

水中总有机碳溶液标准物质的研制

黄梓宸¹, 周瑾艳^{1,2}, 黄彦捷^{1,2*}, 许俊斌¹, 林 铿¹, 黄振宇^{1,2}, 尹 强¹, 陈 玲^{1,2}

(1. 广东省计量科学研究院, 华南国家计量测试中心, 广州 510405;

2. 广东省 NQI-质量安全科技协同创新中心, 广州 510330)

摘 要: **目的** 研制一种适用于相关检测仪器校准及分析方法评价的国家有证标准物质。**方法** 经过标准物质原材料的选择、特性量值的测量方法、标准物质的制备方法、均匀性检验、12 个月稳定性考察以及定值测量, 并对样品的均匀性、测量的分散性及其他因素引入的不确定度分量分析和确定后, 计算得到水中总有机碳标准物质测量过程不确定度的合成结果。**结果** 水中总有机碳溶液标准物质的均匀性良好, 稳定性优异, 标准值定值结果为 1000 mg/L, 相对扩展不确定度为 2%。该标准物质已获批国家二级标准物质, 编号为: GBW(E)082426。**结论** 该标准物质性能良好, 可满足食品、药品、日化、环境保护及化工产品研究和检测的需要, 可用于相关仪器(总有机碳分析仪)的校准、分析方法评价, 为统一相关量值发挥应有的作用。

关键词: 标准物质; 水质; 总有机碳; 不确定度

Development of total organic carbon reference materials in water solution

HUANG Zi-Chen¹, ZHOU Jin-Yan^{1,2}, HUANG Yan-Jie^{1,2*}, XU Jun-Bin¹, LIN Keng¹,
HUANG Zhen-Yu^{1,2}, YIN Qiang¹, CHEN Ling^{1,2}

(1. Guangdong Provincial Institute of Metrology, South China National Centre of Metrology, Guangzhou 510405, China;

2. Guangdong NQI-Quality Safety Science and Technology Collaborative Innovation Center, Guangzhou 510330, China)

ABSTRACT: Objective To develop a national certified reference material suitable for calibration and analysis of relevant instruments. **Methods** After a series of procedures including the selection of raw materials, the measurement of characteristic values, the preparation of reference materials, the homogeneity test, the 12-month stability investigation, the characterization measurement and the analysis and determination of uncertainty components were introduced by other factors, and a kind of total organic carbon reference materials in water was obtained. **Results** The certified reference material of total organic carbon solution in water had good uniformity and stability. The certified value of the reference material was 1000 mg/L, and the relative expanded uncertainty was 2%. This material had been approved as the second-class national certified reference material, which was numbered GBW(E)082426. **Conclusion** The certified reference material has good performance and can meet the needs of various area, such as food, medicine, daily chemical, environmental protection and chemical product research. It is expected to be used for calibration and analysis of related instruments (total organic carbon analyzer) and evaluation of analytical methods, so as to play its due role in the unification of relevant values.

基金项目: 广东省科技计划项目(2016A040403072)、广东省质量技术监督局科技项目(2018ZJ02)

Fund: Supported by Technical Project of Guangdong Science and Technology Department (2016A040403072), and Technical Project of Guangdong Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision (2018ZJ02)

***通讯作者:** 黄彦捷, 博士, 工程师, 主要研究方向为生物计量及荧光技术。E-mail: yjhuang@scm.com.cn

***Corresponding author:** HUANG Yan-Jie, Ph.D, Engineer, Guangdong Provincial Institute of Metrology, South China National Centre of Metrology, Guangzhou 510405, China. E-mail: yjhuang@scm.com.cn

KEY WORDS: reference materials; water quality; total organic carbon; uncertainty

1 引言

水是生命之源,也是人类赖以生存的根本^[1]。水质是影响国民健康和经济发展的重要因素,如果水中污染物过多,将直接影响水体的水质,危害人民的生产和生活^[2,3]。在工业的不断进步过程中,随之产生的水体污染物种类也在不断增加,而其中有机污染物因为种类多、含量低、毒性大、积累性强、难降解等特性尤其受到关注。总有机碳(total organic carbon, TOC)作为评价水体有机污染程度的重要参考指标,正日益受到重视。总有机碳分析仪是一种快速、准确地测定水样中总有机碳含量的仪器。由于其简单、快速、准确、线性好、灵敏度高、无二次污染等优点,已广泛应用于地表水、饮用水、海水、水产养殖水、工业用水、制药用水中有机物含量的测定,已经成为世界上现行水质控制的主要检测手段之一^[4-6]。

传统的有机碳总量测量是基于碳是有机物的基本元素,同时也是生物圈物质和能量循环的主体。当碳循环进入水体时,主要以不同的化学结构或不同的形式存在^[7,8]。碳循环进入水体的主要途径有 2 种。其一,通过大气与水体的交换,水体与大气将吸收大量的气态碳直至饱和,以达到碳平衡。其二,由于石油开发、工业生产和水产养殖的发展,导致水体中有机物成分不断增加。此外,有机碳总量还与化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)和生物需氧量(biological oxygen demand, BOD)密切相关^[9,10]。因此,有机碳总量的参数可以更直接、合理地反映有机物对水体的质量优劣^[11,12]。

另一方面,有机碳总量也与水产养殖密切相关^[13]。养好一塘水才能养好一塘鱼。有机碳会在好氧水环境中水解发酵,分解产生有机酸,同时消耗水中的溶解氧,造成养殖水体环境的变化。虽然维持水体流量可以恢复平衡,但如果超过养殖水体自身的自净能力,水质就会开始恶化,导致养殖水产品的损失。例如,当大量有机碳在有氧环境中分解成有机酸时,如果不能提供大量氧气,厌氧菌将开始利用有机酸来改变水质^[14]。

实现水中有机物总量控制的根本途径是建立关键污染源的自动连续监测系统,实现污染物排放的实时、连续在线监测。目前,我国已在 GB 89782-1996《污水综合排放标准》中规定了总有机碳的排放限值。2000 年 12 月 8 日,国家环境保护总局将有机碳总量分析仪列为《环境监测仪器发展指南》的重点仪器。根据不同的氧化技术和检测方法,世界各地已开发出各种总有机碳分析仪。然而,随着仪器的发展,各行各业的测试结果变得不均匀不可比。因此,为了保证测量结果的可靠性和一致性,有必要开发国

家有证标准物质,实现对不同公司、不同型号的总有机碳分析仪的检测结果准确评价及量值溯源^[15,16]。本文主要研制水中总有机碳溶液标准物质,可作为量值传递的依据,以满足当前研究和检测的需要,并用于相关仪器(总有机碳分析仪等)的校准、分析方法评价。该标准物质的研制方法将为同类标准物质的研究提供较为详实的参考意义。在未来,将水中总有机碳溶液标准物质用于水样、水产品、食品、药品中有机碳的监测,将有助于提升相关领域的质量安全,保证民生健康。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 实验原料

邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质(GBW06106d, 99.987%, $U=0.008\%$, $k=2$)购于国家标准物质中心。实验用水为 3 次纯化水(反渗透、离子交换、石英器蒸馏),已经处理去除二氧化碳。

2.1.2 实验仪器

标准物质制备用器皿为 2000 mL 的 A 级容量瓶(4 个); CPA225D 电子天平($d=0.01$ mg)、BSA4202S-CW 电子天平($d=0.01$ g, 德国赛多利斯公司); 705000 电动移液器(法国 Brand 公司); SW-CJ-1F 百级洁净台(苏州安泰空气技术有限公司)等; TOC-Vcph 总有机碳分析仪(日本 SHIMADZU 公司)。

以上仪器设备和使用的玻璃器皿都经过法定计量机构检定或校准确保满足要求。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

使用将邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质(GBW06106d)在 (110 ± 10) °C 条件下干燥 2 h 后,取出放在有硅胶干燥剂的干燥器中,冷却至室温,备用。

2.2.2 标准物质的制备

(1) 环境条件: 室温 (20 ± 3) °C, 湿度 $(55\pm 5)\%$ RH;

(2) 准确称取邻苯二甲酸氢钾(分子量: 204.2236) 4.25148 g, 用 3 次水溶解,转移至 2000 mL 容量瓶中(经检定合格, A 级),继续添加 3 次水至刻度线,定容、混匀、平行配制 4 瓶。

$$C_{\text{TOC}} = \frac{99.987\% \times 4.25148 \times 96.0856 \times 10^3}{2000 \times 10^{-3} \times 204.2236} = 1000 \text{ mg/L}。$$

上述称重都经过浮力校正。

(3) 分装: 将配制好的标准溶液上下摇匀,静置 2 h 后混匀,分装于 20 mL 透明安瓿瓶中,每支 20 mL,共分装约 400 支。实验时,总有机碳标准溶液的最小取样量为 1 mL。

(4) 储存: 将封装好的溶液, 放置于(20±3) °C保存。

2.2.3 标准物质检验

(1) 均匀性检验

标准物质配制后, 经上下摇匀并静置, 因此我们认为溶液具有良好的均匀性, 参照标准物质技术规范 JJF 1343-2012^[17], 分别从 2.2.1 部分已经分装好并编上号码的标准溶液样品中按照头尾、中间编号随机抽取 10 瓶样品。

称取一定量的纯度标准物质配制标准曲线, 浓度点分别是 10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg/L。再从每瓶样品中量取一定的体积稀释成浓度为 20.0 mg/L 的子样, 每瓶平行稀释 3 个子样, 采用高精密度的总有机碳分析仪测量。3 个子样的测量数据作为均匀性评价的结果, 并对其进行分析。

(2) 长期稳定性考察

本着前密后疏的原则, 对水中有有机碳溶液标准物质稳定性在常温储存条件下[(20±3) °C]进行了为期 1 年的稳定性考察。考察稳定性采用高精度总有机碳分析仪测量, 在不同的时间间隔内进行测量, 并进行统计分析。

(3) 短期稳定性考察

考察运输条件对标准物质的稳定性影响, 并综合考虑到南方的高温天气, 模拟运输条件。随机抽取 6 瓶样品, 分别置于运输条件下[(60±2) °C](培养箱中)和常规储存条件下[(20±3) °C]保存 10 d, 对比 2 种不同条件对其稳定性影响。

3 结果与分析

3.1 均匀性检验

在 95%的置信概率下采用方差分析考察样品的均匀性(ISO 导则 34, 35)^[18,19], 分别计算组间标准偏差差 $S_1=0.057$, 组内标准偏差(方法测量的标准偏差) $S_2=0.040$, 则:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{3.56 \times 10^{-3}}{1.63 \times 10^{-3}} = 2.18。$$

查表可得 $\alpha = 0.05, F_{\alpha}(v_1, v_2) = 2.393$, 此时 $F < F_{\alpha}$ 表明样品间不存在明显差异。

因为 $s_1^2 > s_2^2$, 此时均匀性产生的标准偏差按下式计算:

$$S_H = \sqrt{\frac{S_1^2 - S_2^2}{n}} = \sqrt{\frac{3.56 \times 10^{-3} - 1.63 \times 10^{-3}}{3}} = 2.54 \times 10^{-2}。$$

从计算可以看出: 水中总有机碳溶液标准物质测量结果的统计量 F 值小于均匀性检验临界值 F_{α} : 2.393, 证明该水中总有机碳溶液标准物质是均匀的。样品瓶间不均匀性所产生的标准偏差与方法测量的标准偏差大小相近, 计算总的不确定度必须把均匀性因素考虑进去(表 1)。

3.2 稳定性考察

3.2.1 长期稳定性

由于没有一种物理/化学模型能够真实地描述该候选

标准样品的降解机理, 故采用直线作为经验模型。将表中数据, 以 x 代表时间, 以 y 代表水中总有机碳的含量, 拟合成一条直线, 则有斜率 b_1 及其不确定度 $s(b_1)$ 分别为:

表 1 水中总有机碳溶液标准物质均匀性数据
Table 1 Homogeneity data of total organic carbon in water solution reference materials

样品序号	平行测量结果/(mg/L)			测量平均值/(mg/L)
	1	2	3	
1	20.06	20.01	20.07	20.05
2	20.13	20.09	20.07	20.10
3	20.03	20.09	20.14	20.09
4	20.17	20.10	20.2	20.16
5	20.03	20.08	20.09	20.07
6	20.07	20.11	20.17	20.12
7	20.09	20.11	20.05	20.08
8	20.02	20.03	20.06	20.04
9	20.11	20.04	20.07	20.07
10	20.08	20.02	20.12	20.07

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = 0.4317；$$

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} = 0.6356。$$

b_1 —长期稳定性数据拟合曲线斜率, $S(b_1)$ —长期稳定性数据分析标准偏差。

自由度 $f=n-2=4$ 和 $P=0.95$ (95%置信水平)的 t 分布因子等于 2.78。由于 $|b_1| < t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1)$, 故斜率是不显著的, 因而未观测到不稳定性(表 2)。

表 2 水中总有机碳溶液标准物质长期稳定性实验数据
Table 2 Long-term stability experimental data of total organic carbon in water solution reference materials

时间/月	1	2	4	6	8	12
测量值/(mg/L)	1002.5	993.8	1003.3	1010.2	999.0	1004.3

3.2.2 短期稳定性

同样对短期稳定性数据进行回归分析, 计算得到:

$$b_2 = -0.1086$$
$$S(b_1) = 0.2416$$

自由度 $f=n-2=3$ 和 $P=0.95$ (95%置信水平)的 t 分布因子等于 3.18。由于 $|b_2| < t_{0.95,n-2} \cdot s(b_2)$, 故斜率是不显著的, 因而未观测到不稳定性。

b_2 ——短期稳定性数据拟合曲线斜率, $S(b_2)$ ——短期

稳定性数据分析标准偏差。

通过长期稳定性和短期稳定性考察, 在为期 10 d 的运输条件下或在稳定期为 12 个月内, 总有机碳溶液标准物质稳定性良好, 量值没有发生明显变化, 在常规储存条件或运输条件下, 总有机碳溶液标准物质的稳定性均保持良好(表 3)。

表 3 水中总有机碳溶液标准物质短期稳定性实验数据
Table 3 Short-term stability experimental data of total organic carbon in water solution reference materials

日期/d	1	2	4	6	10
常规储存条件下	1005.0	1004.5	1007.0	1005.9	1003.0
运输条件下	1003.5	1005.1	1006.9	1005.5	1003.1

3.3 水中总有机碳标准物质的定值

水中总有机碳溶液标准物质采用国家一级纯度标准物质为原料配制而成, 故采用配置值作为标准物质的定值, 其数学模型为:

$$C_{TOC} = \frac{w_{\text{邻苯}} \times m_{\text{邻苯}} \times M_{\text{碳}}}{V_{TOC} \times M_{\text{邻苯}}}$$

式中: C_{TOC} —水中总有机碳溶液标准物质配制浓度, mg/L;
 $w_{\text{邻苯}}$ —邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质的纯度, %;
 $m_{\text{邻苯}}$ —称取邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质的质量, g;
 $M_{\text{碳}}$ —邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质中碳的摩尔总量, 数值为 96.0856(=12.0107×8);

$M_{\text{邻苯}}$ —邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质的摩尔质量, 204.2212 g/mol;

V_{TOC} —水中总有机碳溶液标准物质配制体积, mL。

采用高精密度的总有机碳分析仪对配制好的溶液进行量值核验, 其方法和测试流程与均匀性考察方法一致。核验结果见表 4。

通过上述实验结果, 取最后总平均值作为核验值, $C_{TOC,t}=1000.8\text{mg/L}$ 。

$C_{TOC,t}$ —水中总有机碳溶液标准物质核验浓度, mg/L。

3.4 不确定度分析

根据 JJG 1006-94《一级标准物质技术规范》的规定^[20], 明确标准值的总不确定度由 3 部分组成。第 1 部分是溶液标准物质定值实验引入的不确定度($u_{\text{定值}}$); 第 2 部分是样品不均匀产生的不确定度(u_{bb}); 第 3 部分是样品不稳定产生的不确定度(u_{IIs})。

3.4.1 定值引入的不确定度, 即配制时所引入的不确定度($u_{\text{定值}}$)

根据定值的数学模型, 此部分不确定度来源由下面 5 部分组成, 分别为:

表 4 水中总有机碳溶液标准物质质量值核验数据
Table 4 Standard data of total organic carbon in water solution reference materials

样品序号	平行测量结果/(mg/L)			测量平均值 /(mg/L)	核验值 /(mg/L)
	1	2	3		
1	20.02	20.03	20.02	20.02	1001.2
2	19.98	19.95	20.03	19.99	999.3
3	20.05	20.01	20.04	20.03	1001.7
4	20.01	20.03	20.02	20.02	1001.0
5	20.06	20.08	20.1	20.08	1004.0
6	19.94	19.95	19.98	19.96	997.8
7	20.01	20.04	20.07	20.04	1002.0
8	20.04	20.05	20.09	20.06	1003.0
9	19.89	19.95	19.92	19.92	996.0
10	20.01	20.03	20.06	20.03	1001.7

- a. 国家一级标准物质的纯度所引入的不确定度(u_w);
- b. 称取国家一级标准物质的质量所引入的不确定度(u_m);
- c. 国家一级标准物质中碳的原子质量所引入的不确定度($u_{\text{碳}}$);
- d. 国家一级标准物质摩尔质量所引入的不确定度(u_M);
- e. 标准物质配制体积所引入的不确定度(u_V)。
- (1) 国家一级标准物质的纯度所引入的不确定度(u_w)
根据标准物质证书, 邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质的不确定度均为 0.008%($k=2$), 则 $u_w=0.008\%/2=0.004\%$ 。
- (2) 称取国家一级标准物质的质量所引入的不确定度(u_m)

纯度标准物质称量采取减量法, 称重为 4.25095 g(取称量值最小的为例)。天平称量的不确定度来源为: 重复性、天平的不确定度。重复性引入的不确定度归入整个操作程序统一考虑。称取标准物质的天平, 最大允许误差为±0.01 mg, 标准分量应重复计算 2 次(空盘 1 次, 毛重 1 次), 因为每一次称重均为独立的观测结果。质量的标准不确定度:

$$u(m)=\sqrt{2} \times (0.01 / 2)=0.0071 \text{ mg};$$

$$u_{rel}(m)=\frac{0.0071}{4250.95} \times 100\% = 0.00017\%。$$

(3) 邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质中碳的原子总量所引入的不确定度($u_{\text{碳}}$)

从 IUPAC 公布的国际相对原子质量表中查得 $M_{\text{碳}}$ 为 (12.0107±0.0008)g/mol, 其标准不确定度按均匀分布转化为 $0.0008/\sqrt{3}=0.00046 \text{ g/mol}$, 邻苯二甲酸氢钾分子式为 $C_8H_5KO_4$, 则:

$$u_{\text{碳}} = \sqrt{8 \times 0.00046} = 0.06066 \text{ g/mol}。$$

$$u_{\text{rel,碳}} = \frac{0.06066}{96.0856} \times 100\% = 0.0631\%。$$

(4) 邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质摩尔质量所引入的不确定度(u_M)

从 IUPAC 公布的国际相对原子质量表中查得 $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ 中各元素的原子量和不确定度, 按照均匀分布引用不确定度等于 $s/\sqrt{3}$, 即 C、H、K、O 的标准不确定度分别为 0.00046、0.00004、0.00006、0.00018。因此, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ 的摩尔质量:

$$M_{\text{邻苯}} = 8 \times 12.0107 + 5 \times 1.00794 + 39.0983 + 4 \times 15.9994 = 204.2212 \text{ g/mol}；$$

则邻苯二甲酸氢钾摩尔质量的标准不确定度为:

$$u_M = \sqrt{(8 \times 0.00046)^2 + (5 \times 0.00004)^2 + 0.00006^2 + (4 \times 0.00018)^2} = 3.76 \times 10^{-3} \text{ g/mol}；$$

$$u_{\text{rel,M}} = \frac{3.76 \times 10^{-3}}{204.2212} \times 100\% = 0.00184\%。$$

(5) 标准物质配制体积所引入的不确定度(u_V)

水中总有机碳标准溶液定容采用 2000 mL A 级容量瓶, 按计量检定证书, A 级 2000 mL 容量瓶的最大允许误差为 0.6 mL, $k=2$, 则 2000 mL 容量瓶的标准不确定度为 0.6 mL/2=0.3 mL。温度引入的不确定度: 环境温度与计量温度相差 $\pm 3^\circ\text{C}$, 对水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 采用矩形分布, 2000 mL 容量瓶的标准不确定度为 $2000 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.727 \text{ mL}$ 。分别合成上述各不确定度分量, 标准物质配制时定容体积的合成标准不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{0.3^2 + 0.727^2} = 0.786 \text{ mL}；$$

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{u(V)}{V} \times 100\% = 0.04\%；$$

因标准溶液平行配制 4 瓶, $u_{\text{rel,总}}(V) = \sqrt{4} \times u_{\text{rel}}(V) = 0.08\%。$

(6) 合成定值时引入的相对不确定度

$$u_{\text{TOC,rel,定值}} = \sqrt{u_{\text{rel,w}}^2 + u_{\text{rel,m}}^2 + u_{\text{rel,碳}}^2 + u_{\text{rel,M}}^2 + u_{\text{rel,V}}^2} = 0.102\%；$$

$$u_{\text{TOC,定值}} = u_{\text{TOC,rel,定值}} \times C_{\text{TOC}} = 0.102\% \times 1000 \text{ mg/L} = 1.02 \text{ mg/L}。$$

3.4.2 均匀性产生的标准不确定度(μ_{bb})

均匀性采用总有机碳标准溶液的稀释测量值为比较参数(数据见表 1)由均匀性部分计算结果可知, 样品瓶间不均匀性所产生的标准偏差分别为 0.0254 mg/L。因此, 样品间不均匀的不确定度为:

$$u_{\text{rel,bb}} = \frac{S_H}{C_{\text{测量}}} \times 100\% = 0.093\%。$$

3.4.3 稳定性引入的不确定度(u_{Its})

稳定性引入的不确定度包括两部分, 长期稳定性引入的不确定度分量 $u_{\text{Its,1}}$ 和短期稳定性引入的不确定度分量 $u_{\text{Its,2}}$ 。根据总有机碳标准物质的长期稳定性和短期

稳定性实验数据分析结果, 采用评估稳定性的回归方差分析表来进行估计标准不确定度, 有效期 $t=12$ 个月的长期稳定性和 $t=10$ 天的短期稳定性的不确定度贡献分别为:

$$u_{\text{Its,1}} = s(b_2) \cdot t_1 = 0.6356 \times 12 = 7.63；$$

$$u_{\text{rel,Its,1}} = \frac{u_{\text{Its,1}}}{C_{\text{测量}}} \times 100\% = 0.763\%；$$

$$u_{\text{Its,2}} = s(b_2) \cdot t_2 = 0.2416 \times 10 = 2.416；$$

$$u_{\text{rel,Its,2}} = \frac{u_{\text{Its,2}}}{C_{\text{测量}}} \times 100\% = 0.242\%；$$

则总的稳定性引入的不确定度 u_{Its} :

$$u_{\text{rel,Its}} = \sqrt{u_{\text{rel,Its,1}}^2 + u_{\text{rel,Its,2}}^2} = \sqrt{(0.763\%)^2 + (0.242\%)^2} = 0.800\%。$$

3.4.4 标准物质总的不确定度

$$u_{\text{rel,TOC}} = \sqrt{u_{\text{定值}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{Its}}^2} = \sqrt{0.102\%^2 + 0.093\%^2 + 0.800\%^2} = 0.813\%；$$

扩展不确定度: $U_{95} = k \times u_{\text{总}} = 2 \times 0.813\% = 1.7\% \approx 2\%。$

4 结 论

本文报道的水中总有机碳标准物质经过了均匀性、稳定性考察, 采用国家一级纯度标准物质直接稀释配制, 量值溯源至国家一级标准物质。该标准物质均匀性良好, 稳定性优异, 标准值定值结果为 1000 mg/L, 相对扩展不确定度为 2%。该标准物质已获国家二级标准物质, 编号为: GBW(E)082426。将水中总有机碳标准物质运用于实际样品的测量中, 使用结果满意, 可满足环境保护、医疗研究和检测的需要, 可用于相关仪器(总有机碳分析仪)的校准、分析方法评价, 为水质监测中总有机碳含量测试提供了有力保障。

参考文献

- [1] Saleem M, Iqbal J, Shah MH. Seasonal variations, risk assessment and multivariate analysis of trace metals in the freshwater reservoirs of Pakistan [J]. Chemosphere, 2019, 216: 715–724.
- [2] Wang M, Webber M, Finlayson B, et al. Rural industries and water pollution in China [J]. J Environ Manag, 2008, 86(4): 648–659.
- [3] 张 晓. 中国水污染趋势与治理制度[J]. 中国软科学, 2014, (10): 11–24. Zhang X. Trend of and the governance system for water pollution in China [J]. China Soft Sci, 2014, (10): 11–24.
- [4] 薛瑞芳, 刘永波. 超声波粉碎-总有机碳/总氮分析仪直接测定城镇污水处理厂脱水污泥中的总氮[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(12): 1458–1459. Xue RF, Liu YB. Direct determination of total nitrogen in dewatered sludge of municipal wastewater treatment plant by ultrasonic comminution-total organic carbon/total nitrogen analyzer [J]. Phys Test Chem Anal B, 2017, 53(12): 1458–1459.
- [5] Parihar CM, Yadav MR, Jat SL, et al. Long term effect of conservation agriculture in maize rotations on total organic carbon, physical and biological properties of a sandy loam soil in north-western Indo-Gangetic

- Plains [J]. Soil Tillage Res, 2016, 161: 116–128.
- [6] Zhu Q, Lin J, Hong YH, *et al.* Centennial-scale records of total organic carbon in sediment cores from the South Yellow Sea, China [J]. Chin J Oceanol Limnol, 2017, 36(5): 1–11.
- [7] 刘昱, 陈敏鹏, 陈吉宁. 农田生态系统碳循环模型研究进展和展望[J]. 农业工程学报, 2015, 31(3): 1–9.
- Liu Y, Chen MP, Chen JN. Progress and perspectives in studies on agro-ecosystem carbon cycle model [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2015, 31(3): 1–9.
- [8] 罗晓凡, 魏皓. 陆架海碳循环模式研究现状与进展[J]. 海洋科学进展, 2014, 32(2): 277–287.
- Luo XF, Wei H. Progress on the study of continental shelf carbon cycle model [J]. Adv Marine Sci, 2014, 32(2): 277–287.
- [9] 武孔焕, 聂菊芬. 滇池外海水体的化学需氧量和总有机碳的相关关系比较[J]. 环境科学导刊, 2018, 37(3): 17–19.
- Wu KH, Nie JF. Comparison of correlations between chemical oxygen demand and total organic carbon in Dianchi lake [J]. Environ Sci Survey, 2018, 37(3): 17–19.
- [10] Christian E, Batista JR, Gerrity D. Use of COD, TOC, and fluorescence spectroscopy to estimate BOD in wastewater [J]. Water Environ Res A, 2017, 89(2): 168–177.
- [11] 张民. 深入开展碳水化合物研究, 改善食品品质, 提高食品营养性和安全性[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, (5): 1748–1749.
- Zhang M. Research on carbohydrate to improve food nutrition, food quality and safety [J]. J Food Saf Qual, 2015, (5): 1748–1749.
- [12] Schoepfer SD, Shen J, Wei H, *et al.* Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity [J]. Earth-Sci Rev, 2015, 149: S0012825214001573.
- [13] 周建忠, 吴伟. 微生物与酶对水产养殖池塘底质及有机碳的控制[J]. 天津农业科学, 2015, 21(5): 23–27.
- Zhou JZ, Wu W. Control of sediment and its TOC in aquaculture pond by microorganisms and enzymes [J]. Tianjin Agric Sci, 2015, 21(5): 23–27.
- [14] 刘国才, 李德尚, 董双林, 等. 对虾综合养殖生态系有机碳的平衡[J]. 海洋学报, 2002, 24(6): 84–91.
- Liu GC, Li DS, Dong SL, *et al.* Budget of organic carbon in shrimp polyculture ecosystems [J]. Acta Oceanol Sin, 2002, 24(6): 84–91.
- [15] 周瑾艳, 陈玲, 毛沅文, 等. 罗丹明 B 纯度标准物质的研究[J]. 化学分析计量, 2016, 25(4): 1–4.
- Zhou JY, Chen L, Mao YW, *et al.* Development of rhodamine B certified reference material [J]. Chem Anal Meterag, 2016, 25(4): 1–4.
- [16] 周瑾艳, 黄彦捷, 白英臣, 等. 差示扫描量热法和质量平衡法测定林丹的纯度[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 3932–3937.
- Zhou JY, Huang YJ, Bai YC, *et al.* Determination of purity of Lindane by differential scanning calorimetry and mass balance [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(15): 3932–3937.
- [17] JJF 1006-1994 一级标准物质研制技术规范[S].
- JJF 1006-1994 Technical norm of primary reference materials [S].
- [18] ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference material producers [S].
- [19] ISO Guide 35 Reference materials-General and statistical principles for certification [S].
- [20] JJF 1343-2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S].
- JJF 1343-2012 General and statistical principles for characterization for reference materials [S].

(责任编辑: 武英华)

作者简介



黄梓宸, 硕士, 主要研究方向为化学计量与气体分析。
E-mail: hehehk1991@163.com



黄彦捷, 博士, 工程师, 主要研究方向为生物计量及荧光技术。
E-mail: yjhuang@scm.com.cn