

气相色谱法测定乙醇消毒剂中乙醇含量的不确定度评定

魏 魏, 杨旦旦, 孙春燕*

台州海关综合技术服务中心, 浙江 台州
Email: *sunchunyan2003@126.com

收稿日期: 2021年7月12日; 录用日期: 2021年8月13日; 发布日期: 2021年8月20日

摘 要

根据GB/T 26373-2020《乙醇消毒剂中乙醇含量的测定》测定乙醇消毒剂中乙醇的含量, 分析和量化了影响测定结果的不确定度分量, 将不确定度分量合成, 在95%置信区间, 当乙醇含量为78.2% (体积分数)时, 其扩展不确定度为 $\pm 5.9\%$, $k = 2$ 。

关键词

气相色谱法, 乙醇消毒剂, 乙醇含量, 不确定度评定

Uncertainty Evaluation of the Determination of Ethanol in Disinfectant by Gas Chromatography

Wei Wei, Dandan Yang, Chunyan Sun*

Taizhou Customs Comprehensive Technology Service Centre, Taizhou Zhejiang
Email: *sunchunyan2003@126.com

Received: Jul. 12th, 2021; accepted: Aug. 13th, 2021; published: Aug. 20th, 2021

Abstract

According to GB/T 26373-2020 determination of ethanol content in ethanol disinfectants, the uncertainty components affecting the determination results were analyzed and quantified. The ex-

*通讯作者。

panded uncertainty was $\pm 5.9\%$, $k = 2$, when the ethanol content was 78.2% (volume fraction).

Keywords

Gas Chromatography, Ehanol Disinfectant, Ethanol Content, Evaluation of Uncertainty

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

乙醇消毒剂是以乙醇为杀菌成分的消毒剂,是目前最容易被大家接受的一种消毒剂,主要因为它不仅消毒能力强,而且挥发快,无毒无刺激且无腐蚀性。常用浓度为 75%,多用于手部皮肤消毒。此前我国国家标准 GB 27363-2010《乙醇消毒剂卫生标准》[1]规定消毒剂的乙醇含量应在 70%~80% (体积分数)之间。2020 年 12 月 1 日发布实施的新版国家标准 GB/T 27363-2020《醇类消毒剂卫生要求》[2]则规定乙醇消毒剂中乙醇含量应不低于 60%(体积分数)或 52%(质量分数),且有效成分的 $\pm 10\%$ 应符合标示量,这对生产企业以及实验室检测都提出了更高的要求。由于乙醇具有挥发性,在生产过程中很难准确把握添加的乙醇含量,实验室经常检测到含量在标准要求临界点或有效成分和标示值的偏差在临界点的。因而为保证检测结果质量,对乙醇含量的测定进行不确定度评定显得非常必要而且有意义。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

CP-3800 气相色谱仪,配 CTC 顶空自动进样器,天美(中国)科学仪器有限公司。

乙醇(纯度大于 99.9%),CNW 公司;试验用水为纯水。

2.2. 测试方法

用移液管准确移取 1.00 mL 试样,置于 100 mL 容量瓶中,用纯水溶解并定容至刻度,摇匀后待气相色谱分析,采用外标 - 校正曲线法进行定量测定。

2.3. 数学模型

乙醇含量按式(1)进行计算:

$$\varphi = \varphi_1 \times f \quad (1)$$

式中: φ : 样品中乙醇的体积分数, %;

φ_1 : 根据体积分数标准工作曲线计算出的试样溶液中乙醇的体积分数, %;

f : 样品稀释倍数。

3. 不确定度来源

3.1. 样品加标回收率 Rec 引入的不确定度

为保证检测结果的准确性,测试过程中会随同样品一起,在样品中添加乙醇标准溶液计算加标回收

率, 连续多次的加标回收率能很好地反应出测试过程的整体偏倚, 并引入不确定度分量。

3.2. 样品稀释倍数 f 引入的不确定度

在测试过程中, 准确移取 1.00 mL 至 100 mL 容量瓶中, 并定容至刻度, 相当于稀释了 100 倍。根据 JJG 196-2006 《常用玻璃量具检定规程》[3] 规定, 所用到 1 mL 刻度吸管和 100 mL 容量瓶本身的允差会在测试过程中引入不确定度分量。

3.3. 样品分析得到的乙醇体积分数 φ_1 引入的相对标准不确定度

样品分析得到的乙醇体积分数 φ_1 是根据乙醇标准工作曲线计算而得, 乙醇标准储备液的配制、标准工作溶液的稀释以及标准曲线拟合都会引入相应的不确定分量。

4. 不确定度的评定

4.1. 样品加标回收率引入的相对标准不确定度 $u_{rel(Rec)}$

按照测试方法对乙醇消毒剂样品进行 6 次加标回收率试验, 所得 6 次回收率分别为 104%、107%、104%、99.8%、98.5%、94.3%, 6 次加标的平均回收率为 101%, 标准偏差为 4.59%, 则 $u_{(Rec)} = 0.0459/\sqrt{6} = 0.0188$, $u_{rel(Rec)} = 0.0188/1.01 = 0.0186$ 。

4.2. 样品检测过程中其稀释倍数 f 引入的相对标准不确定度 $u_{rel(f)}$

查得移取样品用 1 mL 刻度吸管的允许误差为 0.015 mL, 按照均匀分布考虑, 刻度吸管引入的标准不确定度为:

$$u_{(v1)} = \frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.00866 \text{ mL}, \text{ 其相对标准不确定度 } u_{rel(v1)} = \frac{u_{(v1)}}{V} = 0.00866。$$

查得定容用 100 mL 容量瓶的允许误差为 ± 0.20 mL, 按照均匀分布考虑, 容量瓶引入的标准不确定度为: $u_{(v2)} = \frac{0.20}{\sqrt{3}} = 0.116 \text{ mL}$, 其相对标准不确定度 $u_{rel(v2)} = \frac{u_{(v2)}}{V} = 0.00116$ 。

$$\text{因此, 由样品稀释倍数 } f \text{ 引入的相对标准不确定度 } u_{rel(f)} = \sqrt{u_{rel(v1)}^2 + u_{rel(v2)}^2} = 0.00874。$$

4.3. 样品分析得到的乙醇体积分数 φ_1 引入的相对标准不确定度 $u_{rel(\varphi_1)}$

1) 乙醇标准品引入的相对标准不确定度 $u_{rel(p)}$

乙醇标准品的浓度为 99.9%, 从标准物质证书上查得其相对扩展标准不确定度 $\pm 0.3\%$, 标准品引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel(p)} = \frac{0.3\%}{2} = 0.0015$$

2) 配制标准溶液中稀释标准品引入的相对标准不确定度 $u_{rel(c)}$

分别移取 0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 的乙醇标准品(99.9%)至 100 mL 容量瓶中, 用水溶解并定容至刻度。得到乙醇溶液的浓度分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.5%、1.0%、2.0% 的标准工作液。以峰面积 - 浓度作图, 得到标准曲线回归方程。标准工作液稀释过程中共用到 0.1 mL 刻度吸管 1 次, 0.2 mL 刻度吸管 1 次, 0.5 mL 刻度吸管 2 次, 1 mL 刻度吸管 1 次, 2 mL 刻度吸管 1 次, 100 mL 容量瓶 6 次。

这一系列玻璃吸管及容量瓶等, 均有相应的最大允许误差, 按均匀分布考虑 $k = \sqrt{3}$, 分别计算标准

不确定度[3], 计算方法同 3.2, 不同类型的玻璃量器引入的标准不确定度详见表 1。

Table 1. Standard uncertainty introduced by glass gauge

表 1. 玻璃量器引入的相对标准不确定度

玻璃量器类型	最大允差(mL)	标准不确定度(mL)	相对标准不确定度
100 mL 玻璃容量瓶	±0.20	0.116	$u_{100}=0.00116$
1 mL 刻度吸管	±0.015	0.00866	$u_1=0.00866$
2 mL 刻度吸管	±0.025	0.0144	$u_2=0.00722$
0.5 mL 刻度吸管	±0.010	0.00578	$u_{0.5}=0.0116$
0.1 mL 刻度吸管	±0.004	0.00231	$u_{0.1}=0.0231$
0.2 mL 刻度吸管	±0.006	0.00346	$u_{0.2}=0.0173$

可得由玻璃量器引入的总体相对标准不确定度为:

$$u_{rel(c)} = \sqrt{6u_{100}^2 + u_1^2 + u_2^2 + 2u_{0.5}^2 + u_{0.1}^2 + u_{0.2}^2} = 0.0311$$

3) 校准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{rel(curve)}$ 。

标准工作液系列每个浓度点分别进样三次, 对应浓度及峰面积详见表 2:

Table 2. Concentration and peak area of standard working solution series

表 2. 标准工作液系列浓度及其峰面积

浓度(%)	峰面积	峰面积	峰面积
0.1	175,240	174,443	175,824
0.2	345,578	344,949	344,697
0.3	522,970	518,818	520,476
0.5	856,045	911,060	881,182
1.0	1,776,156	1,760,661	1,760,904
2.0	3,599,067	3,605,351	3,592,818

根据校准曲线拟合引入的标准不确定度计算公式[4], 详见式(2)和式(3):

$$u_{(curve)} = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_p - \bar{c})^2}{\sum (c_i - \bar{c})^2}} \quad (2)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - bc_i)^2}{n-2}} \quad (3)$$

式(2)、(3)中, s : 标准溶液峰面积残差的标准偏差;

y_i : 第 i 次标准溶液测量峰面积;

b_0 : 拟合直线(工作曲线)的截距;

b : 拟合直线(工作曲线)的斜率;

c_i : 绘制拟合直线的第 i 个标准溶液浓度;

n : 拟合直线的数据对总数(几个 × 次数)。

P : 样品平行测定次数;

c_p : 样品测量平均值;

\bar{c} 为绘制拟合直线输入值 c_i (几个) 的总平均值。

标准曲线线性回归方程为: $y = 2000000x - 17469$ 。样品测量结果平均值 $c_p = 0.782\%$, $p = 2$, $n = 18$, $\bar{c} = 0.683\%$, $b = 2000000$, $b_0 = -17469$, 代入公式得到: $u_{(curve)} = 0.000635$ 。

故 $u_{rel(c)} = 0.000635/0.782 = 0.000813$ 。则乙醇体积分数 ϕ_1 引入的相对标准不确定度 $u_{rel(\phi_1)} = \sqrt{u_{rel(c)}^2 + u_{rel(curve)}^2 + u_{rel(p)}^2} = 0.0312$ 。

5. 不确定度分量汇总表

综上, 主要不确定度来源引入的相对标准不确定度分量详见表 3:

Table 3. Summary of uncertainty components of ethanol content

表 3. 乙醇含量不确定度分量汇总表

名称	来源	数值	相对标准不确定度
ϕ_1	样品中乙醇体积分数	0.782%	0.0312
f	样品稀释倍数	100	0.00874
Rec	回收率	101%	0.0186

6. 合成不确定度

根据 CNAS-GL006-2019 [4] 合成标准不确定度规则, 测得合成标准不确定度为:

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel(\phi_1)}^2 + u_{rel(f)}^2 + u_{rel(Rec)}^2} = 0.0374$$

7. 扩展不确定度及结果完整表示

当样品中乙醇的含量为 78.2% 时, 其标准不确定度为: $78.2\% \times 0.0374 = 2.92\%$ 。在 95% 置信区间, 取包含因子 $k = 2$, 其扩展不确定度为 $2.92\% \times 2 = 5.84\%$ 。检测结果的完整表示为: $(78.2 \pm 5.9)\%$, ($k = 2$)。

8. 结论

本文通过对乙醇消毒剂中乙醇含量(体积分数)测定结果的影响因素进行分析, 量化了测定过程中的各个分量, 并根据 CNAS-GL006-2019 合成标准不确定度简单规则评定了 95% 置信区间下的扩展不确定度, 有助于增强乙醇含量结果判定的可靠性。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 26373-2010. 乙醇消毒剂卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [2] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 26373-2020. 醇类消毒剂卫生要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [3] 全国流量容量计量技术委员会. JJG 196-2006. 常用玻璃量器[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [4] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL006-2019. 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国计量出版社, 2019.