

固体吸附/热脱附 - 气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度评定

郎雅娣

(北京市西城区环境监测站, 北京 100055)

摘要:建立固体吸附/热脱附 - 气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度评定方法, 分析测定过程中不确定度的来源, 进行各不确定度分量的评估, 并给出合成相对标准不确定度和扩展不确定度。

关键词:不确定度; 固体吸附/热脱附; 气相色谱法; 苯系物

中图分类号: X831; O657.7

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2016)01 - 0031 - 04

Evaluation of Uncertainty in Determining BTEXs in Ambient Air by Solid Adsorption Thermal Desorption - Gas Chromatography

LANG Ya-di

(Xicheng District Environmental Monitoring Station, Beijing 100055, China)

Abstract: This paper established a method for evaluating uncertainty of BTEXs measurement in Ambient Air by Solid adsorption thermal desorption-Gas Chromatography. The sources of uncertainty and main influential factors of uncertainty in the measurement process were analyzed and synthesized according to Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement (JJF 1059 1999), and the final expanded uncertainty was given.

Key words: Uncertainty evaluation; Solid adsorption/thermal desorption; gas chromatography; BTEXs

不确定度是指由于测量误差的存在, 造成测量值不能被确定的程度, 它是衡量监测数据可信程度的标尺, 在实验室数据对比、测量结果临界值判断及实验室质量控制方面具有重要意义^[1-3]。

苯系物 (Tanex) 是空气中最重要的一类污染物之一, 是苯及其衍生物的总称, 一般以蒸汽状态存在于空气中, 通过呼吸吸入或皮肤吸收对人体产生损害, 部分苯系物可致癌、损伤中枢神经系统^[4]。现根据文献^[5], 建立固体吸附/热脱附 - 气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度评定方法^[6], 分析不确定度的来源并进行计算, 为环境监测质量控制提供依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

美国 PerkinElmer 公司 Clarus500 气相色谱仪具 FID 检测器; 美国 PerkinElmer 公司 TD350 热脱附进样器; 美国 Agilent 公司 DB - FFAP 色谱柱

(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 大气采样器; 气压表; 温度计。甲醇中 9 种 TVOCs 混合系列 (证书编号: GSB07 - 1986 - 2005, 包含 7 种苯系物)。

1.2 色谱及热脱附条件

1.2.1 色谱条件

检测器温度为 250 °C; 程序升温: 40 °C 保持 5 min, 10 °C/min 升至 80 °C; 载气氮气流量为 2 mL/min, 尾吹气流量为 30 mL/min。

1.2.2 热脱附条件

样品管温度为 250 °C, 阀温为 250 °C, 传输线温度为 250 °C, 阱低温为 -15 °C, 阱高温为 320 °C, 阱升温速率为 40 °C/s, 干吹时间为 3 min, 脱附时间为 10 min, 收集器温度保留时间为 5 min, 进口分流比为 20:1, 出口分流为 20 mL/min, 脱附流量为 21 mL/min, 采用二阶段脱附模式。

收稿日期: 2015 - 04 - 15; 修订日期: 2015 - 07 - 15

作者简介: 郎雅娣 (1983—), 女, 工程师, 本科, 主要从事环境监测工作。

1.3 校准曲线的绘制

通过转接头连接气相色谱进样口与采样管,自动进样器分别取 5, 10, 20, 50 和 100 mg/L 的标准溶液 1 μL 注入吸附管,用 100 mL/min 的流量通高纯氮气 5 min,迅速取下吸附管密封,得到目标组分质量为 5, 10, 20, 50, 100 ng 的校准曲线系列采样管,将校准曲线系列采样管按吸附标准溶液时气流相反的方向连接入热脱附仪分析,根据目标组分质量和响应值绘制校准曲线。

1.4 样品测定

使用大气采样器采样, Tanex 管吸附苯系物,样品经热解吸仪进行前处理后通过气相色谱仪检测,根据标准曲线计算组分质量。样品采集时,同时采集一个现场空白样品。

2 测量模型

苯系物质量浓度计算方法见式(1)^[5]。

$$\rho = \frac{W - W_0}{V_{nd} \times 1\ 000} \quad (1)$$

式中: ρ ——气体中被测组分质量浓度, mg/m^3 ; W ——热脱附进样,由校准曲线计算的被测组分的质量, ng; W_0 ——由校准曲线计算的空白管中被测组分的质量, ng; V_{nd} ——标准状态下的采样体积, L。

3 不确定度来源及评定

3.1 不确定度的来源

根据空气中苯系物的测量方法和质量浓度计算公式(1),不确定度的主要来源为以下 5 个方面:(1)标准溶液;(2)量器;(3)标准曲线的拟合;(4)采样过程;(5)方法重复性。

3.2 不确定度的评定

3.2.1 标准溶液引入的不确定度

甲醇中 9 种 TVOCs 混合系列标准溶液中各组分的质量浓度均为 100 mg/L,根据标准溶液证书,其相对扩展不确定度为 2%,按正态分布($k=2$)计算,标准溶液引入的相对标准不确定度为:

$$u(\text{标液})_{\text{rel}} = \frac{2\%}{2} = 0.01$$

3.2.2 量器引入的相对标准不确定度

(1)标准溶液稀释定容过程中引入的不确定度

标准溶液稀释定容不确定度的主要来源为稀

释所用量具的固有不确定度 $u(\text{校})$ 以及液体温度 $u(\text{温})$ 两个方面。

通过稀释,质量浓度最低的溶液相对不确定度最大,故只评估最低质量浓度溶液的不确定度分量。以配制 5 mg/L 苯系物混合溶液为例,配制过程使用了 100 和 500 μL 两种微量注射器(取 20 μL 质量浓度为 100 mg/L 的 TVOCs 标准溶液注入 400 μL 甲醇中,得到 5 mg/L 的标准使用液),对应最小刻度分别为 1.0 和 2.0 μL ,量器的最大允许误差按最小刻度的二分之一估算,则 100 和 500 μL 微量注射器的最大允许误差分别为 0.5 和 1.0 μL ,容器允许误差属于三角形分布($k=\sqrt{6}$)^[7],根据苯系物标准使用溶液配制流程,则量具的校准不确定度 $u(\text{校})$ 为:

$$u(\text{校}_{100\ \mu\text{L}}) = \frac{0.5\ \mu\text{L}}{\sqrt{6}} = 0.204\ 1\ \mu\text{L}$$

$$u(\text{校}_{500\ \mu\text{L}}) = \frac{1.0\ \mu\text{L}}{\sqrt{6}} = 0.408\ 2\ \mu\text{L}$$

溶液和玻璃器皿的体积会受温度影响,由于所盛取的溶液体积随温度的变化远大于玻璃器皿体积的变化,因此只考虑溶液的体积变化,并以甲醇为代表(标准溶液的溶剂为甲醇)。甲醇的体积膨胀系数为 $1.24 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,使用矩形分布($k=\sqrt{3}$),假设苯系物的分析在 $(20 \pm 4) \text{ } ^\circ\text{C}$ 下进行,则 100 和 500 μL 微量注射器由温度影响引入的不确定度 $u(\text{温})$ 为:

$$u(\text{温}_{100\ \mu\text{L}}) = \frac{4\ \text{ } ^\circ\text{C} \times 1.24 \times 10^{-3}\ \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 100\ \mu\text{L}}{\sqrt{3}} = 0.286\ 4\ \mu\text{L}$$

$$u(\text{温}_{500\ \mu\text{L}}) = \frac{4\ \text{ } ^\circ\text{C} \times 1.24 \times 10^{-3}\ \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 500\ \mu\text{L}}{\sqrt{3}} = 1.432\ 0\ \mu\text{L}$$

则,苯系物标准溶液稀释引起的相对标准不确定度为:

$$u(f_{100\ \mu\text{L}})_{\text{rel}} = \frac{\sqrt{u(\text{校}_{100\ \mu\text{L}})^2 + u(\text{温}_{100\ \mu\text{L}})^2}}{100\ \mu\text{L}} = 0.003\ 5$$

$$u(f_{500\ \mu\text{L}})_{\text{rel}} = \frac{\sqrt{u(\text{校}_{500\ \mu\text{L}})^2 + u(\text{温}_{500\ \mu\text{L}})^2}}{500\ \mu\text{L}} = 0.003\ 0$$

因此,标准溶液稀释定容过程中引入的相对标准不确定度为:

$$u(f_{\text{注射器}})_{\text{rel}} = \sqrt{u(f_{100 \mu\text{L}})_{\text{rel}}^2 + u(f_{500 \mu\text{L}})_{\text{rel}}^2} \\ = \sqrt{0.0035^2 + 0.0030^2} = 0.0046$$

(2) 标准溶液系列进样过程中引入的不确定度

自动进样器使用 5 μL 微量注射器进样, 其相对扩展不确定度为 0.2%, 包含因子 k 为 2, 则 5 μL 微量注射器的相对标准不确定度为:

$$u(f_{\text{进样器}})_{\text{rel}} = \frac{0.2\%}{2} = 0.0010$$

因此, 由量器引起的相对标准不确定度为:

$$u(f_{\text{量器}})_{\text{rel}} = \sqrt{u(f_{\text{注射器}})_{\text{rel}}^2 + u(f_{\text{进样器}})_{\text{rel}}^2} \\ = 0.0047$$

3.2.3 标准曲线拟合引入的不确定度

将 1.3 中 5 个质量浓度的标准溶液导入气相色谱, 检测数据采用最小二乘法拟合校准曲线, 得到苯系物的标准系列线性方程, 根据文献[8], 由标准曲线拟合引入的标准不确定度如下式计算:

$$u(c_x) = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_x - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (2)$$

式中: S_R ——标准曲线的剩余标准差; a ——标准曲线的斜率; P ——实际样品重复测定次数, $P = 1$; n ——曲线上浓度的点数, $n = 5$; c_i 为各标准溶液中待测组分的质量, ng ; c_x ——实际样品中待测物质的质量, ng ; \bar{c} ——系列标准曲线各标准溶液中待测组分质量的平均值, ng 。

式(2)中回归曲线的剩余标准差计算如下:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (ac_i + b)]^2}{n - 2}} \quad (3)$$

式中: A_i ——各标准溶液中待测组分的峰面积, $\text{mV} \cdot \text{min}$; $ac_i + b$ ——根据标准曲线算出来的待测组分的峰面积, $\text{mV} \cdot \text{min}$ 。

以苯为例, 标准系列分析数据见表 1, 得到苯标准系列的线性方程: $A = 4705.8 + 1404.7c_i$, 相关系数为 0.9999, 经计算 $\bar{c} = 37 \text{ ng}$, 实际样品采集后, 测得苯的质量平均值 $c_x = 212.3 \text{ ng}$, 根据式(3)计算 S_R 为 483.95, 将其带入式(2), 得到苯的标准曲线拟合引入的标准不确定度为 0.856 ng 。故由标准曲线拟合引入的苯的相对标准不确定度为:

$$u(\text{曲线})_{\text{rel}} = \frac{u(c_x)}{c_x} = \frac{0.856 \text{ ng}}{212.3 \text{ ng}} = 0.004$$

同苯的计算方式, 其他苯系物由标准曲线拟合

引入的相对标准不确定度详见表 2。

表 1 苯标准系列峰面积列

样品编号	物质质量 c_x/ng	峰面积 $A/(\text{mV} \cdot \text{min})$
1	5	11 729.3
2	10	18 373.3
3	20	32 799.2
4	50	75 622.2
5	100	144 868.7

表 2 苯系物标准曲线及其相对不确定度分量

组分	回归方程 ($n=5$)	相关系数	相对标准不确定度
苯	$A = 4705.8 + 1404.7c_i$	0.9999	0.0040
甲苯	$A = 1303.1 + 1504.4c_i$	0.9998	0.0090
乙苯	$A = 1902.0 + 1512.6c_i$	0.9995	0.0175
对二甲苯	$A = 1754.4 + 1492.1c_i$	0.9994	0.0180
间二甲苯	$A = 1351.0 + 1495.1c_i$	0.9993	0.0215
邻二甲苯	$A = 2188.5 + 1495.7c_i$	0.9995	0.0179
苯乙烯	$A = 2504.1 + 1499.9c_i$	0.9992	0.0220

3.2.4 采样过程引入的相对标准不确定度

用大气采样器进行苯系物的采集, 其采样过程引入的不确定度来源主要为采样流量、采样温度和采样气压 3 个来源。

(1) 采样流量不确定度

该大气采样器流量计的相对扩展不确定度为 1% (检定证书编号: H113J-C2402), $k = 2$, 则流量计的相对标准不确定度为:

$$u(\text{流量计})_{\text{rel}} = \frac{1\%}{2} = 0.0050$$

(2) 采样温度不确定度

根据温湿度计的检定证书 (京西字第 14057927 号), 温度读数不确定度为 2 $^{\circ}\text{C}$, 实测温度以 20 $^{\circ}\text{C}$ 计, 按均匀分布计算, 其相对标准不确定度为:

$$u(\text{温度计})_{\text{rel}} = \frac{2^{\circ}\text{C}}{20^{\circ}\text{C} \times \sqrt{3}} = 0.0577$$

(3) 采样气压不确定度

根据气压表的检定证书 [GQJ(B) Q20140301], 其相对标准不确定度为 0.0035%, 可忽略不计。

所以, 采样过程带来的相对标准不确定度为:

$$u(\text{采样})_{\text{rel}} = \sqrt{u(\text{流量计})_{\text{rel}}^2 + u(\text{温度计})_{\text{rel}}^2} \\ = 0.0579$$

3.2.5 样品重复测量引入的相对标准不确定度

空白样品吸附管中加入 10 ng 标准样品, 相同

条件下重复测定6次,结果见表3。

以苯为例,苯重复测量结果的相对标准不确定度为:

$$u(\text{重复})_{\text{rel}} = \frac{S}{\sqrt{n} \times \bar{c}} = \frac{0.414 \text{ ng}}{\sqrt{6} \times 10.1 \text{ ng}} = 0.0167$$

表3 重复性测定结果及相对标准不确定度分量

组分	测定结果/ng						平均值/ng	标准偏差/ng	相对标准不确定度
	1	2	3	4	5	6			
苯	10.1	9.8	9.4	10.6	10.5	10.3	10.1	0.414	0.0167
甲苯	10.9	10.7	10.5	9.9	10.0	10.3	10.4	0.358	0.0141
乙苯	9.4	9.1	9.5	9.9	10.2	10.0	9.7	0.380	0.0160
对二甲苯	9.2	9.0	9.4	9.8	10.3	10.2	9.6	0.489	0.0207
间二甲苯	9.1	8.6	9.6	9.3	9.9	9.8	9.4	0.445	0.0194
邻二甲苯	9.1	9.3	9.6	9.4	9.8	9.9	9.5	0.279	0.0120
苯乙烯	9.0	9.0	9.4	9.4	9.6	9.6	9.3	0.249	0.0109

3.3 合成相对不确定度及扩展不确定度

以苯为例,利用相对标准不确定度的计算得合成相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}} = [u(\text{标液})_{\text{rel}}^2 + u(f_{\text{量器}})_{\text{rel}}^2 + u(\text{曲线})_{\text{rel}}^2 + u(\text{采样})_{\text{rel}}^2 + u(\text{重复})_{\text{rel}}^2]^{1/2} = 0.0614$$

扩展不确定度根据下式计算:

$$U = \rho \times u_{\text{rel}} \times k \quad (4)$$

式中, ρ ——气体中被测组分浓度, mg/m^3 ;
 k ——95%置信概率下的包含因子, $k=2$ 。

根据式(4)计算苯系物的扩展不确定度,结果见表4。

表4 苯系物的不确定度报告

组分	苯系物质量浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	合成相对标准 不确定度	扩展不确定度 / $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
苯	0.321	0.0614	0.039
甲苯	0.105	0.0613	0.013
乙苯	0.232	0.0635	0.029
对二甲苯	0.154	0.0650	0.020
间二甲苯	0.188	0.0657	0.025
邻二甲苯	0.106	0.0628	0.013
苯乙烯	0.098	0.0639	0.012

4 结语

采用顶空气相色谱法测定水中苯系物,测定结果的合成相对标准不确定度为0.0613~0.0657。影响不确定度的主要因素为标准溶液、量器、标准曲线线性回归、采样过程和样品重复测量。其中,

式中: S ——标准偏差, ng , n ——测量次数,取测量平均值; \bar{c} —— n 次测量的平均值, ng 。

同苯的计算方式,其他物质的相对标准不确定度见表3。

采样过程引入的不确定度分量最大,主要由换算标态体积时温度测量误差所致,故采样应采用精度高的温度计进行读数。曲线拟合过程和重复测量过程引入的不确定度也较大,这与仪器状态有关,在测定过程中,建议选择极性更强的柱子,优化色谱条件,使仪器达最佳状态,并多次重复测定取平均值,降低曲线拟合和重复测量引起的不确定度。

[参考文献]

- [1] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 北京:中国质检出版社,2014:26-30.
- [2] 朱希希,张祥志,张宗祥. 预冷冻浓缩系统与气相色谱-质谱法测定空气中苯的测量不确定度评定[J]. 环境监控与预警,2014,6(6):34-36.
- [3] 郭倩,秦迪岚,罗岳平,等. 顶空-气相色谱法测定水中苯系物的不确定度研究[J]. 环境科学与管理,2014,39(12):133-138.
- [4] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4版增补版. 北京:中国环境科学出版社,2009:597-600.
- [5] 环境保护部. HJ 583-2010 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国质检出版社,2013.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. HJ 196-2006 常用玻璃量器量检定规程[S]. 北京:中国计量出版社,2007.
- [8] 北京市环境保护监测中心. 环境监测测量不确定度评定[M]. 北京:中国计量出版社,2009:236-242.