

工作场所空气中苯乙烯气相色谱分析的不确定度评定

徐彦, 顾竹琳, 孙玉凤, 王静, 李延明

摘要: [目的] 分析工作场所空气中苯乙烯浓度不确定度, 找到影响测量质量的重要因素。[方法] 通过建立气相色谱法测定苯乙烯的数学模型, 列出所有影响苯乙烯测定结果的各个参数的不确定度来源, 对各个不确定度来源进行评估、量化。[结果] 苯乙烯测定的扩展不确定度为 $1.2 \text{ mg/m}^3 (k=2)$ 。[结论] 在工作场所空气中苯乙烯浓度测定过程中, 标准溶液的选择、标准曲线的绘制以及结果的重复测定是影响结果可靠性的重要环节。

关键词: 苯乙烯; 气相色谱; 不确定度

Evaluation of Uncertainty in Determining Styrene in Workplace Air by Gas Chromatography XU Yan, GU Zhu-lin, SUN Yu-feng, WANG Jing, LI Yan-ming (Institute of Industrial Health, Anshan Iron and Steel Group Corporation, Anshan, Liaoning 114044, China)

Abstract: [Objective] To identify the key factors influencing the quality of determination through analyzing the uncertainty of styrene concentration in workplace air by Gas Chromatography (GC). [Methods] Through establishing the mathematical model for styrene determination by GC, origins of uncertainty of various parameters influencing styrene concentration measured by GC were listed, evaluated and quantified. [Results] The extended uncertainty of styrene determination was $1.2 \text{ mg/m}^3 (k=2)$. [Conclusion] The study showed the choice of standard solutions, the plotting of standard curves and the repeated measurements were key factors influencing the reliability of results from determination of styrene concentration in workplace air.

Key Words: styrene; gas chromatography; uncertainty

一切测量结果都不可避免地具有不确定度。不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性, 是与测量结果相联的参数^[1]。测量不确定度是测量质量的指标, 用于判断该测定值的可靠程度。在实验室测量结果中, 不确定度表示由于测量误差的存在被测量值不能被确定的程度, 反映了测量结果可信程度的高低。本研究拟通过对工作场所空气中苯乙烯测定结果不确定度的来源分析, 对测定结果的不确定度进行评估, 同时, 找到影响检测质量的重要因素, 做好实验室质量控制工作, 提高测量结果的可靠程度。

1 材料与方法

1.1 仪器与主要试剂

气相色谱仪, 带氢火焰离子化检测器 (FID): 美国 Agilent 公司, 型号 Agilent 6890N; 苯乙烯: $1000 \mu\text{g/mL}$ 标准溶液, 国家环境保护局标准样品研究所, 批号 GSB 07-1203-2000 430504; 二硫化碳: 优级纯, 天津科密欧化学试剂有限公司, 批号 20070608。

1.2 色谱条件

石英弹性毛细管柱 (美国 Agilent 公司, 型号 HP-INNOWAX), 柱长 30 m, 内径 0.32 mm , 液膜厚度 $0.25 \mu\text{m}$ 。分流比 20:1; 进样口温度: 200°C ; 柱温: 初始 40°C , 保持 3 min, 以 10°C/min

的速度升至 140°C , 再保持 1 min; 检测器温度: 250°C ; 载气为氮气; 流速: 2.0 mL/min ; 氢气流速: 40 mL/min ; 空气流速: 450 mL/min ; 尾吹气流速: 45 mL/min 。

1.3 测量方法

依据方法 GBZ/T 160.42—2007《工作场所空气有毒物质测定 芳香烃类化合物》^[2]。空气中苯乙烯用活性炭管采集, 1 mL 二硫化碳解吸, 经色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 用峰面积定量, 根据采样体积计算出工作场所空气中苯乙烯的浓度。

2 结果

2.1 建立数学模型

根据测量方法, 空气中苯乙烯的浓度取决于解吸液中苯乙烯的浓度、解吸液的体积、采样体积、解吸效率以及采样体积换算成标准采样体积的换算因子, 建立计算空气中苯乙烯的浓度的数学模型 (1) 式:

$$C = (c \times v) / (V \times D \times f_v) \quad (1)$$

式中: C —空气中苯乙烯的浓度, mg/m^3 ; c —测得解吸液中苯乙烯的浓度, $\mu\text{g/mL}$; v —解吸液的体积, mL ; V —采样体积 (= 采样流速 $\times$ 采样时间), L ; D —解吸效率, %; f_v —采样体积换算成标准采样体积的换算因子。

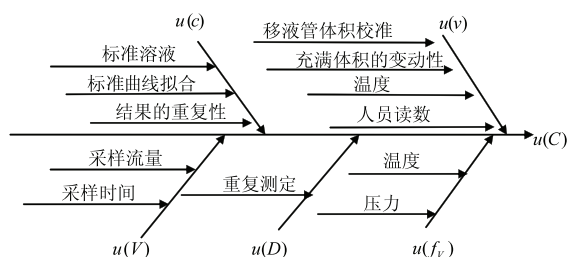
2.2 不确定度来源

2.2.1 不确定度来源确定 根据测量的数学模型, 确定空气中苯乙烯浓度的不确定度来源, 见图 1。

[作者简介] 徐彦 (1973—), 女, 学士, 工程师; 研究方向: 理化检验;

E-mail: xuyan0412@163.com

[作者单位] 鞍山钢铁集团公司劳动卫生研究所, 辽宁 鞍山 114044



[注]图中： $u(C)$ 为空气中苯乙烯浓度的不确定度； $u(c)$ 为测得解吸液中苯乙烯浓度的不确定度； $u(v)$ 为解吸液体积的不确定度； $u(V)$ 为采样体积的不确定度； $u(D)$ 为解吸效率的不确定度； $u(f_v)$ 为采样体积换算成标准采样体积的换算因子的不确定度。

图1 空气中苯乙烯的浓度的不确定度的因果关系

2.2.2 不确定度来源的量化分析

2.2.2.1 解吸液中苯乙烯浓度引入的不确定度

解吸液中苯乙烯浓度是通过测定解吸液中苯乙烯的峰面积计算得出。用标准溶液配制浓度分别为 10、50、100、500、1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的 5 个标准溶液，每个浓度平行测定 3 次，用测定的峰面积的平均值对浓度进行线性拟合，得回归方程的截距 (a)=1.030 5，斜率 (b)=1.077 1，相关系数 (r)=0.999 1，再按实验方法对某样品解吸液平行测定 6 次，峰面积 (浓度) 分别为 10.138 56 (10.4 $\mu\text{g/mL}$)、10.067 89 (10.3 $\mu\text{g/mL}$)、9.776 69 (10.0 $\mu\text{g/mL}$)、9.994 38 (10.2 $\mu\text{g/mL}$)、10.007 57 (10.2 $\mu\text{g/mL}$)、10.053 21 (10.3 $\mu\text{g/mL}$)，均值为 10.006 38 (10.2 $\mu\text{g/mL}$)。解吸液中苯乙烯浓度的不确定度主要由 3 部分组成：标准溶液产生的不确定度、由标准曲线拟合求解吸液中苯乙烯浓度产生的不确定度以及结果的重复性带来的不确定度。

(1) 标准溶液产生的不确定度。苯乙烯标准溶液 1 000 $\mu\text{g/mL}$ ，证书给出相对标准不确定度 (U) 为 2%，按矩形分布，包含因子为 $\sqrt{3}$ ，由标准溶液带来的标准不确定度用 $u(c_1)$ 表示，其相对标准不确定度用 $u_{rel}(c_1)$ 表示，则 $u(c_1)=(1000 \times 0.02)/\sqrt{3}=11.5 \mu\text{g/mL}$ ； $c_1=1000 \mu\text{g/mL}$ ，则 $u_{rel}(c_1)=u(c_1)/c_1=11.5/1000=0.0115$ 。

(2) 由标准曲线拟合求解吸液中苯乙烯浓度产生的不确定度。用 $u(c_2)$ 表示由标准曲线拟合求解吸液中苯乙烯浓度产生的标准不确定度，其相对标准不确定度用 $u_{rel}(c_2)$ 表示， $u(c_2)$ 可按式 (2) [3] 求得。

$$u(c_2) = (S_R/b) \times \sqrt{1/p + 1/n + (\bar{c} - \bar{c}_0)^2 / \sum_{i=1}^n (c_{0i} - \bar{c}_0)^2} \quad (2)$$

式中： S_R [3]—残差标准偏差； b —回归方程的斜率； p —样品的重复测量次数； n —标准溶液的测定总次数 ($=3 \times 5$) =15 次； $\bar{c}$ —样品溶液 6 次测定的平均值， $\bar{c}=10.2 \mu\text{g/mL}$ ； $\bar{c}_0$ —回归曲线各点浓度的算术平均值， $\mu\text{g/mL}$ ； c_{0i} —各标准溶液浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。其中 $S_R = \sqrt{\sum_{i=1}^n [A_{0i} - (a + bc_{0i})]^2 / (n-2)}$ ，式中 A_{0i} 为各标准溶液实际峰面积； a 为回归方程的截距， $a=1.030 5$ ； b 为回归方程的斜率， $b=1.077 1$ ； n 为标准溶液的测定总次数， $n=15$ ；将各值代入，得 $S_R=1.096$ 。再将 $S_R=1.096$ 、 $P=6$ 、 $\bar{c}=10.2 \mu\text{g/mL}$ 、 $\bar{c}_0=332 \mu\text{g/mL}$ 代入 (2) 式，得 $u(c_2)=0.626 3 \mu\text{g/mL}$ ， $c_2=10.2 \mu\text{g/mL}$ ，则 $u_{rel}(c_2)=u(c_2)/c_2=0.626 3/10.2=0.061 4$ 。

(3) 结果的重复性带来的不确定度。在仪器相同的条件下，对某样品进行重复 6 次测定，其测量结果的标准不确定度用实验标准偏差表征，由贝塞尔公式 [1] 求得，则结果的重复性的标准不确定度用 $u(c_3)$ 表示，其相对标准不确定度用 $u_{rel}(c_3)$ 表示，则

$$u(c_3) = s(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)} = 0.125 6 \mu\text{g/mL}, c_3=10.2 \mu\text{g/mL},$$

$$\text{则 } u_{rel}(c_3) = u(c_3)/c_3 = 0.125 6/10.2 = 0.012 3。$$

由标准溶液、标准曲线拟合求解吸液中苯乙烯浓度以及结果的重复性三个分量合成解吸液中苯乙烯浓度的不确定度，其相对标准不确定度用 $u_{rel}(c)$ 表示。

$$\text{则 } u_{rel}(c) = \sqrt{u_{rel}^2(c_1) + u_{rel}^2(c_2) + u_{rel}^2(c_3)} = 0.063 7。$$

2.2.2.2 解吸液体积的不确定度

样品处理是用 1 mL 移液管量取 1 mL 二硫化碳于解吸瓶中，在此由 1 mL 移液管带来的不确定度包括四个来源：移液管体积校准带来的不确定度、充满体积的变动性带来的不确定度、温度引起的不确定度以及人员读数带来的不确定度。

(1) 移液管体积校准带来的不确定度。制造商给出 1 mL 移液管体积 $v=(1.00 \pm 0.01) \text{ mL}$ ，按矩形分布，包含因子为 $\sqrt{3}$ ，则移液管体积校准的标准不确定度用 $u(v_1)$ 表示，则 $u(v_1)=0.01/\sqrt{3}=0.005 8 \text{ mL}$ 。

(2) 充满体积的变动性带来的不确定度。通过称量连续核查排出体积的标准偏差得出 1 mL 移液管的充满液体至移液管刻度的变动性为 0.009 8 mL，则充满体积的变动性的标准不确定度用 $u(v_2)$ 表示， $u(v_2)=0.009 8 \text{ mL}$ 。

(3) 温度引起的不确定度。由于本实验室用空调控制温度在 20℃，故由移液管和溶液于校正温度不同引起的不确定度可忽略不计。

(4) 人员读数带来的不确定度。带刻度的体积容器的不确定度，按三角分布，包含因子为 $\sqrt{6}$ ，则人员读数的标准不确定度用 $u(v_3)$ 表示，则 $u(v_3)=容器的最小刻度/\sqrt{6}=0.01/\sqrt{6}=0.004 1 \text{ mL}$ 。

由 1 mL 移液管带来的不确定度由移液管体积校准的不确定度、充满体积的变动性的不确定度以及人员读数的不确定度三个分量合成，解吸液体积的标准不确定度用 $u(v)$ 表示，其相对标准不确定度用 $u_{rel}(v)$ 表示。则 $u(v)=\sqrt{u^2(v_1)+u^2(v_2)+u^2(v_3)}=0.011 6 \text{ mL}$ ， $v=1 \text{ mL}$ ，则 $u_{rel}(v)=u(v)/v=0.011 6/1=0.011 6$ 。

2.2.2.3 采样体积的不确定度

工作场所空气中苯乙烯是以 100 mL/min 的流速采集 15 min 空气，采样体积=流速 $\times$ 时间，即 $V=F \times t=0.100 \text{ L/min} \times 15 \text{ min}=1.5 \text{ L}$ 。采样器流速检定扩展不确定度为 1.5% ($k=2$)，包含因子为 2，则其相对标准不确定度 $u_{rel}(F)=0.015/2=0.007 5$ ；电子定时精度 $\leq \pm 1\%$ ，按矩形分布，包含因子为 $\sqrt{3}$ ，则其相对标准不确定度为 $u_{rel}(t)=0.01/\sqrt{3}=0.005 8$ ；则采样体积的相对标准不确定度由流速的不确定度和时间的不确定度两个分量合成用 $u_{rel}(v)$ 表示，则 $u_{rel}(v)=\sqrt{u_{rel}^2(F)+u_{rel}^2(t)}=0.009 5$ 。

2.2.2.4 解吸效率的不确定度

按解吸效率测定方法，6 次的解吸效率 D_i 依次为：79.96%、78.46%、77.68%、76.20%、76.49%、79.44%；平均解

吸效率 $\bar{D}=78.04\%$, 则 $u_D=S_x/\sqrt{n}$, S_x 由贝塞尔公式^[1]求得 $S_x=\sqrt{\sum_{i=1}^n(x_i-\bar{x})^2/(n-1)}=1.40\%$, $n=6$, 则 $u_D=0.57\%$, 则解吸效率的相对标准不确定度 $u_{rel}(D)=u_D/\bar{D}=0.57/78.04=0.0073$ 。

2.2.2.5 体积换算因子的不确定度

工作场所空气中有毒物质测定, 要求将采样体积换算成标准采样体积, 体积换算因子 $f_v=[293/(273+T)] \times (P/101.3)$ 。体积换算因子的不确定度有两个来源: 温度表引入的不确定度和空盒压力表引入的不确定度。该空气样品采样时气温 $T=25.5^\circ\text{C}$, 大气压力 $P=101.3\text{ kPa}$, 则 $f_v=0.9816$ 。温度表引入的不确定度根据温度表最小分度值为 0.1°C , 按矩形分布, 包含因子为 $\sqrt{3}$, 其标准不确定度用 $u(T)$ 表示, 其相对标准不确定度用 $u_{rel}(T)$ 表示, 则 $u(T)=0.1/\sqrt{3}=0.0577^\circ\text{C}$, $u_{rel}(T)=u(T)/T=0.0577/25.2=0.0023$; 空盒压力表引入的不确定度根据空盒压力表的最小分度值为 0.1 kPa , 按矩形分布, 包含因子为 $\sqrt{3}$, 其标准不确定度用 $u(P)$ 表示, 其相对标准不确定度用 $u_{rel}(P)$ 表示, 则 $u(P)=0.1/\sqrt{3}=0.0577\text{ kPa}$, 其相对标准不确定度 $u_{rel}(P)=u(P)/P=0.0577/101.3=0.0006$ 。

体积换算因子的不确定度由温度表的不确定度和空盒压力表的不确定度两个分量合成, 用 $u_{rel}(f_v)$ 表示体积换算因子的相对标准不确定度, 则 $u_{rel}(f_v)=\sqrt{u_{rel}^2(T)+u_{rel}^2(P)}=0.0024$ 。

2.3 合成不确定度

空气中苯乙烯浓度的不确定度来源分量汇总表见表 1。

表 1 不确定度来源分量汇总表

不确定度来源	不确定度分量	相对标准不确定度	小计
解吸液中苯乙烯浓度的不确定度	标准溶液产生的不确定度	0.0115	0.0637
	标准曲线拟求解吸液中苯乙烯浓度合不确定度	0.0614	
	结果的重复性的不确定度	0.0123	
解吸液体积的不确定度	移液管体积校准带来的不确定度	0.0058	0.0116
	充满体积的变动性带来的不确定度	0.0098	
	温度引起的不确定度	忽略不计	
	人员读数带来的不确定度	0.0041	
采样体积的不确定度	采样流速带来的不确定度	0.0075	0.0095
	采样时间带来的不确定度	0.0058	
解吸效率的不确定度	解吸效率的不确定度	0.0073	0.0073
体积换算因子的不确定度	温度表引入的不确定度	0.0023	0.0024
	空盒压力表引入的不确定度	0.0006	

空气中苯乙烯浓度的合成不确定度用 $u(C)$ 表示, 则 $u(C)$

$$=C \times \sqrt{u_{rel}^2(c)+u_{rel}^2(v)+u_{rel}^2(V)+u_{rel}^2(D)+u_{rel}^2(f_v)}$$

式中 C 为空气样品中苯乙烯的浓度, $C=(c \times v)/(V \times D \times f_v)$, 将测得样品解吸液中苯乙烯浓度 $c=10.2\text{ }\mu\text{g/mL}$, 解吸液体积 $v=1\text{ mL}$, 采样体积 $V=1.5\text{ L}$, 解吸效率 $\bar{D}=78.04\%$, 采样体积换算成标准采样体积的换算因子 $f_v=0.9816$, 将各值代入得 $C=8.9\text{ mg/m}^3$, 则 $u(C)=\sqrt{0.0637^2+0.0116^2+0.0095^2+0.0073^2+0.0024^2}=0.59\text{ mg/m}^3$ 。

2.4 扩展不确定度 $U(C)$

$U(C)=k \times u(C)=2 \times 0.59=1.2\text{ mg/m}^3$ (置信概率 95%, 取包含因子 $k=2$)。

2.5 不确定度结果报告

工作场所空气中苯乙烯的浓度 $C=C \pm U(C)=(8.9 \pm 1.2)\text{ mg/m}^3$ 。

3 讨论

在工作场所空气中苯乙烯气相色谱测定的过程中, 测量结果的不确定度来源有 5 个方面: 测定解吸液中苯乙烯浓度带来的不确定度、解吸液体积的不确定度、采样体积的不确定度、解吸效率的不确定度、体积换算因子的不确定度。从不确定度来源分量汇总表可以看出测定解吸液中苯乙烯浓度带来的不确定度的贡献最大, 其他 4 个方面对结果的不确定度的影响相对较小, 因此在工作场所空气中苯乙烯气相色谱测定的过程中, 要着重注意对解吸液中苯乙烯浓度的测定。而解吸液中苯乙烯浓度测定的不确定度又决定于所使用的标准溶液的不确定度、由标准曲线拟合求解吸液中苯乙烯浓度的不确定度以及对解吸液中苯乙烯浓度重复测量的不确定度这 3 方面因素。因此, 检测过程中实验室要做好在标准溶液的选择、标准曲线的绘制过程以及结果的重复测定等关键环节的质量控制工作, 购买置信度高标准溶液, 配制准确的标准曲线, 保持仪器稳定, 提高测量的精密度, 同时也要做好影响苯乙烯测定结果其他各环节的质量控制工作, 为客户提供可靠的测量结果。

参考文献:

- [1] 李慎安, 施昌彦, 刘凤. JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示 [M]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [2] 中华人民共和国. GBZ/T 160.42—2007 工作场所空气有毒物质测定 芳香烃类化合物 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [3] 李慎安, 王玉莲, 范巧成. 化学实验室测量不确定度 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 280-286.

(收稿日期: 2010-03-29)

(英文编审: 徐瑾真; 编辑: 郭薇薇; 校对: 徐新春)