times f_{rep} \quad (1)$$

式(1)中: X_s 为样品中光引发剂的残留量, mg/kg; C_s 为样品中光引发剂的浓度, mg/L; V_s 为萃取液的最终体积, mL; m_s 为样品质量, g; Rec 为加标平均回收率; f_{rep} 为重复性影响因素的校正因子。

3.2 不确定度来源

选用因果关系图来识别所有的不确定度来源。依据实验的步骤以及数学模型中的参数,分析程序每一步可能

产生的影响因素,依次添加到图 1。基于此次所用数学模型只有积商模型,各参数影响相互独立,因此合成标准不确定度,由各参数相对标准不确定度的平方和再开二次方给出。

3.3 各分量不确定度的计算

3.3.1 标准溶液配制引入的不确定度

由于标准物质涉及 18 种光引发剂,现以苯甲酮为例进行标准溶液配制引入的不确定度计算。

(1)标准物质称量引入的不确定度

苯甲酮标准物质纯度为 99.0%。假设矩形分布,由此产生的纯度相对标准不确定度为: $u_{rel}(P) = 0.01/\sqrt{3} = 0.00577$ 。

标准品称量用的是十万分之一天平,天平误差±0.1 mg^[13]。假设矩形分布,即天平引起得标准不确定度为: $u_{天平} = 0.1/\sqrt{3} = 0.0577$ mg,苯甲酮称样量为 11.63 mg,另外线性不确定度分量应重复计算,一次性是皮重,另一次总重,由此产生的称量相对标准不确定度为: $u_{rel}(W) = \sqrt{2 \times u^2(W)}/W = 0.00702$ 。

(2)标准溶液定容,稀释 u_{rel} 引入的不确定度

标准品定容使用的 10 mL A 级容量瓶,容量允差为 ±0.020 mL^[14],假设三角分布,即容量瓶体积引起的标准不确定度为: $u_{校准 10 mL} = 0.02/\sqrt{6} = 0.00816$ mL。

实验室温度在(20±5) °C 之间,甲醇的膨胀系数(20 °C)为 0.00118/°C。溶液温度和校准时(20 °C)温度引起的体积变化,假设均匀分布,即容量瓶温度引起的标准不确定度为: $u_{温度 10 mL} = 10 \times 5 \times 0.00118/\sqrt{3} = 0.0340$ mL。

中间标准储备液的稀释使用 300 μL 移液枪,允差 ±0.0045 mL^[15],假设三角分布,即移液枪引起的标准不确定度分别为: $u_{校准 300 μL} = 0.0045/\sqrt{6} = 0.00183$ mL ;

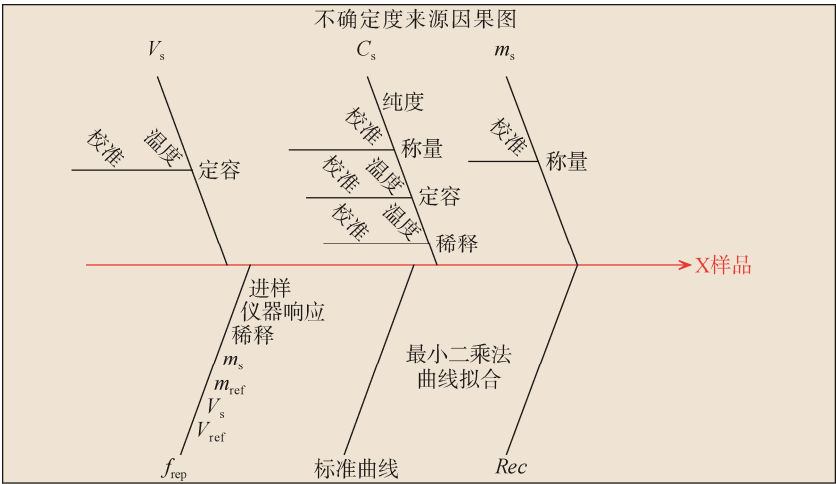


图 1 不确定度的来源

Fig.1 Source of uncertainty

$u_{\text{温度 } 300 \mu\text{L}} = 0.3 \times 5 \times 0.00118 / \sqrt{3} = 0.00102 \text{ mL}$ 。使用 100 mL 容量瓶, 容量允差 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 假设均匀分布, 即容量瓶引起的标准不确定度为: $u_{\text{校准 } 100 \text{ mL}} = 0.10 / \sqrt{6} = 0.0408 \text{ mL}$;
 $u_{\text{温度 } 100 \text{ mL}} = 100 \times 5 \times 0.00118 / \sqrt{3} = 0.340 \text{ mL}$ 。

系列标准溶液配制, 使用 200 μL 移液枪, 允差 $\pm 0.003 \text{ mL}$, 服从三角分布, 即移液枪引起的标准不确定度分别为: $u_{\text{校准 } 200 \mu\text{L}} = 0.003 / \sqrt{6} = 0.00122 \text{ mL}$, $u_{\text{温度 } 200 \mu\text{L}} = 0.002 \times 5 \times 0.0018 / \sqrt{3} = 0.000681 \text{ mL}$ 。使用的 10 mL 容量瓶,

容量允差为 $\pm 0.020 \text{ mL}$, 假设三角分布, 即容量瓶引起的标准不确定度。用 0.1% 甲酸水-0.1% 甲酸乙腈 (60:40, V:V) 稀释, 水的膨胀系数 (20 $^{\circ}\text{C}$) 为 $0.00021/^{\circ}\text{C}$, 乙腈的膨胀系数 (20 $^{\circ}\text{C}$) 为 $0.00137/^{\circ}\text{C}$, 即温度引起的体积膨胀标准不确定度为: $u_{\text{温度 } 10 \text{ mL}} = (10 \times 0.6 \times 5 \times 0.00021 + 10 \times 0.4 \times 5 \times 0.00137) / \sqrt{3} = 0.0194 \text{ mL}$; $u_{\text{校准 } 10 \text{ mL}} = 0.02 \sqrt{6} = 0.00816 \text{ mL}$ 。

因此, 由标准溶液定容、稀释过程中体积引入的相关相对标准不确定度, 即

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{ref}}) = \sqrt{\left\{ \left(\frac{\sqrt{u_{\text{校准 } 10 \text{ mL 储备}}^2 + u_{\text{温度 } 10 \text{ mL 储备}}^2}}{10} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{u_{\text{校准 } 300 \mu\text{L}}^2 + u_{\text{温度 } 300 \mu\text{L}}^2}}{300} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{u_{\text{校准 } 100 \text{ mL}}^2 + u_{\text{温度 } 100 \text{ mL}}^2}}{100} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{u_{\text{校准 } 200 \mu\text{L}}^2 + u_{\text{温度 } 200 \mu\text{L}}^2}}{200} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{u_{\text{校准 } 10 \text{ mL 标液}}^2 + u_{\text{温度 } 10 \text{ mL 标液}}^2}}{10} \right)^2 \right\}} = 0.0113 \text{ mL}$$

综上所述, 苯甲酮标准溶液配置引入的相对标准不确定度, 即 $u_{\text{rel}}(C_{\text{ref}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(P_{\text{ref}}) + u_{\text{rel}}^2(W_{\text{ref}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{ref}})} = 0.0123$, 18 种标准溶液配置引入的相对标准不确定度见表 1。

表 1 标准溶液配置引入的相对标准不确定度
Table 1 Relative standard uncertainty introduced by standard solution configuration

化合物	$u_{\text{rel}}(C_{\text{ref}})$	化合物	$u_{\text{rel}}(C_{\text{ref}})$	化合物	$u_{\text{rel}}(C_{\text{ref}})$
HMMP	0.0149	DMBP	0.0179	DEAB	0.0180
Irgacure907	0.0179	MK	0.0179	CTX	0.0176
4-HBP	0.0175	DMPA	0.0177	PBZ	0.0176
HCPK	0.0148	MBP	0.0145	ITX	0.0178
EDMAB	0.0180	HMBP	0.0175	CPTX	0.0221
BP	0.0145	EA	0.0177	EDB	0.0177

3.3.2 最小二乘法拟合引入的不确定度

标准曲线采用线性最小二乘法拟合而成, 将配置成 6 种浓度的标准溶液, (浓度分别为 0.003、0.0075、0.015、0.0225、0.0300、0.0375 mg/L) 每个平行测定 3 次, 得到相应的峰响应值。对 6 组数据进行拟合, 得到的标准溶液回归方程 $A_j = C_0 B_1 + B_0$ 和拟合相关系数 r 。再对某一样品进行 6 次测定, 由拟合的回归方程得到试样溶液中 18 种光引发剂的浓度平均值 C_0 。由最小二乘法拟合引入的相对标准不确定度由标准溶液峰响应值残差标准差表示。

$$\text{最小二乘法公式为: } u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad (2)$$

$$\text{其中残差标准差: } S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \times c_j)]^2}{n-2}} \quad (3)$$

$$\text{以及标准溶液浓度残差的平方和为 } S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad (4)$$

(2,3,4)式中: S 为标准溶液峰响应值残差的标准差; A 标准溶液峰响应值; B_1 为标准曲线斜率; C_0 为样品浓度平均值, mg/L; B_0 标准曲线截距; p 为测试 C_0 的次数; n 为测试校准溶液的次数; $\bar{c}$ 为不同标准溶液的平均值, mg/L; S_{xx} 为标准溶液浓度残差的平方和。

综上所述公式, 本列将试样中 18 种光引发剂含量的平均值, 以及用最小二乘法拟合标准曲线相关引起不确定度的各参数值见表 2。

3.3.3 样品称量引入的不确定度

样品称量使用百分之一天平, 由校准证书可知, 天平的误差 $\pm 0.01 \text{ g}$, 假设矩形分布, 即天平引起的标准不确定度为: $u_{\text{天平}} = 0.01 / \sqrt{3} = 0.00577 \text{ g}$, 样品称样量为 3.08 g, 由样品称量引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(W_s) = \sqrt{2 \times u_{\text{天平}}^2} / 3.08 = 0.00265$ 。

3.3.4 样品溶液添加, 定容引入的不确定度

使用 10 mL 移液枪移取乙腈, 移液枪的容量允差 $\pm 0.06 \text{ mL}$, 假设三角分布, 即移液枪体积引起的标准不确定度为: $u_{\text{标准移液 } 10 \text{ mL}} = 0.06 / \sqrt{6} = 0.0346 \text{ mL}$ 。实验室温度在 (20 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$, 乙腈的膨胀系数 (20 $^{\circ}\text{C}$) 为 $0.00137/^{\circ}\text{C}$, 假设均匀分布, 即移液枪温度引起的标准不确定度 $u_{\text{温度 } 10 \text{ mL}} = 10 \times 5 \times 0.00137 / \sqrt{3} = 0.0395 \text{ mL}$, 由样品定容体积引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_s) = \frac{\sqrt{u_{\text{校准}}^2 + u_{\text{校准}}^2}}{10} = 0.00525$ 。

表 2 标准曲线引入的相对不确定度

Table 2 Relative uncertainty introduced by the standard curve

化合物	曲线方程	$C_0(\text{mg/L})$	S	S_{xx}	$u(C_0)(\text{mg/L})$	$u_{\text{rel}}(C_0)$
HMMP	$Y=821688X+821.67$	0.0140	433.7485	0.000263	0.000342	0.0244
Irgacure907	$Y=11518240X+8017.20$	0.0133	4555.4623	0.000141	0.000259	0.0195
4-HBP	$Y=440216X+348.77$	0.0139	190.2443	0.000268	0.000264	0.0190
HCPK	$Y=558337X \quad 97.81$	0.0139	271.7957	0.000268	0.000297	0.0213
EDMAB	$Y=4106927X \quad 1342.58$	0.0142	2383.9505	0.000306	0.000352	0.0249
BP	$Y=455160X+234.58$	0.0145	389.9030	0.000295	0.000520	0.0358
DMBP	$Y=7143456X+239.19$	0.0141	5743.5028	0.000295	0.000519	0.0368
MK	$Y=20439677X+3647.45$	0.0145	14087.4757	0.000263	0.000449	0.0309
DMPA	$Y=397447X+10.20$	0.0145	334.5717	0.000295	0.000544	0.0375
MBP	$Y=552432X+970.57$	0.0137	332.9034	0.000261	0.000394	0.0287
HMBP	$Y=1057189X+66.83$	0.0143	375.7011	0.000306	0.000216	0.0151
EA	$Y=279579X+58.62$	0.0147	172.6997	0.000295	0.000374	0.0255
DEAB	$Y=21613587X+20726.99$	0.0146	3624.1233	0.000295	0.000102	0.0070
CTX	$Y=28026X+59.18$	0.0146	24.5456	0.000236	0.000566	0.0420
PBZ	$Y=1291164X+440.18$	0.0139	523.2236	0.000263	0.000246	0.0177
ITX	$Y=3331228 \quad X+1979.04$	0.0144	1147.1869	0.000306	0.000209	0.0146
CPTX	$Y=2032453X+45.86$	0.0147	617.0140	0.000306	0.000185	0.0126
EDB	$Y=1125346X-620.29$	0.0144	810.3256	0.000295	0.000745	0.0519

3.3.5 结果重复性引入的不确定度

所有重复性的影响用样品测量结果的重复性来表示。在重复条件下,对试样进行 6 次独立试验,以平均值的标准偏差来表示其不确定度。以苯甲酮为例,6 次试样中苯甲酮的浓度分别为(0.0148、0.0146、0.0147、0.0138、0.0150、0.0143 mg/L),平均值为 0.0145 mg/L,其标准不确定度为:

$$u(f_{\text{rep}}) = \frac{SD}{\sqrt{n}} = 0.000183$$
, 由此得出,重复性的相对标准不

确定度 $u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}}) = \frac{u(f_{\text{rep}})}{C_0} = 0.0126$ 。18 种光引发剂的结果重复性引入的不确定度见表 3。

3.3.6 结果回收率引入的不确定度

很多情况下,不确定度的分量的大小随着分析物浓度水平的不同而变化,回收率即是如此,假设回收率与浓度相关,不确定度估计值可以以相对标准偏差(RSTD)的形式给出。利用方法确认的回收率数据,由高、中、低 3 个浓度水平($n=3$)的加标试验,每个浓度平行 6 次,计算其回收率的平

均值以及相对标准偏差,再经过 T 检验, $t = \frac{|\overline{Rec} - 1|}{u(Rec)}$ =

$\frac{|\overline{Rec} - 1|}{RSTD(Rec)}$ 假设回收率(Rec)为 1,即 100%,看是否存在显著差异。18 种光引发剂的回收率引入的不确定度见表 4。

表 3 结果重复性引入的相对标准不确定值

Table 3 Relative standard uncertainty introduced by result repeatability

化合物	$u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}})$	化合物	$u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}})$	化合物	$u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}})$
HMMP	0.0167	DMBP	0.0196	DEAB	0.0065
Irgacure907	0.0384	MK	0.0127	CTX	0.0090
4-HBP	0.0257	DMPA	0.0196	PBZ	0.0086
HCPK	0.0057	MBP	0.0086	ITX	0.0139
EDMAB	0.0069	HMBP	0.0351	CPTX	0.0105
BP	0.0126	EA	0.0069	EDB	0.0094

得到的 T 值与 97.5%置信度, $n-1$ 自由度的双侧临界值 $t_{\text{crit}}=t_{0.975}(2)=4.303$ 比较,数据表明,18 种光引发剂的 t 都小于 t_{crit} ,则 $\overline{Rec}$ 与 1 没有显著差异,在不确定计算中无需采用修正因子 $\frac{1}{Rec}$ 。

表 4 回收率引入的相对标准不确定度

Table 4 The relative uncertainty of recovery rate

化合物	$\overline{Rec} / \%$	RSTD/%	T	化合物	$\overline{Rec} / \%$	RSTD/%	T	化合物	$\overline{Rec} / \%$	RSTD/%	T
HMMP	99.4	7.69	0.076	DMBP	101.7	4.47	0.378	DEAB	103.2	7.00	0.462
Irgacure907	97.3	7.32	0.364	MK	103.8	4.54	0.827	CTX	104.0	5.58	0.717
4-HBP	98.5	8.47	0.175	DMPA	104.8	5.27	0.913	PBZ	98.6	6.25	0.217
HCPK	101.1	4.16	0.257	MBP	95.9	8.55	0.478	ITX	100.8	8.30	0.099
EDMAB	104.2	2.56	1.639	HMBP	102.4	6.00	0.393	CPTX	106.3	6.28	0.996
BP	101.8	7.97	0.232	EA	107.3	5.28	1.380	EDB	106.1	4.45	1.371

3.4 样品合成标准不确定度、拓展不确定度

因各分量相互独立, 试样测定结果的相对标准不确定度的计算公式为 $u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}(C_{\text{ref}})^2 + u_{\text{rel}}(W_s)^2 + u_{\text{rel}}(V_s)^2 + u_{\text{rel}}(C_0)^2 + u(f_{\text{rep}})}$, 合成标准不确定度。取置信区间 95%, 包含因子 $k=2$, 求得扩展不确定度 $U(X)=k \times u(X)$, 具体结果见表 5。

4 结 论

实验通过 LC-MS/MS 对烘焙纸膜的印刷 UV 油墨

中 18 种光引发剂的残留量的不确定度来源进行分析和评定, 比较各分量大小, 总体上标准曲线的不确定度分量所占权重最大, 样品体积, 标准溶液的配制, 重复性对不确定有一定的贡献, 其中样品称样量的不确定所占权重可以忽略不计, 通过 T 检验统计发现, 回收率与 100% 差异不显著, 所以不考虑会收入引入的不确定度。因此在实际检测过程中, 应采取有效措施尽可能减小由最小二乘法拟合的不确定度带来的影响。可以通过(1) 增加标准曲线各浓度点的次数; (2) 依据样品含量范围调整浓度范围, 使样品浓度尽量落在标准浓度点; (3) 提高人员操作的规范性, 使其配制的标准溶液浓度更接近示值。

表 5 18 种光引发剂的不确定度
Table 5 Uncertainty of 18 photoinitiators

化合物	$X/$ (mg/kg)	$u_{\text{rel}}(X)$	$u_c(X)$	$U(X)/$ (mg/kg)	化合物	$X/$ (mg/kg)	$u_{\text{rel}}(X)$	$u_c(X)$	$U(X)/$ (mg/kg)	化合物	$X/$ (mg/kg)	$u_{\text{rel}}(X)$	$u_c(X)$	$U(X)/$ (mg/kg)
HMMP	0.0455	0.0337	0.0015	0.0031	DMBP	0.0458	0.0457	0.0021	0.0042	DEAB	0.0474	0.0212	0.0010	0.0020
Irgacure907	0.0432	0.0470	0.0020	0.0041	MK	0.0471	0.0383	0.0018	0.0036	CTX	0.0474	0.0468	0.0022	0.0044
4-HBP	0.0451	0.0369	0.0017	0.0033	DMPA	0.0471	0.0462	0.0022	0.0044	PBZ	0.0451	0.0270	0.0012	0.0024
HCPK	0.0451	0.0272	0.0012	0.0025	MBP	0.0445	0.0338	0.0015	0.0030	ITX	0.0468	0.0275	0.0013	0.0026
EDMAB	0.0461	0.0320	0.0015	0.0030	HMBP	0.0464	0.0425	0.0020	0.0039	CPTX	0.0477	0.0302	0.0014	0.0029
BP	0.0471	0.0410	0.0019	0.0039	EA	0.0477	0.0323	0.0015	0.0031	EDB	0.0468	0.0559	0.0026	0.0052

参考文献

[1] 李金凤, 邵晨杰. 食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及潜在危害的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1040–1047.

[2] Barners KA, Sinclair CR, Watson DH. Chemical migration and food contact materials [M]. Oxford: CPC Press, 2007.

[3] 袁琳嫣, 杨建平, 赵镭. 液相色谱-串联质谱法检测纸质食品接触材料印刷 UV 油墨中 18 种光引发剂的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1065–1071.

[4] CNAS-CL01-G003: 2019 测量不确定度的要求[Z].

[5] CNAS-GL05: 2011 测量不确定度要求的实施指南[Z].

[6] GB/T 27418-2017 测量不确定度评定和表示[S].

[7] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].

[8] Samches-Silva A, Amdre C, Castanheira I, et al. Study of the mirgration of photoinitiators used in printed food-packaging materials into food stimulants [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(20): 9516-9523.

[9] 张居舟, 陶固帅, 尚光志. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品塑料包装材料中 5 种光引发剂及其迁移规律[J]. 理化检验(化学分册), 2017, (11): 1246-1251.

[10] 李灿明, 柏建国, 刘桂果, 等. 高效液相色谱串联二级管阵列检测器和荧光检测器测定金属包装彩印面 3 种光引发剂迁移量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(8): 3244–3251.

Li CM, Bo JG, Liu GG, et al. Uncertainty evaluation for determination of migration of 3 kinds of photoinitiators from the

- printing surface on metal packaging by high performance liquid chromatography-diode array detector-fluorescence detector [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(8): 3244–3251.
- [11] CANS-GL006: 2019 化学分析中不确定度的评估指南[Z]. CANS-GL006: 2019 Guidance on Quantifying Uncertainty in Chemical Analysis [Z]
- [12] 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].
- [13] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S]. JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].

- [14] JJG 646-2006 移液器检定规程[S]. JJG 646-2006 Verification regulation of locomotive pipette [S].
- [15] JJG 1036-2008 电子天平[S]. JJG 1036-2008 Electronic balance [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



袁琳嫣, 中级工程师, 主要研究方向为食品相关产品质量与安全检测, 以及相关的风险评估.

E-mail: yuanly@sqi.org.cn