

Uncertainty Analysis and Evaluation of Naphthalene Determination by HPLC

Yiting Wang Mingming Zhang

Water Quality Monitoring Center of Beijing Waterwork Group Co., Ltd., Beijing, 100192, China

Abstract

The paper takes the determination of naphthalene in polycyclic aromatic HPLC as an example, evaluates the uncertainty of the measurement process, and obtains the evaluation results of synthesis and expanded uncertainty. By analyzing the experimental process and mathematical model, the source of each component is mainly standard product purity, standard solution preparation process, sample sampling process, standard curve fitting, sample measurement repetition and instrument quantitative error, and compare the influence size of each component, and propose corresponding improvement measures to ensure the reliability of detection data.

Keywords

HPLC; naphthalene; uncertainty evaluation

高效液相色谱法测定萘的不确定度分析与评定

王怿婷 张明明

北京市自来水集团水质监测中心, 中国·北京 100192

摘要

论文以高效液相色谱法测定多环芳烃中的萘为例, 对测量过程进行了不确定度评定, 得出合成及扩展不确定度评定结果。通过对实验过程和数学模型分析, 判定各分量的来源主要为标准品纯度、标准溶液配制过程、样品取样过程、标准曲线拟合、样品测量重复性和仪器定量误差等方面, 并对各分量的影响大小做出比较, 并提出相应改进措施, 以保证检测数据的可靠性。

关键词

高效液相色谱; 萘; 不确定度评定

1 引言

多环芳烃 (PAHs) 是一类全球污染物^[1], 具有致癌、致畸和致突变效应, 对人体健康有较大危害^[2]。PAHs 广泛分布于环境中, 是水质监测指标的重要项目之一。常见的多环芳烃类物质包括萘、荧蒽、苯并 [a] 芘、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽和茚并 [1, 2, 3-cd] 芘等。多环芳烃类物质的分析方法主要有薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法和气相色谱-质谱法等^[3-6]。其中, 高效液相色谱法, 是目前最为常用的分析方法。测量不确定度是与测量结果相关联的一个参数^[7], 可以反映测量误差存在时对测量值不能肯定的程度, 是检验测量结果准确性的重要指标, 也是测量质量的重要指标^[8]。论文以多环芳烃类中的萘为例, 利用高效液相色谱法测定样品中萘含量, 并对其测定过程和结果进行不确定度分析与评定, 得出合成及扩展不确定度。

【作者简介】王怿婷 (1986-), 女, 中国北京人, 本科, 助理工程师, 从事水质检测分析及科研工作。

2 实验过程

2.1 方法依据

该实验方法依据 CJ/T 141—2018 城镇供水水质标准检验方法 6.29 中萘的测定方法, 即利用液相色谱法测定城镇供水及其水源水中的萘。

2.2 仪器与试剂

高效液相色谱仪 (Waters2695), 荧光检测器 (2475), 色谱柱为 SUPELCO SIL LC-PAH (15cm × 4.6mm, 5μm)。甲醇 (色谱纯), 萘标准溶液浓度为 1000μg/mL, 由环境保护部标准样品研究所提供, 编号为 GSB07-2430-2008。实验用水为 Milli-Q 超纯水。

2.3 仪器条件

柱温 30°C, 流动相的甲醇 80%, 水 20%, 等度洗脱, 流速 1.0mL/min, 荧光检测器参数 (γex: 270nm; γem: 323nm), 进样量 10μL。

2.4 标准溶液配制

取萘标准溶液 (GSB07-2430—2008) 100μL, 用甲醇

定容到 10mL 容量瓶中, 得到浓度为 10mg/L 的标准使用液。将该标准使用液用甲醇稀释成浓度为 10μg/L、20μg/L、40μg/L、60μg/L、80μg/L、100μg/L 的萘标准系列。上机测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制曲线。

2.5 样品测定

本实验所测对象为萘的考核样品, 取该样品 100μL, 用甲醇定容到 10mL 容量瓶中, 上机测定并经曲线查得待测样中萘的浓度。

3 数学模型建立及不确定度来源分析

3.1 数学模型

以待测样品萘的峰面积, 从回归方程中查得待测样中萘的浓度 (μg/L), 萘的标准系列回归方程为:

$$y = a + bx$$

式中, y 为萘的峰面积; x 为萘的浓度 (μg/L); a 为截距; b 为斜率。

3.2 不确定度来源分析

通过对萘的测定过程和数学模型分析得出, 高效液相色谱法测定样品中萘的不确定度主要来源于标准品纯度、标准溶液配制过程、样品取样过程、标准曲线拟合、样品测量重复性和仪器定量误差等方面, 见图 1。

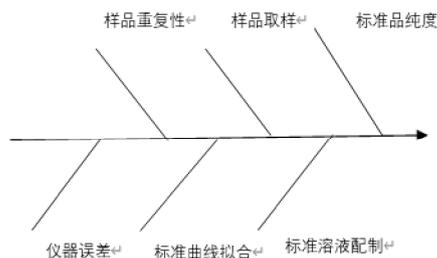


图 1 萘的不确定度来源分析

4 不确定度评定

4.1 不确定度各分量的分析与计算

4.1.1 由标准样品引入的不确定度 $u_{(1)}$

萘标准物质是由环境保护部标准样品研究所提供, 编号为 GSB07-2430-2008, 批号 441403, 浓度为 1000μg/mL, 其相对扩展不确定度为 3%, 属于 B 类评定, 按正态分布 $k = 2$, 可得以下数据。

萘标准溶液的标准不确定度:

$$u_{(1)} = \frac{3\%}{2} \times 1000 = 15\mu\text{g/mL}$$

萘标准溶液的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}(1)} = 15/1000 = 0.015$$

4.1.2 由标准溶液配制引入的不确定度 $u_{(2)}$

从萘标准溶液及标准系列配制过程分析, 其不确定度来源主要是 10mL 容量瓶、100μL 微量进样器以及温度差异引起的不确定度。

①由 10mL 容量瓶和 100μL 微量进样器的体积校准引

入的不确定度 $u_{(a)}$ 。

实验过程所使用的容量瓶及微量进样器均经过检定校准, 通过查阅校准证书, 10mL 容量瓶的标准不确定度为 $u_{(10)} = 0.003\text{mL}$, 微量进样器最大进样量为 100.0 μl, 通过查阅证书, 该进样器的标准不确定度 $u_{(100)} = 0.11\mu\text{L}$, 则:

$$u_{\text{rel}(10)} = 0.003/10 = 0.0003$$

$$u_{\text{rel}(100)} = 0.11/100.0 = 0.0011$$

在配制过程中, 该容量瓶和微量进样器分别各使用 7 次, 则:

$$u_{\text{rel}(a)} = \sqrt{7 \times 0.0003^2 + 7 \times 0.0011^2} = 0.0031$$

②由温度差异引入的不确定度 $u_{(b)}$ 。

容量瓶和微量注射器已在 20℃ 校准, 而实验室的温度在 (20 ± 3) °C 之间变化。配制过程使用的稀释定容溶剂为甲醇, 甲醇的膨胀系数为 $1.1 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{C}}$, 按矩形分布考虑, $k = \sqrt{3}$, 由温度效应产生不确定度为:

$$u_{(110)} = 1.1 \times 10^{-3}/\text{C} \times 3\text{C} \times 10\text{mL} / \sqrt{3} = 0.0191\text{mL}$$

$$u_{(1100)} = 1.1 \times 10^{-3}/\text{C} \times 3\text{C} \times 100\mu\text{L} / \sqrt{3} = 0.191\mu\text{L}$$

$$u_{\text{rel}(110)} = 0.0191\text{mL} / 10\text{mL} = 0.00191$$

$$u_{\text{rel}(1100)} = 0.191\mu\text{L} / 100\mu\text{L} = 0.00191$$

则由标准溶液配制过程温度变化引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}(b)} = \sqrt{0.00191^2 + 0.00191^2} = 0.0028$$

将上述不确定度分量合成, 由此得出标准溶液配制引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}(2)}$:

$$u_{\text{rel}(2)} = \sqrt{0.0031^2 + 0.0028^2} = 0.0042$$

4.1.3 样品取样及制备过程引入的不确定度 $u_{(3)}$

依据 1.5 样品测定过程, 萘考核样品的取样及制备环节不确定度来源主要是 100μL 微量进样器和 10mL 容量瓶 (同 4.1.2 中标准溶液配制中使用) 以及温度变化等, 制备待测样品过程经 3 次平行, 则:

①由 10mL 容量瓶和 100μL 微量进样器的体积校准引入的不确定度 $u_{(c)}$ 。

$$u_{\text{rel}(c)} = \sqrt{0.00191^2 + 0.00191^2} = 0.0020$$

②由温度差异引入的不确定度 $u_{(d)}$ (同 4.1.2)。

$$u_{\text{rel}(d)} = \sqrt{0.00191^2 + 0.00191^2} = 0.0028$$

由此得出样品取样及制备过程引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}(3)}$:

$$u_{\text{rel}(3)} = \sqrt{0.0020^2 + 0.0028^2} = 0.0035$$

4.1.4 曲线拟合引入的不确定度 $u_{(4)}$

对 6 个浓度梯度的萘标准溶液分别重复测定 2 次, 测定结果见表 1。

表 1 萘标准溶液的含量及相应的峰面积

浓度 (μg/L)	平均峰面积	峰面积值	
		Y1	Y2
10.0	581491	580021	582961
20.0	1192371	1188547	1196195

续表

浓度 (μg/L)	平均峰面积	峰面积值	
		Y1	Y2
60.0	3583621	3580963	3586279
80.0	4948654	4944096	4953212
100.0	6021543	6017287	6025799

根据表1结果,采用最小二乘法拟合,得标准曲线回归方程为 $Y = 61083x - 41169$, $R = 0.9993$ 。其中,截距 $a = -41169$,斜率 $b = 61083$,见图2。

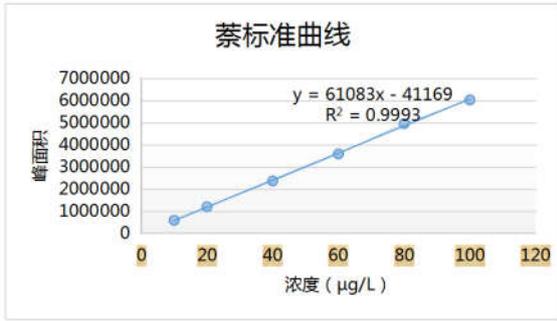


图2 萘标准曲线线性图

则萘标准曲线拟合的标准偏差为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n - 2}} = 45545 \quad (n \text{ 为曲线上浓度的点数, } n = 12)$$

的点数, $n = 12$)

萘标准曲线拟合的不确定度为 $u_{(4)}$:

$$u_{(4)} = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C - \bar{C}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}} = 0.407 \mu\text{g/L}$$

其中, S 为拟合曲线的标准偏差 ($S = 45545$); b 为斜率; p 为样品测量的次数 ($p = 7$); $n = 12$; C 为从曲线上查出样品浓度 ($C = 30.9 \mu\text{g/L}$); C_i 为标准溶液中萘的各个浓度值 ($\mu\text{g/L}$); \bar{C}_i 为标准溶液中萘的平均值 ($\bar{C}_i = 51.7 \mu\text{g/L}$)。

则由萘标准曲线拟合产生的相对不确定度为:

$$u_{rel(4)} = 0.407 \mu\text{g/L} / 30.9 \mu\text{g/L} = 0.014$$

4.1.5 测量重复性引入的不确定度 $u_{(5)}$

实验过程中,萘待测样品经7次平行测定,得到的峰面积计算标准偏差 S ,是随机测量,属A类评定,测定结果见表2。

由表2数据可知,测量重复性引入的不确定度 $u_{(5)}$ 为:

表2 萘样品重复性测量结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
响应值	1901236	1827433	1808455	1846532	1884227	1889875	1735960
平均值	1841960						
标准偏差 S	58003.6						

$$u_{(5)} = S / \sqrt{n} = 58003.6 / \sqrt{7} = 21923.3$$

$$u_{rel(5)} = 21923.3 / 1841960 = 0.012$$

4.1.6 仪器误差引入的不确定度 $u_{(6)}$

实验中使用的液相色谱仪其响应值读数的最小变化为1,按均匀分布变化,属B类评定,则由仪器响应值读数误差引入的不确定度为:

$$U_{(6)} = 1 / \sqrt{3} = 0.5774$$

$$u_{rel(6)} = 0.5774 / \text{平均值} = 3.2 \times 10^{-7}$$

4.2 各不确定度分量的合成

对上述各不确定度分量进行分析汇总,见表3。

表3 萘不确定度各分量汇总表

萘不确定度分量	不确定度来源	各分量相对不确定度量值
$u_{(1)}$	标准样品引入的不确定度	0.015
$u_{(2)}$	标准溶液配制引入的不确定度	0.0042
$u_{(3)}$	样品取样及制备过程引入的不确定度	0.0035
$u_{(4)}$	曲线拟合引入的不确定度	0.014
$u_{(5)}$	测量重复性引入的不确定度	0.012
$u_{(6)}$	仪器误差引入的不确定度	3.2×10^{-7}

则样品中萘测量的相对合成不确定度为:

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel(1)}^2 + u_{rel(2)}^2 + u_{rel(3)}^2 + u_{rel(4)}^2 + u_{rel(5)}^2 + u_{rel(6)}^2} \\ = \sqrt{0.015^2 + 0.0042^2 + 0.0035^2 + 0.014^2 + 0.012^2 + 0.00000032^2} \\ = 0.0244$$

4.3 合成标准不确定度

$$u = 0.024430.9 \mu\text{g/L} = 0.76 \mu\text{g/L}$$

4.4 扩展不确定度

$$U = 0.76 \mu\text{g/L} \times 2 = 1.6 \mu\text{g/L} \quad (\text{取 } k=2)$$

4.5 结果表示

样品中萘测量的结果表示为: $C = (30.9 \pm 1.6) \mu\text{g/L}$ 。

5 结论

本实验以多环芳烃类中的萘为例,利用高效液相色谱法测定样品中萘含量,并对测定过程中引入的各不确定度分量进行分析计算,给出了萘测量的不确定度评定结果。在评定过程中,各不确定度分量对合成不确定度结果的影响按主次依次为标准样品引入的不确定度、曲线拟合引入的不确定度、测量重复性引入的不确定度、标准溶液配制引入的不确定度、样品取样及制备过程引入的不确定度和仪器误差引入

(下转第6页)

因此,在水利水电工程的质量管理中,应加强对施工各个过程中的质量控制,对相关的管理人员做好培训工作,对于确保水利水电工程质量有着极大的促进作用。

参考文献

[1] 李立顺.水利水电工程管理及施工质量控制的相关问题研究[J].

水电水利,2021,5(3):46-47.

- [2] 杨泽中.水利工程施工管理特点及质量控制策略研究——评《水利工程管理与施工技术》[J].水利水电技术,2020,55(5):196.
- [3] 赵海朋,李现停,薄阴海.浅论水利水电工程施工质量控制策略研究[J].房地产导刊,2020(17):158.

(上接第3页)

的不确定度。在今后的测量分析中,应着重在标准样品的选择、曲线制备过程、重复性测量等方面提高精密度和准确性,可通过提高标准品纯度、选择精密度更高的量器、增加平行性测量以及更加规范化的操作步骤等措施,以降低测量结果的不确定度,进一步提高检测水平。

参考文献

- [1] Zedeck M S. Polycyclic aromatic hydrocarbons: A re2 view [J]. Journal of Environmental Pathology and Toxi2 Cology, 1980,3(526):537-567.
- [2] Luo X J, She J C, MaiB X, et al. D istribution, source apportionment, and transport of PAH in Sediments from the Pearl River Delta and the Northern South China Sea [J]. A rchives of Environmental Contamination and Tox2 icology,2008,55(1):11-20.

- [3] 肖海,崔兆杰,王在峰,等.SPE—HPLC联用PDA / FLD串联分析污水厂中的PAHs[J].环境科学与技术,2013,36(10):126-131.
- [4] 汪瑾彦,陈大舟,汤桦.水体沉积物和土壤中多环芳烃的分析方法研究[J].现代仪器,2010,16(2):11-15.
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].四版:增补版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [6] 张志刚,曹春英,杜刚.辽宁省五城市大气可吸入颗粒物中多环芳烃污染特征研究[J].现代科学仪器,2007,13(6):14-16.
- [7] 国家质量技术监督局计量司组.JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].2012.
- [8] GB/T 27025—2008 检测和校准实验室能力通用要求[S].2008.