

文章编号: 0254-5357(2008)04-0295-04

地下水有机污染物分析测试技术专栏

气相色谱法测定地下水中六六六结果的不确定度评定

李松, 饶竹

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 依照《测量不确定度评定与表示》对气相色谱法测定地下水中六六六(HCH)四种单体结果进行了不确定度评定。分析了测量过程中引入的不确定度来源,包括提取液体积的量取、样品提取溶液的定容体积、分析仪器的进样量、标准系列溶液的测量以及仪器重复测定等分量引入不确定度及其各参数的采集和计算方法,最后合成标准不确定度,通过乘以95%概率下的扩展因子2,获得测量结果的扩展不确定度。

关键词: 不确定度评定;六六六;气相色谱法;地下水

中图分类号: O213.1;O657.71;S482.32 **文献标识码:** B

Uncertainty Evaluation of Measurement Results for the Determination of HCH in Groundwater Samples by Gas Chromatography

LI Song, RAO Zhu

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Based on <Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement>, the measurement results of HCH in groundwater samples by gas chromatography (GC) were collected and the measurement uncertainty was evaluated. The sources of uncertainty produced in analysis process were discussed and the sampling volume for HCH extraction, volume fixing for HCH-extracted sample solution, sample volume introduced in GC instrument, measurement of the calibration standard solutions and the repetitive measurements of the instrument, etc. were considered as the main sources of the measurement uncertainty. The uncertainty expression parameters and mathematical models for calculating each parameter were also proposed. And the expanded uncertainty was obtained from synthesize standard uncertainty multiplied by expanded factor of 2 under the confidence level of 95%.

Key words: uncertainty evaluation; hexachlorocyclohexane (HCH); gas chromatography; groundwater

不确定度是与测量结果相关联的参数,表征合理地赋予被测量的分散性。它是考察一种测量方法能力优劣的指征,是对检测数据进行客观真实的表述。由于全国地下水调查的需要,及时总结与评定分析结果的不确定度,对实验室分析数据的汇总整合具有科学的评价意义。

本文利用正己烷液-液萃取地下水中12种半挥发性有机污染物组分,以气相色谱-电子捕获检

测器(GC-ECD)、高效液相色谱-紫外-荧光检测器(HPLC-UV-FLD)分别检测特征化合物,参照《测量不确定度评定与表示》等相关文献^[1-9],对水样萃取过程中提取液体积的量取、样品提取溶液的定容、标准系列溶液的测量、分析仪器的进样量以及仪器重复测定等不确定度来源进行评定与表述。全国地下水调查评价项目中,半挥发性必测组分有总六六六、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六

收稿日期:2007-09-17;修订日期:2008-01-16

基金项目:国土资源部地质大调查项目资助(200120190107-05);地质调查工作项目——地下水有机污染物分析技术研究项目资助(121201063460);国家地质实验测试中心基本科研项目资助(2008CSJ02)

作者简介:李松(1978-),男,北京市人,工程师,分析化学专业。E-mail:ecagvip@163.com.

六、 δ -六六六、总滴滴涕、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、六氯苯、苯并[a]芘等。六六六是部分地下水样品有检出的半挥发污染物主要组分,因此本文以 HCH 四种单体测量结果的不确定度评定为例介绍计算过程,其他组分可依此方法进行类似计算。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

GC-2010 气相色谱仪-电子捕获检测器(GC-ECD,日本岛津公司)。六六六(HCH)农药标准溶液(国家标准物质研究中心);正己烷(农残级);无水 Na_2SO_4 、NaCl 均为优级纯(北京化工厂),600℃马弗炉中灼烧 4 h 后备用;1 L 棕色样品瓶(美国 SUPELCO 公司),内衬有聚四氟乙烯膜的螺旋盖。

1.2 气相色谱分析条件

Rtx[®]-CL II 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm,膜厚 0.25 μm)。仪器分析条件参见文献 [10]。

1.3 分析流程

1 L 水样转入预先加入 30 g NaCl 的 1 L 分液漏斗中,用 50 mL 正己烷萃取 5~10 min,将正己烷层转入 250 mL 锥形瓶中,再向水相中分别加入 25 mL 正己烷进行第 2 次、第 3 次萃取,步骤同上,合并 3 次有机相。向有机相中加入少量无水 Na_2SO_4 ,稍稍振荡放置 20~30 min 后过滤,以除去有机相中的水分。35℃下旋转蒸发浓缩至 5~10 mL,转移至 25 mL K·D 浓缩瓶中,氮气浓缩并用正己烷定容至 1.00 mL,GC-ECD 测定。

地下水样品中 HCH 组分测试流程见图 1。



图 1 地下水样品中 HCH 组分气相色谱测试流程

Fig. 1 Procedure for the determination of HCH in groundwater sample by gas chromatography

1.4 测定结果的数学模型

配制 HCH 标准溶液系列进行 GC-ECD 测定,经线性回归得到各自的线性方程。采用与标准组分保留时间相比较的方式对待测组分进行定性分析,外标法对待测组分进行定量分析。计算水中 HCH 含量的公式为:

$$\rho = \frac{c \times V}{V_s} \times f_{\text{Rec}}$$

式中 ρ —地下水样品中 HCH 的质量浓度(ng/L);
 c —提取液定容溶液中的浓度(ng/mL);
 V —样品提取液的定容体积(mL);
 V_s —地下水的取样量(L);
 f_{Rec} —回收率校正因子。

2 不确定度来源的识别与量化

根据分析过程的描述,地下水中 HCH 测定结果不确定度的来源可以从以下方面进行评定(图 2)。

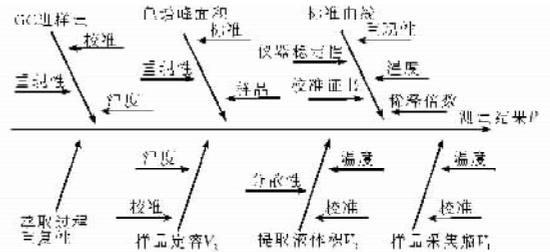


图 2 地下水中 HCH 测定的不确定度来源

Fig. 2 Uncertainty sources for the determination of HCH in groundwater

2.1 样品采集瓶体积引入的不确定度

样品采集瓶为 1 L 硅烷化均匀的棕色样品瓶,厂商提供的误差为 ±5.00 mL,以矩形分布($\sqrt{3}$)计算样品采集瓶体积引入的不确定度(B 类评定)为:

$$u(V_1) = 5.00/\sqrt{3} = 2.89 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_1) = u(V_1)/V_1 \times 100\% = 0.29\%$$

2.2 提取液总体积引入的不确定度

用 50 mL 量筒分 3 次(50.0、25.0、25.0 mL)量取 $V_{2.1}$ 正己烷,50 mL 量筒满刻度最大误差为 ±0.50 mL,按矩形分布计算,量筒误差引入的不确定度(B 类评定)为:

$$u(V_{2.1}) = 0.50/\sqrt{3} = 0.29 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{2.1}) = \frac{u(V_{2.1})}{50.0} \times \sqrt{3} \times 100\% = 1.00\%$$

为方便计算,公式中以 $\sqrt{3}$ 为计算因子得到量筒量取 3 次引入的相对不确定度为 1.00%。

量取 V_2 分散性引入的不确定度,参照经验估计该误差为 ±0.10 mL,以矩形分布计算量筒量取分散性引入的不确定度(A 类评定)为:

$$u(V_{2.2}) = 0.10/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{2.2}) = \frac{u(V_{2.2})}{50.0} \times 100\% = 0.12\%$$

提取液总体积引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{2.1}) + u_{\text{rel}}^2(V_{2.2})} = 1.01\%$$

在萃取过程中正己烷提取液(最后浓缩至 1.00 mL)的使用量对水中有机污染物的萃取率影响不大,所以提取液总体积引入的不确定度可忽略不计。

2.3 提取液定容体积引入的不确定度

实验中正己烷提取液经浓缩后,转移至 K·D 浓缩瓶中定容。厂商提供的 1.00 mL K·D 浓缩瓶误差为 ±0.02 mL,以矩形分布计算定容引入的不确定度(B 类评定)为:

$$u(V_3) = 0.02/\sqrt{3} = 0.012 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V_3) = u(V_3)/V_3 \times 100\% = 1.15\%$$

2.4 标准溶液制备引入的不确定度

HCH 农药组分标准溶液浓度均为 50.0 μg/mL,其标准溶液证书中提供的不确定度 [$u_{rel}(\rho_{std})$]均为 2.00%。储备液由 25 μL 微量注射器(允许误差为 ±0.2 μL)移取 20 μL,用正己烷定容至 1.00 mL,稀释成 1.00 μg/mL 标准溶液,其不确定度以矩形分布计算(B 类评定)为:

$$u(V_{移std}) = 0.2/\sqrt{3} = 0.12 \text{ μL}$$

$$u_{rel}(V_{移std}) = u(V_{移std})/V_{移std} \times 100\% = 0.58\%$$

标准溶液定容体积引入的不确定度同提取液定容体积引入的不确定度,即:

$$u_{rel}(V_{定std}) = u_{rel}(V_3) = 1.15\%$$

标准溶液稀释过程引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(dil_{std}) = \sqrt{u_{rel}^2(V_{移std}) + u_{rel}^2(V_{定std})} = 1.29\%$$

实验用标准系列溶液的制备过程为多级稀释,由于二级以上标准储备液的制备过程引入的不确定度相对较小,文中将该部分引入的不确定度忽略。

2.5 标准曲线回归和样品稀释过程引入的不确定度

为了校准气相色谱仪,配制 HCH 标准系列溶液进行 GC-ECD 测定,以建立各组分校正曲线,经线性回归得到各自的线性方程(见表 1)。

表 1 HCH 标准系列线性方程^①

Table 1 The linear equations of HCH standards

HCH 单体	5.00 ng/mL		10.0 ng/mL		20.0 ng/mL	
	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂
α-六六六	25310.75	25910.75	46217.4	45891.4	115581.7	120798.6
β-六六六	17821.7	18021.7	31556.7	31004.9	69893.9	70010.3
γ-六六六	26510.45	27210.45	49225.4	50021.7	117872.2	113280.5
δ-六六六	26891.9	26071.9	45900.8	45134.1	115329.1	121324.6

HCH 单体	40.0 ng/mL		60.0 ng/mL		A = bρ + a
	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	
α-六六六	262710.1	258947.9	390761.5	387626.6	A = 6759.9ρ - 14540
β-六六六	141136.4	148876.5	208283.4	214452.5	A = 3579.1ρ - 1529.7
γ-六六六	258247.0	261032.4	382540.0	379982.7	A = 6593.0ρ - 11418
δ-六六六	256383.1	250346.6	383495.5	388645.2	A = 6658.4ρ - 13823

① 表中 A₁、A₂ 代表气相色谱仪测量的峰面积,ρ 为标准溶液的质量浓度,单位为 ng/mL。

对地下水某个待测样品定容溶液进行了二次测定,由直线方程求得平均浓度 ρ₀,则 ρ₀ 的标准不确定度的计算公式(A 类评定)为:

$$u(\rho_0) = \frac{s_A}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_0 - \bar{\rho})^2}{s_{cc}}}$$

式中 $s_A = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (a + b\rho_j)]^2}{n-2}}$,标准溶液峰面积

(A_j)的残差的标准偏差 $\bar{\rho} = (\sum_{j=1}^n \rho_j)/n$,标准溶液平均浓度 $s_{cc} = \sum_{j=1}^n (\rho_j - \bar{\rho})^2$,标准溶液浓度的残差的平方和, n 为标准溶液的测量次数,本文为 10, p 为 ρ₀ 的测量次数,本文为 2。

由最小二乘法拟合曲线求得 ρ₀ 时所产生的标准不确定度 u(ρ₀)见表 2。

表 2 地下水样品中 HCH 测定结果不确定度计算^①

Table 2 Calculation on the determination results of HCH in groundwater sample

HCH 单体	吸光度		ρ ₀ (ng/mL)	ρ̄/ (ng/mL)	s _A	s _{cc}	u(ρ ₀) (ng/mL)	u _{rel} (ρ ₀) %
	A ₁	A ₂						
α-六六六	210234.4	220746.5	34.0	27.0	5843.78	4165.92	0.68	0.020
β-六六六	86482.7	89974.3	25.1	27.0	3559.61	4167.89	0.77	0.031
γ-六六六	10568.5	12057.4	3.45	27.0	6066.02	4166.73	0.79	0.23
δ-六六六	8873.1	8765.3	3.40	27.0	5670.21	4165.75	0.73	0.21

① 表中 A₁、A₂ 代表气相色谱仪测量的峰面积,β-六六六所对应的 A₁、A₂ 为样品稀释 5 倍后的色谱峰面积。

由于样品溶液中 β-六六六组分含量超出标准曲线范围,需要进行稀释处理。溶液由 250 μL 微量注射器(允许误差为 ±1%)移取 200 μL,用正己烷定容至 1.00 mL,其相对标准不确定度(B 类评定)为:

$$u_{rel}(V_{移sam}) = 1.00\%$$

样品溶液稀释过程中定容体积引入的不确定度同提取液定容体积引入的不确定度,即:

$$u_{rel}(V_{定sam}) = u_{rel}(V_3) = 1.15\%$$

样品溶液稀释过程引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(dil_{sam}) = \sqrt{u_{rel}^2(V_{移sam}) + u_{rel}^2(V_{定sam})} = 1.52\%$$

2.6 仪器进样量引入的不确定度

HCH 组分采用气相色谱 10 μL 微量注射器自动进样 1 μL,其相对标准偏差 RSD 为 ±1.00%,即 GC 进样体积引入的相对标准不确定度(B 类评定)为:

$$u_{rel}(V_{inj}) = 1.00\%$$

2.7 萃取过程对样品回收率引入的不确定度

萃取过程对样品回收率的影响所产生的不确定度具体表现为 8 次测量样品回收率平均值的

标准偏差 $s(\rho_{Rec})^{[6]}$, 基体加标回收试验中样品溶液各组分浓度均低于方法的报出限, 其标准不确定度(A类评定)为:

$$u(\rho_R) = \frac{s(\rho_{Rec})}{\sqrt{3}}$$

同时需要对平均回收率 \bar{R} 进行显著性检验, 以确定 $f_{Rec} = 1/\bar{R}$ 是否归入农残质量分数的计算中。显著性检验如下:

$$t = \frac{|1 - \bar{R}|}{u(\rho_R)}$$

当 t 值大于或等于双边临界值 $t_{(95, 2)} = 4.30$ 时, \bar{R} 与 1 有显著性差异, 说明 f_{Rec} 需要被使用以修正结果; 若 t 值小于 $t_{(95, 2)}$, 则 f_{Rec} 不需要使用。本文地下水样品中 HCH 农药残留 \bar{R} 显著性检验结果见表 3。

根据 t 值得到 4 种六六六单体均无显著性差异, 因此 f_R 不需要修正测试结果。

$$u_{rel}(\bar{\rho}) = \sqrt{u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_3) + u_{rel}^2(\rho_{std}) + u_{rel}^2(dil_{std}) + u_{rel}^2(\rho_0) + u_{rel}^2(dil_{sam}) + u_{rel}^2(V_{inj}) + u_{rel}^2[s(\rho_{Rec})]}$$

式中 $u_{rel}(dil_{sam})$ 为样品溶液稀释过程引入的相对标准不确定度, 文中 β -六六六组分由于浓度较高, 合成不确定度时应将稀释过程引入的不确定度分量相加和计算, 其他组分可视此分量为 0。

在没有特殊要求的情况下, 按国际惯例取扩展因子 $k=2$, 则扩展不确定度为: $U_c = k \times u_c(\bar{\rho})$, 其中 $u_c(\bar{\rho}) = \rho_0 \times u_{rel}(\bar{\rho})/100\%$ 。计算得到地下水样品中各单体六六六的扩展不确定度见表 4。

表 4 地下水样品中 HCH 各单体测定结果扩展不确定度
Table 4 Expanded uncertainty for the determination sample of HCH in groundwater sample

HCH 单体	$u_{rel}(\bar{\rho})$	$u_c(\bar{\rho})$ (ng · L ⁻¹)	U_c (ng · L ⁻¹)
α -六六六	5.88%	2.00	4.00
β -六六六	4.29%	5.38 ^①	10.76
γ -六六六	6.71%	0.23	0.46
δ -六六六	6.62%	0.22	0.44

① 测定水样中 β -六六六时将样品稀释 5 倍, 计算标准不确定度时应乘以 5。

4 测量结果及不确定度表示

根据以上数据计算所得, 地下水样品中各单体 HCH 农药残留测定结果见表 5。

5 结语

通过对地下水样品中六六六农药残留测定过程的分析, 测定结果的不确定度主要来源于萃取过程的精密密度、提取液的定容过程、标准储备液及其稀释过程等。本文对地下水样品中 HCH 组分测定过程各步骤引入不确定度的采集和表述, 可为滴滴涕、六氯苯、苯并[a]芘等农药残留分析结果扩展不确定度计算提供借鉴。

表 3 地下水样品中 HCH 测定萃取过程对回收率影响显著性检验^①

Table 3 Significance test of the effect of extraction procedure on recovery for the determination of HCH in groundwater sample

HCH 单体	$\bar{R}/\%$	$s(\rho_{Rec})/\%$	$u(\rho_R)$	$u_{rel}(\rho_R)$	t 值	显著性差异
α -六六六	96.3	5.15	2.97	3.09	0.012	无
β -六六六	106.0	2.83	1.63	1.54	0.037	无
γ -六六六	93.8	6.07	3.50	3.74	0.018	无
δ -六六六	94.4	5.97	3.45	3.65	0.016	无

① 样品回收率平均值(\bar{R})及标准偏差 [$s(\rho_{Rec})$] 参见文献 [10]。

3 合成标准不确定度

地下水中 HCH 测量结果的不确定度来源很多, 除上述不确定度分量引入以外, 还有温度效应、玻璃膨胀系数等因素。由于这些分量引入的不确定度相对较小, 本文忽略计算。根据各分量得到合成不确定度为:

表 5 地下水样品中 HCH 农药残留各单体测定结果报告
Table 5 Analysis report for the determination of HCH in groundwater sample

HCH 单体	测定结果	扩展不确定度	扩展因子
α -六六六	34.0 ng/L	$U=4.0$ ng/L	$k=2$
β -六六六	125 ng/L	$U=11$ ng/L	$k=2$
γ -六六六	3.45 ng/L	$U=0.46$ ng/L	$k=2$
δ -六六六	3.40 ng/L	$U=0.44$ ng/L	$k=2$

6 参考文献

[1] JJF 1059—1999 测量不确定度评定与表示[S].
 [2] 吴葆存, 王焯, 王苏明. 电感耦合等离子体光谱法测定农业地质调查土壤样品中钷的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 365-368.
 [3] 郭兰典. 商品检测不确定度评定实例[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004: 194-227.
 [4] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
 [5] 罗小玲, 刘长勇, 谢勇, 孔庆军. 气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药残留量的测量不确定度评定[J]. 石河子大学学报: 自然科学版, 2006, 24(6): 736-739.
 [6] 蒋永祥, 叶丽. 茶叶中多种有机磷农药残留量测定不确定度的评定[J]. 分析试验室, 2006, 25(12): 54-57.
 [7] 邵华, 刘肃, 钱永忠, 杨锚. 气相色谱-质谱联用法测定乐果的不确定度评定[J]. 分析试验室, 2006, 25(6): 84-87.
 [8] 薛刚, 张进, 张均娟, 刘伟娟, 马文宏, 张燕, 王宜生. 气相色谱法分析中不确定度的评定[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(10): 109-110.
 [9] 邓自西. 气相色谱法和高效液相色谱法分析中不确定度的评定[J]. 色谱, 2004, 22(5): 568.
 [10] 李松, 烧竹, 宋淑玲. 全国地下水调查中 12 种半挥发性必检组分的测定[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 91-94.