DOI：10.19789/j.1004-9398.2023.05.010
文献引用：王丽敏，徐洪伟，于秀彦，等．罐采样/预浓缩-GC/MS法测定环境空气中7种苯系物的不确定度评定[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2023，44（5）：62-68. WANG L M，XU H W，YU X Y，et al. Uncertainty evaluation for determination of 7 BTEX in ambient air by canister sampling/preconcentration-GC/MS method[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2023，44（5）：62-68.

罐采样/预浓缩-GC/MS法测定环境空气中7种苯系物的不确定度评定*

王丽敏[1]，徐洪伟[2]，于秀彦[1]，王静云[1**]，张站朝[3]

（1. 山东省威海生态环境监测中心，山东 威海　264200；2. 山东省烟台生态环境监测中心，山东 烟台　264010；3. 山东省济南生态环境监测中心，山东 济南　250102）

摘要：为了建立罐采样/预浓缩-气相色谱质谱法（GC/MS）测定空气中7种苯系物（BTEX）的不确定度评定方法，本文根据监测方法和计算公式，拟建立不确定度数学模型，分析其测定过程中不确定度的来源。文中涉及到的测量不确定度主要来源包括标准气体配置、校准曲线拟合、仪器测量、重复性测量、样品稀释和相对分子质量等。对各测量不确定度分量的计算和评定结果显示不确定度引入由高到低的排序为：标准气体配置、仪器测量、标准曲线拟合、重复性测量、样品稀释和相对分子质量。当环境空气中7种BTEX的质量浓度水平在56.8~145.2 μg/m^3，置信区间为95.0%，包含因子为2时，测定结果的扩展不确定度为4.0~10.4 μg/m^3。

关键词：苯系物；不确定度；GC/MS；预浓缩；环境空气
中图分类号：X830.2；O652　　**文献标识码**：A

Uncertainty evaluation for determination of 7 BTEX in ambient air by canister sampling/preconcentration-GC/MS method*

WANG Limin[1]，XU Hongwei[2]，YU Xiuyan[1]，WANG Jingyun[1**]，ZHANG Zhanchao[3]

（1. Weihai Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province，Weihai Shandong 264200；2. Yantai Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province，Yantai Shandong　264010；3. Jinan Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province，Jinan Shandong　250102）

Abstract：In order to establish an uncertainty evaluation method for the determination of seven benzene series（BTEX）in air by canister sampling/prethickening-gas chromatography/mass spectrometry（GC/MS），a mathematical model of uncertainty was proposed to analyze the sources of uncertainty in the determination process according to the monitoring method and calculation formula. The main sources of uncertainty included standard gas configuration，calibration curve fitting，instrument measurement，repeatability measurement，sample dilution and relative molecular mass. The uncertainty components were calculated and evaluated. The evaluation results showed that the uncertainty was ranked from high to low as standard gas configuration，instrument measurement，standard curve fitting，repeatability

收稿日期：2023-01-29
* 济南市科技局社会民生专项项目（201807008）；山东省环境科学学会基金项目（202208，202102）
** 通信作者：15163577270@163.com

measurement, sample dilution and relative molecular mass. When the concentration levels of 7 BTEX in ambient air range from 56.8 to 145.2 μg/m^3 and confidence interval is 95.0%, the inclusion factor is 2, and the extended uncertainty of the determination results is 4.0 to 10.4 μg/m^3.

Keywords: benzene series; uncertainty; GC/MS; preconcentration; ambient air

CLC: X830.2; O652　　**DC**: A

0　引　言

苯系物(benzene series, BTEX)一般是苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、间-二甲苯、对-二甲苯和邻-二甲苯的统称[1],是人类活动排放的常见污染物。BTEX具有强烈刺激气味,易燃有毒,对人体中枢神经系统、皮肤、血液、呼吸系统和生殖系统都有损害[2],长期接触可导致人体罹患白血病和贫血症[3-4]。2020年,BTEX被世界卫生组织确定为强烈致癌物质[5]。BTEX来源广泛,主要源于机动车尾气、溶剂挥发和工业生产[6]。同时BTEX是挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的重要组成部分,具有较强的化学活性和较高的O_3生成潜势[6],能够促进O_3和二次有机气溶胶的生成[7-8]。因此,为保护人体健康、改善环境空气品质,开展对环境空气中BTEX的高灵敏度、高精确度和可靠性检测势在必行,以为精细化治污提供数据支撑。

目前实验室常见的检测环境空气中BTEX的方法有固体吸附/热脱附-气相色谱质谱(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)法[9]、活性炭吸附/CS_2解析-气相色谱(gas chromatography, GC)法[10]和罐采样/预浓缩-GC/MS法[11]。固体吸附/热脱附-GC/MS法使用吸附管采样,吸附管具有方便携带和运输、可重复使用等优点,由于采样过程容易受水分和O_3的干扰,存在吸附管易被穿透、易被污染等问题[12];活性炭吸附/CS_2解析-GC法设备简单、灵敏度高,前处理受溶剂解析效率影响大[7]、解析过程易引入杂质,且使用的解析液会对环境造成不可避免的污染[12]。罐采样/预浓缩-GC/MS法使用苏玛罐采样,样品易于存储,一次采样可满足多次分析。样品前处理过程简单,存储在苏玛罐中的样品可通过大气预浓缩仪富集后进入GC/MS仪检测。因此该方法具有灵敏度高、检出限低、二次污染较少[13]和环境适用性强等特点,对于检测环境空气中含量较低的BTEX具有较高的准确度。但当环境空气样品中BTEX含量较高时,会存在苏玛罐易受污染、难于清洗等问题。

不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性[14],是衡量监测数据可靠性的重要参数[15]。实验室开展不确定度评定,对于检验实验室能力水平、提高数据准确性具有重要意义。目前不确定度文献的报道中,关于BTEX的不确定度评定大都是水和土壤等环境要素的报道,对于气体要素的研究较少。王宠等[16]采用便携式GC/MS法对气体样品中6种VOCs开展不确定度评定,表明不确定度的主要影响因素是标准气体定值和工作曲线的非线性,其次是重复性测量,标准气体稀释引入的不确定度较小;王鹤扬[17]采用固体吸附/热脱附-GC法测定环境空气中BTEX,并对测试过程中7个方面进行了不确定度评定,得出样品重复测量、采样过程和各种量器引入的不确定度占比最大。目前尚无有关罐采样/预浓缩-GC/MS法不确定度的报道。本文以罐采样/预浓缩-GC/MS法测定环境空气中7种BTEX为研究对象,根据《测量不确定度评定与表示:JJF 1059.1—2012》[18]和《化学分析中测量不确定度评估指南:RB/T 030—2020》[19]的要求,建立不确定度评定方案,分析影响不确定度的主要因素,提出改进措施,降低实验过程中的测量误差,从而提高实验室分析检测的能力,为环境监测质量控制提供依据。

1　实验部分

1.1　试剂与材料

7种BTEX混合标准气体样品购自四川中测标物科技有限公司,有证标准物质编号为820220620078,摩尔分数为(0.99~1.01)×10^{-6} mol/mol,相对扩展不确定度(U)为2.0%,包含因子(k)为2;纯度≥9 999.9‰的高纯N_2、He购自威海市新月化玻有限公司;3.2 L苏玛罐购自北京博赛泰克质量技术检测有限公司;VOCs调谐液(4-溴氟苯,25 μg/mL)和DB-1ms毛细管柱(60.00 m×0.32 mm×1.80 μm)均购自美国安捷伦科技有限公司。

1.2　仪器设备

使用美国ENTECH公司生产的7016D型清罐

仪对苏玛罐进行清洗;使用美国ENTECH公司生产的4700型高精度稀释仪配制标准曲线系列浓度点;使用美国ENTECH公司生产的7200型预浓缩仪对采集的样品定量浓缩进样,采用液氮三级制冷方式;使用美国ENTECH公司生产的7016 D型SUMMA罐自动进样器自动进样分析样品;使用美国安捷伦科技有限公司生产的GC8890-MS5977B型GC/MS仪在实验室分析BTEX含量,进样口温度为230 ℃,色谱柱流量为1.5 mL/min,不分流进样模式[13]。

1.3 校准曲线绘制

使用高精度稀释仪将标准气用高纯N_2稀释至20 nmol/mol标准使用气,将标准使用气连接到大气预浓缩仪,分别抽取100、200、300、400和600 mL混合标准气,配制目标物的摩尔分数分别为5、10、15、20和30 nmol/mol,本实验中使用的DB-1ms色谱柱不能分离间-二甲苯和对-二甲苯,因此,二者对应的摩尔分数系列点分别为10、20、30、40和60 nmol/mol,按照设定的仪器参数,依次从低到高测试,绘制标准曲线[11]。

1.4 样品测定

参照《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法:HJ 759—2015》[11]开展检测,本研究中使用高精度稀释仪对国家环境监测总站下发的考核样品稀释50倍后,置于苏玛罐中,作为环境空气样品,进行测试。将制备的样品连接大气预浓缩仪,取400 mL样品浓缩后分析,采用外标法按照仪器条件进行定量分析。计算公式为

$$\rho_{样}(组分)=x_{样}(组分)\times f\times\frac{M}{V_{标}},\tag{1}$$

式中:$\rho_{样}$(组分)为样品中各组分的质量浓度,单位为μg/m^3;$x_{样}$(组分)为样品中各组分的摩尔分数,单位为nmol/mol;f为样品中各组分的稀释倍数,无量纲;M为各组分的摩尔质量,单位为g/mol;$V_{标}$为标准状态下1 mol气体的体积,$V_{标}$=22.4 L。

1.5 不确定度评定

1.5.1 来源及类型

根据监测方法和计算公式分析,环境空气中BTEX浓度的测定不确定度来源主要由标准气体配置、标准曲线拟合、仪器的测量、样品重复性测定、样品稀释和相对分子质量等引入。本研究中涉及的不确定度来源及类型见表1。不确定度评定类型分为A和B类[18],前者指通过对观测一系列数据进行统计学分析,用实验标准偏差进行估算的一种方法[20];后者基于经验的非统计方法的评定,在缺乏其他信息的情况下,一般估计为均匀分布[21]。

表1 不确定度来源及类型分析

不确定度来源	影响因素	分布	不确定度类型
标准气体配置	标准气体定值	正态	B类
	稀释过程	均匀	B类
标准曲线拟合	曲线非线性	正态	A类
仪器测量	进样体积	均匀	B类
	分析仪器稳定性	均匀	B类
重复性测量	操作技术	正态	A类
样品稀释	温度、压力	均匀	B类
相对分子质量	原子质量的不确定性	均匀	B类

1.5.2 标准气体配置

标准气体配置引入的不确定度($u_{rel}(1)$)由标准气体定值和稀释过程决定,稀释过程的不确定度主要是由高精度稀释仪压力传感器和环境温度引入[16]。其计算公式为:

$$u_{rel}(1)=\sqrt{u^2_{rel(标)}+u^2_{rel(稀)}},\tag{2}$$

$$u_{rel(标)}=\frac{U}{k},\tag{3}$$

$$u_{rel(稀)}=\sqrt{u^2_{rel(T)}+u^2_{rel(P)}},\tag{4}$$

式中:$u_{rel(标)}$和$u_{rel(稀)}$分别为标准气体定值和稀释过程引入的不确定度;标准气体定值按正态分布评定[22],$k=2$;$u_{rel(T)}$和$u_{rel(P)}$分别为标准气体稀释过程中环境温度和压力传感器引入的不确定度。

1.5.3 标准曲线拟合

标准曲线拟合引入的不确定度可由其最小二乘法求得。标准曲线的相关性越高,测量所得浓度的不确定度越小,反之,不确定度越大。利用GC/MS仪对BTEX系列标准工作气体进行测定,每个摩尔分数重复测量2次,取平均值作为测定值。各组分的线性回归方程为

$$y(组分)=bx(组分)+a,$$

式中:y(组分)为不同组分的峰面积,b为斜率,x(组分)为各组分的摩尔分数,a为截距。由标准工作曲线拟合引入的标准不确定($u_{rel}(2)$)为:

$$u_{rel}(2)=\frac{S_R}{x_{样}(组分)\,b}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{\left(x_{样}(组分)-\overline{x_{标}}(组分)\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i(组分)-\overline{x_{标}}(组分)\right)^2}},\tag{5}$$

$$S_R=\sqrt{\frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n}\left[y_i(\text{组分})-\left(bx_i(\text{组分})+a\right)\right]^2},\quad(6)$$

式中:S_R为标准曲线的剩余标准差;P为平行测定次数,P=2;本实验中对5个摩尔分数重复测定2次,n为系列标准溶液测量总次数,n=10;i=1,2,3,…,10;y_i(组分)为系列标准工作曲线中各组分摩尔分数第i次测量对应的色谱峰面积;x_i(组分)为各组分第i次测量在标准曲线上对应的摩尔分数,单位为nmol/mol;$\overline{x_{标}}$(组分)为系列标准曲线各组分的平均摩尔分数,单位为nmol/mol。

1.5.4 仪器测量

仪器测量引入的不确定度($u_{rel}(3)$)的计算公式为

$$u_{rel}(3)=\sqrt{u^2_{rel(V)}+u^2_{rel(仪)}},\quad(7)$$

式中:$u_{rel(V)}$指由进样体积引入的不确定度;$u_{rel(仪)}$指由分析仪器稳定性引入的不确定度。

1.5.5 重复性测量

重复性测量是指在相同的测试条件下,对样品独立重复测量数次,用于检验实验过程中环境条件、人员操作和仪器稳定性对测试带来的误差[23]。本文对样品重复测定6次,由贝塞尔公式计算标准差,重复性测量引入的不确定度($u_{rel}(4)$)计算公式为:

$$u_{rel}(4)=\frac{s}{\overline{\rho_{样}}(\text{组分},i)\times\sqrt{n}},\quad(8)$$

$$s=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{n-1}^{n}\left(\rho_{样}(\text{组分},i)-\overline{\rho_{样}}(\text{组分},i)\right)^2},\quad(9)$$

式中:s为标准差;n为测定次数,n=6;i=1,2,3,4,5,6;$\rho_{样}$(组分,i)为样品中各组分第i次质量浓度,单位为μg/m³;$\overline{\rho_{样}}$(组分,i)为样品中各组分重复测定6次的平均质量浓度值,单位为μg/m³。

1.5.6 样品稀释

样品稀释过程与标准气体稀释过程一致,样品稀释不确定度($u_{rel}(5)$)参照1.5.2中$u_{rel(稀)}$的计算公式。

1.5.7 相对分子质量

相对分子质量引入的不确定度($u_{rel}(6)$)由各原子质量本身的不确定度引起的,元素的相对原子质量最后一位数字是不确定的[24],其不确定度可由国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry,IUPAC)发布的相对原子质量表(以元素C计)查得[25],苯系物中各元素相对原子质量及其不确定度列于表2。

表2　苯系物(BTEX)各元素相对原子质量及不确定度

元素	相对原子质量	标准不确定度
C	12.010 70	0.000 46
H	1.007 94	0.000 04

计算公式为

$$u_{rel}(6)=\frac{\sqrt{(0.000\ 46\times g)^2+(0.000\ 04\times h)^2}}{k},\quad(10)$$

式中:g为各组分中C原子数;h为各组分中H原子数;按均匀分布$k=\sqrt{3}$[26]。

1.5.8 合成相对标准不确定度

以上各不确定度分量相互独立,没有相关性,则合成相对标准不确定度(u_{rel}(合))为

$$u_{rel}(\text{合})=\sqrt{u^2_{rel}(1)+u^2_{rel}(2)+u^2_{rel}(3)+u^2_{rel}(4)+u^2_{rel}(5)}。\quad(11)$$

1.5.9 扩展不确定度

扩展不确定度由合成标准不确定度的倍数表示的测量不确定度,是确定测量结果区间的量,合理赋予被测量值的大部分分布可望含于此区间。根据《化学分析测量不确定度评定:JJG 1135—2005》[27],取置信水平95.0%,k=2,不确定度计算公式为:

$$u(\text{扩})=k\times u(\text{合}),\quad(12)$$

$$u(\text{合})=u_{rel}(\text{合})\times\rho_{样}(\text{组分}),\quad(13)$$

式中:u(扩)为扩展不确定度;u(合)为合成标准不确定度。

2　实验结果

2.1　标准气体配置不确定度

标准气体的U=2.0%,k=2。则

$$u_{rel(标)}=2.0\%/2=0.010\ 0。$$

根据厂家提供的仪器说明书,稀释仪压力传感器的允许误差为±0.3%。按均匀分布$k=\sqrt{3}$[26],期间读数3次,则压力传感器引入的不确定度为

$$u_{rel(P)}=\sqrt{3\times\left(0.3\%/\sqrt{3}\right)^2}=0.003\ 0。$$

稀释标准气体时,室内温度25 ℃,换算成绝对温度为298 K,温度计量程为0~50 ℃,其示值误差[5]为±0.5 ℃,按均匀分布$k=\sqrt{3}$[27],由环境温度引入的标准不确定度为

$$u_{\mathrm{rel}(T)}=\frac{0.5}{298\times\sqrt{3}}=0.0010。$$

由标准气体稀释过程引入的不确定度为

$$u_{\mathrm{rel}(稀)}=\sqrt{u^2_{\mathrm{rel}(T)}+u^2_{\mathrm{rel}(P)}}=0.0032。$$

综上标准气体配置过程引入的不确定度为

$$u_{\mathrm{rel}}(1)=\sqrt{u^2_{\mathrm{rel}(标)}+u^2_{\mathrm{rel}(稀)}}=0.0105。$$

2.2 标准曲线拟合不确定度

标准曲线绘制线性和不确定度见表3。各组分拟合的线性方程的相关系数均较高,r^2≥0.999 8,样品中各组分的摩尔分数为14.3~30.7 nmol/mol,对应标准曲线拟合引入的不确定度为0.003 9~0.005 0。

2.3 仪器测量不确定度

大气预浓缩仪的进样方式是通过控制压力的变化进行自动进样,根据厂家提供的仪器性能参数,取样量>50 mL,其重现性RSD≤5.0%,按均匀分布$k=\sqrt{3}$[26],由进样体积引入的相对标准不确定度为

$$u_{\mathrm{rel}(V)}=5.0\%/\sqrt{3}=0.029\ 0。$$

分析仪器引入的不确定度分量评定由仪器检定证书提供[25],根据GC/MS的校准证书,仪器稳定性校准结果为3.0%,按均匀分布$k=\sqrt{3}$[26],则由仪器稳定性引入的相对标准不确定度为

$$u_{\mathrm{rel}(仪)}=3.0\%/\sqrt{3}=0.017\ 0。$$

因此,仪器测量引入的不确定度为

$$u_{\mathrm{rel}}(3)=\sqrt{u^2_{\mathrm{rel}(V)}+u^2_{\mathrm{rel}(仪)}}=0.033\ 0。$$

2.4 重复性测量不确定度

样品重复性测量及不确定度详细结果列于表4。不同组分重复测量6次结果平均值为56.8~145.2 μg/m^3,RSD为0.712 5%~1.140 0%,对应样品重复性测量引入的不确定度为0.002 9~0.004 7。

2.5 样品稀释不确定度

参照2.1中标准气体稀释过程引入的不确定度,样品稀释不确定度为

$$u_{\mathrm{rel}}(5)=\sqrt{u^2_{\mathrm{rel}(T)}+u^2_{\mathrm{rel}(P)}}=0.003\ 2。$$

2.6 相对分子质量不确定度

不同组分的相对分子质量不确定度结果如表5所示。C和H元素个数不同,则引入的相对分子质量不确定度不同,按均匀分布$k=\sqrt{3}$[26],则各组分相对分子质量引入的不确定度为0.001 6~0.004 3。

2.7 合成相对标准不确定度

不同组分的合成相对标准不确定度计算结果列于表6,其合成相对标准不确定度为0.035 2~0.035 7。

2.8 扩展不确定度

不同组分的扩展不确定度计算结果列于表6。当环境空气样品进样量为400 mL,置信区间为95.0%时,k=2,7种组分的扩展不确定度为4.0~10.4 μg/m^3。

表3 BTEX的回归曲线和不确定度

组分	拟合方程	r^2	S_R	$x_{样}$(组分)/(nmol·mol^{-1})	$u_{\mathrm{rel}}(2)$
苯	y=39 930x+903	0.999 9	3 228.6	16.3	0.003 9
甲苯	y=42 048x−2 192	0.999 8	1 340.7	14.3	0.004 2
乙苯	y=59 722x+2 506	0.999 9	5 496.6	14.7	0.004 9
邻二甲苯	y=22 020x−384	0.999 9	1 706.2	16.9	0.003 6
苯乙烯	y=30 403x−71 487	0.999 9	2 621.0	15.4	0.004 4
间-二甲苯,对-二甲苯	y=49 567x+4 565	0.999 8	8 881.7	30.7	0.005 0

注:r^2为相关系数;S_R为标准曲线剩余标准偏差;$x_{样}$(组分)为样品中各组分的摩尔分数;$u_{\mathrm{rel}}(2)$为标准曲线拟合不确定度。

表4 BTEX重复检测结果及不确定度

组分	质量浓度/(μg·m^{-3})							RSD/%	$u_{\mathrm{rel}}(4)$
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值		
苯	57.1	56.6	57.1	57.5	56.2	56.5	56.8	0.897 5	0.003 7
甲苯	58.8	58.4	58.7	58.5	59.1	59.7	58.8	0.788 7	0.003 2
乙苯	70.1	69.9	69.7	69.3	68.8	69.2	69.5	0.712 5	0.002 9
邻二甲苯	80.5	80.6	79.7	81.1	79.6	79.2	80.1	0.907 2	0.003 7
苯乙烯	71.9	71.6	71.1	71.2	70.6	72.1	71.9	0.766 2	0.003 1
间-二甲苯,对-二甲苯	145.8	145.6	144.7	144.0	143.3	148.0	145.2	1.140 0	0.004 7

注:RSD为相对标准偏差;$u_{\mathrm{rel}}(4)$为样品重复性测量不确定度。

表5　BTEX相对分子质量不确定度($u_{rel(6)}$)评定结果

组分	元素个数		$u_{rel}(6)$
	C	H	
苯	6	6	0.001 6
甲苯	7	8	0.001 9
乙苯	8	10	0.002 1
邻二甲苯	8	10	0.002 1
苯乙烯	8	8	0.002 1
间-二甲苯,对-二甲苯	16	20	0.004 3

表6　BTEX不确定度评定结果

组分	u_{rel}(合)	u(扩)/(μg·m^{-3})	检测结果/(μg·m^{-3})
苯	0.035 2	4.0	56.8±4.0
甲苯	0.035 2	4.1	58.8±4.1
乙苯	0.035 3	4.9	69.5±4.9
邻二甲苯	0.035 2	5.6	80.1±5.6
苯乙烯	0.035 3	5.1	71.9±5.1
间-二甲苯,对-二甲苯	0.035 7	10.4	145.2±10.4

注:u_{rel}(合)为合成相对标准不确定度;u(扩)为扩展不确定度。

因此,被测环境空气中7种组分的测定结果分别为(56.8±4.0)、(58.8±4.1)、(69.5±4.9)、(80.1±5.6)、(71.9±5.1)和(145.2±10.4)μg/m^3。

3　讨　论

本文建立了罐采样/预浓缩-GC/MS法测定环境空气中7种BTEX的方法,与杜明月等[7]使用活性炭吸附/CS_2解析-GC法相比,测试过程不使用有机溶剂,环境污染小、灵敏度高、检出限低;与段小艳[28]采用的热脱附-GC/MS方法相比,采样过程简单,操作方便,一次采样可多次分析,不存在采样穿透现象。因此罐采样/预浓缩-GC/MS法测定环境空气中7种BTEX的方法具有较好的适用性,但也存在苏玛罐、清罐仪、高精度稀释仪、配气仪等价格昂贵,普及率不高等问题。

本文对实验过程中影响准确度的6个因素进行了不确定度评定,得出不确定度值。按照不确定度分量的大小可知,测定结果的不确定度主要由标准气体配置过程和仪器测量过程引入的不确定度,其次是标准曲线拟合、重复性测量和样品稀释引入的不确定度,相对分子质量引入的不确定度可忽略不计。这与王宠等[16]采用便携式GC/MS测定气体样品中VOCs的不确定度主要影响因素是标准气体定值和工作曲线拟合结论不一致,分析原因可能是上述研究使用的是TO-14混合标准气体比本文使用的7种BTEX混合标准气体的相对扩展不确定度大,造成结论不一致。王鹤扬[17]使用固体吸附/热脱附-GC法测定环境空气中BTEX的不确定度研究中,样品重复性测量引入的不确定度最大,其次是采样过程和各种量器引入的不确定度。同样采用固体吸附/热脱附-GC法测定环境空气中BTEX,郎雅娣[3]认为采样过程引入的不确定度最大。这与本研究中的结论不一致,可能与所用的检测方法以及建立的数学模型不同有关。本研究中未做采样过程引入的不确定度分析,是因为采样过程引入的不确定分量可以忽略不计。

根据本实验影响测定结果的不确定度主要来源,为保证测定结果的准确性,建议:(1)实验室操作中做好仪器的维护保养,保证其稳定性和高灵敏度来降低仪器测量过程和样品稀释过程引入的不确定度;(2)选择高纯度标准气体来降低其配置过程引入的不确定度;(3)增加样品测量次数和提高检测人员技术水平等,降低标准曲线拟合和样品重复性测量引入的不确定度。

4　结束语

本实验采用罐采样/预浓缩-GC/MS法测定环境空气中7种BTEX,对测定结果进行了不确定度评定,并提出了相应的改进措施,为罐采样/预浓缩-GC/MS法测定环境空气中7种BTEX的不确定度评定提供了技术参考。本实验采用的外标法定量,样品重复性测量采用的标准气体测试,未开展实际样品的测试,无法反映含湿量对测试结果的影响。下一步将开展相关的研究。

参 考 文 献

[1] 傅生会,杨清玲,曾梦,等.气相色谱法同时测定污染源废气中8种苯系物[J].环境科学与技术,2021,44(增刊2):99-103.

[2] 屈春花,马艳,李新科.气相色谱法同时测定污染源废气中11种苯系物[J].西南大学学报(自然科学版),2018,40(1):135-139.

[3]]郎雅娣.固体吸附/热脱附-气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度评定[J].环境监控与预警,2016,8(1):31-34.

[4] 朱泽军,吉军凯,汤力同,等.气相色谱仪测定城市污水中苯系物的不确定度评定[J].环境科学导刊,2018,37(1):76-81.

[5] 李世龙,蓝月存,姜同强,等.大气中苯系物检测能力验

证结果分析[J].化学分析计量,2022,31(9):62-66.
[6] 张超,林伟立,韩婷婷,等.北京城区大气苯系物变化特征及其环境意义[J].环境化学,2022,41(2):460-469.
[7] 杜明月,林勇,葛璇,等.活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法测定环境空气中11种苯系物[J].化学分析计量,2021,30(7):12-16.
[8] 吴佳伦,谢振伟,张玉,等.热脱附分析苯系物吸附效率的探究[J].中国测试,2018,44(11):92-98.
[9] 生态环境部.环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法:HJ 584—2010[S].北京:中国环境出版社,2015.
[10] 生态环境部.环境空气挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法:HJ 644—2013[S].北京:中国环境出版社,2013.
[11] 生态环境部.环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法:HJ 759—2015[S].北京:中国环境出版社,2015.
[12] 李明珠,李金娟,王学中,等.空气中BTEX检测方法研究进展[J].环境科学研究,2019,32(6):948-958.
[13] 曹方方,张凤菊,聂晓玲,等.罐采样/气相色谱-质谱法分析环境空气中57种臭氧前体物[J].中国环境监测,2019,35(4):115-122.
[14] 北京市环境保护监测中心.环境监测测量不确定度评定[M].北京:中国计量出版社,2009:3+6.
[15] 李晓莹.气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度分析[J].质量安全与检验检测,2021,31(1):25-27.
[16] 王宠,李红莉,谷艳慧,等.便携式GC-MS测定气体样品中6种典型VOCs的不确定度评定[J].中国环境监测,2021,37(4):179-183.
[17] 王鹤扬.固体吸附热脱附-气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度研究[J].环境科学与管理,2015,40(12):139-144+194.
[18] 国家市场监督管理总局.测量不确定度评定与表示:JJF 1059.1—2012[S].北京:中国质检出版社,2013.
[19] 国家认证认可监督管理委员会.化学分析中测量不确定度评估指南:RB/T 030—2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
[20] 宋国明.测量不确定度评定在环境监测中的应用研究[J].安徽农业科学,2009,37(15):7117-7118+7137.
[21] 杨小宁,郭靓,但德忠.环境监测中仪器分析方法不确定度的评估(Ⅲ):色谱分析中的测量不确定度[J].四川环境,2007(6):49-53+68.
[22] 葛福玲,褚琳琳,王丽霞.全自动消解-ICP-MS法测定土壤镉铅的不确定度评定[J].河北环境工程学院学报,2022,32(6):72-77.
[23] 苑金鹏,李恩霞,王晓利,等.离子色谱法测定饮用水水源水中4种阴离子的不确定度评定[J].化学分析计量,2022,31(10):77-81.
[24] 但德忠.环境监测中仪器分析方法不确定度的评估(I)[J].四川环境,2007,26(2):42-48.
[25] 吴诗剑,王臻,陈蓓蓓,等.双柱双检测器气相色谱法同时进样分析非甲烷烃的不确定度[J].化学分析计量,2011,20(1):15-17.
[26] 杨洁.气体预浓缩-气质联用仪信噪比不确定度评定[J].计量与测试技术,2022,49(2):110-112+115.
[27] 国家市场监督管理总局.化学分析测量不确定度评定:JJG 1135—2005[S].北京:中国计量出版社,2005.
[28] 段小艳.热脱附-气相色谱联用测定环境空气中苯系物[J].石油化工技术与经济,2012,28(1):32-36.

(责任编辑:王　媛)