

文章编号: 1003-7837(2004)01-0080-06

# 气相色谱法测定 PVC 中增塑剂的不确定度的评估

袁 安 政

(国家城市排水监测网广州市城市排水监测站, 广东 广州 510655)

**摘 要:** 气相色谱法测定 PVC 中增塑剂的测量不确定度的主要来源有: 制备样品溶液的不确定度、仪器进样的精密度以及标准物质标称值的不确定度等。文中推导出了各种传播系数的表达式, 计算出各不确定度的分量并将其合成。以测定 DEHP 为例, 提供了各参数的采集和计算方法。最后还分析了待测组分峰面积  $A_x$  取值不同时不确定度和自由度的变化情况。本文为同类型分析测定的不确定度评估提供了参考模板。

**关键词:** 不确定度; 气相色谱法; 增塑剂  
**中图分类号:** O657.1      **文献标识码:** A

测量不确定度是衡量测量结果质量的一个极其重要的指标, 广泛应用于计量、标准、认可认证、质量监督等部门。一个完整的测量结果不仅要给出其量值大小, 还必须指出其测量不确定度才有意义。目前, 检测实验室的管理向国际靠拢, 测量不确定度的评估是其中一项重要的内容。

邻苯二甲酸酯类增塑剂如 DEHP, DNOP, DIDP, BBP, DBP, DINP, DMP, DEP 等都是对人体有害的化学物质。食品会因塑料容器或其它包装材料而被增塑剂污染; 小孩因玩塑料玩具, 会通过手或口而使增塑剂进入体内。德国、瑞士和其它欧盟国家都制定有相应法规, 限制邻苯二甲酸酯在玩具塑料中的含量。中国是儿童玩具出口大国, 其中塑料玩具占相当的比例, 因而评定其测量不确定度是有实际意义的。

## 1 测定原理

将 PVC 塑料剪碎混匀, 用有机溶剂提取其中的增塑剂后过滤, 滤液用提取剂定容后进行气相色谱 (GC-FID) 分析, 用外标法确定其含量<sup>[1]</sup>。其测定流程见图 1。

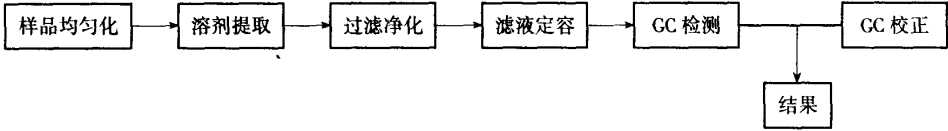


图 1 分析流程

Fig.1 Flowsheet for analysis

PVC 样品中某增塑剂的含量为:

$$w_i = \frac{\rho_x \cdot V}{100 \cdot m} \times 100\%, \quad (1)$$

式(1)中:  $w_i$ —样品中增塑剂  $i$  的质量分数, %;  $\rho_x$ —GC 进样溶液的质量浓度, g/100ml;  $V$ —样品溶液的最终

收稿日期: 2003-09-07

作者简介: 袁安政(1964-), 男, 江西吉安人, 工程师, 硕士。

定容体积, ml;  $m$ —称取 PVC 样品的质量, g.

通过校正曲线  $A_x = a \cdot \rho_x + b$  计算  $\rho_x$ , 其中  $a$ —校正曲线的斜率, (mv·s)/(g/100ml);  $b$ —校正曲线的截距, mv·s;  $A_x$ —样品中待测组分的峰面积, mv·s.

将各量的值代入式(1), 并同时考虑值很接近于 1 的下列因子:  $f_{\text{hom}}$ —样品均匀性因子;  $f_{\text{ls}}$ —样品溶剂提取因子;  $f_{\text{fl}}$ —样品过滤因子. 则式(1)可写为:

$$w_i = f_{\text{hom}} \cdot f_{\text{ls}} \cdot f_{\text{fl}} \cdot \frac{\rho_x \cdot V}{m} \times 100\% . \quad (2)$$

## 2 不确定度的评估

在输入量  $x_i$  彼此独立的情况下, 其函数形式可表示为:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = c x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times x_3^{p_3} \times \dots \times x_n^{p_n}, \quad (3)$$

式(3)中  $c$  并非灵敏系数, 指数  $p_i$  可以是正数, 也可以是负数. 设  $p_i$  的不确定度忽略不计, 则合成方差(相对不确定度)为<sup>[2]</sup>:

$$\left( \frac{u_c(y)}{u} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{p_i u(x_i)}{x_i} \right)^2, \quad (4)$$

式(4)中  $u$  为不确定度.

而  $u'_i = \frac{u_i(x_i)}{x_i}$ , 则 PVC 中增塑剂的测定不确定度为:

$$\frac{u_c(w_i)}{w_i} = \sqrt{\left( \frac{u(\rho_x)}{\rho_x} \right)^2 + \left( \frac{u(V)}{V} \right)^2 + \left( \frac{u(m)}{m} \right)^2 + u'^2(f_{\text{hom}}) + u'^2(f_{\text{ls}}) + u'^2(f_{\text{fl}})}, \quad (5)$$

即:

$$u_c'(w_i) = \sqrt{u'^2(\rho_x) + u'^2(V) + u'^2(m) + u'^2(f_{\text{hom}}) + u'^2(f_{\text{ls}}) + u'^2(f_{\text{fl}})}. \quad (6)$$

## 3 不确定度各分量及其求法

不确定度的分量如下:  $u(f_{\text{hom}})$ —样品的不均匀性带来的不确定度, B 类评估;  $u(f_{\text{ls}})$ —溶剂提取带来的不确定度, B 类评估;  $u(f_{\text{fl}})$ —样品过滤时带来的不确定度, B 类评估;  $u(V)$ —样品定容时因容量瓶带来的不确定度, B 类评估;  $u(m)$ —天平称 PVC 样品(称 1 g)带来的不确定度, B 类评估;  $u(\rho_x)$ —进样溶液浓度带来的不确定度, A 类评估;  $u_d$ —重复性测定带来的不确定度, A 类评估;  $u_s$ —标准物质带来的不确定度, B 类评估.

(1)  $u(f_{\text{hom}})$ : 一般样品是很均匀的, 故

$$u(f_{\text{hom}}) = 0, u'(f_{\text{hom}}) = 0, \text{自由度 } v_{f_{\text{hom}}} = \infty.$$

(2)  $u(f_{\text{ls}})$ : 据测定经验, 提取率达到 98%, 只有 2% 的残留, 按正态分布有:

$$u'(f_{\text{ls}}) = \frac{0.02}{3} \times 100\% = 0.67\%, \text{自由度(可信度 } 25\%) v_{f_{\text{ls}}} = \frac{1}{2} \times \left( \frac{1}{0.25} \right)^2 = 8.$$

(3)  $u(f_{\text{fl}})$ : 假定样品过滤时转移率为 100%, 即对结果不产生影响, 则

$$u(f_{\text{fl}}) = 0, u'(f_{\text{fl}}) = 0, \text{自由度 } v_{f_{\text{fl}}} = \infty.$$

(4)  $u(V)$ : 采用 25 ml 容量瓶(A 级  $\pm 0.03$  ml), 故其相对不确定度为:

$$u'(V) = \frac{0.03}{25} \times 100\% = 0.12\%, \text{自由度 } v_V = \infty.$$

(5)  $u(m)$ : 万分之一天平(0.1 mg)带来的相对不确定度为:

$$u'(m) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} \times 100\% = 0.0058\%, \text{ 自由度 } v_m = \infty.$$

(6)  $u(\rho_x)$ :  $\rho_x$  带来的不确定度由校正曲线  $A_x = a \cdot \rho_x + b$  求得. 配制一系列增塑剂溶液, 其质量浓度为  $\rho_1 \sim \rho_5$ , 每一浓度进样 3 次, 相应测得某增塑剂(这里以 DEHP 为例计算)的峰面积为  $A_{11}, A_{12}, A_{13} \sim A_{51}, A_{52}, A_{53}$ , 其值均列于表 1.

表 1 DEHP 进样浓度和相应的峰面积  
Table 1 DEHP concentrations and peak areas

质量浓度 /(g·100ml <sup>-1</sup> )	第一次进样峰面积 /(mv·s)	第二次进样峰面积 /(mv·s)	第三次进样峰面积 /(mv·s)	平均峰面积 /(mv·s)
0.0009212	368	280	399	349
0.004606	2767	3245	3005	3005
0.009212	6315	6961	6809	6695
0.04606	31359	33011	32248	32206
0.09212	69110	67882	74887	70626

得到的校正曲线为:  $A_x = 764030.7\rho_x + (-790.8)$ , 斜率  $a = 764030.7 \text{ mv}\cdot\text{s}/(\text{g}/100\text{ml})$ , 截距  $b = -790.8 \text{ mv}\cdot\text{s}$ , 则计算出相关系数为  $r = 0.9991$ .

计算出校正曲线的标准偏差(即  $A_x$  残差的标准偏差  $S_{A_x/\rho_x}$ )和自由度, 及  $a$  和  $b$  的标准偏差和自由度, 则可求出  $\rho_x$  的不确定度. 校正曲线可写成  $\rho_x = \frac{A_x - b}{a}$ , 则方差为:

$$u^2(\rho_x) = c^2(A_x)u^2(A_x) + c^2(b)u^2(b) + c^2(a)u^2(a).$$

传播系数:

$$c(A_x) = \frac{\partial \rho_x}{\partial A_x} = \frac{1}{a} = \frac{1}{764030.7} = 1.31 \times 10^{-6} (\text{g}/100\text{ml})/(\text{mv}\cdot\text{s}),$$

$$c(b) = \frac{\partial \rho_x}{\partial b} = -\frac{1}{a} = -\frac{1}{764030.7} = -1.31 \times 10^{-6} (\text{g}/100\text{ml})/(\text{mv}\cdot\text{s}),$$

$$c(a) = \frac{\partial \rho_x}{\partial a} = -\frac{A_x - b}{a^2} = 4.00 \times 10^{-8} (\text{g}/100\text{ml})/(\text{mv}\cdot\text{s})^2.$$

这里  $A_x$  取平均值 2256.20, 即取  $\rho_x$  的平均值 0.03058 代入回归直线方程, 再求出  $A_x$  的值.

回归直线残差的标准偏差及  $a$  和  $b$  的标准偏差经计算为:

$$S_{A_x/\rho_x} = \sqrt{\frac{\sum D_i^2}{n-2}} = 1454.8 \text{ mv}\cdot\text{s}, \text{ 也即校正曲线残差}(D_i)\text{的不确定度 } u_{A_x/\rho_x};$$

$$S_a = 18722.2 (\text{mv}\cdot\text{s})/(\text{g}/100\text{ml}), \text{ 也即校正曲线斜率的不确定度 } u(a);$$

$$S_b = 771.3 \text{ mv}\cdot\text{s}, \text{ 也即校正曲线截距的不确定度 } u(b);$$

$$\text{自由度 } v_{A_x/\rho_x} = v_a = v_b = 5 \times 3 - 2 = 13.$$

(7)  $u_d$ : 重复测定标准溶液 10 次, 算出标准偏差, 对每种浓度的标准溶液测定 3 遍(每遍 10 次), 取 5 种浓度标准溶液中标准偏差最大值  $\sigma$ , 则不确定度为:

$$u_d = \frac{\sigma(\bar{x})}{\sqrt{3}} \times 100\% = \frac{3740}{\sqrt{3}} = 2159.29 \text{ mv}\cdot\text{s}, \text{ 自由度 } v_d = n - 1 = 10 - 1 = 9.$$

其中  $\sigma(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ ,  $\sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma(x_i)}{\sqrt{n}}$ . 测量数据是随机量, 作 A 类.

(8)  $u_s$ : 标准物质的不确定度为  $\pm 0.5\%$ , 按正态分布变化, 属 B 类, 则

$$u_s = \frac{a \times 0.005}{3} = \frac{764030.7 \times 0.005}{3} = 1273.4 \text{ mv}\cdot\text{s}$$

标准物质由国家标准物质中心提供, 故自由度  $v_s = \infty$ .

4 计算合成不确定度和有效自由度

$A_x$  的不确定度  $u(A_x)$ :

$$u(A_x) = \sqrt{u_{A_x/\rho_x}^2 + u_d^2 + u_s^2} = \sqrt{1454.8^2 + 2159.29^2 + 1273.4^2} = 2898.37 \text{ mv} \cdot \text{s},$$

有效自由度:

$$v_{A_x \text{ eff}} = \frac{u^4(A_x)}{\frac{u_{A_x/\rho_x}^4}{v_{A_x/\rho_x}} + \frac{u_d^4}{v_d} + \frac{u_s^4}{v_s}} = \frac{2898.37^4}{\frac{1454.8^4}{13} + \frac{2159.29^4}{9} + \frac{1273.4^4}{\infty}} = 25,$$

$\rho_x$  的不确定度  $u(\rho_x)$ :

$$\begin{aligned} u(\rho_x) &= \sqrt{c^2(A_x) u^2(A_x) + c^2(b) u^2(b) + c^2(a) u^2(a)} \\ &= \sqrt{(1.31 \times 10^{-6} \times 2898.37)^2 + (-1.31 \times 10^{-6} \times 771.3)^2 + (4.00 \times 10^{-8} \times 18722.2)^2} \\ &= 0.0039805 \text{ g}/100\text{ml}, \end{aligned}$$

有效自由度:

$$\begin{aligned} v_{\rho_x \text{ eff}} &= \frac{u^4(\rho_x)}{\frac{c^4(A_x) u^4(A_x)}{v_{A_x \text{ eff}}} + \frac{c^4(b) u^4(b)}{v_b} + \frac{c^4(a) u^4(a)}{v_a}} \\ &= \frac{0.0039805^4}{\frac{(1.31 \times 10^{-6} \times 2898.37)^4}{25} + \frac{(-1.31 \times 10^{-6} \times 771.3)^4}{13} + \frac{(4.00 \times 10^{-8} \times 18722.2)^4}{13}} = 29, \end{aligned}$$

$\rho_x$  的相对不确定度:

$$u'(\rho_x) = \frac{u(\rho_x)}{\rho_x} \times 100\% = \frac{0.0039805}{\rho_x} \times 100\% = 13.011678\% \text{ (这里 } \rho_x \text{ 取最佳估计值 } 0.03058 \text{ g}/100\text{ml}).$$

将以上各不确定度分量及其计算值列于表 2.

表 2 不确定度分量及其数值  
Table 2 Components of uncertainty and their values

不确定度	数值	自由度	评估类别	分布
$u'(f_{\text{hom}})/\%$	0	$\infty$	B	正态
$u'(f_{\text{in}})/\%$	0.67	8	B	正态
$u'(f_{\text{R}})/\%$	0	$\infty$	B	正态
$u'(V)/\%$	0.069	$\infty$	B	均匀
$u'(m)/\%$	0.0058	$\infty$	B	均匀
$u_{A_x/\rho_x}/(\text{mv} \cdot \text{s})$	1454.80	13	A	正态
$u(b)/(\text{mv} \cdot \text{s})$	771.30	13	A	正态
$u(a)/(\text{mv} \cdot \text{s}) \cdot [(g \cdot 100\text{ml}^{-1})]^{-1}$	18722.20	13	A	正态
$u_d/(\text{mv} \cdot \text{s})$	2159.25	9	A	正态
$u_s/(\text{mv} \cdot \text{s})$	1273.40	$\infty$	B	正态
$u(A_x)/(\text{mv} \cdot \text{s})$	2898.37	25	合成	t 分布
$u(\rho_x)/(g \cdot 100\text{ml}^{-1})$	0.003981	29	合成	t 分布
$u'(\rho_x)/\%$	13.0117	29	合成	t 分布

把表 2 中各相应不确定度分量的值代入式(5)或(6)得到:

$$u_c'(w_i) = \sqrt{(13.0117\%)^2 + (0.069\%)^2 + (0.0058\%)^2 + 0^2 + (0.67\%)^2 + 0^2}$$

$$= \left( \sqrt{\frac{0.1584}{\rho_x^2} + 0.4537} \right) \% = 13.0323\%,$$

有效自由度:

$$v_{w_i, \text{eff}} = \frac{u'^4(w_i)}{\frac{u'^4(f_{\text{hom}})}{v_{f_{\text{hom}}}} + \frac{u'^4(f_{\text{is}})}{v_{f_{\text{is}}}} + \frac{u'^4(V)}{v_V} + \frac{u'^4(m)}{v_m} + \frac{u'^4(\rho_x)}{v_{\rho_x}}}$$

$$= \frac{(13.0323\%)^4}{\frac{0^4}{\infty} + \frac{(0.67\%)^4}{8} + \frac{(0.069\%)^4}{\infty} + \frac{(0.0058\%)^4}{\infty} + \frac{(13.0117\%)^4}{29}} = 29.$$

## 5 求扩展不确定度

自由度为 29, 置信区间 95% 时, 查 t 分布表,  $k = 2.045$ , 故扩展不确定度为:

$$U' = ku'_c(w_i) = 2.045 \times 13.0323\% = 26.6510\%.$$

## 6 讨 论

从上面的评估可以知道,  $u'_c(w_i)$  的主要来源为  $u'(\rho_x)$ , 而  $u'(\rho_x)$  则主要来源于  $u(A_x)$ ,  $u(A_x)$  则来源于校正曲线的不确定度和重复性进样带来的不确定度(因仪器的原因, 重复性不是很好, 而且是取偏差最大的一组结果). 其他如标准样品带来的不确定度, A 级量器稀释或转移溶液带来的不确定度与主要来源相比是较小的, 基本上可以忽略不计, 这为提高测量结果的质量指明了方向. 仪器自动进样器带来的不确定度包含于校正曲线之中, 故不必重复估算. 关于  $A_x$  取值不同(样品中待测组分的峰面积不同, 即浓度不同)时, 其不确定度和自由度列于表 3.

表 3 不同  $A_x$  取值的不确定度和自由度

Table 3 Uncertainties and freedoms of different  $A_x$  values

$A_x/(\text{mv} \cdot \text{s})$	$\rho_x/(\text{g} \cdot 100\text{ml}^{-1})$	$u(\rho_x)/(\text{g} \cdot 100\text{ml}^{-1})$	$v_{\rho_x, \text{eff}}^{(1)}$	$u'(\rho_x)/\%$	$u'(w_i)/\%$	$v_{w_i, \text{eff}}^{(1)}$
500	0.00169	0.003910	27.84	231.34	231.34	27.84
1000	0.00234	0.003910	27.84	167.09	167.09	27.84
2000	0.00365	0.003911	27.86	107.14	107.14	27.86
4000	0.00627	0.003913	27.92	62.40	62.40	27.92
8000	0.01151	0.003920	28.12	34.05	34.06	28.12
16000	0.02198	0.003946	28.88	17.95	17.96	28.88
32000	0.04292	0.004048	31.65	9.51	9.54	31.64
64000	0.08480	0.004427	39.10	5.22	5.26	39.05

注: 1) 自由度应取整数, 但为看其变化大小, 取了后面的小数部分.

从表 3 可知,  $A_x$  取值不同, 对绝对不确定度  $u(\rho_x)$  的影响不大, 而对相对不确定度  $u'(\rho_x)$  和  $u'(w_i)$  的影响较大. 随着试样浓度的升高, 其变化趋势变缓, 这也符合分析化学规律. 对自由度而言, 在不同的  $A_x$  取值时, 变化不是很大, 说明其不确定度的可靠性大致一样.

## 7 结 论

以测定 DEHP 为例, 评估了 PVC 中增塑剂的测定不确定度, 其主要来源于外标校正曲线和测定的重复性. 在仪器线性范围内, 未知样品的浓度对绝对不确定度和自由度的影响不大, 因而在实际测定中, 可考虑应

用最佳估计值得到的不确定度,而不必对每次测定的不确定度进行评估.本文提供了气相色谱外标法测定结果不确定度的评估模板.

#### 参考文献:

- [1] ASTM D 3421 - 75, Extraction and Analysis of Plasticizer Mixtures from Vinyl Chloride Plastics [S].
- [2] 国家质量技术监督局计量司.测量不确定度的评定与表示指南[M].北京:中国计量科学出版社,2000.47 - 48.

## Uncertainty evaluation of determination of plasticizers in PVC by gas chromatography

YUAN An-zheng

(Guangzhou Urban Drainage Monitoring Station, China Urban Drainage Monitoring Network, Guangzhou 510655, China)

**Abstract:** The uncertainty evaluation of determination of plasticizers in PVC by gas chromatography was proposed. Precision of the instrument, uncertainty of the certified values of standard reference materials used in the measurement, and uncertainty arising from the preparation of sample solutions were considered as main sources of the combined uncertainty. Expression of various propagation coefficients, component of uncertainty and the combined uncertainty were deduced and calculated. The determination of DEHP was taken as an example to illustrate the collection of various parameters and the method of calculation. The uncertainty and freedom were basically unchanged in a certain range of  $A_x$  value (peak area of the component to be determined). This uncertainty evaluation method can be a template to evaluate that of similar determination by using linear regressive standard curve.

**Key words:** uncertainty; gas chromatography; plasticizer

\*\*\*\*\*

## 稀土系列氧化物超细粉末

广州有色金属研究院稀土室采用湿法沉淀工艺制备出稀土系列氧化物超细粉末.该粉末纯度 99.00% ~ 99.99%,粒度分布窄,粉末晶形单一,分散性好.

稀土氧化物超细粉末与常规粉末相比,在物理、化学性质上具有优异的特性,已被广泛应用于高科技材料之中.例如:在 PLZT, PTC 电阻元件中添加  $Y_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  等纳米粉末;  $CeO_2$  纳米抛光粉;催化剂载体;固体燃料电池;氧传感器; FED, PDP 荧光粉 ( $Y_2O_3:Eu$ );超导材料;先进结构陶瓷材料等.