

气相色谱法测定水中硝基苯的不确定度评估

牛红红, 孟繁磊, 魏春雁, 蔡玉红* (吉林省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 吉林长春 130033)

摘要 [目的] 评估气相色谱法测定水中硝基苯的不确定度。[方法] 依据 GB/T 13194-1991 用气相色谱法对水中硝基苯的含量进行测定, 全面系统地分析了影响其测定的不确定度的各种因素, 建立了测量过程中各分量的数学模型, 估算各不确定度分量对总不确定度的影响, 确定测量结果的包含区间。[结果] 试验得出, 标准溶液配置过程是影响气相色谱法测定水中硝基苯的不确定度的主要因素, 仪器重复测定带来的不确定度可以忽略不计。[结论] 研究得出的对测定结果不确定度影响的主要因素, 在测定时应该予以重视。

关键词 气相色谱法; 不确定度; 硝基苯

中图分类号 S509.9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)21-09061-02

Evaluation of Uncertainty of Measuring the Nitrobenzene in Water by Gas Chromatography

NIU Hong-hong et al (Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun, Jilin 130033)

Abstract [Objective] To evaluate the uncertainty of measuring the nitrobenzene in water by gas chromatography. [Method] The content of nitrobenzene in water was determined by gas chromatography based on the GB/T 13194-1991. The various factors influencing the detection were comprehensively and systematically analyzed. The mathematical model of each component was established in the determination process. The influence of each uncertain component was evaluated to confirm the region of the detection result. [Result] It was concluded that the configuration procedure of the standard solution is the main factor that affect the detection of the content of nitrobenzene by the gas chromatography. The uncertainty of measurement caused by the repeated detection of the instrument can be ignored. [Conclusion] We should pay more attention to the main influencing factors for the uncertainty.

Key words Gas Chromatography; Uncertainty; Nitrobenzene

测量不确定度是评定测量水平的指标, 是判定测量结果的依据, 越来越多的检测结果要求用不确定度评定与表示^[1]。气相色谱灵敏度高、快捷、准确, 笔者根据 GB/T 13194-1991 对试样中硝基苯含量进行了测定, 并对测定结果进行了不确定度评定。

1 材料与方法

1.1 材料 硝基苯标准溶液, 市售。主要仪器: 安捷伦公司 7890A 气相色谱仪, μ ECD 检测器。

1.2 方法

1.2.1 仪器条件。 色谱柱: HP-1701 石英毛细管色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 气体流速: 高纯 N₂ (99.999%), 载气流速 2 ml/min, 尾吹流速 60 ml/min; 进样模式: 分流方式进样; 进样量: 1 μ l; 分流比: 40:1; 进样口温度: 240 $^{\circ}$ C; 检测器温度: 300 $^{\circ}$ C; 升温程序: 50 $^{\circ}$ C (2 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 110 $^{\circ}$ C (7 min) $\xrightarrow{35^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C (7 min); 定量方法: 峰面积外标法定量。

1.2.2 标准溶液制备。 直接购买有证标准物质 1 000 mg/L 的硝基苯标准溶液 (扩展不确定度为 0.02 mg/ml), 移取 100 μ l 至 10 ml 容量瓶中, 用苯稀释至刻度, 摇匀。分别移取 0.5、1.0、1.5 和 2.0 ml 于 10 ml 容量瓶中, 用苯稀释至刻度, 得到 0.5、1.0、1.5、2.0 mg/L 系列标准溶液。

1.2.3 样品制备。 摇匀水样, 用 5 ml 移液管准确量取 5.0 ml 置入 100 ml 分液漏斗, 加入 25.0 ml 苯, 摇动, 放出气体, 在振荡萃取 3~5 min, 静止 5~10 min, 两相分层, 弃去水相,

将苯液通过无水硫酸钠柱干燥后, 置入事先盛有少许无水硫酸钠的具塞离心管中, 摇匀, 备用。

2 结果与分析

2.1 数学模型 构建数学模型如下:

$$X(\text{mg/L}) = \frac{E_i h_i Q_E}{h_E Q_i K}$$

式中, X 为试样中硝基苯的含量 (mg/L); E_i 为标准样品中硝基苯的含量 (mg/L); h_i 为标准样品硝基苯的峰高 (mm); Q_E 为标样进样体积 (μ l); h_E 为水样萃取液进样体积 (μ l); K 为浓缩系数。

2.2 不确定度来源分析 标准硝基苯含量引起的不确定度; 试样、标准品的峰高引起的不确定度; 萃取液体积引起的不确定度; 标样和试样的进样体积引起的不确定度; 测量结果平均值带来的不确定度。

2.3 不确定度的来源评定

2.3.1 标准溶液不确定度。

2.3.1.1 标准储备液的不确定度 $u(E)$ 。 有证标准物质 1 000 mg/L 的硝基苯标准溶液的扩展不确定度为 0.02 mg/ml, 则 $u_1(E) = 0.01 \text{ mg/ml} = 10 \text{ mg/L}$

$$\frac{u(E)}{c_{\text{标}}} = \frac{10}{1\,000} = 0.010$$

2.3.1.2 配制系列标准溶液引起的不确定度 $u_2(E)$ 。 配制 0、1.0、1.5、2.0 mg/L 系列标准溶液, 移液器引起的不确定度 $u_{21}(E)$ ^[2]: ①容量允许。制造商给定 100 μ l 移液器允许差为 $\pm 1.2 \mu$ l, 按照矩形分布计算:

$$u_{2A}(E) = \frac{1.2 \mu\text{l}}{\sqrt{3}} = 0.69 \mu\text{l}.$$

②温度引起的不确定度。温度差异在 3 $^{\circ}$ C 左右, 则:

$$V \times \text{液体膨胀系数} \times \Delta T = 100 \mu\text{l} \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3$$

作者简介 牛红红 (1979-), 女, 宁夏固原人, 助理研究员, 硕士, 从事农产品检测研究, E-mail: 113849766@qq.com。* 通讯作者, 副教授, 从事农产品质量安全检测研究, E-mail: yhcail64@163.com。

收稿日期 2013-06-29

$$= 0.063 \mu\text{l}$$

$$u_{21B}(E) = \frac{a}{k} = \frac{0.063 \mu\text{l}}{1.96} = 0.032 \mu\text{l}$$

$$u_{21}(E) = \sqrt{u_{21A}^2(E) + u_{21B}^2(E)} = \sqrt{0.69^2 + 0.032^2} = 0.691 \mu\text{l}$$

$$u_{21rel}(E) = \frac{0.691}{100} = 0.00691$$

移液管引起的不确定度 $u_{22}(E)$: ① 根据 JJG196-2006^[3-4], 2 ml 单标移液管, 容量允差为 ± 0.01 ml。

$$u_{22A}(E) = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.00408 \text{ ml}$$

② 体积变化为 $2 \text{ ml} \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.00126 \text{ ml}$

$$u_{22B}(E) = \frac{a}{k} = \frac{0.00126 \text{ ml}}{1.96} = 0.000643 \text{ ml}$$

$$u_{22}(E) = \sqrt{u_{22A}^2(E) + u_{22B}^2(E)} = \sqrt{0.00408^2 + 0.000643^2} = 0.00413$$

$$u_{22rel}(E) = \frac{0.00413}{2} = 0.002065$$

10 ml 容量瓶体积带来的不确定度:

$$u_{23rel}(E) = 0.000877$$

因此, 配制标准溶液产生的不确定度:

$$u_{2rel}(E) = \sqrt{u_{21rel}^2(E) + u_{22rel}^2(E) + u_{23rel}^2(E)} = 0.00727$$

硝基苯标准工作液相对不确定度为:

$$\frac{u(E)}{E} = \sqrt{u_{1rel}^2(E) + u_{2rel}^2(E)} = \sqrt{0.01^2 + 0.00727^2} = 0.0123$$

2.3.2 试样、标准品的峰高引起的不确定度 $u(f)$ 。根据 JJG700-1999《气相色谱仪检定规程》^[5] 微量进样器最大误差 $RSD \leq 1\%$, 则有: $u_{rel}(f) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0.0057$ 。

2.3.3 由萃取液体积引起的不确定度 $u(V)$ 。用 5 ml 移液管移取试样, 则有: $u_{rel}(V) = 0.00127$ 。

2.3.4 标样和试样的进样体积引起的不确定度 $u(Q)$ 。试

验得出, $u_{rel}(Q) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0.0057$ 。

2.3.5 测量结果平均值带来的不确定度 $u(\bar{X})$ 。多次重复 $\bar{X} = 0.767$, $S = 0.04$, $u(\bar{X}) = \frac{u(\bar{X})}{\sqrt{n}} = 0.00028$ 。

相对不确定度: $u_{rel}(\bar{X}) = \frac{u(\bar{X})}{\bar{X}} = 0.000365$ 。

2.3.6 合成不确定度。试验最终得出的合成不确定度如下:

$$u_{rel}(X) = \sqrt{u_{rel}^2(E) + u_{rel}^2(f) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(Q) + u_{rel}^2(\bar{X})} = \sqrt{0.0123^2 + 0.0057^2 + 0.00127^2 + 0.0057^2 + 0.000365^2} = 0.0147$$

$$u(X) = u_{rel}(X) \times X = 0.0147 \times 0.767 = 0.011$$

2.3.7 结果报告。取包含因子 $K = 2$ (近似 95% 置信概率), 则有: $U = Ku(X) = 2 \times 0.011 = 0.022 \text{ mg/L} (K = 2)$ 。

得到水样中硝基苯含量的最后结果为 $(76.7 \pm 2.2) \times 10^{-2} \text{ mg/L} (K = 2)$ 。

3 讨论

以实际水样中硝基苯含量的测定为例, 对其测量不确定度进行合理的评定, 分析了标准硝基苯, 试样、标准品的峰高, 萃取液体积, 标样和试样的进样体积, 测量结果平均值等各因素引起的不确定度, 其中, 标准溶液带来的不确定度所占比例最大, 在测定时应该予以重视。

参考文献

- [1] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [2] 国家质量技术监督检验检疫总局. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 中国标准出版社, 2013.
- [3] 国家质量技术监督检验检疫总局. JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [4] 中国计量测试技术研究院, 上海市计量测试技术研究院. JJG 646-2006 定量、可调移液器试行检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [5] 国家标准物质研究中心. JJG 700-1999 气相色谱仪检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2004.

(上接第 9060 页)

2 结果与分析

冷藏期间定期对蒜米进行感官评定, 复合保鲜护色液对蒜米护色效果的正交试验结果及分析见表 3。由表 3 可知, 根据 K 值可以得出复合杀菌护色液的最佳组合是 $A_1 B_3 C_3$, 即清洗过的蒜米浸泡在 0.12% 的抗坏血酸、0.040% 的 L-半胱氨酸、150 mg/kg 的二氧化氯复合杀菌护色中 10 min, 之后沥水装入真空袋中抽真空, 包装后的蒜米放在 $-1 \sim -2$ °C 的冷库储藏, 可以较好地保持保鲜蒜米的色泽。由 R 值可知, 对蒜米护色效果影响最大的是二氧化氯浓度, 其次为 L-半胱氨酸浓度, 抗坏血酸浓度对蒜米护色效果影响最小。

3 结论

通过对保鲜蒜米防绿变的研究, 确定了最佳杀菌护色液的组合, 即清洗过的蒜米浸泡在 0.12% 的抗坏血酸、0.040% 的 L-半胱氨酸、150 mg/kg 的二氧化氯复合杀菌护色中 10 min, 之后沥水装入真空袋中抽真空包装, 包装后的蒜米放在 $-1 \sim -2$ °C 的冷库储藏, 可以较好地保持保鲜蒜米的色泽。

参考文献

- [1] 王岩, 乔旭光. 大蒜绿变物质的提取及分离[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(3): 106-108.
- [2] 雷发林, 席迎. 大蒜保鲜贮藏与加工[J]. 科学种养, 2008(2): 53.