

# 气相色谱—质谱联用法测定纺织品中 多氯联苯残留量的不确定度评定

陈金泉

(福建省纤维检验局, 福建 福州 350026)

**摘要:** 本文依据GB/T 20387-2006《纺织品—多氯联苯残留量的测定》方法,对纺织品中多氯联苯残留量的测量不确定度的来源进行分析。以2、4、5-三氯联苯为分析对象,对测试过程中引入的不确定度各个分量进行了评定与合成。当2、4、5—三氯联苯测定结果为0.506mg/kg时,扩展不确定度为0.036mg/kg,并给出了检测结果不确定度表达式。

**关键字:** 多氯联苯; 不确定度; 气相色谱质谱联用仪; 纺织品; 评定

多氯联苯具有良好的阻燃性,低电导率,良好的抗热解能力和化学稳定性,抗多种氧化剂等特性,在纺织行业上主要是作为纺织品中的抗静电剂及阻燃剂。由于多氯联苯结构稳定,自然条件下不易降解,并且对人体有毒,会引起皮肤着色、肠胃不适以及致癌作用,因此多氯联苯也成为了生态纺织品的主要监控内容,并且GB/T 20387-2006《纺织品 多氯联苯残留量的测定》<sup>[1]</sup>规定了纺织品上多氯联苯残留量的测定方法。

本文对GB/T 20387-2006《纺织品 多氯联苯残留量的测定》的测试方法中影响测定结果的各因素(样品称量、溶液量取和测试过程等)进行分析,并且以纺织品中2、4、5—三氯联苯的含量为例,进行不确定度评定,以供检验人员在确定测定结果可信度时作为参考。

## 一、 试验

### (一) 试剂

正己烷(色谱纯),2、4、5—三氯联苯标准溶液

### (二) 仪器

Agilent 7890N/5975C GC/MS联用仪(美国安捷伦公司),DB-5MS毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm),旋转蒸发器,氮吹仪。

### (三) 原理

用正己烷进行超声波提取试样,提取液经过滤后,用配有质量选择检测器的气相色谱仪(GC-MSD)测定,采用选择离子检测进行确证,外标法定量<sup>[1]</sup>。

测定试样中多氯联苯含量的数学模型

收稿日期:2010-10-11

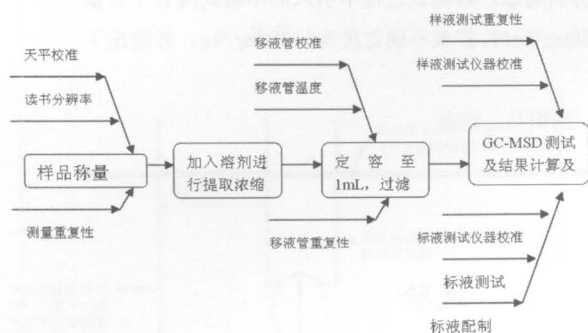
作者简介:陈金泉,男,福建省纤维检验局纺织品检验二部生态组组长,工程师,硕士

$$W = \frac{A \times C_s \times V}{A_s \times M} \quad (1)$$

式中：W——试样中多氯联苯的含量，mg/kg；  
A——样液中多氯联苯的峰面积；  
A<sub>s</sub>——标准工作液中多氯联苯的峰面积；  
C<sub>s</sub>——标准工作液中多氯联苯的浓度，mg/L；  
V——试样的定容体积，mL；  
M——试样的质量，g；

#### (四) 测定步骤

取代表性试样，剪成5mm×5mm碎片，混匀，准确称取2g（精确至0.01g）置于提取器中，向上述反应器中加入20mL正己烷，密闭反应器，超声波15分钟，提取液浓缩后，用1mL正己烷定容，用膜过滤后进行GC/MSD分析，采用外标法定量。具体实验流程以及影响因素如下图所示：



## 二、不确定度来源分析[2]

### (一) 样品质量引入的不确定度

样品质量引入的不确定度其来源于三个方面：天平校准、读数的分辨率和测量的重复性。

#### 1、天平校准产生的不确定度

称量使用分辨率为0.01g的电子天平，校准证书给出的不确定度为0.01g， $k=2$ 。考虑天平称量分两次完成，一次是空盘，另一次是毛重，按平均分布。因此，天平校准产生的不确定度：

$$U_c(M) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.01}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.0081g$$

#### 2、天平分辨率产生的不确定度

所用天平为数显式，其分辨率为0.01g。由于分辨率较大，重复测试的不确定度可忽略。按平

均分布，则： $U_r(M) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058g$

#### 3、样品质量产生的不确定度

样品质量（M）的不确定度合成为：

$$U(M) = \sqrt{U_c^2(M) + U_r^2(M)} = 0.009g \quad \text{自由度为}\infty。$$

相对不确定度为：

$$U_{rel}(M) = \frac{\sqrt{U_c^2(M) + U_r^2(M)}}{M} = 0.0045$$

#### (二) 提取产生的不确定度

主要是移液体积引起的不确定度，但由于移液体积偏差很小，且提取后溶液需蒸干，故可忽略。而加热、旋转蒸发、超声分散及溶液转移过程中产生的是随机效应，因而各因素对不确定度的影响也是随机的，其不确定度应包括在A类不确定度中。

#### (三) 样液定容产生的不确定度[3]

主要为三个方面：移液管校准产生的不确定度、温度和重复性变化产生的不确定度。

#### 1、移液管校准产生的不确定度

样液使用1mL的移液管定容，经校准符合A级，允差为±0.01mL，假定均匀分布，则移液管校准产生的不确定度为： $U_c(V) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058mL$

#### 2、移液温度产生的不确定度

移液管的校准温度为20℃，实验室的温度为(20±5)℃，温度变化为平均分布。正己烷的膨胀系数为 $1.36 \times 10^{-3}/^{\circ}C$ ，则温度变化引起的体积变化范围为 $\pm 5^{\circ}C \times 5mL \times 1.36 \times 10^{-3}/^{\circ}C = \pm 0.034mL$ 。假定均匀分布，则 $U_t(V) = \frac{0.034}{\sqrt{3}} = 0.020mL$

#### 3、样液定容体积产生的不确定度

样液定容产生的不确定度为：

$$U(V) = \sqrt{U_c^2(V) + U_t^2(V)} = 0.021mL \quad \text{自由度为}\infty。$$

$$\text{相对不确定度为：} U_{rel}(V) = \frac{U(V)}{V} = \frac{\sqrt{U_c^2(V) + U_t^2(V)}}{V} = 0.021$$

#### (四) 样液测量产生的不确定度

其不确定度主要来源有：GC-MSD校准产生的不确定度、进样体积产生的不确定度，以及整个测量过程中随机因素（如人员、样品、仪器操作等）产生的A类不确定度。由于GC-MSD配置的进样装置为自动进样器，样液与标液使用同一支微量进样针，进样体积产生的不确定度可忽略不计，或可包括在GC-MSD校准产生的不确定度中。

1、同一样品，由不同人员，在不同的时按标准方法重复测量8次，所得数据见表1。

表1: 样品重复测量数据

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值
峰面积 (A)	356683	351422	348422	356442	354422	343432	352521	353422	352093

$$u_a(A) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8 (A_i - \bar{A})^2}{8-1}} = 4412.56, \text{ 自由度为7.}$$

2、GC-MSD校准产生的不确定度  $U_c(A)$

根据GC-MSD校准证书，面积不确定度为3%， $k=2$ 。因此，

$$U_c(A) = 352093.25 \times 3\% / 2 = 5281.40$$

故，样液GC-MSD峰面积的相对不确定度  $U_{rel}(A)$  为： $U_{rel}(A) = \frac{U(A)}{A} = \frac{\sqrt{U_a^2(A) + U_c^2(A)}}{A} = 0.0195$

$$\text{自由度为: } \nu_A = \frac{u^4(A)}{\frac{u_a^4(A)}{\nu_a} + \frac{u_c^4(A)}{\nu_c}} = 7.7$$

(五) 标样配制产生的不确定度

1、标准储备液配制产生的不确定度

(1) 标品纯度产生的不确定度

根据标准品证书，2, 4, 5——三氯联苯的纯度为： $99.5\% \pm 0.5\%$ ，置信水平为95%， $n=6$ ，按  $\nu=5$ 查  $t$ 分布表得，包含因子  $k=2.57$ ，则：

$$U_{rel}(P) = 1\% / 2.57 = 0.39\%$$

(2) 标准品称量产生的不确定度

标准品称量使用分辨率为0.0001g的电子天平，根据校准证书，该天平不确定度为0.30mg， $k=2$ ，配制浓度为100mg/kg的标准储备液需称取0.0257g标品，因此：

$$U_c(m) = 2 \times 0.00257 \times 0.0003 / \sqrt{2} = 0.000005g$$

$$U_r(m) = 0.0001 / \sqrt{3} = 0.000058g$$

合成的不确定度为  $U(m) = \sqrt{U_c^2(m) + U_r^2(m)} = 0.00006g$  自由度为 $\infty$ 。

相对不确定度为： $U_{rel}(m) = \frac{U(m)}{m} = \frac{\sqrt{U_c^2(m) + U_r^2(m)}}{m} = 0.0226$

(3) 储备液定容产生的不确定度

储备液使用25mL的A级单标线容量瓶定容，校准证书给出的允差为 $\pm 0.03mL$ ，校准温度为20℃，由3.2节可知，

$$U_c(V_{ST}) = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.0173mL$$

$$U_t(V_{ST}) = \frac{5 \times 1.36 \times 10^{-3} \times 25}{\sqrt{3}} = 0.0983mL$$

$$U(V_{C_{ST}})_{CT} = \sqrt{U_c^2(V_{ST}) + U_t^2(V_{ST})} = 0.0998mL$$

自由度为 $\infty$ 。

相对不确定度为  $U_{rel}(V_{CS}) = \frac{U(V_{CS})}{V_{CS}} = 0.003992$

(4) 储备液浓度的不确定度

根据公式  $C_s = \frac{m \times P}{V_{CS}}$  可得：

$$C_s = 0.0256 \times 106 \times 99.5\% / 25 = 1018.88 (\mu g/mL)$$

$$U_{rel}(C_{ST}) = \frac{U(C_{ST})}{C_{ST}} = \sqrt{\left(\frac{U(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{U(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{C_{ST}})}{V_{C_{ST}}}\right)^2} = 0.00602$$

由于  $u(m)$ ， $u(P)$ ， $u(V_{CS})$  自由度均为 $\infty$ ，因此， $U(C_{ST}) = \infty$

(六) 标准工作液配制产生的不确定度

1、移液体积产生的不确定度

配制1mg/kg标准工作液移取的储备液体积为1.0mL，使用经校准符合A级的1mL分度吸管，容量允差为 $\pm 0.008mL$ ，由二(二)节可知，

$$u_s(V) = 0.008 / \sqrt{3} = 0.0046 (mL)$$

$$u_t(V) = 5^\circ C \times 1mL \times 2.1 \times 10^{-4} / ^\circ C / \sqrt{3} = 0.0064 (mL)$$

$$U_{rel}(V) = \frac{U(V)}{V} = \frac{\sqrt{U_s^2(V) + U_t^2(V)}}{V} = 0.0079, \text{ 自由度为}\infty.$$

自由度为 $\infty$ 。

2、标准工作液定容产生的不确定度

标准工作液用A级100mL的容量瓶定容，100mL的A级容量瓶的容量允差为 $\pm 0.10mL$ ，由3.2节可知，

$$U_c(V_{CS}) = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.0058mL$$

$$U_t(V_{CS}) = \frac{5 \times 1.36 \times 10^{-3} \times 100}{\sqrt{3}} = 0.393mL$$

$$U_{rel}(V_{CS}) = \frac{U(V_{CS})}{V_{CS}} = \sqrt{U_c^2(V_{ST}) + U_t^2(V_{ST})} = 0.00393, \text{ 自由度为}\infty.$$

自由度为 $\infty$ 。

3、标准工作液浓度的不确定度

根据公式可得  $C_s = \frac{C_{ST} \times V_{ST}'}{V_s}$

$$C_{ST} = 1018.88 \times 0.1 / 100 = 1.02 \mu g/mL$$

$$U_{rel}(C_s) = \frac{U(C_s)}{C_s} = \sqrt{\left(\frac{U(C_{ST})}{C_{ST}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{CS})}{V_{CS}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_c')}{V_c'}\right)^2} = 0.011$$

由于  $u(\rho_{CS})$ 、 $u(V_{CS}')$  和  $u(V_c')$  的自由度均为 $\infty$ ，因此， $U(C_{ST})$  自由度也为 $\infty$

(七) 标准工作液测量产生的不确定度

1、重复性测量产生的不确定度

同一样品由不同人员在不同时间按标准方法

重复测量8次, 所得数据见表2.

表2 重复测量数据

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值
峰面积(A)	364567	361527	357576	354567	359561	362156	362545	358569	360133

$$Ua(A_s) = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{8-1}} = 3202.81 \text{ mg/kg} \quad v(F) = 7$$

### 2、GC-MSD校准产生的不确定度

根据GC-MSD校准证书, 面积不确定度为3%,  $k=2$ 。因此,

$$uc(A) = 360133 \times 3\% / 2 = 5401.995$$

所以标准品的GC-MSD峰面积的相对不确定度  $Urel(A)$  为:

$$Uc(As) = \frac{U(As)}{As} = \frac{\sqrt{Ua^2(A) + Uc^2(A)}}{A} = 0.0174$$

$$\text{自由度为: } v_A = \frac{u^4(A)}{\frac{u_a^4(A)}{v_a} + \frac{u_c^4(A)}{v_c}} = 7.7$$

### (八) 相对合成不确定度

根据公式  $W = \frac{A \times C_s \times V}{A_s \times M}$ , 得到  $W = 0.506 \text{ mg/kg}$ ,

$$\text{则 } \frac{Uc(w)}{w} = \sqrt{\left(\frac{U(As)}{As}\right)^2 + \left(\frac{U(Cs)}{Cs}\right)^2 + \left(\frac{U(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{U(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{U(V)}{V}\right)^2} = 0.0356$$

可得合成不确定度为  $Uc(w) = 0.018 \text{ mg/kg}$

### (九) 扩展不确定度U与有效自由度 $v_{eff}$

按照国际惯例, 取扩展因子  $k=2$ , 则扩展不确定度为:  $U = k \times uc(w) = 0.036 \text{ mg/kg}$ ,

有效自由度  $v_{eff}$  为:

$$v_{eff} = \frac{[Uc(w)/W]^4}{\frac{[U(As)/As]^4}{v_{As}} + \frac{[U(Cs)/Cs]^4}{v_{Cs}} + \frac{[U(m)/m]^4}{v_m} + \frac{[U(A)/A]^4}{v_A} + \frac{[U(V)/V]^4}{v_V}} = 52.3$$

## 三、结论

(一) 本文章不确定度评估以2, 4, 5——三氯联苯为例, 样品检出的2, 4, 5——三氯联苯的含量为  $0.506 \pm 0.036 \text{ (mg/kg)}$ , 扩展不确定度为:  $U = kUc(\bar{W}) = 2 \times 0.018 = 0.036 \text{ (mg/kg)}$ , 它是由标准不确定度  $Uc(\bar{W}) = 0.018 \text{ mg/kg}$  和包含因子  $k=2$  的积得到的。

(二) 根据JJF 1059—999《测量不确定度评定与表示》规定, 如果某个不确定度分量值小于合成不确定度分量值的1/10, 或某个不确定度分量值小于另一个不确定度分量值的1/3时, 该不确定度分量可以忽略不计。据此, 由分析天平引入的不确定度分量值很小, 因而可以忽略不计。对测定2, 4, 5—三氯联苯含量影响较大的是标准物质配制、溶液体积引入和测试过程随机因素导致的不确定度。

### 参考文献:

- [1] GB/T 20387-2006 纺织品多氯联苯检测 气相色谱—质谱法 [S].
- [2] JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示 [S].
- [3] JJG 196-1990 常用玻璃仪器检定规程 [S].

## The Uncertainty Assess of Determination of Residual PCBS in Textiles with GC/MS

CHEN Jinquan

(Fujian Fiber Inspection Bureau, Fuzhou 350026, Fujian, China)

**Abstract:** This paper according to GB/T 20387-2006 <textiles determination of residual PCBS>, the source of measurement uncertainty of residual PCBS in textiles were analyzed. By the standard material (2, 4, 5-trichlorobiphenyl) analyzed, the uncertain factors of testing process were evaluated and synthesized. When the result for the determination 2, 4, 5-trichlorobiphenyl was 0.506 mg/kg, the expanded uncertainty was 0.036 mg/kg. The uncertainty expression of detection results was given.

**Key words:** PCBS; Uncertainty; Gas chromatography mass spectrometry; Textile; Assess