

【文章编号】 1004-1540(2005)04-0283-05

# 水中甲苯的不确定度分析与评定

何乔桑<sup>1</sup>, 来肖京<sup>1</sup>, 杨园园<sup>2</sup>, 邵振威<sup>2</sup>

(1. 浙江方圆检测集团有限公司, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江省方正集团股份有限公司, 浙江 杭州 310014)

**【摘要】** 介绍了澳大利亚检测机构 NARL 对水中苯、甲苯、乙苯、二甲苯进行气相色谱-质谱联用分析, 通过建立数学模型, 识别不确定度的来源主要有浓缩时的气体流速、温度、玻璃量器的使用情况及气质联用仪的操作情况, 评定不确定度的每一分量主要有方法回收率、样品回收率、均匀性、精密度、变异系数, 据此方法可得到其他的苯系物成分的不确定度。所得结果符合 ISO/IEC17025 的要求。该方法具有快速、准确的特点。

**【关键词】** 不确定度; 水中甲苯; 气质联用

**【中图分类号】** TB 9; X832; O657. 6

**【文献标识码】** A

## Analysis and evaluation of uncertainty of toluene in water

HE Qiao-sang<sup>1</sup>, LAI Xiao-jing<sup>1</sup>, YANG Yuan-yuan<sup>2</sup>, SHAO Zhen-wei<sup>2</sup>

(1. Zhejiang FANGYUAN Test Group Co., Ltd, Hangzhou 310014, China;

2. Zhejiang FANGZHENG Calibration Corp., Ltd, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Toluene in water was detected by GC-MS, and the method for the uncertainty estimate was obtained. In addition, according to this method, the uncertainty of benzene, ethylbenzene and xylenes in water can be received. The data measure up to ISO/IEC17025.

**Key words:** uncertainty; toluene; GC-MS; NARL

NARL 的不确定度评定方法已经应用多年并得到澳大利亚国家检测机构协会(NATA)的认可<sup>[1]</sup>。NARL 是 AGAL(澳大利亚国立化学分析实验室)的下属机构, 其主要任务是为管理者、实验室和化学检测机构从业人员提供检测方法。

有些实验室认为, 检测实验室测量不确定度的评定要耗费大量的人力、财力和物力, 我们对此持相反观点。使用以前检测的数据, 在几个小时之内, 能够进行一次有效的不确定度评定。本文描述

了在水中苯、甲苯、乙苯和二甲苯(以下简称苯系物)分析中, 对水中甲苯做不确定度评定的过程, 其它的苯系物成分的不确定度也可用同样的方法作出。检测小组包括有经验的化学分析人员和熟悉不确定评定的人员。

### 1 检测方法介绍

苯系物的分析是通过排气与收集萃取的, 使用气质联用仪<sup>[2]</sup>。在室温下, 以一定的速度向 5

【收稿日期】 2005-06-21

【作者简介】 何乔桑(1971-), 女, 浙江海宁人, 高级工程师。主要研究方向为食品理化检测。

ml 样品中吹入氮气,挥发物质有效地从液相转入气相,雾气穿过吸附收集器,这样,挥发物被吸附材料收集.氮吹完成后,吸附材料被快速加热,释放的氮气和挥发物进入色谱柱.各挥发物在色谱柱中分离,再用质量选择检测器测量挥发物,并对照校准曲线进行定量.

## 2 建立数学模型

以上浓度检测方法,可用式(1)计算.

$$c = \left(\frac{\partial r}{\partial c}\right) \cdot \frac{d}{r} \quad (1)$$

式(1)中: $c$ —浓度;

$r$ —样品的响应值;

$\left(\frac{\partial r}{\partial c}\right)$ —浓度响应值的变化;

$d$ —稀释因子.

在实际应用中, $\left(\frac{\partial r}{\partial c}\right)$ 被定为实验用校准曲线.

## 3 识别不确定度来源

测量分析苯系物的方法比较复杂,影响不确定度的主要是以下几个因素:浓缩时,气体流速、温度、量器的使用情况、气质联用仪的操作.

我们认为没有必要详尽评定不确定度的每一分量,但不确定度的主要来源还是能够评定<sup>[3,4]</sup>,如下所示:

方法回收率——各种浓缩方法回收率的偏差

样品回收率——各种样品的回收率偏差

均匀性——每份 5 ml 测量样品间的偏差

精密度——测量方法中各种因素综合后的精确性

变异系数——各种标准品之间的偏差

在许多独立的不确定度来源中,每一种成分都有其单纯的反应.方程式 1 可以转换为方程 2,来表示不确定度的来源.如式(2)所示:

$$c = \left(\frac{\partial r}{\partial c}\right) \cdot \frac{d}{r} \cdot \int \text{rec} \int \text{hom} \int \text{prec} \quad (2)$$

式(2)中, $\int \text{rec}$ —回收效应;

$\int \text{hom}$ —均匀性效应;

$\int \text{prec}$ —精密度效应.

下面描述如何在评定每种不确定分量时取得相关数据.

(1) 回收率:回收实验在化学分析的初始阶段已完成,结果在表 1. 每组平行测量样品由每位实验员独立分析. 这些数据包含了方法回收率和一些精密度因素的不确定度.

表 1 水样中添加甲苯的回收率试验  
(3 个浓度水平的 7 组统计数据)

	回收试验添加浓度( $\mu\text{g/L}$ )		
	1.02	10.22	102.2
	甲苯的回收试验结果( $\mu\text{g/L}$ )		
1	1.42	9.38	97.4
2	1.23	9.54	96.9
3	1.17	9.37	99.6
4	1.12	9.43	97.4
5	1.13	9.58	98.0
6	1.09	9.48	95.6
7	1.06	9.09	96.4
平均回收率 / %	1.17	9.41	97.3
标准偏差 / %	0.12	0.16	1.28

(2) 质量控制样品:基体添加回收控制样与每批样品一同分析.这个质量控制样品是之前已分析过的水样,刚加入 50 mg/L 苯系物成分.40 批上述质量控制样品数据扼要表述在图 1. 几位实验员提供了数据,平均回收率为 100.3% (标准差为 7.7%).

这些数据包含本方法长期应用中的偏差,精密度和不同基体效应(因为每次试验时回收加在

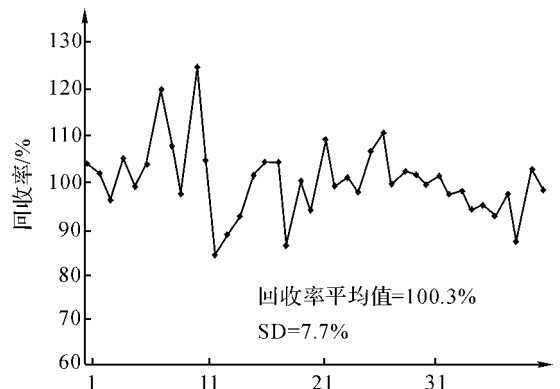


图 1 40 个基体添加回收控制样苯系物的回收百分比(添加浓度为 50  $\mu\text{g/L}$ )

不同的水样中)

(3) 平行试验:取第十个样品作平行试验.在20个平行试验中,今年有6个检测到苯系物.表2表示这6个样品中甲苯含量数据.每份5 ml 实验室水样不确定度和一些精密度因素的不确定度需要这些数据来补充.

(4) 标准品:用纯苯系物化合物(纯度 $\geq 99\%$ )制备好标准品系列.

表2 双试验中甲苯的浓度

	试验 A	试验 B	平均值	
			$\frac{A}{(A+B)/2}$	$\frac{B}{(A+B)/2}$
1	6.8	6.4	1.03	0.97
2	1.6	1.8	0.94	1.06
3	4 153	4 023	1.02	0.98
4	1 906	2 033	1.02	0.98
5	110	130	0.92	1.08
6	2.3	2.0	1.07	0.93
	平均值 / %		1.00	
	标准偏差 / %		0.056	

## 4 不确定度分量定量分析

### 4.1 方法回收率不确定度( $U_{rm}$ )

可通过添加浓度与测定浓度的比较,用线性最小二乘法来评定回收率的不确定度(图2)<sup>[5]</sup>.如果水样中的已知甲苯浓度是 $50 \mu\text{g/L}$ ,用最小二乘法预测浓度可能是 $52 \mu\text{g/L}$ ,标准偏差是 $0.85 \mu\text{g/L}$ .这可以认为是回收率的不确定度.值得一提的是,在一定的浓度范围内,回收率的标准不确定度会一直保持一致.而当浓度降低时,相对不确定度将加大.

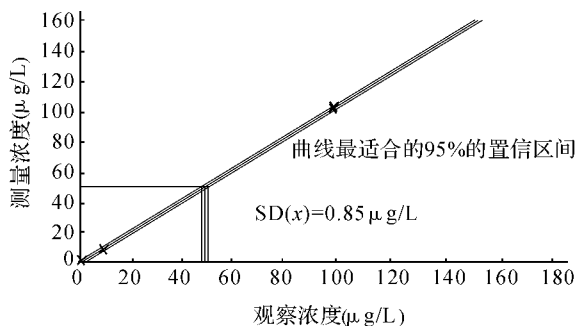


图2 甲苯的测定浓度和添加浓度关系

从某种意义上讲,最小二乘法模式过于简单.从统计学上来讲,使用加权回归法更正确.但是应用的模式要与本文的宗旨相符合,那就是说,事实上的测量不确定度评定在一个下午内完成,在很低浓度下,它同时提供了大量人们希望得到的相对不确定度.

### 4.2 样品回收率不确定度( $U_{rs}$ )

基体添加回收控制样平均回收率为 $100.3\%$ (图1),所以说,这种方法不会有明显的偏差.基体添加回收控制样的标准差为 $7.7\%$ ,样品回收率的不确定度的值代表了日常回收率的偏差和不同水样回收率偏差.

### 4.3 样品均匀性不确定度( $U_{dup}$ )

指水样的不均匀性产生的偏差,包含平行试验分析间的偏差(表2).这种偏差由独立测量的平行试验来表示.平均率(平行试验为1.00)不确定度的标准差为0.056,可用于样品均匀性不确定度.

### 4.4 精密度因素带来的不确定度

方法回收率、样品回收率、样品均匀性等一切数据均产生精密度,所以,没有必要建一个独立的精密度项目.

### 4.5 有关标准品不确定度( $U_{std}$ )

标准品的纯度最小值为 $99.0\%$ ,标为 $(99.5 \pm 0.5)\%$ .标准(标准为 $99.5$ )不确定度被认为是 $0.5\%/\sqrt{3}=0.29\%$ .在制备标样时,涉及到的质量和体积所产生的不确定度,可以忽略不计.

## 5 合成标准不确定度

一个甲苯浓度为 $50 \mu\text{g/L}$ 的水样的合成标准不确定度可以用式(3)表示:

$$\left(\frac{U_c}{C}\right)^2 = \left(\frac{U_{rm}}{rm}\right)^2 + \left(\frac{U_{rs}}{rs}\right)^2 + \left(\frac{U_{dup}}{dup}\right)^2 + \left(\frac{U_{std}}{std}\right)^2 \quad (3)$$

$$U_c = 50 \mu\text{g/L} \sqrt{\left(\frac{0.85}{50}\right)^2 + \left(\frac{7.7}{100.3}\right)^2 + \left(\frac{0.056}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.29}{99.5}\right)^2}$$

## 6 扩展不确定度及其报告

合成标准不确定度( $U_c$ )转化成扩展不确定度( $U_p$ ),是通过乘以包含因子 $2(k)$ ,给出一个大

约 95% 的置信度。

$$U_p = U_c \times k = 4.8 \mu\text{g/L} \times 2 = 9.6 \mu\text{g/L}.$$

报告不确定度. 根据以上计算, 甲苯的浓度可以报告为  $(50 \pm 10) \mu\text{g/L}$ , 其中报告的不确定度用包含因子为 2, 给出大约 95% 的置信水平。

## 7 不同浓度甲苯的不确定度推导

不同的甲苯浓度, 可用方程式(3)导出不确定度, 如表 3 所示

表 3 不同浓度下的甲苯的扩展不确定度 ( $\mu\text{g/L}$ )

浓度	扩展不确定度( $k=2$ )	浓度	扩展不确定度( $k=2$ )
1	2	100	20
5	2	200	40
10	3	500	100
50	10		

从表 3 中可以看出, 评定的相对不确定度逐渐减小, 从低浓度时的 100% 降至浓度远大于  $50 \mu\text{g/L}$  时的 20%。这种变化是可预见的, 与 Horwitz (1982), Thompson & Lowthian (1993) 和 Thompson (2000) 所用模式进行分析观察到的结果相一致。

## 8 与其他评定测量不确定度方法比较

以下的表 4 比较此次不确定度与下面记述的不确定度评定。

Horwitz (1980), Thompson & Lowthian (1993) Thompson (2000) 已公开展示通用模式(表 4)。这些模式涉及了实验室间分析物浓缩时, 可观察到变异系数。每种模式预测的标准差以  $50 \mu\text{g/L}$  浓度的甲苯来计算。此值乘 2 得大约 95% 的置信度, 与以前计算的扩展不确定度相似。

表 4 实验室之间不确定度评定的比较

浓度 = $50 \mu\text{g/L}$	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	扩展不确定度 ( $k=2$ ) ( $\mu\text{g/L}$ )
ISO/IEC 17025:1999 (this report)	5	10
Horwitz (1980)	12	24
Thompson and Lowthian (1993)	22	44
Thompson (2000)	22	44
NARL (2000)	7.5	15

经验法是指不确定度源于某一段时间内, 实验室二三次重复试验。实验室内的标准差可以用基体添加回收控制样的测定得到, 乘 2 得大约 95% 的置信度。

对水中苯系物和石油类进行水平检测得 15% 变异系数。据此值, 不确定度为  $15 \mu\text{g/L}$ 。

最后, 多年应用此方法的分析人员仅仅运用职业判断评定, 扩展不确定度为  $10 \mu\text{g/L}$ 。

形成这些模式的数据来自各实验室间的研究, 还包括来自不太熟练的实验室的检测结果。所以说, 虽然在各实验室间有差别, 这些模式还是合理的预测方法。单个实验室所作出的不确定度, 跟这些模式关系不大。

$10 \mu\text{g/L}$  的评定与实验室内三次测量的数据 (NARL2000) 和有经验的分析人员判断保持一致 (表 4)。基于这些考虑, 不确定度是合理的。评定识别一切主要不确定度的来源, 所以符合 ISO/IEC 17025 的要求。

AGAL 参与水平检测。表 5 列出了甲苯水平检测的结果。AGAL 的结果和其他检测参与者的中位值取得非常的一致。这进一步为不确定度的可靠性提供了证明。

表 5 熟练的测试结果: 甲苯的浓度

AGAL 的结果	$230 \pm 45 \mu\text{g/L}$
中位值 ( $n=44$ )	$230 \pm 6 \mu\text{g/L}$

注意: 基于 44 个数据的增强的标准偏差, 95% 置信区间的平均不确定度远远小于单个实验室的不确定度。

## 9 溯源性

测量不确定度与溯源性有关。所以不确定度必须在可溯源的背景下加以解释。

溯源性的定义是:

通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链, 使测量结果或测量标准的值能够与规定的参考标准 (通常是与国家测量标准或国际测量标准) 联系起来的特性。(JJF1001-1998)

甲苯是一种明确定义的化学物质, 所以当我们谈到水中甲苯浓度时, 用  $\mu\text{g/L}$  来表示。我们使用国际计量单位 kg 和 m。甲苯的质量和数量单位 (如  $\mu\text{g}$  和 mole) 与其分子量有关。

从国际单位到常规检测,存在着一条不断的链.允许检测结果追溯至基本单位 m、kg 和 mole.如图3所示,以下就是溯源链.

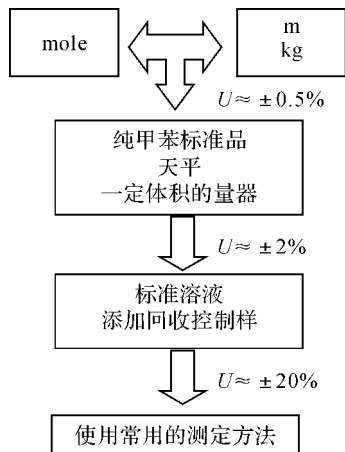


图3 从跟踪甲苯的测定看SI单位的导出

准备纯甲苯标样,标样的体积是确定的,相应的SI单位是kg和mole,约等于0.5%.

对配制标准溶液和添加回收控制样的一定体积的量器和天平进行校准,这些浓度控制的不确定度大约是2%.

上述溶液将使用常用的方法进行测定并估计所有的偏差,用此方法产生的不确定度大约是20%.

## 10 结论

通过有案可查的检测方法,以前研究的数据、

仪器的校准和常规质量控制程序,获取不确定度评定的.根据GUM和Eurachem2000的原则<sup>[5]</sup>,对这些数据进行合成,对已有不确定度数据与广义检测模式对苯系物分析的实验室间的研究结果进行比较,评定不确定度.

先前的研究数据对不确定度评定有实际的、有用的、易于获取的帮助.遵循ISO/IEC17025,在适当的质量控制下,使用有效方法,可提供不确定度评定所需的一切信息.

遵循GUM和Eurachem2000的指南,有合适的质量控制,合理的检测方法,掌握了相关信息,测量能溯源到国际单位制(SI),则其不确定度评定可以满足ISO/IEC17025的要求.

## 【参 考 文 献】

- [1] 钟新明.中国赴澳法制计量代表团访问纪实[J].中国计量,2003(6):15.
- [2] 王小芳,吴龙,王菁.吹扫捕集与气相色谱-质谱联用法测定饮用水中苯系物[J].中国卫生检验杂志,2004(4):174.
- [3] 国家质量技术监督局.JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示[M].北京:中国计量出版社,1999.
- [4] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Corrected and Reprinted, 1995. ISO, Geneva, 1995[S].
- [5] 中国实验室国家认可委员会.化学分析中不确定度的评估指南[M].北京:中国计量出版社,2002.