

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

朱希希¹, 张祥志², 张宗祥¹

(1. 泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:根据 Top-down 技术中的控制图法, 运用预冷冻浓缩系统与气相色谱-质谱联用对苯标准样气进行多次测定。通过计算和评定, 得出当苯的测定浓度为 100×10^{-9} 时, 不确定度为 5.1×10^{-9} 。

关键词: 不确定度评定; Top-down 技术; 预冷冻浓缩; 气相色谱-质谱法; 苯; 空气

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2014)06-0034-03

Uncertainty Evaluation of Analyzing Benzene in Environmental Air by Cryo-concentration/GC-MS

ZHU Xi-xi¹, ZHANG Xiang-zhi², ZHANG Zong-xiang¹

(1. Taizhou Environmental Monitoring Central station, Taizhou, Jiangsu 225300, China; 2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: Based on the repeated testing of standard gas of benzene by pre-concentration combined gas chromatography-mass spectrometry, the top-down control chart was used for uncertainty evaluation. The results showed that the uncertainty was 5.1×10^{-9} when the concentration of benzene was 100×10^{-9} .

Key words: Uncertainty evaluation; Top-down technique; Cryo-concentration; GC-MS; Benzene; Air

测量值与真值之间存在一定程度的差异, 即测量误差。该误差的大小会直接影响数据的可信度。测量不确定度可以反映误差值的范围, 所以对测量结果进行不确定度评定是检测行业的重要工作^[1-3]。

挥发性有机物 (VOCs) 是指在常温下, 沸点 $50 \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$ 的各种有机化合物。VOCs 易被皮肤、黏膜吸收, 对人体产生急性损害, 部分物质还有致癌、致畸、致突变性^[4]。笔者采用统计控制图法, 评定空气中挥发性有机物苯的测量不确定度, 测定方法依据美国 EPA TO-14^[5-6], 利用苏玛罐配制 100×10^{-9} 的标准样气, 由不同人员在不同时间里, 对标准样气进行定期测量, 所有汇总的测量结果经 Grubbs 法检验后不存在离群值 (表 1)^[7]。如若出现离群值则应剔除, 再重复使用同一检验规则对余下的数据进行检验, 直至不出现离群值为止。

1 实验部分

1.1 预浓缩仪条件

第 1 级: 冷阱温度为 $-150 \text{ }^\circ\text{C}$, 烘烤温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 烘烤时间为 20 s 。第 2 级: 冷阱温度为 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, 烘烤温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 烘烤时间为 180 s 。冷聚焦: 冷聚焦温度 $-160 \text{ }^\circ\text{C}$, 冷聚焦加热温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 GC-MS 操作条件

色谱柱为 DB-VRX $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ m} \times 1.4 \text{ } \mu\text{m}$, 进样口温度 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 柱温初始温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 6 min , 然后以 $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $155 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min , 然后以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $235 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 4 min 。传输线温度 $260 \text{ }^\circ\text{C}$, 离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 四级杆温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 载气 He 气流量 $1.0 \text{ mL}/\text{min}$, 质谱检测方式为选择性离子扫描 (SIM), 电子能量为 70 eV , 倍增器电压为 $1\ 024 \text{ V}$ 。

收稿日期: 2014-04-02; 修订日期: 2014-07-05

作者简介: 朱希希 (1987-), 女, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

2 不确定度评定

2.1 测量结果的正态性和独立性检定

实验室由不同人员在不同时间里,对浓度为

100×10^{-9} 的标准样气进行了定期测量,所有汇集的测量结果均不存在离群值,并按测量的时间顺序列入表 1 中。

表 1 标准样气系列测量结果 A^{2*} 正态性和独立性统计

检测数据 x_i				s 计算公式			MR 计算公式			
时序	x_i	MR_i	时序	x_i 升序	w_i	p_i	A_i	$w_{(MR)(i)}$	$p_{(MR)(i)}$	$A_{(MR)(i)}$
1	97.15		8	95.17	-2.0693	0.0193	-7.1645	-1.9610	0.0249	-6.7127
2	102.59	5.44	11	95.25	-2.0356	0.0209	-20.2492	-1.9291	0.0269	-19.0022
3	100.95	1.64	20	97.03	1.2863	0.0992	-24.3660	-1.2190	0.1114	-23.0963
4	98.52	2.43	1	97.15	-1.2358	0.1083	-31.0162	-1.1711	0.1208	-29.4945
5	99.77	1.25	22	97.19	-1.2189	0.1114	-37.0730	-1.1552	0.1240	-35.3424
6	100.47	0.70	30	98.25	-0.7727	0.2198	-35.3904	-0.7323	0.2320	-34.0508
7	98.94	1.53	4	98.52	-0.6591	0.2549	-38.3482	-0.6246	0.2661	-37.0236
8	95.17	3.77	16	98.66	-0.6001	0.2742	-41.3631	-0.5687	0.2848	-40.0457
9	102.04	6.87	10	98.67	-0.5959	0.2756	-44.8632	-0.5647	0.2861	-43.5162
10	98.67	3.37	7	98.94	-0.4823	0.3148	-47.1184	-0.4570	0.3238	-45.8230
11	95.25	3.42	24	99.04	-0.4402	0.3299	-49.1765	-0.4171	0.3383	-47.9457
12	103.00	7.75	25	99.37	-0.3013	0.3816	-45.7844	-0.2855	0.3876	-44.9703
13	101.62	1.38	5	99.77	-0.1329	0.4471	-43.0545	-0.1259	0.4499	-42.5810
14	101.57	0.05	29	99.83	-0.1076	0.4571	-43.5636	-0.1020	0.4594	-43.2261
15	100.69	0.88	26	99.88	-0.0866	0.4655	-40.4318	-0.0820	0.4673	-40.4133
16	98.66	2.03	21	99.89	-0.0824	0.4672	-43.0118	-0.0781	0.4689	-43.0029
17	101.83	3.17	6	100.47	-0.1618	0.5643	-39.0440	0.1533	0.5609	-39.3758
18	103.47	1.64	15	100.69	0.2544	0.6004	-38.5982	0.2411	0.5953	-39.0744
19	101.39	2.08	3	100.95	0.3638	0.6420	-34.1797	0.3448	0.6349	-34.9554
20	97.03	4.36	19	101.39	0.5491	0.7085	-29.0515	0.5203	0.6986	-30.0932
21	99.89	2.86	14	101.57	0.6248	0.7340	-28.1814	0.5921	0.7231	-29.3346
22	97.19	2.70	13	101.62	0.6459	0.7408	-26.7640	0.6121	0.7298	-28.0396
23	104.24	7.05	17	101.83	0.7343	0.7686	-26.2645	0.6959	0.7567	-27.6246
24	99.04	5.20	9	102.04	0.8227	0.7947	-24.6333	0.7796	0.7822	-26.0878
25	99.37	0.33	28	102.24	0.9069	0.8178	-22.0224	0.8594	0.8049	-23.5659
26	99.88	0.51	2	102.69	1.0542	0.8541	-14.0680	0.9990	0.8411	-15.5770
27	103.86	3.98	12	103.00	1.2268	0.8901	-12.2465	1.1626	0.8775	-13.7476
28	102.24	1.62	18	103.47	1.4247	0.9229	-10.1587	1.3501	0.9115	-11.5935
29	99.83	2.41	27	103.86	1.5888	0.9440	-4.4915	1.5057	0.9339	-5.4484
30	98.25	1.58	23	104.24	1.7488	0.9598	-3.5660	1.6573	0.9513	-4.4377
平均值 $\bar{x} = 100.086$	2.828				总数 = -905.244 8			总数 = -905.202 2		
标准偏差 $s = 2.376$	2.507				$A^2 = 0.175$			$A_{(MR)}^2 = 0.173$		
数据量 $n = 30$					$A^{2*} = 0.180$			$A_{(MR)}^{2*} = 0.178$		

计算 Anderson - Darling 的统计值 A^{2*} 和 $A_{(MR)}^{2*}$, 从表 1 统计结果中可知, $A^{2*} = 0.180 < 1.0$, $A_{(MR)}^{2*} = 0.178 < 1.0$, 接受数据正态性和独立性的假设。

其中,

$$MR_i = |x_{i+1} - x_i| \quad (1)$$

$$w_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s_i} \quad (2)$$

$$A_i = (2i - 1) [\ln(p_i) + \ln(1 - p_{n+1-i})] \quad (3)$$

$$w_{(MR)(i)} = \frac{x_i - \overline{MR}}{s_{(MR)}} \quad (4)$$

$$A^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (2i - 1) [\ln(p_i) + \ln(1 - p_{n+1-i})]}{n} - n \quad (5)$$

$$A^{2*} = A^2 \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2} \right) \quad (6)$$

式中: MR_i —— 移动极差; w_i —— x_i 标准化值; A_i 和 A^2 —— 正态统计量, A^{2*} 为 A^2 的调整值, 按 MR 式计算时表示为 $w_{(MR)(i)}$ 、 $A_{(MR)(i)}$ 、 $A_{(MR)}^2$ 、 $A_{(MR)}^{2*}$; p_i 和 $p_{(MR)(i)}$ —— 正态概率值, 可以在 Excel 软件

上,利用 NORMDIST($x, \text{mean}, \text{std dev}, \text{cumulative}$) 语句求出。从表1统计结果中可知, $A^{2*} = 0.180 < 1.0$, $A_{(MR)}^{2*} = 0.178 < 1.0$, 接受数据正态性和独立性的假设。

2.2 控制限的确立与作图

自测量系统获取不少于20个结果,经 A^{2*} 检验后,方可建立 x 图和 MR 图。利用式(7)一式(10),建立 x 图和 $EWMA$ 叠加图。其中, UCL 、 LCL 分别为上行动限和下行动限, $EWMA$ 为指数加权移动平均值, λ 为指数加权因子,建议取值0.4。其绘制见图1。由图1可知, $EWMA$ 叠加值完全处于其控制限内,且不存在趋势现象。再利用式(11)建立 MR 图,其中 $UCL_{(MR)}$ 为上控制限,见图2,用于随后质量控制活动和不确定度评定的持续跟踪监控。

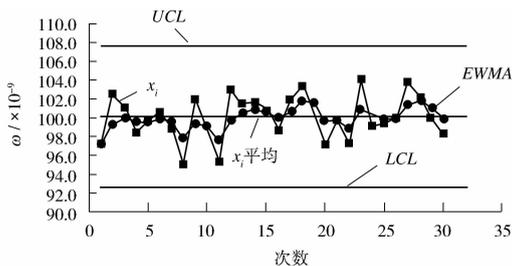


图1 测定结果 x_i 与 $EWMA$ 叠加

$$UCL = \bar{x} + 2.66 \overline{MR} \quad (7)$$

$$LCL = \bar{x} - 2.66 \overline{MR} \quad (8)$$

$$EWMA_0 = x_0 \quad (9)$$

$$EWMA_i = (1 - \lambda) EWMA_{i-1} + \lambda x_i \quad (10)$$

$$UCL_{(MR)} = 3.27 \overline{MR} \quad (11)$$

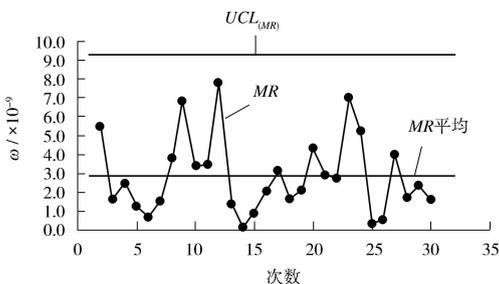


图2 质量控制系列的 MR

2.3 系统误差的检验

表1中给出了平均值 $\bar{x} = 100.086$, 标准偏差 $s = 2.376$, 则根据真值 μ 及式(12)可求得双侧检验

$t = 0.198 < t_{0.975}(29) = 2.045$, 表明方法中的系统误差可忽略不计。

$$t = \frac{\sqrt{n} |\bar{x} - \mu|}{s} \quad (12)$$

2.4 不确定度评定

x 图和 MR 图中均未发现非随机分布的图形, 表明测量系统仅受随机误差影响的数据假设成立。故在偏倚受控的期间精密度测量条件下, 表1中系列测量结果的不确定度评定为:

$$U = 2 \times S_{R'} = 2 \times \frac{\overline{MR}}{d_2} = 2 \times \frac{2.828}{1.128} = 5.1 \times 10^{-9}$$

式中: $S_{R'}$ ——期间精密度标准差; d_2 ——计算移动极差 MR 常数。结果为 $(100.1 \pm 5.1) \times 10^{-9}$ 。

3 结语

目前, 中国进行不确定度评定多数采用的是 GUM 的 Bottom-up 技术。该技术实施的不确定度评定步骤繁琐, 容易造成遗漏或重复计算不确定度分量, 而且某些不确定度分量难以准确量化。研究表明, 化学分析中使用 GUM 方法进行不确定度评定, 不确定度的主要分量为校准曲线和样品重复测定, 这种重复性测定一般均是当天或短时间内完成, 因此使用 GUM 方法评定不确定度无法反映实验室长期质控状态, 也不涉及实验室间的分析精密度。而 Top-down 技术能全面使用方法确认、实验室内质控、实验室间协作定值、能力验证等数据进行不确定度评定, 更加注重从整体上、通过一个期间段的、反映样品检测全过程精密度的数据来评定测量不确定度, 确保评定过程更加真实、可靠。

[参考文献]

- [1] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
- [2] CNAS-GL05(2006) 测量不确定度要求的实施指南[S].
- [3] CNAS-GL06(2006) 化学分析中不确定度的评估指南[S].
- [4] 梁裕源. 预冷冻浓缩系统与气相色谱——质谱联用测定空气中挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2008, 24(1): 17-20.
- [5] GB/T 27407-2010 实验室质量控制利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能[S].
- [6] EPA TO-14A-1999 Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography[S].
- [7] 刘国伟, 尹洪宗, 何锡文, 等. 不确定度评定中离群值的检验及计算机编程[J]. 冶金分析, 2004, 24(4): 63-66.

(栏目编辑 周立平)