

气相色谱法测定工作场所空气中四氢呋喃的不确定度分析

任真, 沈菊芳, 张晶, 陈静, 房新宇, 汪丽萍 (上海市杨浦区疾病预防控制中心, 上海 200090)

摘要: [目的] 分析气相色谱法测定工作场所空气中四氢呋喃的不确定度, 找出测定过程中的关键环节, 保证实验室数据的准确性和可靠性。 [方法] 通过不确定度分析, 找出产生不确定度的主要来源。 [结果] 四氢呋喃测定的扩展不确定度为 5.4 mg/m^3 ($k=2$)。 [结论] 气相色谱法测定工作场所空气中四氢呋喃的过程中, 采样体积、标准溶液配制、工作曲线绘制、重复性测定是影响结果可靠性的重要环节。

关键词: 气相色谱法; 四氢呋喃; 不确定度

中图分类号: O 657.7+1 **文献标志码:** B

Uncertainty analysis on determination of tetrahydrofuran in workplace air by gas chromatography

REN Zhen, SHEN Ju-fang, ZHANG Jing, CHEN Jing, FANG Xin-yu, WANG Li-ping (Shanghai Yangpu Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200090, China)

Abstract: [Objective] To evaluate uncertainty for determination of tetrahydrofuran in workplace air by Gas Chromatography (GC), identify the key factors in the determination process and ensure the accuracy and reliability of laboratory data. [Methods] The major source of uncertainty was identified by uncertainty analysis. [Results] The extended uncertainty for determination of tetrahydrofuran was 5.4 mg/m^3 ($k=2$). [Conclusion] Sampling volume, dilution of standards, standard curve, and replicates are key factors for assuring reliability in the determination of tetrahydrofuran by GC.

Key words: Gas Chromatography; Tetrahydrofuran; Uncertainty

根据《中华人民共和国计量技术规范》(JJF 1059—1999)和《检测和校准实验能力的通用要求》(ISO/IEC 17025—2005),在计量认证或实验室认可工作中,测量不确定度是评定的重要内容之一^[1],通过计量认证和实验室认可的相关实验室应具有对不确定度测量评定的程序。而不确定度评定是检测结果的一个重要组成部分,它可以使检测结果更趋科学和真实,在实验室的质量管理和质量保证中显得非常重要。我们以气相色谱法测定工作场所空气中四氢呋喃的不确定度分析为例,对检测结果进行不确定度评定,分析检测过程中的不确定度来源,计算检测结果合成不确定度和扩展不确定度,为正确评价和使用检测结果提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与主要试剂

Agilent-6890型气相色谱仪,带氢火焰离子化检测器(FID),自动进样器。四氢呋喃:色谱纯试剂

(纯度99.9%),由阿拉丁上海晶纯试剂有限公司提供(批号:19378,比重:0.8892 g/mL)。二硫化碳:进口无苯二硫化碳,经色谱鉴定无杂峰。

1.2 测量方法

按《工作场所空气有毒物质测定 杂环化合物》(GBZ/T 160.75—2004)中四氢呋喃和吡啶的溶剂解吸-气相色谱法操作。

1.2.1 样品采集 短时间采样:在采样点,打开401有机担接管两端,以100 mL/min流量采集15 min空气样品。

1.2.2 样品前处理 将采过样的吸附剂倒入溶剂解吸瓶中,加入1.00 mL二硫化碳,封闭后,振摇1 min,解吸30 min,解吸液待测。

1.2.3 四氢呋喃标准系列溶液配制

1.2.4 色谱条件 色谱柱:INNOWAX 60 m × 530 μm × 1.0 μm。柱温:初始70℃,以2℃/min的速度升至85℃,再保持1 min。汽化室温度:150℃。检测室温度:150℃。载气(氮气)流量:5.7 mL/min。进样方式:不分流进样。氢气流量:30.0 mL/min。空气流量:300.0 mL/min。进样体积:1 μL。

作者简介:任真(1977—),女,主管技师。

2 不确定度计算

2.1 数学模型

$$C = \frac{C_0}{V_0} = \frac{x_x \times 1.00}{V_0}$$

C —空气中四氢呋喃的浓度, mg/m^3 ; C_0 —样品中四氢呋喃含量, μg ; V_0 —标准状态下的采样体积, L ; x_x —测得解吸液中四氢呋喃的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; 1.00—解吸液的体积, mL 。

2.1.1 标准系列溶液浓度(表 1)

$$C_{\text{标}}(\text{g}/\text{mL}) = \frac{C_{\text{稀}}(\mu\text{g}/\text{mL}) \times V_{\text{稀}}(\mu\text{L})}{V_{\text{定}}(\text{mL}) \times 1000}$$

$C_{\text{标}}$ —标准系列溶液浓度; $C_{\text{稀}}$ —待稀释的标准溶液浓度; $V_{\text{稀}}$ —移取待稀释标准溶液的量; $V_{\text{定}}$ —定容体积。

表 1 四氢呋喃标准系列溶液配制

标准序号	待稀释标准溶液浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	可调移液器移取待稀释标准溶液的量 (μL)	二硫化碳定容体积 (mL)	标准系列浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
S1	889	5	100	44.5
S2	889	10	100	88.9
S3	889	25	200	111
S4	889	25	100	222
S5	889	50	100	445

2.1.2 标准曲线 $y = bx + a$

2.1.3 样液浓度 $x_x = \frac{y - a}{b}$

2.1.4 空气中四氢呋喃的浓度 $C = \frac{C_0}{V_0}$

2.1.5 不确定度来源及方差合成

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}(1)}^2 + u_{\text{rel}(2)}^2 + u_{\text{rel}(3)}^2 + u_{\text{rel}(4)}^2 + u_{\text{rel}(5)}^2 + u_{\text{rel}(6)}^2 + u_{\text{rel}(7)}^2}$$

$u_{\text{rel}(1)}$ —标准溶液配制时产生的相对不确定度; $u_{\text{rel}(2)}$ —工作曲线拟合产生的相对不确定度; $u_{\text{rel}(3)}$ —样品重复测定产生的相对不确定度; $u_{\text{rel}(4)}$ —样品加入解吸液产生的相对不确定度; $u_{\text{rel}(5)}$ —回收率相对不确定度; $u_{\text{rel}(6)}$ —采样体积产生的相对不确定度; $u_{\text{rel}(7)}$ —标准品纯度相对不确定度。

2.2 不确定度分量评定

2.2.1 标准溶液配制产生的相对不确定度分量 $u_{\text{rel}(1)}$ 评定

① 可调移液器产生的相对不确定度(表 2)

表 2 可调移液器产生的相对不确定度

检定点 (μL)	相对误差 (%)	重复性 (%)	u_{rel}
5	0.5	0.2	$\sqrt{((\frac{0.5\%}{\sqrt{3}})^2 + (0.2\%)^2)} \times 1 = 3.5 \times 10^{-3}$
25	-0.5	0.4	$\sqrt{((\frac{-0.5\%}{\sqrt{3}})^2 + (0.4\%)^2)} \times 2 = 7.0 \times 10^{-3}$
10	0.2	0.2	$\sqrt{((\frac{0.2\%}{\sqrt{3}})^2 + (0.2\%)^2)} \times 1 = 2.3 \times 10^{-3}$
5	-1.0	0.1	$\sqrt{((\frac{-1.0\%}{\sqrt{3}})^2 + (0.1\%)^2)} \times 1 = 5.9 \times 10^{-3}$

② 容量瓶稀释产生的相对不确定度: 根据表 3, 100 mL 容量瓶稀释引入的相对不确定度

$$u_1 = \frac{\sqrt{(0.058^2 + 0.0050^2 + 0.036^2)} \times 4}{100} = 1.4 \times 10^{-3}$$

200 mL 容量瓶稀释引入的相对不确定度

$$u_2 = \frac{\sqrt{0.12^2 + 0.0092^2 + 0.073^2}}{200} = 7.0 \times 10^{-4}$$

表 3 容量瓶稀释引入的相对不确定度

容量瓶容量 (mL)	允许误差 (mL)	$u_{\text{rel}(a)}$ (mL)	$u_{\text{rel}(b)}$ (重复测定 10 次) (mL)	实验室温度控制 ($^{\circ}\text{C}$)	水膨胀系数 ($\text{mL}/^{\circ}\text{C}$)	$u_{\text{rel}(c)}$ (水温差效应) (mL)
100	± 0.10	$\frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058$	0.0050	25 ± 3	2.1×10^{-4}	$\frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 100}{\sqrt{3}} = 0.036$
200	± 0.20	$\frac{0.20}{\sqrt{3}} = 0.12$	0.0092	25 ± 3	2.1×10^{-4}	$\frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 200}{\sqrt{3}} = 0.073$

③ 标准溶液及配制产生的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}(1)} = \sqrt{(3.5 \times 10^{-3})^2 + (7.0 \times 10^{-3})^2 + (2.3 \times 10^{-3})^2 + (5.9 \times 10^{-3})^2 + (1.4 \times 10^{-3})^2 + (7.0 \times 10^{-4})^2} = 1.0 \times 10^{-2}$$

2.2.2 工作曲线拟合产生的相对不确定度分量 $u_{\text{rel}(2)}$ 评定

① 气相色谱测定四氢呋喃标准曲线: 选用标准序号为 S0、S1、S2、S3、S4、S5, 相对应浓度 x_i ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 为 0、44.5、88.9、111、222、445 的标准溶液作标准系

列。采用上述分析条件重复测定 6 次, 所得峰面积的均值 (\bar{y}_i (Area)) 为 0、210.7、429.4、530.1、1052、2079。 x_i 对 \bar{y}_i 作回归方程得: $y = 7.920 + 4.667x$, $r = 0.9999$, $b = 4.667$, $n_2 = 6 \times 6 = 36$ 。

② 工作曲线拟合产生的相对不确定度分量

$u_{rel(2)}$ 的计算

按实验方法对标准系列各点重复测定 6 次,工作曲线的拟合过程见表 4。

表 4 工作曲线拟合过程

测定序号	x_i ($\mu\text{g/mL}$)	\bar{x} ($\mu\text{g/mL}$)	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$\sum_{j=1}^{36} (x_i - \bar{x})^2$
1	0		-152	23104	
2	44.5		-108	11556	
3	88.9	152	-63.1	3982	786432
4	111		-41	1681	
5	222		70	4900	
6	445		293	85849	

测定序号	y_i (Area)						y_0
标准系列	重复测定的峰面积						x_i 代入回归方程结果
1	0	0	0	0	0	0	7.9
2	210.0	207.0	206.5	210.2	212.9	217.7	215.6
3	422.6	428.1	425.9	431.8	433.5	434.2	422.8
4	520.1	533.9	539.0	527.2	532.6	527.7	526.0
5	1071	1060	1052	1039	1040	1047	1044
6	2111	2115	2047	2087	2065	2050	2085

测定序号	$y_i - y_0$						$\sum_{j=1}^{36} (y_i - y_0)^2$
1	-7.9	-7.9	-7.9	-7.9	-7.9	-7.9	
2	-8.6	-11.6	-12.1	-8.4	-5.7	-0.9	
3	-14.6	-9.1	-11.3	-5.4	-3.7	-3.0	7.0×10^3
4	-17.9	-4.1	1.0	-10.8	-5.4	-10.3	
5	12	1	-7	-20	-19	-12	
6	24	28	-40	0	-22	-37	

将待测样品重复测定 6 次,得到峰面积 (Area) 为 1030、1037、1019、1033、1048、1025。将峰面积值代入回归方程求得浓度值 ($\mu\text{g/mL}$) 为 219.1、220.6、216.8、219.7、223.0、218.0。 $n_1 = 6$, 平均结果 ($\bar{x}_x, \mu\text{g/mL}$) = 219.5, 待测样品重复测定测得浓度值标准差 $s_x = 2.15, y_{Area} = 1032$ 。

$$C = \frac{C_0}{V_0} = \frac{\bar{x}_x \times 1.00}{1.5} = 146.3 \text{ mg/m}^3$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_2} (y_i - y_0)^2}{n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{36} (y_i - y_0)^2}{36 - 2}} = \sqrt{\frac{7.0 \times 10^3}{34}} = 14.38$$

$$u_{rel(2)} = \frac{S_R}{b x_x} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{(\bar{x}_x - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^{n_2} (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{14.38}{4.667 \times 219.5} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{36} + \frac{(219.5 - 152)^2}{786432}} = 6.3 \times 10^{-3}$$

2.2.3 样品重复性测定产生的相对不确定度分量

$u_{rel(3)}$ 评定

$$u_{rel(3)} = \frac{s_x}{\bar{x}_x} = \frac{2.15}{219.5} = 9.8 \times 10^{-3}$$

2.2.4 样品加入解吸液量引入的相对不确定度分量 $u_{rel(4)}$ 评定 查 1 mL 移液管检定证书,相对误差为 ± 0.006 ,重复性为 0.1%,则

$$u_{rel(4)} = \sqrt{\left(\frac{0.006}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0.1\%)^2} = 3.6 \times 10^{-3}$$

2.2.5 回收率相对不确定度分量 $u_{rel(5)}$ 评定 在未采过样的 401 有机担体管中分别注入四氢呋喃标准液 44.5 μg (测定 8 次)和 222 μg (测定 7 次),按样品前处理操作,测定条件同样品。实测值 (μg) 为 43.1、42.8、44.1、42.7、43.5、42.0、42.6、43.7 和 221、224、218、215、216、229、221。由此得出: $n = 15$,平均回收率 = 98.0%, $s = 0.023$ 。

$$u_5 = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.023}{\sqrt{15}} = 0.0059$$

$$t = \frac{1 - \text{平均回收率}}{u_{(5)}} = \frac{1 - 0.980}{0.0059}$$

$$= 3.39 > t_{(15, 0.95)} = 2.13$$

说明平均回收率与 1.0 之间差异有统计学意义,来源于回收率的不确定度分量应计算在内。

$$\text{空气中四氢呋喃的浓度} (\text{mg/m}^3) = \frac{146.3}{\text{平均回收率}}$$

$$= \frac{146.3}{0.980} = 149.3$$

$$u_{rel(5)} = \frac{u_{(5)}}{\text{平均回收率}} = \frac{0.0059}{98.0\%} = 6.0 \times 10^{-3}$$

2.2.6 采样体积相对不确定度分量 $u_{rel(6)}$ 评定 用空气采样器采集样品,查检定证书,其扩展不确定度为 1.3% ($k = 2$),由此得到:

$$u_{rel(6)} = \frac{1.3\%}{2} = 6.5 \times 10^{-3}$$

2.2.7 标准品纯度相对不确定度分量 $u_{rel(7)}$ 评定 标准品使用四氢呋喃色谱纯试剂(纯度 99.9%),四氢呋喃标准存在 0.1% 分散,由此得出:

$$u_{rel(7)} = \frac{0.1\%}{\sqrt{3}} = 5.8 \times 10^{-4}$$

2.3 相对不确定度分量汇总

A 类: $u_{rel(2)}$ 、 $u_{rel(3)}$ 、 $u_{rel(5)}$ ○

B 类: $u_{rel(1)}$ 、 $u_{rel(4)}$ 、 $u_{rel(6)}$ 、 $u_{rel(7)}$ ○

合成相对不确定度:

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel(1)}^2 + u_{rel(2)}^2 + u_{rel(3)}^2 + u_{rel(4)}^2 + u_{rel(5)}^2 + u_{rel(6)}^2 + u_{rel(7)}^2}$$

$$= \sqrt{(1.0 \times 10^{-2})^2 + (6.3 \times 10^{-3})^2 + (9.8 \times 10^{-3})^2 + (3.6 \times 10^{-3})^2 + (6.0 \times 10^{-3})^2 + (6.5 \times 10^{-3})^2 + (5.8 \times 10^{-4})^2}$$

$$= 1.8\%$$

2.4 扩展不确定度计算

扩展相对不确定度:

$$u_{rel} = 1.8\% \times 2 = 3.6\% (k = 2)$$

扩展不确定度:

$$u = 149.3 \text{ mg/m}^3 \times 3.6\% = 5.4 \text{ mg/m}^3 (k = 2)$$

2.5 报告

空气中四氢呋喃含量:

$$C = (149.3 \pm 5.4) \text{ mg/m}^3 (k = 2)$$

3 讨论

本文结果显示,在采用气相色谱法测定工作场所空气中四氢呋喃的过程中,测量结果的不确定度主要来源于 7 个方面:标准溶液配制产生的不确定度,工作曲线拟合产生的不确定度,样品重复性测定时产生的不确定度,样品加入解吸液的量产生的不确定度,回收率产生的不确定度,采样体积产生的不确定度,标准品纯度产生的不确定度。其中标准溶液配制产生的不确定度、样品重复性测定产生的不确定度对测定结果影响较大,其次是采样体积产生的不确定度、

工作曲线拟合产生的不确定度、回收率产生的不确定度、样品加入解吸液产生的不确定度,标准品纯度产生的不确定度对结果影响小。因此,在测定过程中,为了得到更小的不确定度测定结果,应关注标准溶液的配制、样品重复性测定、工作曲线的绘制、采样体积、回收率、加解吸液的量等环节。在平时检测过程中必须规范标准物质的使用,有详细的配制记录,严格控制好配制过程中的每一步骤。可以通过增加工作曲线的点数,使待测样品的浓度尽可能接近标准曲线的平均浓度。提高实验人员的操作水平,保证检测仪器处于良好状态,选用高质量的 401 有机担体管,采用纯度高的色谱纯试剂作为标准品等,有利于获得满意的不确定度测定结果,保证实验室数据的准确性和可靠性。

4 参考文献

[1] 昞向君. 实验室认可准备与审核工作指南[M]. 北京:中国标准出版社,2003:325-336.

(收稿日期:2013-01-21)

(上接第 244 页)

表 4 不同职业的发病情况

职业	发病数	构成比 (%)	职业	发病数	构成比 (%)
学生	34	4.46	农民	13	1.70
教师	4	0.52	牧、渔(船)民	1	0.13
餐饮食品业	2	0.26	干部职员	18	2.36
公共场所服务员	2	0.26	离(退)休人员	216	28.31
商业服务员	8	1.05	家务及待业	67	8.78
医务人员	4	0.52	不详	27	3.54
工人	266	34.86	其他	29	3.80
民工	72	9.44	合计	763	100.00

3 讨论

本文资料表明,本区 2005 年以后结核病疫情呈下降趋势,说明《中国结核病防治规划实施工作指南》的具体运用和实施发挥了重要作用。而我市 DOTS 策略的全面落实,对控制传染源、切断传播途径起到了重要的作用。

就病例的性别、年龄、职业情况分别来看,男性的发病率高于女性,是女性的 2.41 倍,与国内其他地区报道基本一致^[1]。可能与男性体质情况、吸烟、饮酒

情况有关^[2]。高发年龄以青壮年为主,其次为老人,分析其原因,可能是因为青壮年是家庭的主要劳动力,活动范围比较广。而离(退)休老人大多受一些慢性病的影响,机体免疫功能较差,易被结核病侵袭。0~10 岁组无结核病病例发生,可能与新生儿接种卡介苗有关。

为进一步控制结核病疫情,降低发病率,需继续规范实施现代结核病控制策略。广泛开展宣传,加大宣传力度,提高群众防治结核病的意识。加强结核病网络专报工作,努力提高各项工作指标。同时,研发有关结核病的新型疫苗,建立更有效的保护屏障,为实现联合国千年发展目标而努力。

4 参考文献

[1] 林常勇. 海南省三亚市 2000—2009 年肺结核疫情流行病学分析[J]. 中国防痨杂志,2011,32(11):769-771.
[2] 张亮. 2006—2011 年武川县肺结核的流行病学分析[J]. 中国中医药现代远程教育,2011,9(3):147.

(收稿日期:2012-12-10)