

顶空-气相色谱法测定饮用水中三氯乙醛的不确定度评定

杨少博^{1,2}, 魏连通^{1,2}, 谢健^{1,2}, 杨淮嘉^{1,2}, 罗小勇^{1,2*}, 卢志^{1,2}

(1. 国家城市供水水质监测网贵阳监测站, 贵阳 550000; 2. 贵阳北控水务有限责任公司, 贵阳 550000)

摘要: **目的** 分析顶空-气相色谱法测定饮用水中三氯乙醛的不确定度。**方法** 分析标准溶液的配制、样品测定重复性和拟合标准曲线等影响测量结果的不确定度分量, 并计算合成不确定度和扩展不确定度。

结果 当水中三氯乙醛的测量结果为 3.27 $\mu\text{g/L}$, 取包含因子 $k=2$ (置信水平约 95%)时, 扩展不确定度 $U=0.36 \mu\text{g/L}$ 。**结论** 顶空-气相色谱法测定饮用水的不确定分量中影响最大的是配制标准溶液过程引入的不确定度, 标准曲线拟合和样品测量重复性次之。

关键词: 顶空-气相色谱法; 饮用水; 三氯乙醛; 不确定度

Evaluation of uncertainty of determination of trichloroaldehyde in drinking water by headspace gas chromatography

YANG Shao-Bo^{1,2}, WEI Lian-Tong^{1,2}, XIE Jian^{1,2}, YANG Wei-Jia^{1,2},
LUO Xiao-Yong^{1,2*}, LU Zhi^{1,2}

(1. Guiyang Station of National Water Quality Monitoring System for Urban Water Supply, Guiyang 550000, China;
2. Guiyang BEWG Water Co., Ltd., Guiyang 550000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of trichloroaldehyde in drinking water by headspace gas chromatography. **Methods** The uncertainty of the measurement results, such as the preparation of the standard solution, and the repeatability of the sample measurement and the fitting of the standard curve were analyzed, and the synthetic uncertainty and the extended uncertainty were calculated. **Results** When the measurement result of trichloroacetaldehyde in water was 3.27 $\mu\text{g/L}$, and the inclusion factor $k=2$ (confidence level was about 95%), the expansion uncertainty $U=0.36 \mu\text{g/L}$. **Conclusion** The most influential factor of the uncertainty component in the determination of drinking water by headspace-gas chromatography is the uncertainty introduced by the standard solution preparation, the standard curve fitting and sample measurement repeatability are next.

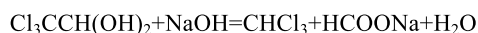
KEY WORDS: headspace gas chromatography; drinking water; trichloroaldehyde; uncertainty

*通讯作者: 罗小勇, 高级工程师, 主要研究方向为饮用水水质检测与检验。E-mail: 45998067@qq.com

*Corresponding author: LUO Xiao-Yong, Senior Engineer, Guiyang Station of National Water Quality Monitoring System for Urban Water Supply, Guiyang 550000, China. E-mail: 45998067@qq.com

1 引言

三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 和 卤乙酸 (haloacetic acids, HAAs) 是饮用水中受到广泛关注的氯化消毒副产物。三氯乙醛 (trichloroaldehyde, TCA) 也属于氯化消毒副产物, 是氯乙醛类消毒副产物中生成量及危害性最大的一种。2007 年实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 规定饮用水中三氯乙醛的限值为 0.01 mg/L, 与溴代三卤甲烷一同被列入非常规指标。目前, 饮用水中三氯乙醛检出及超标的现象时有发生^[1-4]。三氯甲醛对环境和人体有较大的毒性, 并存在潜在的致癌风险, 饮用水中三氯乙醛的检测已引起人们的重视^[5-9]。目前, 水中三氯乙醛的检测方法有液-液萃取气相色谱法^[10,11]、气质联用法^[12]、吹扫捕集气质联用法^[13,14]、顶空气质联用法^[15]、吡啶啉酮光度法^[16]、离子色谱法^[6]。其中, 顶空-气相色谱法测定饮用水中三氯乙醛具有操作简便、快速等特点, 其原理为: 三氯乙醛溶于水以水合三氯乙醛的形式存在, 水合三氯乙醛与碱作用生成三氯甲烷, 顶空法测定加碱前后三氯甲烷的含量, 两者之差则为三氯乙醛的质量浓度, 其反应式为:



因此, 为保证实验室检测数据的科学性、完整性及可靠性, 对顶空-气相色谱法测定饮用水中三氯乙醛过程中的不确定度进行测量和评定分析具有十分重要意义。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7890B 气相色谱仪-微池电子捕获检测器 (μECD)、7697A 顶空自动进样器、DB-624 色谱柱 (30 m×0.32 mm, 1.8 μm, 美国 Agilent 公司); Milli-Q 去离子水发生器 (美国 Millipore 公司); 20 mL 含盖平底顶空样品瓶 (美国 Agilent 公司); 10、100、1000 μL 移液器 (北京 DragonLab 公司); 10、100 mL 容量瓶 (天津市天玻玻璃仪器有限公司)。

水合三氯乙醛标准溶液 (1000 mg/L, 农业部环境保护科研监测所), 氢氧化钠 (优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。

2.2 仪器条件

色谱条件: 检测器温度: 260 °C; 进样口温度: 160 °C, 升温程序: 初始温度 40 °C, 以 3 °C/min 升至 50 °C, 再以 6 °C/min 升至 100 °C, 保持 5 min; 恒压模式, 分流比为 15:1。

2.3 标准溶液的配制

用 100 μL 移液器吸取 100 μL 水合三氯乙醛标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度, 此标准溶液浓度为 10 mg/L。再用 1000 μL 移液器吸取 400 μL 上述 10 mg/L 的标准溶液到 100 mL 容量瓶中, 去离子水稀释至刻度得标准使用液浓度为 0.04 mg/L, 备用。

分别用 10 μL 移液器分别移取 0.8、1.2、2.0、4.0、10.0、20.0 μL 标准使用液于 10 mL 样品瓶中 (其中吸取 20.0 μL 使用溶液时用 10 μL 的移液器移取 2 次), 配制成 0.8、1.2、2.0、4.0、10.0、20.0 μg/L 的三氯乙醛标准系列溶液。密封后从垫片分别注入 0.2 mL 2% 的 NaOH 溶液, 放于顶空进样器, 采用标准曲线外标法进行校准测定。

3 结果与分析

3.1 测定不确定度的来源

本测定过程引起不确定度的来源有以下 3 个方面:

- (1) 配制标准溶液引入的体积不确定度;
- (2) 样品测量重复性引入的不确定度;
- (3) 采用最小二乘法拟合标准工作曲线过程中引入的不确定度。

由检测方法和数学模型分析, 各不确定度分量之间互不相关, 按不确定度传播规律, 得到其合成不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(S_c)}$$

式中: $u_{\text{rel}}(C)$ -合成不确定度;

$u_{\text{rel}}(V)$ -标准溶液引入的相对标准不确定度;

$u_{\text{rel}}(R)$ -样品测量重复性引入的相对标准不确定度;

$u_{\text{rel}}(S_c)$ -采用最小二乘法拟合标准工作曲线过程中引入的相对标准不确定度。

3.2 数学模型

$$C = \frac{A - a}{b}$$

式中: C 为水样中三氯乙醛的质量浓度, μg/L; A 为水样中三氯乙醛测得的峰面积; a 为标准曲线的截距; b 为标准曲线的斜率。

3.3 不确定度评定

3.3.1 配制系列标准溶液过程引入的体积相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

- (1) 标准贮备液的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(P)$

标准物质证书中所给标样标准储备液配制浓度为 1000 mg/L, $k=2$, 标准不确定度为 0.07 mg/L, 则标准溶液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(P)=0.07/1000=0.00007$ 。

- (2) 移液器引入的不确定度

10 μL 移液器的证书说明其最大容许误差为 ±0.3 μL, 根据文献[17], 按矩形分布考虑 ($k=\sqrt{3}$), 10 μL 移液器引入的体积不确定度为: $u(V_1)=0.3/\sqrt{3}=0.173$ μL, 即配制标准曲线过程中 10 μL 移液器引入的体积相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_1)=u(V_1)/10=0.173/10=0.0173$ 。

100 μL 移液器的证书说明其最大容许误差为 ±1.5 μL, 则 100 μL 移液器引入的体积不确定度为: $u(V_2)=1.5/\sqrt{3}=0.866$ μL, 即 100 μL 移液器引入的体积相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_2)=u(V_2)/100=0.866/100=0.00866$ 。

1000 μL 移液器的证书说明其最大容许误差为±10 μL, 则 1000 μL 移液器引入的体积不确定度为: $u(V_3)=10/\sqrt{3}=5.77\text{ }\mu\text{L}$, 即 1000 μL 移液器引入的体积相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_3)=u(V_3)/1000=5.77/1000=0.00577$ 。

(3) 容量瓶引入的不确定度

10 mL A 级容量瓶的最大容许误差为±0.04 mL, 按矩形分布考虑 ($k=\sqrt{3}$), 10 mL A 级容量瓶引入的体积不确定度为 $u(V_4)=0.04/\sqrt{3}=0.0231\text{ mL}$, 即 10 mL A 级容量瓶引入的体积相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(V_4)=0.0231/10=0.00231$ 。

1000 mL A 级容量瓶的最大容许误差允差为±0.4 mL, 则 1000 mL A 级容量瓶引入的体积不确定度为 $u(V_5)=0.4/\sqrt{3}=0.231\text{ mL}$, 即 1000 mL A 级容量瓶引入的体积相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(V_5)=0.231/1000=0.000231$ 。

综上, 在系列标准曲线配制过程中, 10 μL 移液器使用 7 次, 100 和 1000 μL 移液器各使用 1 次, 10 mL 和 1000 mL 容量瓶各使用 1 次。同时, 温度引入的相对标准不确定度很小, 可忽略不计。因此, 标准系列配制过程中引入的体积相对标准不确定度:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(V) &= \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}(P)^2 + u_{\text{rel}}(V_1)^2 + u_{\text{rel}}(V_2)^2 + u_{\text{rel}}(V_3)^2 + u_{\text{rel}}(V_4)^2 + u_{\text{rel}}(V_5)^2}{0.00007^2 + 7 \times 0.0173^2 + 0.00866^2 + 0.00577^2 + 0.00231^2 + 0.000231^2}} \\ &= 0.0470 \end{aligned}$$

3.3.2 样品测量重复性引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(R)$

同样条件下, 以去离子水为基体添加三氯乙醛标准溶液配制成 3 μg/L 的模拟样品, 连续进行 6 次测定, 所得结果如表 1。

表 1 三氯乙醛模拟样品 6 次测定结果
Table 1 Determination results of TCA

测定次数	1	2	3	4	5	6
质量浓度/(μg/L)	3.04	3.24	3.25	3.25	3.44	3.40

计算得 6 次测定的平均质量浓度 $c=3.27\text{ }\mu\text{g/L}$, 根据公式 $s=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^n(c_i-c)^2}$ 计算样品测量重复性的标准偏差 $s=0.0502\text{ }\mu\text{g/L}$, 则样品重复性测定引入的相对不确定度

$$u_{\text{rel}}(R)=\frac{s}{c\sqrt{n}}=\frac{0.0502}{3.27\sqrt{6}}=0.0063。$$

3.3.3 采用最小二乘法拟合标准工作曲线过程中引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_c)$

采用顶空-气相色谱法测定水中三氯乙醛, 标准系列各点的浓度分别为 0.8、1.2、2.0、4.0、10.0、20.0 μg/L, 各系列浓度分别测定 3 次, 结果见表 2。

采用最小二乘法拟合标准工作曲线, 得三氯乙醛的线性回归方程: $A_i=bC_i+a$, $a=101.85$, $b=303.56$, 相关系数

表 2 标准曲线各浓度测定结果

Table 2 Determination results of standard curve

系列	系列点浓度/(μg/L)	系列点峰面积 A_1	系列点峰面积 A_2	系列点峰面积 A_3
1	0.8	241.56	252.71	251.02
2	1.2	439.13	447.26	463.85
3	2.0	698.49	711.25	707.75
4	4.0	1402.31	1420.22	1408.37
5	10.0	3199.64	3237.63	3184.93
6	20.0	6087.93	6265.44	6019.83

$r=0.9995$ 。由标准曲线求样品中浓度的不确定度为:

$$u(S_c)=\frac{S_R}{b}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(c_x-\bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n(c_i-\bar{c})^2}}$$

其中, $S_R=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(A_i-bc_i)^2}{n-2}}$, 为标准曲线的剩余标准差; p 为样品测定次数; n 为标准曲线拟合数据的总数; c_x 为模拟样品中三氯乙醛的平均质量浓度; $\bar{c}$ 为系列标准溶液三氯乙醛质量浓度的平均值, 具体参数见表 3。

表 3 各参数计算结果
Table 3 Calculation results of parameters

参数	p	n	$\bar{c}$	S_R	$(c_x-\bar{c})^2$	$\sum_{i=1}^n(c_i-\bar{c})^2$
结果	10	18	6.33	74.13	4.24	281.41

$$\begin{aligned} u(S_c) &= \frac{74.13}{303.56}\sqrt{\frac{1}{10}+\frac{1}{18}+\frac{4.24}{281.41}}=0.101\text{ }\mu\text{g/L}; \\ u_{\text{rel}}(S_c) &= \frac{u(S_c)}{c}=\frac{0.101}{3.27}=0.0309。 \end{aligned}$$

3.4 合成标准不确定度

因各不确定度分量互相独立, 则样品中三氯乙醛测定结果的合成标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(C) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(S_c)} \\ &= \sqrt{0.0470^2 + 0.0063^2 + 0.0309^2}=0.0566; \\ u_c(C) &= c \cdot u_{\text{rel}}(C)=3.27 \times 0.0566=0.18\text{ }\mu\text{g/L}。 \end{aligned}$$

3.5 扩展不确定度

标准不确定度所给出的测量结果的区间只是被测量值可能出现的一部分, 在其基础上得出合成不确定度, 其可信程度偏低, 为了提高对测量结果所在区间评定的可信度, 需要进行扩展^[18]。扩展方法是用合成不确定度乘以包含因子 k , k 值一般取 2 或 3。因此, 本研究取 $k=2$, 置信水平约为 95%, 则扩展不确定度:

$$U=k \cdot u_c(C)=2 \times 0.18=0.36\text{ }\mu\text{g/L}。$$

4 结 论

本研究采用顶空-气相色谱法测定水中三氯乙醛, 测定结果表示为 $(3.27 \pm 0.36) \mu\text{g/L}$, $k=2$ 。在测定过程中, 配制标准溶液过程引入的体积不确定度对该检测方法贡献最大的主要分量, 其相对标准不确定度为 0.047, 标准曲线拟合和样品测量重复性引入的不确定度次之, 分别为 0.0309、0.0063。因此, 为了提高实验结果的准确性和稳定性, 要控制好仪器状态、标准溶液配制及分析人员的熟练程度等主要环节, 进而降低测定结果的不确定度。

参考文献

- [1] 张格维, 陈虎. 三氯乙醛消毒副产物生成量控制的研究[J]. 供水技术, 2015, 9(3): 23–27.
- Zhang GW, Chen H. Production control of chloral hydrate disinfection by-products [J]. Water Technol, 2015, 9(3): 23–27.
- [2] 陈小峨, 龚苍涛, 郭庆奋. 泉州市 64 份生活饮用水水质全分析[J]. 海峡预防医学杂志, 2017, 23(3): 57–59.
- Chen XR, Gong CT, Guo QF. Analysis on the quality of 64 drinking water in quanzhou city [J]. Strait J Prev Med, 2017, 23(3): 57–59.
- [3] 倪攀, 华一江, 杨海兵, 等. 苏州地区城乡生活饮用水水质调查与分析[J]. 环境卫生学杂志, 2011, (4): 10–13.
- Ni P, Hua YJ, Yang HB, *et al.* Analysis and investigation on the quality of drinking water in suzhou urban and rural areas [J]. J Environ Hyg, 2011, (4): 10–13.
- [4] 蔡广强, 刘丽君, 卢小艳, 等. 南方某市饮用水源三氯乙醛生成特性[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5757–5762.
- Cai GQ, Liu LJ, Lu XY, *et al.* Chloral hydrate formation characteristics of drinking water sources of a city in the south of China [J]. Chin J Environ Eng, 2015, 9(12): 5757–5762.
- [5] 余蔓, 张红雨. 气相色谱法测定水中三氯乙醛的方法优化[J]. 中国给水排水, 2008, 24(10): 78–81.
- Yu M, Zhang HY. Optimization of determination method of trichloroacetaldehyde in water by GC [J]. China Water Wastewater, 2008, 24(10): 78–81.
- [6] 马云云, 谭金峰, 安可珍, 等. 离子色谱法测定水中三氯乙醛[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(3): 69–71.
- Ma YY, Tan JF, An KZ, *et al.* Determination of trichloroacetaldehyde in water by ion chromatography [J]. Admin Technol Environ Monit, 2012, 24(3): 69–71.
- [7] 刘清华, 陈卓华, 张晓娜, 等. 城市饮用水中消毒副产物三氯乙醛生产量的影响因素研究[J]. 给水排水, 2016, 42(5): 42–45.
- Liu QH, Chen ZH, Zhang XN, *et al.* Study on the influence factors on three-chlorine acetaldehyde production in urban drinking water treatment [J]. Water Wastewater Eng, 2016, 42(5): 42–45.
- [8] 蔡广强, 张金凤, 刘丽君, 等. 南方某市饮用水中氯化消毒副产物超标风险评估[J]. 中国给水排水, 2017, (3): 37–41.
- Cai GQ, Zhang JF, Liu LJ, *et al.* Risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water in a southern city of China [J]. China Water Wastewater, 2017, (3): 37–41.
- [9] 杨晓燕. 衍生顶空气相色谱法测定饮用水源水中的三氯乙醛[J]. 化学分析计量, 2009, 18(5): 62–63.
- Yang XY. Determination of chloral in drinking source water by derivation-headspace gas chromatography [J]. Chem Anal Meter, 2009, 18(5): 62–63.
- [10] 张亚增, 韩琼, 齐藤正树. 气相色谱法测定饮用水中的三氯乙醛[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(4): 458–485.
- Zhang YZ, Han Q, Qi TZS. Determination of chloral in drinking water by gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2004, 14(4): 458–485.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法增补版(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 657–661.
- The State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis method (fourth edition) [M]. Beijing: China Environment Science Press, 2002.
- [12] US EPA Method 8260B. Revision 2. Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S].
- [13] US EPA Method 5030B. Revision 2. Purge- and-trap for aqueous samples [S].
- [14] 华树岸. 吹扫-捕集/气相色谱-质谱联用法测定城市饮用水中挥发性卤代烃[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44, (9): 840–842.
- Hua SA. GC-MS determination of volatile halohydrocarbons in city drinking water with purge and trap sample concentrator [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2008, 44, (9): 840–842.
- [15] 陈伟东, 老倩群, 梁彩凤, 等. 顶空毛细管柱气质联用法测定饮用水中 10 种有机化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(6): 984–985.
- Chen WD, Lao QQ, Liang CF, *et al.* Determination of 10 kinds of organic compounds in drinking water by HS-GC-MSD [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(6): 984–985.
- [16] 陈绍华. 吡啶啉酮分光光度法测定水中三氯乙醛的方法研究[J]. 安徽农业科学, 2013, (17): 7533–7534.
- Chen SH. Determination of chloral in water by pyrazolone spectrophotometry [J]. J Anhui Agric Sci, 2013, (17): 7533–7534.
- [17] 陈科. 气相色谱法测定大豆油中有机氯农药残留的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2251–2256.
- Chen K. Uncertainty evaluation of determination of organochlorine pesticide residues in soybean oil by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(6): 2251–2256.
- [18] 孙红梅, 朱国军, 刘斌, 等. 气相色谱-质谱法测定水中挥发性有机物的测量不确定度评定[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2587–2592.
- Sun HM, Zhu GJ, Liu B, *et al.* Uncertainty evaluation of analyzing VOCs in water by GC/MS [J]. Chin J Environ Eng, 2011, 5(11): 2587–2592.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



杨少博, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为饮用水水质检测与检验。
E-mail: yshaoboy@163.com



罗小勇, 高级工程师, 主要研究方向为饮用水水质检测与检验。
E-mail: 45998067@qq.com