

离子色谱法测定生活饮用水中4种阴离子含量的 不确定度评定

王艳鑫^{1*}, 张亚南², 刘瑞朋², 尹少禹¹

(1. 张家口市疾病预防控制中心, 张家口 075100; 2. 雄县疾病预防控制中心, 保定 071000)

摘要: **目的** 评定离子色谱法测定生活饮用水中 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 4种阴离子含量的不确定度, 提高实验结果准确性。**方法** 依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》分析实验过程中引入的不确定度来源, 计算各不确定度分量, 最终合成扩展不确定度。**结果** 在 95%的置信区间下, 样品检测结果: F⁻含量为(0.034±0.002) mg/L, Cl⁻含量为(0.617±0.027) mg/L, NO₃⁻含量为(0.345±0.076) mg/L, SO₄²⁻含量为(2.387±0.049) mg/L(k=2)。**结论** 在实验过程中, 不确定度主要来自标准曲线的拟合, 其次是制备标准溶液和测量的重复性。**关键词:** 离子色谱法; 不确定度; 氟化物; 氯化物; 硝酸盐; 硫酸盐

Uncertainty evaluation of determination of 4 anions in drinking water by ion chromatography

WANG Yan-Xin^{1*}, ZHANG Ya-Nan², LIU Rui-Peng², YIN Shao-Yu¹

(1. Zhangjiakou Center for Disease Control and Prevention, Zhangjiakou 075100, China; 2. Xiongxian County Center for Disease Control and Prevention, Baoding 071000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of the determination of F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ in drinking water by ion chromatography, and to improve the accuracy of experimental results. **Methods** According to JJF 1059.1-2012 *Assessment and expression of measurement uncertainty*, the sources of uncertainty introduced during the experiment were analyzed, and the various uncertainty components were calculated, and finally the extended uncertainty was synthesized. **Results** Under the 95% confidence interval, the sample detection results were as follows: the content of F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ was (0.034±0.002), (0.617±0.027), (0.345±0.076) and (2.387±0.049) mg/L (k=2), respectively. **Conclusion** In the experimental process, the uncertainty mainly comes from the fitting of the standard curve, followed by the preparation of the standard solution and the repeatability of the measurement.

KEY WORDS: ion chromatography; uncertainty; fluoride; chloride; nitrate; sulfate

1 引言

随着生活水平的提高和我国水环境污染问题的日益严峻, 饮水安全问题逐渐进入人们的视野, 引起大众的关[1,2]。氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐是 GB 5749-2006

《生活饮用水卫生标准》[3]中规定的常规检测指标, 是与人体健康密切相关的重要指标。长期饮用氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐超标的水, 会对人体造成多种伤害[4]。目前氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐的检测方法较多[5], 其中离子色谱法具有操作简单、检测速度快、检测灵敏度

*通讯作者: 王艳鑫, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wangyanxin1234@126.com

*Corresponding author: WANG Yan-Xin, Master, Technician, Zhangjiakou Center for Disease Control and Prevention, No.2, Xiyuan Road, Qiaoxi District, Zhangjiakou 075000, China. E-mail: wangyanxin1234@126.com

高等优点,是检测氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐最重要的方法之一^[6]。不确定度是表征测量结果分散性的重要参数,对测量结果的完整可靠表达具有重要意义,随着不确定度理论在我国的逐步推广,合理评定测量结果的不确定度在数据比对、方法确认等方面具有十分广泛的应用^[7,8]。目前国内评定单项离子不确定度的报道较多^[9],但一次同时评定多种离子不确定度的报道较为少见,且由于环境不同,使用仪器不同,不确定度的评定结果也有所不同。

本研究依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[10],采用离子色谱法同时对生活饮用水中氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐的含量进行检测,并分析检测过程中不确定度来源,对各不确定度分量加以评定,以期完整表达测量结果,为改进实验方法,提高结果准确度提供科学依据。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

CIC-200 型离子色谱仪(青岛盛瀚色谱技术有限公司); CCH-E20-S 型超纯水器(湖南创纯水处理设备有限公司)。

水中氟溶液标准物质(标准值 1000 mg/L, 扩展不确定度 1%)、水中氯根离子溶液标准物质(标准值 1000 mg/L, 扩展不确定度 0.7%)、水中硝酸根离子溶液标准物质(标准值 1000 mg/L, 扩展不确定度 0.7%)、水中硫酸根离子溶液标准物质(标准值 1000 mg/L, 扩展不确定度 0.7%)(中国计量科学研究院提供的有证标准物质); 碳酸钠(优级纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

本文实际样品取自本实验室自来水。

2.2 溶液制备

F 单标中间液的配制: 使用 10 mL 单标线吸量管取 10 mL 氟溶液标准物质于 100 mL 容量瓶中并定容, 配制成 F 单标中间液, 浓度为 100 mg/L。

标准储备液的配制: 使用 5 mL 刻度吸量管移取 2.5 mL F 单标中间液, 5.0 mL 氯根离子溶液标准物质, 1.5 mL 硝酸根离子溶液标准物质, 5.0 mL 硫酸根离子溶液标准物质于 100 mL 容量瓶中, 并用纯水定容, 配制成混合标准储备液。

标准系列溶液的配制: 分别使用 1、2、5、10 mL 单标吸量管取 1、2、3、5、10 mL 混合标准使用液, 分别定容于 100 mL 容量瓶中, 配制成标准系列溶液。

2.3 实验方法

2.3.1 样品处理与测定

水样经过 0.22 μm 滤膜后直接上机测定, 外标法定量。

2.3.2 仪器条件

Shodex IC SI-52 4E 色谱柱(4.0 mm × 250 mm), 柱温 45 °C, 流动相采用 4.8 mmol/L Na₂CO₃ 溶液, 等度洗脱, 流速 0.7 mL/min, 进样量 100 μL, 抑制电流 70 mA。

2.3.3 不确定度测量模型

试样中的阴离子的含量按下式计算:

$$C_x = \frac{A_i - a}{b}$$

注: C_x : 样品中阴离子的含量(mg/L), A_i : 实际响应值, a : 标准曲线截距, b : 标准曲线斜率。

3 结果与分析

3.1 不确定度来源分析

本研究不确定度来源主要有标准溶液引入的不确定度 $u_{(c)}$ (包括标准物质引入的不确定度, 以及在标准溶液配制过程中引入的不确定度), 标准曲线拟合引入的不确定度 $u_{(曲)}$, 以及样品重复测量引入的不确定度 $u_{(f)}$ 。

3.2 标准溶液引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c)$

3.2.1 标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(C_0)$

本研究所用标准物质均为中国计量科学研究院提供的有证标准物质, 根据标准物质证书, 在 $k=2$ 时, F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 标准物质扩展标准不确定度分别为 1%、0.7%、0.7%、0.7%, 所以标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(C_0)$ 分别为:

$$u_{rel \text{ 氟化物}}(C_0) = \frac{1\%}{2} = 0.0050; u_{rel \text{ 氯化物}}(C_0) = \frac{0.7\%}{2} = 0.0035;$$

$$u_{rel \text{ 硝酸盐}}(C_0) = \frac{0.7\%}{2} = 0.0035; u_{rel \text{ 硫酸盐}}(C_0) = \frac{0.7\%}{2} = 0.0035。$$

3.2.2 配制标准储备液引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(V_1)$

氟化物标准储备液配制过程中用到 10 mL 单标线吸量管 1 次, 根据 JJG 196-2006《常用玻璃量具检定规程》^[11], 10 mL 单标线吸量管容量允差为 0.02 mL, 容量允差引入的不确定度属于 B 类不确定度, 按照矩形分布计算, 包含因子 $k=\sqrt{3}$, 所以 10 mL 单标线吸量管容量允差引入的相对标准不确定度: $u_{rel}(V) = \frac{0.02}{10 \times \sqrt{3}} = 0.001155$, 实验室温度

变化为 ± 3 °C, 温度变化引入的不确定度属于 B 类不确定度^[12,13], 按照矩形分布计算, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 远远大于玻璃的膨胀系数, 所以只考虑温度对溶液体积的影响, 而忽略其对玻璃仪器体积的影响^[14], 所以由温度变化引入的相对标准不确定度为: $u_{rel}(T) =$

$$\frac{10 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{10 \times \sqrt{3}} = 0.000364, \text{ 合成容量允差引入的相对标}$$

准不确定度 $u_{rel}(V)$ 和温度变化引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(T)$, 10 mL 单标线吸量管引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(10 \text{ mL}) = \sqrt{u_{rel}(V)^2 + u_{rel}(T)^2} = 0.001211。 \text{ 配制过程中用}$$

到 5 mL 刻度吸量管 1 次, 其容量允差引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.025}{5 \times \sqrt{3}} = 0.002887$, 温度引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(T) = \frac{2.5 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{5 \times \sqrt{3}} = 0.000182$, 所以 5 mL 刻度吸量管引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(5 \text{ mL}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} = 0.002893$ 。配制过程中用到 100 mL 容量瓶 2 次, 100 mL 容量瓶容量允差引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} = 0.000577$, 温度引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(T) = \frac{100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{100 \times \sqrt{3}} = 0.000364$, 所以 100 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(100 \text{ mL}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} = 0.000682$ 。所以氟化物标准储备液配制过程玻璃器具引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}(10 \text{ mL})^2 + u_{\text{rel}}(5 \text{ mL})^2 + 2u_{\text{rel}}(100 \text{ mL})^2} = 0.003210$ 。

3.2.3 配制标准系列溶液引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$

氟化物标准系列溶液配制过程中用到 1 mL 单标线吸量管 2 次, 其容量允差引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.007}{1 \times \sqrt{3}} = 0.004041$, 温度变化引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(T) = \frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000364$, 所以 1 mL 单标线吸量管引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(1 \text{ mL}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} = 0.004057$; 用到 2 mL 单标线吸量管 2 次, 其容量允差引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.010}{2 \times \sqrt{3}} = 0.002887$, 温度变化引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(T) = \frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000364$, 合成得到 2 mL 单标线吸量管引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(2 \text{ mL}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} = 0.002910$; 用到 5 mL 单标线吸量管 1 次, 其容量允差引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.015}{5 \times \sqrt{3}} = 0.001732$, 温度变化引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(T) = \frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000364$, 合成得到 5 mL 单标线吸量管引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(5 \text{ mL}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} = 0.001770$; 用到 10 mL 单标线吸量管 1 次, 其容量允差引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.020}{10 \times \sqrt{3}} = 0.001155$, 温度变化引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(T) = \frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000364$, 合成得到 10 mL 单标线吸量管引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(10 \text{ mL}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} = 0.001211$; 用到 100 mL 容量瓶 5 次, 其容量允差引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}} = 0.000577$, 和温度变化引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(T) = \frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000364$, 合成得到 100 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(100 \text{ mL}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} = 0.000682$ 。所以氟化物标准系列溶液制备过程玻璃器具引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_2) = \sqrt{2u_{\text{rel}}(1 \text{ mL})^2 + 2u_{\text{rel}}(2 \text{ mL})^2 + u_{\text{rel}}(5 \text{ mL})^2 + u_{\text{rel}}(10 \text{ mL})^2 + 5u_{\text{rel}}(100 \text{ mL})^2} = 0.007535$, 根据不确定度传递的规律, 氟化物标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}(\text{氟化物})(C_0)^2 + u_{\text{rel}}(V_1)^2 + u_{\text{rel}}(V_2)^2} = 0.009626$ 。

同理, 分别评定氯化物、硝酸盐、硫酸盐标准溶液配制引入的不确定度, 计算过程不再重复, 评定结果如表 1 所示。

同理, 分别评定氯化物、硝酸盐、硫酸盐标准溶液配制引入的不确定度, 计算过程不再重复, 评定结果如表 1 所示。

3.3 标准曲线引入的不确定度 $u_{\text{曲}}$

标准物质配制 5 个标准点, 每个标准点平行测量 3 次取平均值, 采用最小二乘法对数据进行拟合, 测定结果及拟合结果如表 2 所示。

根据贝塞尔公式 $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (a + bc_i)]^2}{n - 2}}$ 计算残差标准差 S , 标准曲线拟合引入的不确定度 $u_{\text{曲}}$ 根据公式 $u_{\text{曲}} = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}}$ 计算, 相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{曲})$ 根据公式 $u_{\text{rel}}(\text{曲}) = \frac{u_{\text{曲}}}{C_0}$ 计算, 式中 A_i 为实际响应值; a 为标准曲线截距; b 为标准曲线斜率; $P=7$ 为样品平行测定次数; $n=15$ 为标准溶液总测定次数; C_0 为样品含量, mg/L; \bar{C} 为校准曲线的中心点含量, mg/L, C_j 为各校准点测得值, mg/L。计算结果如表 3 所示。

表 1 标准溶液引入不确定度汇总表
Table 1 Summary table of uncertainty introduced by standard solutions

项目	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
标准物质 $u_{\text{rel}}(C_0)$	0.005	0.0035	0.0035	0.0035
标准储备液 $u_{\text{rel}}(V_1)$	0.003210	0.002989	0.002968	0.002989
标准系列 $u_{\text{rel}}(V_2)$	0.007573	0.007535	0.007535	0.007535
$u_{\text{rel}}(c)$	0.009626	0.008830	0.008830	0.008830

表 2 标准曲线汇总表
Table 2 Summary table of standard curve

F ⁻		Cl ⁻		NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
浓度/(mg/L)	平均响应值	浓度/(mg/L)	平均响应值	浓度/(mg/L)	平均响应值	浓度/(mg/L)	平均响应值
0.025	84782	0.5	728697	0.15	124424	0.5	601709
0.050	202406	1.0	1660269	0.30	283056	1.0	1226877
0.075	284571	1.5	2400246	0.45	403274	1.5	1780530
0.125	485486	2.5	4436392	0.75	726802	2.5	3165985
0.250	948204	5.0	9023911	1.5	1434992	5.0	6579879
斜率 <i>b</i>	3803063.9	斜率 <i>b</i>	1851302.4	斜率 <i>b</i>	971074.3	斜率 <i>b</i>	1336017.8
截距 <i>a</i>	1768.1	截距 <i>a</i>	-237832	截距 <i>a</i>	-17267.2	截距 <i>a</i>	-134641.4
<i>r</i> ²	0.9992	<i>r</i> ²	0.9994	<i>r</i> ²	0.9994	<i>r</i> ²	0.9993

表 3 标准曲线引入不确定度汇总表
Table 3 Summary table of Uncertainty introduced by the standard curve

项目	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
残差标准差 <i>S</i>	5185.392	44104.732	73126.789	35033.405
<i>P</i>	7	7	7	7
<i>n</i>	15	15	15	15
<i>C</i> ₀ /(mg/L)	0.0336	0.6171	0.3451	2.3870
\bar{C} /(mg/L)	0.1050	2.1000	0.6300	2.1000
$(C_0 - \bar{C})^2$	0.0051	2.1990	0.0812	0.0824
$\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2$	0.09525	38.1	3.429	38.1
<i>u</i> _(曲) /(mg/L)	0.000699	0.012316	0.036365	0.012065
<i>u</i> _{rel(曲)}	0.020813	0.019957	0.105375	0.005105

3.4 重复性引入的不确定度 *u*(*f*)

实验过程中, 实验人员操作熟练度引入的重复性分量, 环境变化导致样品取用时定量环节的重复性分量, 离子色谱仪本身变动性引入的重复性分量对测定结果的分散性都有贡献, 测量重复性引入的不确定度是由各步骤重复性分量所合成的^[15], 所以本文不再对上述步骤中重复性分量引入的不确定度进行单独评定。样品重复测量 7 次, 重复性引入的标准不确定度通过公式 $u(f) = \frac{S(R)}{\sqrt{n}}$ 计算, *S*(*R*) 为标准偏差, *n* 为测定次数, 相对标准不确定度通过公式 $u_{rel}(f) = \frac{u(f)}{C_0}$ 计算, 计算结果如表 4 所示。

可以看出 NO₃⁻ 的测定结果分散性较大, 这导致了 NO₃⁻ 重复性引入的不确定度分量远远大于其他项目重复性引入的不确定度分量。采用 Grubbs 检验法对 NO₃⁻ 可疑值 1 和 7 进行验证, *G*₁=1.52, *G*₇=1.30, 均小于 *G*_{0.95,7}(双尾)=2.02, 所以 1 和 7 均是正常值, 予以保留。造成 NO₃⁻ 的测定结果分散性变大的主要原因可能是由于仪器对 NO₃⁻ 的响应波

动较大, 同时样品在保存过程中未加入稳定剂浓硫酸(每升水样应加入 0.8 mL 浓硫酸), 而检测历时又相对较长, 致使 NO₃⁻ 含量发生变化, 检测分散性变大。

3.5 合成相对扩展不确定度

合成相对标准不确定度的分量分别为标准溶液引入的不确定度分量 *u*_{rel}(*c*); 标准曲线拟合引入的不确定度分量 *u*_{rel}(曲); 重复测量引入的不确定度分量 *u*_{rel}(*f*), 依据公式 $u_{rel} = \sqrt{u_{rel}(c)^2 + u_{rel}(曲)^2 + u_{rel}(f)^2}$ 计算合成相对标准不确定 *u*_{rel}, 按照国际惯例, 取置信度 95%, 包含因子 *k*=2, 则相对扩展不确定度 *U*(*C*_x) = *k* × *u*_{rel}, 计算结果表 5 所示。

3.6 结果报告

根据公式 $U = U(C_x) \times C_0$ 计算样品中各阴离子扩展不确定度, 所以 $U(F^-) = 0.0481 \times 0.0336 = 0.0016$ mg/L, $U(Cl^-) = 0.0438 \times 0.6171 = 0.0270$ mg/L, $U(NO_3^-) = 0.2204 \times 0.3451 = 0.0761$ mg/L, $U(SO_4^{2-}) = 0.0205 \times 2.3870 = 0.0489$ mg/L。结果报告如表 6 所示。

表 4 样品测量结果表
Table 4 Measurement results of samples

样品	F ⁻ /(mg/L)	Cl ⁻ /(mg/L)	NO ₃ ⁻ /(mg/L)	SO ₄ ²⁻ /(mg/L)
1	0.0339	0.6131	0.3883	2.3843
2	0.0338	0.6143	0.3563	2.3890
3	0.0346	0.6191	0.3668	2.3839
4	0.0327	0.6162	0.3493	2.3862
5	0.0332	0.6197	0.3273	2.3866
6	0.0340	0.6175	0.3193	2.3796
7	0.0331	0.6199	0.3082	2.3994
平均值 C_0	0.0336	0.6171	0.3451	2.3870
$S_{(R)}$ 标准偏差	0.000647	0.002690	0.028356	0.006194
$u_{(f)}$	0.000244	0.001017	0.010717	0.002341
$u_{rel(f)}$	0.007274	0.001647	0.031056	0.000981

表 5 相对扩展不确定度汇总表
Table 5 Relative expanded uncertainty summary table

项目	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
标准溶液 $u_{rel(c)}$	0.009626	0.008830	0.008830	0.008830
标准曲线 $u_{rel(曲)}$	0.020813	0.019957	0.105375	0.005105
重复性 $u_{rel(f)}$	0.007274	0.001647	0.031056	0.000981
相对标准不确定度 u_{rel}	0.024057	0.021885	0.110215	0.010247
相对扩展不确定度 $U_{(Cx)}$	0.0481	0.0438	0.2204	0.0205

表 6 结果报告表
Table 6 Results report form

项目	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
含量/(mg/L)	0.034±0.002	0.617±0.027	0.345±0.076	2.387±0.049

4 结 论

本文采用离子色谱法对生活饮用水中 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 4 种阴离子的含量进行检测, 并对实验过程中引入的不确定度进行了评定, 检测结果报告 F⁻ 含量为 (0.034±0.002) mg/L, $k=2$; Cl⁻ 量为 (0.617±0.027) mg/L, $k=2$; NO₃⁻ 含量为 (0.345±0.076) mg/L, $k=2$; SO₄²⁻ 含量为 (2.387±0.049) mg/L, $k=2$, 4 种阴离子含量均符合 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[3]规定。

检测过程中不确定度主要来源有标准溶液, 标准曲线拟合和重复性测量。其中标准曲线拟合所引入不确定度分量对总不确定度贡献最大, 其次为标准溶液引入的不确定度, 最后为重复性测量引入的不确定度, 这与其他多数

评定离子色谱法不确定度的文献^[16-18]报道相一致。本研究 NO₃⁻ 标准曲线拟合和重复性测量引入的不确定度比其他项目大很多, 主要原因可能是由于仪器对 NO₃⁻ 响应的波动性较大, 而样品在保存过程中未加入稳定剂浓硫酸, 测量时间又比较长, 样品 NO₃⁻ 含量变化, 导致重复性测量引入的不确定度增大。

因此, 在以后的实际工作中, 首先应稳定仪器, 规范人员操作, 使用检定过的实验量具; 其次要通过预实验确定标准曲线校准点浓度范围, 使标准曲线重心与样品含量相接近, 同时增加标准点测量次数, 优化标准曲线; 最后在样品采集和保存过程中应按要求加入稳定剂, 对不稳定的项目要尽快检测, 最终达到降低实验不确定度, 提高结果准确性的目的。

参考文献

- [1] 李学莲, 杨春雷. 基于离子色谱法的水中四种阴离子测定研究[J]. 当代化工, 2018, 47(10): 2245-2249.
Li XL, Yang CL. Determination of four anions in water by ion chromatography [J]. *Contempor Chem Ind*, 2018, 47(10): 2245-2249.
- [2] 张永志, 陈楠, 佟玲. 电感耦合等离子体光谱法检测矿泉水中重金属[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(4): 154-157.
Zhang YZ, Chen N, Tong L. Determination of heavy metal in mineral water by ICP-MS [J]. *Food Res Dev*, 2019, 40(4): 154-157.
- [3] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [4] 赵桂鹏, 吴春艳, 沈纳敏, 等. 2016 年-2017 年西安地区农村饮用水中氟化物、硝酸盐氮、氯化物、硫酸盐调查分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(22): 2769-2774.
Zhao GP, Wu CY, Shen NM, *et al.* Investigation and analysis of fluoride, nitrate nitrogen, chloride and sulfate in Xi'an rural drinking water in 2016 and 2017 [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2019, 29(22): 2769-2774.
- [5] 谢南容, 刘军, 谢怀杰. 离子色谱法测定生活饮用水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 含量的研究[J]. 医疗卫生装备, 2017, 38(1): 97-100.
Xie NR, Liu J, Xie HJ. Study on contents of F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in drinking water by ion chromatography [J]. *Chin Med Equip J*, 2017, 38(1): 97-100.
- [6] 黄奕涛, 文雪姬. 离子色谱法同时测定水中 6 种阴离子[J]. 华南预防医学, 2019, 45(4): 389-391.
Huang YT, Wen XJ. Simultaneous determination of six anions in water by ion chromatography [J]. *South China J Prev Med*, 2019, 45(4): 389-391.
- [7] 熊含鸿, 李南, 何海茵, 等. 气相色谱法测定白酒中氰化物的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4062-4067.
Xiong HH, Li N, He HY, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of cyanide in liquor by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(13): 4062-4067.
- [8] 管阳凡, 杨惠琴, 郭德华. 农药残留检测用联苯三唑醇和丙硫菌唑 标准物质的定值与不确定度评估[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(1): 91-95.
Guan YF, Yang HQ, Guo DH. Evaluation of determination and uncertainty of biphenyltriazole and prothionazole standard substances for pesticide residue detection [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2019, 55(1): 91-95.
- [9] 汪廷彩, 谭靖怡, 蔡展帆, 等. 离子色谱法测定包装饮用水中的溴酸盐 不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 2293-2297.
Wang TC, Tan JY, Cai ZF, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of bromate in packaged drinking water by ion chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(12): 2293-2297.
- [10] JJF 1059.1-2012 国家计量技术规范 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.1-2012 National technical specification for metrology-Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [11] JJG 196-2006 国家计量检定规程 常用玻璃量器检定规程[S].
JJG 196-2006 National metrological verification regulations-Verification regulation of working glass container [S].
- [12] 赵春华. 离子色谱法测定生活饮用水中氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐含量的不确定度分析[J]. 分析仪器, 2018, (6): 117-122.
Zhao CH. Uncertainty analysis for determination of fluoride, chloride, nitrate and sulfate in drinking water by ion chromatography [J]. *Anal Instrum*, 2018, (6): 117-122.
- [13] 王春艳, 聂绪恒, 袁毅, 等. 玉米中黄曲霉毒素 B₁ 测定的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 89-94.
Wang CY, Nie XH, Yuan Y, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of aflatoxin B₁ in maize [J]. *Food Res Dev*, 2019, 40(16): 89-94.
- [14] 俞建国. 离子色谱法测定地下水中硝酸盐氮含量的不确定度评定[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(4): 250-255.
Yu JG. Uncertainty evaluation of content of nitrate in underground water by ion chromatography [J]. *Anal Test Technol Instrum*, 2018, 24(4): 250-255.
- [15] 夏用恢, 罗诚. 电感耦合等离子体质谱法检测红薯粉条中铝和钛含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(14): 4681-4686.
Xia YH, Luo C. Uncertainty evaluation for determination of aluminium and titanium content in sweet potato vermicelli by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(14): 4681-4686.
- [16] 漆辉, 杨刚, 肖文雄, 等. ICS-90 型离子色谱测定饮用水中硫酸根离子的不确定度分析[J]. 四川农业大学学报, 2011, 29(2): 235-239.
Qi H, Yang G, Xiao WX, *et al.* Analysis of uncertainty in determination of sulfate in drinking water by ICS-90 ion chromatography [J]. *J Sichuan Agric Univ*, 2011, 29(2): 235-239.
- [17] 宋卫得, 袁晓鹰, 厉雪芹, 等. 抑制电导离子色谱法测定蔬菜中硝酸盐的不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2016, (7): 187-192.
Song WD, Yuan XY, Li XQ, *et al.* Uncertainty evaluation of nitrate determination in vegetables by ion chromatography with suppressed conductivity detector [J]. *China Food Add*, 2016, (7): 187-192.
- [18] 许珺, 梁卫玖, 许浩. 离子色谱法测定 PM_{2.5} 中的铵离子[J]. 上海预防医学, 2019, 31(6): 520-523.
Xu J, Liang WJ, Xu H. Ion chromatography in determination of ammonium ion in PM_{2.5} [J]. *Shanghai J Prev Med*, 2019, 31(6): 520-523.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



王艳鑫, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: wangyanxin1234@126.com