

《轨道车辆车内空气质量测试规范》

不确定度评定

参考 TB/T 3139-2021《机车车辆内装材料及室内空气有害物质限量》及其引用检测方法：GB/T 18204.2-2014《公共场所卫生检验方法 第 2 部分：化学污染物》、GB/T 18883-2002《室内空气质量标准》附录 C，HJ/T 400-2007《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》等，使用 Tenax 管和 DNPH 管分别采集车内挥发性有机物和醛酮类物质，使用 ATD-GCMS 和 HPLC 进行分析。参考汽车车内空气检测过程，对车内空气中挥发性有机物和醛酮类物质进行检测并对方法的不确定度进行分析，找出影响其不确定度的因素，如实反映测量的置信度和准确性。

1 数学模型

1.1、Tenax 管捕集物质数学模型

$$C_T = \frac{(A_f - A_b)C_s}{A_s V} \times \frac{T}{T_0}$$

式中：

C_T 标准状态下分析样品的质量浓度， mg/m^3

A_f 样品管中目标物质的峰面积

A_b 空白管中目标物质的峰面积

A_s 标准物质中目标物质的峰面积

C_s 标液中目标物质的质量， μg

V 样品采集气体体积，L

T_0 标准状态下的热力学温度，273.15K

T 采样时的热力学温度，K

一般情况下空白 A_b 低于方法检出限，温度换算为常数，故省略。设 $\frac{A_s}{C_s}$ 为系数 K 即公式

为：

$$C_T = \frac{A_f}{KV}$$

1.2、DNPH 管捕集物质数学模型

$$C_D = \frac{(A_f - A_b)C_sV_e}{A_sV} \times \frac{T}{T_0}$$

式中：

C_D 标准状态下分析样品的质量浓度， mg/m^3

A_f 样品管中目标物质的峰面积

A_b 空白管中目标物质的峰面积

A_s 标准物质中目标物质的峰面积

C_s 标液中目标物质的质量浓度， ug/ml

V_e DNPH 管洗脱体积， ml

V 样品采集气体体积， L

T_0 标准状态下的热力学温度， 273.15K

T 采样时的热力学温度， K

一般情况下空白 A_b 低于方法检出限， 温度换算为常数， 故省略。设 $\frac{A_s}{C_s}$ 为系数 K 即公式

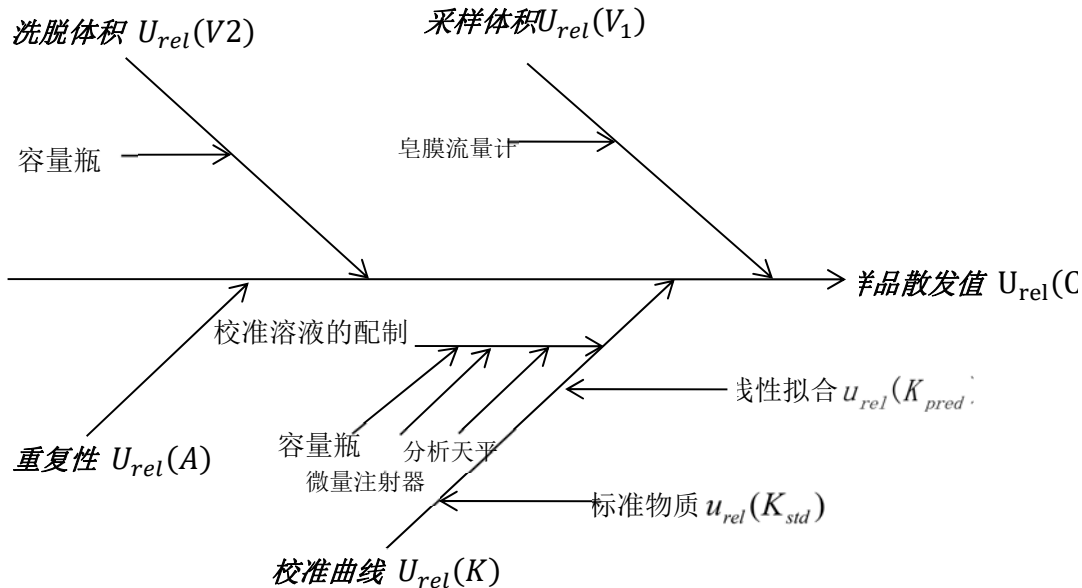
为：

$$C_D = \frac{A_fV_e}{KV}$$

4.3 测量不确定度来源

来源	代号	备注
重复性	$u_{rel}(A)$	重复性带来的相对不确定度
采样体积	$u_{rel}(V_1)$	采样时由皂膜流量计带来的不确定度
洗脱体积	$u_{rel}(V_2)$	洗脱 DNPH 管时带来的不确定度

校准曲线	$u_{rel}(K)$	$u_{rel}(K_{std})$	由标准物质带来的相对不确定度
		$u_{rel}(K_{cal})$	由配制标准物质带来的相对不确定度
		$u_{rel}(K_{pred})$	由线性拟合带来的相对不确定度



4.4 不确定度的计算

4.4.1、 重复性 $u_{rel}(A)$

对样品管进行空白加标实验，平行测试 10 次，A 类标准不确定度如表 12。

表 12 重复性相对不确定度

化合物	平均值	S(x)	u(A)	$u_{rel}(A)$
正己烷	502.571	5.586	176.63%	0.35%
乙酸乙酯	501.808	3.558	112.51%	0.22%
正丁醇	497.020	1.200	37.93%	0.08%
苯	500.058	2.995	94.71%	0.19%
丙二醇甲醚	498.835	2.265	71.61%	0.14%
甲基丙烯酸甲酯	500.861	2.497	78.96%	0.16%
甲苯	500.680	2.600	82.21%	0.16%
丁酮肟	499.940	4.492	142.03%	0.28%
乙酸正丁酯	499.715	3.216	101.69%	0.20%
乙苯	497.916	2.880	91.09%	0.18%
丙二醇甲醚醋酸酯	498.636	3.485	110.21%	0.22%
间,对二甲苯	1002.320	2.781	87.95%	0.09%
苯乙烯	498.263	3.373	106.65%	0.21%

邻二甲苯	501.133	2.296	72.60%	0.14%
八甲基环四硅氧烷	498.129	2.387	75.48%	0.15%
1,2,3,-三甲苯	498.939	2.235	70.69%	0.14%
十甲基环五硅氧烷	500.004	2.864	90.57%	0.18%
二乙二醇丁醚	497.718	3.563	112.66%	0.23%
正十二烷	499.873	3.068	97.01%	0.19%
正十三烷	499.320	2.899	91.68%	0.18%
正十四烷	500.976	3.758	118.85%	0.24%
长叶烯	499.752	3.240	102.46%	0.21%
邻苯二甲酸二甲酯	500.804	2.086	65.96%	0.13%
丁酮	0.506	0.0044	0.14%	0.28%

4.4.2、采样体积 $u_{rel}(V_1)$

查看皂膜流量计的校准证书， $U_{rel}=0.19\%$ ， $k=2$ ，即 $U_{rel}(V_1)=0.095\%$

4.4.3、洗脱体积 $u_{rel}(V_2)$

使用乙腈对醛酮捕集管进行洗脱，定容至 5ml 容量瓶，容量瓶引入的不确定度见表 13， $U_{rel}(V_2)=0.16\%$ 。

表 13 洗脱用容量瓶引入的不确定度

洗脱体积	级别	容量 (ml)	a(最大允差)	k (三角分布)	$U(V_2)$	$U_{rel}(V_2)$
	A 级	5	0.020	$\sqrt{6}$	0.0082	0.16%

4.4.4、校准曲线 $u_{rel}(K)$

1) 标准物质 $u_{rel}(K_{std})$

查标准物质证书，标准物质相对不确定度如下表 14.

化合物	浓度	$U(k_{std})$	K (均匀分布)		$u_{rel}(k_{std})$
正己烷	98.30%	2.00%	2		1.02%
乙酸乙酯	99.80%	2.00%	2	1.00%	$u(k_{std})$
正丁醇	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
苯	99.90%	0.40%	2	0.20%	0.20%
丙二醇甲醚	99.80%	1.00%	2	0.50%	0.50%
甲基丙烯酸甲酯	99.80%	2.00%	2	1.00%	1.00%
甲苯	2001.80	3.00%	2	1.50%	0.00%
丁酮肟	99.90%	0.50%	2	0.25%	0.25%
乙酸正丁酯	99.80%	2.00%	2	1.00%	1.00%
乙苯	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
丙二醇甲醚醋酸酯	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
间二甲苯	99.70%	2.00%	2	1.00%	1.42%
对二甲苯	99.80%	2.00%	2	1.00%	
苯乙烯	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%

邻二甲苯	99.40%	2.00%	2	1.00%	1.01%
八甲基环四硅氧烷	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
1,2,3,-三甲苯	85.10%	5.00%	2	2.50%	2.94%
十甲基环五硅氧烷	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
二乙二醇丁醚	99.50%	2.00%	2	1.00%	1.01%
正十二烷	99.70%	2.00%	2	1.00%	1.00%
正十三烷	99.00%	2.00%	2	1.00%	1.01%
正十四烷	99.30%	2.00%	2	1.00%	1.01%
长叶烯	91.50%	0.80%	2	0.40%	0.44%
邻苯二甲酸二甲酯	99.40%	2.00%	2	1.00%	1.01%
丁酮	15.08	0.13	$\sqrt{3}$	7.51%	0.50%

2) 标准物质配制 $u_{rel}(K_{cal})$

使用分析天平称取标准物质，配制成标准储备液，再用微量注射器移取标准储备液配制混标，使用容量瓶定容，计算分析天平、微量注射器和容量瓶引入的不确定度见表 15(a)/(b)。

表 15 (a) 气相分析物标液制备及分析进样引入的相对不确定度

项目	容量瓶（A 级） （单位： ml）		微量注射器 （单位： μL）			分析天平 （单位： g）
量程	1	10	10	100	500	5
a	0.01	0.02	0.0015	0.01	1	0.0005
K	√6		2	2	2	√3
标准不确定度	0.41%	0.82%	0.08%	0.50%	50.00%	0.03%
使用次数	35	2	38	49	35	46
合成标准不确定度	2.42%	1.15%	0.46%	3.50%	295.80%	0.20%
相对不确定度	2.42%	0.12%	0.05%	0.04%	0.59%	0.04%
u _{rel} (kcal)	2.49%					

注：
1. 微量注射器 100μL 在标液配制时使用 49 次，微量注射器 500μL 在标液配制时使用 35 次；
2. 微量注射器 10μL 在标液配制时使用 26 次，分析进样时使用 12 次；
3. 分析天平在标液配置中使用 46 次，包含空盘和毛重；
4. a（置信区间的半宽度）；容量瓶取最大允差，微量注射器取校准不确定度，分析天平取最大允差；
5. K（包含因子）；容量瓶选择三角分布，微量注射器选择置信概率 95%，分析天平选择矩形分布；
6. 容量瓶最大允差来源于 JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程，微量注射器校准不确定度来源于校准证书，分析天平最大允差来源于校准证书。

表 15 (b) 液相分析物标液制备及分析进样引入的相对不确定度

项目	容量瓶 (A 级) (单位: ml)	微量注射器 (单位: μL)		
量程	2	10	100	1000
a	0.015	0.0015	0.01	0.0035

K	$\sqrt{6}$	2	2	2
标准不确定度	0.61%	0.08%	0.50%	0.18%
使用次数	7	2	2	3
合成标准不确定度	1.62%	0.11%	0.71%	0.30%
相对不确定度	0.81%	0.01%	0.01%	0.0003%
$u_{rel}(kcal)$	0.81%			

注：

1. 微量注射器 100 μ L 在标液配制时使用 2 次，微量注射器 1000 μ L 在标液配制时使用 2 次；

2. 微量注射器 10 μ L 在标液配制时使用 2 次；

4. a（置信区间的半宽度）；容量瓶取最大允差，微量注射器取校准不确定度；

5. K（包含因子）；容量瓶选择三角分布，微量注射器选择置信概率 95%；

6. 容量瓶最大允差来源于 JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程，微量注射器校准不确定度来源于校准证书。

3) 线性拟合 $u_{rel}(K_{pred})$

使用ATD-GCMS、HPLC分别对所制备的挥发性有机物标准管、醛酮类化合物标准溶液分别分析3次。设定校准曲线强制过原点进行拟合，得到标准工作曲线的线性回归方程 $y=ax$ (a为斜率)和方程的线性系数关系；对样品溶液进行2次测定，通过拟合方程求得平均浓度 C_0 ，则由最小二乘法拟合标准工作曲线所引入的标准不确定度详见表16。数学模型如下：

$$u(K_{pred}) = \frac{S}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}, \quad u_{rel}(K_{pred}) = \frac{u(K_{pred})}{c_0}$$

$$\text{其中 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (b + a \times c_i)]^2}{n - 2}}, \quad \bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

P=2（被测溶液测量次数）

C_0 : 测量溶液浓度

n: 标准溶液总共测试次数

A_i : 第i次实验的吸光度或响应值

b: 截距

C_i : 第i次标准溶液的浓度

a: 斜率

S: 回归曲线的标准偏差，即残差的标准偏差

表 16 工作曲线拟合引入的相对不确定度

化合物	2 次样品响应值		p	n	B_0	B_1	C_0	S	S_{xx}	$u(k_{pred})$	$u_{rel}(k_{pred})$
正己烷	292697	294386	2	18	0	583	504	8833	2802083	11.38	2.26%
乙酸乙酯	475481	482287	2	18	0	938	505	9294	2802083	7.44	1.47%
正丁醇	184357	184223	2	18	0	370	499	2950	2802083	5.99	1.20%
苯	769562	771161	2	18	0	1540	499	9221	2802083	4.50	0.90%

丙二醇甲醚	445241	451667	2	18	0	900	498	6648	2802083	5.55	1.11%
甲基丙烯酸甲酯	231610	231095	2	18	0	466	498	4838	2802083	7.80	1.57%
甲苯	805058	800619	2	18	0	1605	502	9729	2802083	4.55	0.91%
丁酮肟	196680	195851	2	18	0	383	506	14881	2802083	29.14	5.76%
乙酸正丁酯	403424	398872	2	18	0	799	503	4712	2802083	4.43	0.88%
乙苯	1026521	1029312	2	18	0	2074	495	9092	2802083	3.29	0.67%
丙二醇甲醚醋酸酯	458471	453731	2	18	0	912	499	7620	2802083	6.27	1.26%
间,对二甲苯	1479344	1479224	2	18	0	2956	1001	17539	2802083	4.59	0.46%
苯乙烯	605572	611316	2	18	0	1221	496	15095	2802083	9.29	1.87%
邻二甲苯	794629	789316	2	18	0	1585	499	8326	2802083	3.95	0.79%
八甲基环四硅氧烷	1143491	1136645	2	18	0	2302	499	21831	2802083	7.12	1.43%
1,2,3,-三甲苯	838864	844811	2	18	0	1683	500	12372	2802083	5.52	1.10%
十甲基环五硅氧烷	472881	471506	2	18	0	950	498	8233	2802083	6.51	1.31%
二乙二醇丁醚	166502	168458	2	18	0	335	499	9012	2802083	20.18	4.04%
正十二烷	462124	454774	2	18	0	916	499	4444	2802083	3.64	0.73%
正十三烷	451273	443948	2	18	0	901	499	8057	2802083	6.72	1.35%
正十四烷	485639	484271	2	18	0	964	505	8207	2802083	6.39	1.26%
长叶烯	156309	156012	2	18	0	312	498	2039	2802083	4.90	0.98%
邻苯二甲酸二甲酯	829834	834526	2	18	0	1672	499	12596	2802083	5.66	1.13%
丁酮	160078	161931	2	24	0	321315	1	2710	14	0.0063	1.25%

4) 校准曲线 $U_{rel}(K)$

表 17 校准曲线引入的不确定度

化合物	$u_{rel}(k_{std})$	$u_{rel}(k_{cal})$	$u_{rel}(k_{pred})$	$u_{rel}(k)$
正己烷	1.02%	2.49%	2.26%	3.51%
乙酸乙酯	1.00%	2.49%	1.47%	3.06%
正丁醇	1.00%	2.49%	1.20%	2.94%
苯	0.20%	2.49%	0.90%	2.66%
丙二醇甲醚	0.50%	2.49%	1.11%	2.77%
甲基丙烯酸甲酯	1.00%	2.49%	1.57%	3.11%
甲苯	0.00%	2.49%	0.91%	2.65%
丁酮肟	0.25%	2.49%	5.76%	6.28%
乙酸正丁酯	1.00%	2.49%	0.88%	2.82%
乙苯	1.00%	2.49%	0.67%	2.77%
丙二醇甲醚醋酸酯	1.00%	2.49%	1.26%	2.96%
间,对二甲苯	1.42%	2.49%	0.46%	2.90%
苯乙烯	1.00%	2.49%	1.87%	3.27%

邻二甲苯	1.01%	2.49%	0.79%	2.80%
八甲基环四硅氧烷	1.00%	2.49%	1.43%	3.04%
1,2,3,-三甲苯	2.94%	2.49%	1.10%	4.01%
十甲基环五硅氧烷	1.00%	2.49%	1.31%	2.99%
二乙二醇丁醚	1.01%	2.49%	4.04%	4.85%
正十二烷	1.00%	2.49%	0.73%	2.78%
正十三烷	1.01%	2.49%	1.35%	3.01%
正十四烷	1.01%	2.49%	1.26%	2.97%
长叶烯	0.44%	2.49%	0.98%	2.71%
邻苯二甲酸二甲酯	1.01%	2.49%	1.13%	2.92%
丁酮	0.50%	0.81%	1.25%	1.57%

4.4.5、相对不确定度合成

汇总6.1~6.4不确定度分析，计算相对扩展不确定度见表18

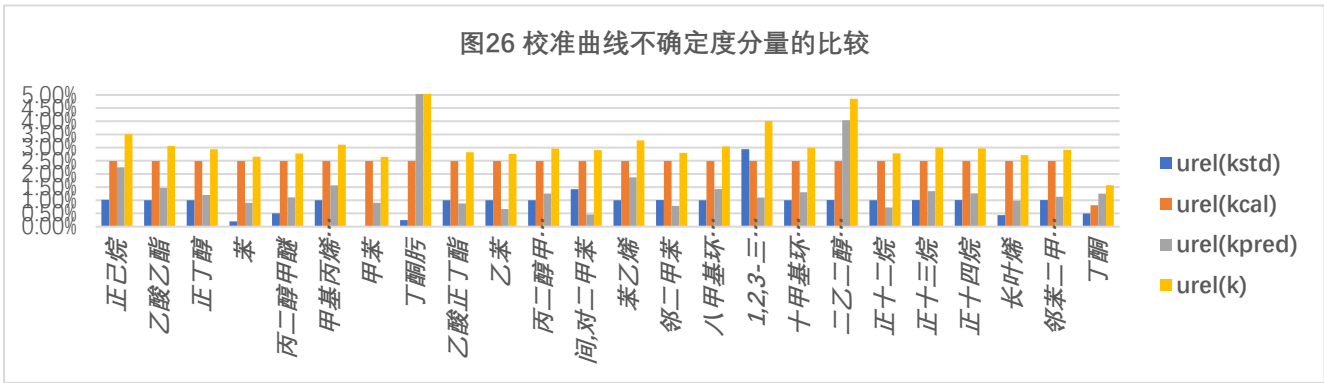
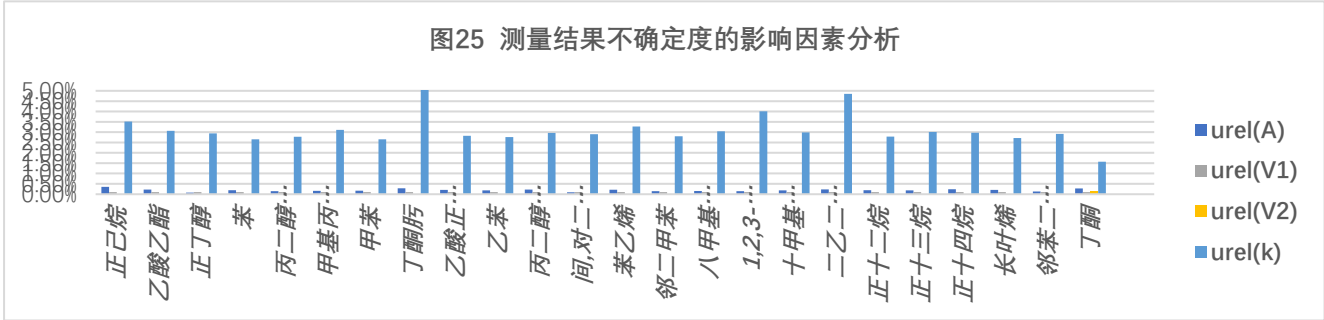
表 18 相对扩展不确定计算结果

项目	各分量相对不确定度				合成相对不确定度	包含因子 (置信概率 95%)	相对扩展不确定度
化合物	$u_{rel}(A)$	$u_{rel}(V_1)$	$u_{rel}(V_2)$	$u_{rel}(k)$	u_{crel}	K	U
正己烷	0.35%	0.095%	/	3.51%	3.53%	2	7.1%
乙酸乙酯	0.22%	0.095%	/	3.06%	3.07%	2	6.1%
正丁醇	0.08%	0.095%	/	2.94%	2.94%	2	5.9%
苯	0.19%	0.095%	/	2.66%	2.66%	2	5.3%
丙二醇甲醚	0.14%	0.095%	/	2.77%	2.78%	2	5.6%
甲基丙烯酸甲酯	0.16%	0.095%	/	3.11%	3.11%	2	6.2%
甲苯	0.16%	0.095%	/	2.65%	2.66%	2	5.3%
丁酮肟	0.28%	0.095%	/	6.28%	6.29%	2	12.6%
乙酸正丁酯	0.20%	0.095%	/	2.82%	2.83%	2	5.7%
乙苯	0.18%	0.095%	/	2.77%	2.77%	2	5.5%
丙二醇甲醚醋酸酯	0.22%	0.095%	/	2.96%	2.97%	2	5.9%
间,对二甲苯	0.09%	0.095%	/	2.90%	2.90%	2	5.8%
苯乙烯	0.21%	0.095%	/	3.27%	3.28%	2	6.6%
邻二甲苯	0.14%	0.095%	/	2.80%	2.81%	2	5.6%
八甲基环四硅氧烷	0.15%	0.095%	/	3.04%	3.05%	2	6.1%
1,2,3,-三甲苯	0.14%	0.095%	/	4.01%	4.01%	2	8.0%
十甲基环五硅氧烷	0.18%	0.095%	/	2.99%	2.99%	2	6.0%
二乙二醇丁醚	0.23%	0.095%	/	4.85%	4.86%	2	9.7%
正十二烷	0.19%	0.095%	/	2.78%	2.79%	2	5.6%
正十三烷	0.18%	0.095%	/	3.01%	3.01%	2	6.0%
正十四烷	0.24%	0.095%	/	2.97%	2.98%	2	6.0%
长叶烯	0.21%	0.095%	/	2.71%	2.72%	2	5.4%

邻苯二甲酸二甲酯	0.13%	0.095%	/	2.92%	2.92%	2	5.8%
丁酮	0.28%	0.095%	0.16%	1.57%	1.61%	2	3.2%

4.4.6 测试方法不确定度的影响因素分析

根据表 18 绘制不确定度影响因素柱状图，详见图 25，从图中可以看出：本实验室的不确定度主要来源于校准曲线。根据表 6.6 绘制校准曲线引入的不确定度分量柱状图，详见图 26。



根据上图，测定的不确定度影响因素主要来自于校准曲线的配制和线性拟合。实际工作中，控制影响较大的分量，以提高测量结果的准确性。此外现场环境的温湿度对车辆内部材料/部件有机物散发量的影响函数未知，由环境因素带来的不确定度较难确定，故试验中应该严格控制温湿度在标准要求的范围之内。同时，由于车辆状态差异较大，均一性较难控制，本文的不确定度计算仅为在方法确认的实验过程中涉及到的数据进行评估。