

离子色谱法同时测定饮用水中 5 种消毒副产物的 不确定度评定

赵 莹, 尹丹阳*

(陕西省疾病预防控制中心, 西安 710054)

摘 要: **目的** 评定离子色谱法同时测定饮用水中 5 种消毒副产物含量的不确定度。**方法** 按照 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》进行饮用水中溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸、亚氯酸盐、氯酸盐含量的测定。应用测量不确定度评定理论, 分析测量不确定度的来源并对各分量进行不确定度评定, 计算合成标准不确定度和绝对扩展不确定度, 明确对测试结果有重要影响的分量。**结果** 在 95% 的置信区间内, 样品中 5 种消毒副产物溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸、亚氯酸盐和氯酸盐的含量依次为 (2.00 ± 0.075) 、 (2.04 ± 0.062) 、 (0.99 ± 0.054) 、 (12.6 ± 0.35) 、 (9.41 ± 0.24) mg/L ($k = 2$)。**结论** 影响测量不确定度的主要因素是曲线拟合产生的不确定度和由标准溶液引入的不确定度。实验中应该提高标准溶液配制的准确性和标准曲线测定的精密度。

关键词: 离子色谱; 消毒副产物; 不确定度

Uncertainty evaluation for the simultaneous determination of 5 kinds of disinfection by-products in drinking water by ion chromatography

ZHAO Ying, YIN Dan-Yang*

(Center for Disease Control and Prevention of Shaanxi Province, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: **Objective** To evaluate the uncertainty for the simultaneous determination of 5 disinfection by-products content in drinking water by ion chromatography. **Methods** According to GB/T 5750.10-2006 *Standard test methods for drinking water disinfection by-products indicators*, the content of bromate, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, chlorite, chlorate in drinking water was measured. Applying the evaluation theory of measurement uncertainty, the source of measurement uncertainty was analyzed, the uncertainty of each component was evaluated, the composite standard uncertainty and the absolute extended uncertainty was calculated, and the components those had important influence on the test results were defined. **Results** Within the 95% confidence interval, the content of the 5 disinfection byproducts bromate, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, chlorite, and chlorate in the sample was (2.00 ± 0.075) , (2.04 ± 0.062) , (0.99 ± 0.054) , (12.6 ± 0.35) , (9.41 ± 0.24) mg/L ($k = 2$). **Conclusion** The main factors affecting the uncertainty of measurement are the uncertainty generated by curve fitting and the uncertainty introduced by standard solution. The accuracy of standard solution preparation and the precision of standard curve determination should be improved in the experiment.

KEY WORDS: ion chromatography; disinfection by-products; uncertainty

*通讯作者: 尹丹阳, 硕士, 理化检验师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: yindanyang110@163.com

*Corresponding author: YIN Dan-Yang, Master, Physical and Chemical Examiner, Center for Disease Control and Prevention of Shaanxi Province, Xi'an, 710054, China. E-mail: yindanyang110@163.com

1 引言

消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)是指饮用水消毒处理过程中消毒剂与水中有机物反应产生的一系列化合物。目前,饮用水消毒副产物对人体健康的影响和危害已经广受关注^[1,2]。我国的瓶装饮用水基本采用臭氧消毒,当饮用水水源中存在一定量的前驱溴离子,臭氧的强氧化作用会生成消毒副产物溴酸盐(BrO_3^-)。溴酸盐已被国际癌症研究机构定为 2B 级潜在致癌物,具有一定的 DNA 和染色体遗传毒性^[3,4]。在已知的加氯消毒产生的消毒副产物中,非挥发性的卤代乙酸含量约占总量的 13%,其中以二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)含量最高,致癌风险大^[5,6]。二氧化氯消毒法产生的消毒副产物主要是亚氯酸盐(ClO_2^-)和氯酸盐(ClO_3^-),对人体有较大的毒理学影响,在体内产生过氧化氢,使红细胞氧化变性成为无色的正铁血蛋白,引起溶血性贫血,影响肝功能和免疫反应等^[7]。国家标准 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[8]规定溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸、亚氯酸盐、氯酸盐的限值较低,依次为 0.01、0.05、0.1、0.7、0.7 mg/L。因此,对饮用水中 5 种消毒副产物含量检测的准确性要求就显得至关重要。

不确定度是与测量结果相关联的参数,用于表征合理赋予被测量的值的分散性,能够如实地反映测量的可信度^[9]。在测量结果的完整表示中应体现测量不确定度,以评价该结果的准确性和置信度。作为测量结果的评价指标,测量不确定度分析能够为测量结果的比较提供公认一致的依据。不确定度越小,表明测量水平越高,测量结果准确性越高。通过对测量结果不确定度的评定,明确对测试结果有重要影响的分量,对进一步提高实验准确度,优化测试方法有着重要意义,在实验室质控、方法确认、数据比对、测量结果临界值的判断等方面体现了显著作用^[10]。

蔡刚等^[11,12]都对离子色谱法测定生活饮用水中一种或几种消毒副产物的不确定度进行了研究,由于测量程序等客观条件不同,获得影响量的方法不同,以及不确定度评定方式的差异,最后计算得到的标准不确定度的情况也不尽相同。本研究结合实际检测条件,根据 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》^[13]提供的检测方法,参考国家质量监督检验检疫总局发布的国家计量技术规范 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》建立数学模型^[9],对离子色谱法同时测定水中 5 种消毒副产物的不确定度因素进行分类评定,对各个不确定度来源,如测量结果重复性、标准溶液(包括标准物质、标准储备液配制、标准中间液配制、标准系列配制)、标准工作曲线拟合等进行分析和量化,对测量不确定度的各分量进行不确定度评定,计算出合成相对标准不确定度和扩展不确定度,明确对测试结果有重要影响的分量,为超出标准限值的检测数据提供可靠的数据参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

ICS-5000+ 离子色谱仪(美国赛默飞世尔公司); QUINTIX224-11CN 分析天平(美国 Sartorius 公司); Advantage A10 Milli-Q 型超纯水机(美国 Millipore 公司)。查检定证书可知, A 级 100 mL 容量瓶,允许误差 ± 0.10 mL; A 级 25 mL 容量瓶,允许误差 ± 0.03 mL; A 级 10 mL 容量瓶,允许误差 ± 0.02 mL; 100~1000 μL 的可调移液器,相对扩展不确定度 $u_{(t)}$ 为 0.01, 1000~5000 μL 的可调移液器,相对扩展不确定度 $u_{(t)}$ 为 0.005。

溴酸盐标准溶液(1000 mg/L, GBW(E)08676-1706, 中国计量科学研究院); 氯酸盐标准溶液(1000 mg/L)、亚氯酸盐标准溶液(1000 mg/L)、二氯乙酸(纯度为 99%)(百灵威科技有限公司); 三氯乙酸(纯度: 99%, 日本 TCI 公司); 实验用水为一级水。

水样来源: 实验室自配模拟生活饮用水。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

标准储备溶液的配制: 使用万分之一分析天平分别准确称取二氯乙酸 0.1220 g 和三氯乙酸 0.1162 g 溶解于纯水中并定容至 100.0 mL。储备液含二氯乙酸和三氯乙酸的浓度分别为 1210.538、1154.844 mg/L。

混合标准中间液的配制: 使用量程为 100~1000, 1000~5000 μL 可调移液器分别精密量取 0.50 mL 浓度为 1000 mg/L 的溴酸盐标准溶液, 3.00 mL 浓度为 1000 mg/L 的亚氯酸盐标准溶液, 2.00 mL 浓度为 1000 mg/L 的氯酸盐标准溶液, 0.50 mL 浓度为 1210.538 mg/L 的二氯乙酸标准储备液, 0.30 mL 浓度为 1154.844 mg/L 的三氯乙酸标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用一级水定容, 配制成溴酸盐浓度为 50 mg/L, 亚氯酸盐浓度为 300 mg/L, 氯酸盐浓度为 200 mg/L, 二氯乙酸浓度为 60.527 mg/L, 三氯乙酸浓度为 34.645 mg/L 的混合标准中间液。

标准工作曲线的配制: 使用量程为 1000~5000 μL 可调移液器精密量取 2.50 mL 上述混合标准中间液于 25 mL 容量瓶中, 用一级水定容, 配制成 S6 标准工作液。使用量程为 100~1000, 1000~5000 μL 可调移液器依次精密量取 0.50、1.00、2.00、4.00、5.00 mL 的 S6 标准工作液于 10 mL 容量瓶中, 用一级水定容。配制成亚氯酸盐浓度依次为: 1.50、3.00、6.00、12.0、15.0、30.0 mg/L; 溴酸盐浓度依次为: 0.25、0.50、1.00、2.00、2.50、5.00 mg/L; 二氯乙酸浓度依次为: 0.303、0.605、1.211、2.421、3.026、6.053 mg/L; 氯酸盐浓度依次为: 1.00、2.00、4.00、8.00、10.0、20.0 mg/L; 三氯乙酸浓度依次为: 0.173、0.346、0.693、1.386、1.732、3.465 mg/L 的 S1、S2、S3、S4、S5、S6 混合系列标准工作液。

2.2.2 仪器条件

检测器: ICS-5000+ DC 电导检测器; 抑制器: ASRS 4 mm 阴离子抑制器; 色谱柱: AS19-HC 4 mm×250 mm Analytical 阴离子分析柱, AS19-HC 4 mm×50 mm Guard 保护柱; 淋洗液: KOH 淋洗液发生器, 流速: 1.0 mL/min; KOH 淋洗液梯度洗脱: 0~14 min, 4 mmol/L; 14.1~22 min, 10 mmol/L; 22~42 min, 10~45 mmol/L; 42~46 min, 45~4 mmol/L; 进样体积: 250 μL。

2.2.3 样品测定

在选定的色谱条件下, 将标准工作液依次进样, 以氢氧化钾溶液为淋洗液, 用电导检测器进行检测, 以保留时间定性, 外标法采用峰面积定量, 采用最小二乘法拟合峰面积(Y)对溶液的浓度(X)绘制标准曲线^[13], 得到直线回归方程: $Y = bX + a$ 。取 1.00 mL 待测样品, 用一级水稀释 25 倍后直接上机测定, 记录保留时间和峰面积, 根据标准曲线计算样品中亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、氯酸盐和三氯乙酸的浓度。

3 结果与分析

3.1 测量结果不确定度的来源

测量结果受许多具体因素的影响, 因此通常情况下不确定度由多个分量组成, 对每一个分量都要评定其标准不确定度并以实验标准差表征。测量不确定度的来源须根据实际测量情况进行具体分析, 其评定分量与整个实验过程中的测量仪器、测量方法、标准物质和操作过程等多因素相关。各因素产生的不确定度的评定方法分为测量不确定度的 A 类评定和 B 类评定, 其中测量不确定度的 A 类评定是指通过对一组观测列进行统计分析的方法; 而测量不确定度的 B 类评定是基于经验或其他信息的假定概率分布估算的方法^[14]。参考 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[9]并综合本次测量过程的具体情况, 5 种消毒副产物测量结果的相对不确定度主要来源包括: 样品重复测定引入的不确定度; 标准溶液引入的不确定度; 标准曲线拟合引入的不确定度; 进样体积引入的不确定度; 样品稀释引入的不确定度。其中样品重复测定引入的不确定度按 A

类不确定度评定, 其余来源按 B 类不确定度评定。

3.2 不确定度分量评定与计算

3.2.1 A 类不确定度的评定

样品重复测定引入的不确定度按 A 类不确定度评定。平行制备 6 份样品(Y-1~Y-6), 用离子色谱仪进行测定。重复测量结果的标准不确定度 $u(\bar{X})$ 为:

$$u(\bar{X}) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}}{\sqrt{n}}$$

重复测量结果的相对标准不确定度 $U_{rel}(rep)$ 为:

$$U_{rel}(rep) = u'(\bar{X}) = \frac{u(\bar{X})}{\bar{X}}$$

经计算, 样品重复测定引入的相对标准不确定度结果见表 1。

3.2.2 B 类不确定度的评定

B 类不确定度评定的方法是根据有关的信息或经验, 判断被测量的可能值区间。在测定过程中, B 类不确定度分量包括: 标准溶液配制引入的不确定度; 标准曲线拟合引入的不确定度; 样品稀释引入的不确定度; 分析仪器引入的不确定度等。

3.2.2.1 标准溶液引入的测量不确定度 $u_{rel}(c)$

(1)标准物质及标准储备液引入的不确定度 $u_{rel}(c_0)$

根据溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐的标准物质证书提供的信息, 其相对扩展不确定度 $u_{(s)}$ 为 0.3%、0.24%、0.24%, 按均匀分布, 包含因子 $k = 2$, 由标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_0) = \frac{u_{(s)}}{k}$, 则溴酸盐、亚氯酸盐和氯酸盐由标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_0)$ 依次为 0.0015、0.0012、0.0012。

纯度为 99%的二氯乙酸的相对标准不确定度:

$u_{rel}(p) = \frac{u_p}{p}$, 取三角分布, $k = \sqrt{6}$, $u_{rel}(p) = \frac{0.01/\sqrt{6}}{0.99} = 0.004124$ 。称量二氯乙酸时使用的是电子分析天平, 根据检定证书, 其最大允许误差为± 0.0002 g, 按矩形分布, 包含因子 $k = \sqrt{3}$, 标准不确定度为: $u_m = \frac{0.0002}{\sqrt{3}} = 0.0001155$ g, 称取 0.1220 g 二氯乙酸时的相对标准不确定度: $u_{rel}(m) = \frac{u_m}{m} = 0.0009465$ 。实验室温度波动为±3 °C,

表 1 样品重复测定引入的不确定度结果

Table 1 Results of uncertainty introduced by repeated sample determination

	Y-1 /(mg/L)	Y-2 /(mg/L)	Y-3 /(mg/L)	Y-4 /(mg/L)	Y-5 /(mg/L)	Y-6 /(mg/L)	算术平均 值 $\bar{X}/(mg/L)$	单次试验标 准差 S	标准不确定 度 $u(\bar{X})$	相对标准不确 定度 $U_{rel}(rep)$
亚氯酸盐	12.564	12.555	12.550	12.564	12.567	12.548	12.558	0.008075	0.003296	0.0002625
溴酸盐	1.999	2.005	1.994	2.009	1.994	1.991	1.999	0.007062	0.002883	0.001442
二氯乙酸	2.047	2.041	2.045	2.047	2.046	2.034	2.043	0.005086	0.002076	0.001016
氯酸盐	9.409	9.408	9.406	9.414	9.417	9.422	9.413	0.006121	0.002499	0.0002655
三氯乙酸	0.984	0.984	0.987	0.989	0.981	0.988	0.986	0.003017	0.001232	0.001250

水的体积膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。使用 100 mL 容量瓶定容时,查检定证书可知,100 mL 容量瓶的最大允许差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$,按矩形分布, $k = \sqrt{3}$,容量瓶引入的标准不确定度为: $u_1(V_0) = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.05774 \text{ mL}$,溶液温度变化引入的标准不确定度为: $u_2(V_0) = \frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 100}{\sqrt{3}} = 0.03637 \text{ mL}$,容量瓶引入的合成相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_0) = \frac{\sqrt{u_1(V_0)^2 + u_2(V_0)^2}}{100} = 0.0006824$ 。因此,二氯乙酸标准储备液配制过程的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_0) = \sqrt{u_{\text{rel}}(p)^2 + u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(V_0)^2} = 0.004281。$$

同理,使用相同方法配制三氯乙酸的标准储备液,称取 0.1162 g 三氯乙酸时的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(m) = \frac{u_m}{m} = 0.0009940$ 。因此,三氯乙酸标准储备液配制过程的不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_0) = \sqrt{u_{\text{rel}}(p)^2 + u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(V_0)^2} = 0.004297。$$

(2)混合标准中间液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(c_1)$

根据 2.2.1 所述方法配制亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、氯酸盐和三氯乙酸混合标准中间液,实验室温度条件同(1)。分别使用量程为 100~1000 μL 或 1000~5000 μL 的可调移液器量取标准储备液 1 次,使用 10 mL 容量瓶定容 1 次。量程为 100~1000 μL 或 1000~5000 μL 的可调移液器量取一定体积(V)的溶液时,可调移液器相对扩展不确定度 $u_{(t)}$ 见 2.1,取矩形分布, $k = \sqrt{3}$,其引入的标准不确定度为: $u_1(V_1) = \frac{V \times u_{(t)}}{\sqrt{3}}$ 。溶液温度变化引入的标准不确定度,按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, $u_2(V_1) = \frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times V}{\sqrt{3}} \mu\text{L}$ 。合成移液器引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\sqrt{u_1(V_1)^2 + u_2(V_1)^2}}{V}$ 。

在配制标准中间液时,代入各自量取体积计算,使用量程为 100~1000 μL 的可调移液器引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$ 为 0.005785,使用量程为 1000~5000 μL 的可调移液器引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$ 为 0.002910。

使用 10 mL 容量瓶定容时,查证书可知,10 mL 容量瓶容量允许差为 $\pm 0.02 \text{ mL}$,按矩形分布, $k = \sqrt{3}$,容量瓶引入的标准不确定度为: $u_1(V_2) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.01155 \text{ mL}$ 。溶液温度变化引入的标准不确定度为: $u_2(V_2) = \frac{3 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 10}{\sqrt{3}} = 0.003637 \text{ mL}$ 。合成容量瓶引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{\sqrt{u_1(V_2)^2 + u_2(V_2)^2}}{10} =$

0.001211。综合得出,配制标准中间液引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(c_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V_1)^2 + u_{\text{rel}}(V_2)^2}$ 。

由 2.2.1 可知,溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸使用量程为 100~1000 μL 的可调移液器配制混合标准中间液,混合标准中间液引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(c_1) = \sqrt{0.005785^2 + 0.001211^2} = 0.005910$;亚氯酸盐和氯酸盐使用量程为 1000~5000 μL 的可调移液器配制混合标准中间液,混合标准中间液引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(c_1) = \sqrt{0.002910^2 + 0.001211^2} = 0.003152$ 。

(3)标准系列溶液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(c_2)$

根据 2.2.1 所述方法配制亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、氯酸盐和三氯乙酸混合标准系列溶液时引入的相对标准不确定度计算过程同(2)。实验室温度条件同(1)。在配制标准系列时,使用量程为 1000~5000 μL 可调移液器量取混合标准中间液 1 次,使用量程为 100~1000 μL 可调移液器量取 S6 标准工作液 2 次,使用量程为 1000~5000 μL 可调移液器量取 S6 标准工作液 3 次。配制标准工作液时可调移液器引入的相对标准不确定度 $u_{1\text{rel}}(V_i)$ 同(2)计算方法一致。代入各自量取体积计算,配制标准系列时可调移液器引入的合成相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}1}(V_i) &= \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{1\text{rel}}(V_i)^2} \\ &= \sqrt{2 \times 0.005785^2 + 4 \times 0.002910^2} \\ &= 0.01004 \end{aligned}$$

配制标准系列溶液时容量瓶定容引入的相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(V_i)$ 同(2)的计算方法一致。使用 25 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(V_i)$ 为 0.000782。配制标准系列时,使用 25 mL 容量瓶定容 1 次,使用 10 mL 容量瓶定容 5 次,因此,容量瓶引入的合成相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}2}(V_i) &= \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{2\text{rel}}(V_i)^2} = \\ &= \sqrt{5 \times 0.001211^2 + 0.000782^2} = 0.002818。综合得出配制标准系列溶液引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(c_2) = \sqrt{u_{\text{rel}1}(V_i)^2 + u_{\text{rel}2}(V_i)^2} = \sqrt{0.01004^2 + 0.002818^2} = 0.01043$ 。结合以上结果可得标准溶液引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}(c_0)^2 + u_{\text{rel}}(c_1)^2 + u_{\text{rel}}(c_2)^2}$,其结果见表 2。$$

表 2 标准溶液引入的不确定度统计结果
Table 2 Results of uncertainty introduced by standard solutions

组分	标准储备液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(c_0)$	混合标准中间液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(c_1)$	标准系列溶液引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(c_2)$	标准溶液引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$
亚氯酸盐	0.0012	0.003152	0.01043	0.01096
溴酸盐	0.0015	0.005910	0.01043	0.01208
二氯乙酸	0.004281	0.005910	0.01043	0.01273
氯酸盐	0.0012	0.003152	0.01043	0.01096
三氯乙酸	0.004297	0.005910	0.01043	0.01273

3.2.2.2 进样体积引入的不确定度

离子色谱选用 250 μL 的进样环, 按估算会产生±0.1 μL 的偏差, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则标准不确定度: $u(fv) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.05773 \mu\text{L}$; 样品进样体积引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(fv) = \frac{0.05773}{250} = 0.0002309$ 。

3.2.2.3 样品稀释引入的不确定度

测定的模拟样品消毒副产物含量超出本方法的线性范围, 需要对样品进行稀释, 因此稀释过程中引入的不确定度也应进行计算。实验室温度条件同 3.2.2.1(1)。样品稀释 25 倍时, 使用量程为 100~1000 μL 的可调移液器量取 1000 μL 样品 1 次, 使用 25 mL 容量瓶定容 1 次, 相对标准不确定度的计算方法同 3.2.2.1(2)。则样品稀释 25 倍引入的合成相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(D) = \sqrt{0.005785^2 + 0.000782^2} = 0.005838$ 。

3.2.2.4 标准曲线拟合引入的不确定度

测量 6 个浓度的标准系列溶液, 分别得到相应的峰面积, 采用最小二乘线性回归法拟合, 得到线性方程 $Y = bX + a$, 线性相关系数 r , 具体结果见表 3。根据贝塞尔方程计算标准曲线的剩余标准差:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [y_j - (bx_j + a)]^2}{n - 2}}$$

标准曲线拟合引入的标准不确定度:

$$u_{\text{(curve)}} = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_b - x_a)^2}{\sum_{j=1}^n [x_j - x_b]^2}}$$

标准曲线引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(\text{curve}) = \frac{u(\text{curve})}{x_a}$$

- 各式中, n ——标准系列溶液测量次数, $n = 6$;
 p ——待测水样重复测量次数, $p = 6$;
 x_a ——待测水样浓度的平均值, mg/L;
 x_b ——标准系列溶液浓度的平均值;
 x_j ——标准系列溶液各点的浓度值, mg/L;
 y_j ——标准系列溶液各点的峰面积, $\mu\text{S} \times \text{min}$;
 a ——拟合标准曲线的截距;
 b ——拟合标准曲线的斜率。
各计算结果见表 3。

3.3 相对标准不确定度的合成

各个分量引入的相对标准不确定度结果见表 4。合成本次实验的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}(\text{rep})^2 + u_{\text{rel}}(c)^2 + u_{\text{rel}}(fv)^2 + u_{\text{rel}}(D)^2 + u_{\text{rel}}(\text{curve})^2}{}}。则合成$$

的标准不确定度: $u(C) = u_{\text{rel}}(C) \times x_a$, 各计算结果见表 4。

表 3 标准曲线拟合引入的不确定度统计结果
Table 3 Results of uncertainty introduced by calibration curve fitting

项目	标准系列	$x_j / (\text{mg/L})$	x_a	x_b	$y_j / (\mu\text{S} \times \text{min})$	b	a	S_{Ri}	S_R	$u(\text{curve})/\mu\text{L}$	$u_{\text{rel}}(\text{curve})$
亚氯酸盐	S1	1.50	12.56	11.25	2.322	1.4857	0.1463	-0.05285	0.1888	0.07370	0.005868
	S2	3.00			4.457	1.4857	0.1463	-0.1464			
	S3	6.00			8.999	1.4857	0.1463	-0.06150			
	S4	12.00			18.184	1.4857	0.1463	0.2093			
	S5	15.00			22.644	1.4857	0.1463	0.2122			
	S6	30.00			44.557	1.4857	0.1463	-0.1603			
溴酸盐	S1	0.25	1.999	1.875	0.255	1.0686	-0.0602	0.04805	0.04766	0.02579	0.01290
	S2	0.50			0.488	1.0686	-0.0602	0.01390			
	S3	1.00			1.002	1.0686	-0.0602	-0.006400			
	S4	2.00			2.032	1.0686	-0.0602	-0.04500			
	S5	2.50			2.559	1.0686	-0.0602	-0.05230			
	S6	5.00			5.325	1.0686	-0.0602	0.04220			
二氯乙酸	S1	0.303	2.043	2.270	0.223	0.7849	-0.0412	0.02638	0.01650	0.01218	0.005960
	S2	0.605			0.425	0.7849	-0.0412	-0.008665			
	S3	1.211			0.896	0.7849	-0.0412	-0.01331			
	S4	2.421			1.851	0.7849	-0.0412	-0.008043			
	S5	3.026			2.329	0.7849	-0.0412	-0.004907			
	S6	6.053			4.717	0.7849	-0.0412	0.007200			

续表 3

项 目	标准 系列	$x_j / (\text{mg/L})$	x_a	x_b	$y_j / (\mu\text{S}\times\text{min})$	b	a	S_{Ri}	S_R	$u(\text{curve})/\mu\text{L}$	$u_{\text{rel}}(\text{curve})$
氯 酸 盐	S1	1.00	9.413	7.500	1.305	1.3151	-0.0943	0.08420	0.05684	0.02550	0.002709
	S2	2.00			2.499	1.3151	-0.0943	-0.03690			
	S3	4.00			5.106	1.3151	-0.0943	-0.06010			
	S4	8.00			10.444	1.3151	-0.0943	0.01750			
	S5	10.00			13.038	1.3151	-0.0943	-0.01870			
	S6	20.00			26.222	1.3151	-0.0943	0.01430			
三 氯 乙 酸	S1	0.173	0.9860	1.299	0.072	0.5783	-0.0573	0.02925	0.02250	0.02291	0.02323
	S2	0.346			0.147	0.5783	-0.0573	0.004208			
	S3	0.693			0.329	0.5783	-0.0573	-0.01446			
	S4	1.386			0.722	0.5783	-0.0573	-0.02222			
	S5	1.732			0.931	0.5783	-0.0573	-0.01332			
	S6	3.465			1.963	0.5783	-0.0573	0.01649			

表 4 各分量的不确定度
Table 4 Uncertainty of each component

组分	不确定度 分量	来源	各分量的相对 标准不确定度	合成本次实验的 相对标准 不确定度 $u_{\text{rel}}(C)$	合成的标准不确 定度 $u(C)/(\text{mg/L})$	扩展不确定度 ($k=2$)/(mg/L)
亚氯酸盐	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	样品的重复测定	0.0002625	0.01374	0.1725	0.3450
	$u_{\text{rel}}(c)$	标准溶液及配制	0.01096			
	$u_{\text{rel}}(f_v)$	进样体积	0.0002309			
	$u_{\text{rel}}(D)$	样品稀释	0.005838			
	$u_{\text{rel}}(\text{curve})$	标准曲线拟合	0.005868			
溴酸盐	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	样品的重复测定	0.001442	0.01867	0.03732	0.07464
	$u_{\text{rel}}(c)$	标准溶液及配制	0.01208			
	$u_{\text{rel}}(f_v)$	进样体积	0.0002309			
	$u_{\text{rel}}(D)$	样品稀释	0.005838			
	$u_{\text{rel}}(\text{curve})$	标准曲线拟合	0.01290			
二氯乙酸	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	样品的重复测定	0.001016	0.01526	0.03117	0.06234
	$u_{\text{rel}}(c)$	标准溶液及配制	0.01273			
	$u_{\text{rel}}(f_v)$	进样体积	0.0002309			
	$u_{\text{rel}}(D)$	样品稀释	0.005838			
	$u_{\text{rel}}(\text{curve})$	标准曲线拟合	0.005960			
氯酸盐	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	样品的重复测定	0.0002655	0.01271	0.1197	0.2394
	$u_{\text{rel}}(c)$	标准溶液及配制	0.01096			
	$u_{\text{rel}}(f_v)$	进样体积	0.0002309			
	$u_{\text{rel}}(D)$	样品稀释	0.005838			
	$u_{\text{rel}}(\text{curve})$	标准曲线拟合	0.002709			
三氯乙酸	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	样品的重复测定	0.001250	0.02715	0.02677	0.05355
	$u_{\text{rel}}(c)$	标准溶液及配制	0.01273			
	$u_{\text{rel}}(f_v)$	进样体积	0.0002309			
	$u_{\text{rel}}(D)$	样品稀释	0.005838			
	$u_{\text{rel}}(\text{curve})$	标准曲线拟合	0.02323			

3.4 扩展不确定度的评定及结果报告

按正态分布,在置信水平95%下,包含因子取 $k=2$,则5种消毒副产物的扩展不确定度: $U=k \times u(C)$,计算结果见表4。离子色谱法测定水中5种消毒副产物含量:

$$\begin{aligned} C_{\text{ClO}_2^-} &= (12.6 \pm 0.35) \text{ mg/L } (P=95\%, k=2); \\ C_{\text{BrO}_3^-} &= (2.00 \pm 0.075) \text{ mg/L } (P=95\%, k=2); \\ C_{\text{DACC}} &= (2.04 \pm 0.062) \text{ mg/L } (P=95\%, k=2); \\ C_{\text{ClO}_3^-} &= (9.41 \pm 0.24) \text{ mg/L } (P=95\%, k=2); \\ C_{\text{TACC}} &= (0.99 \pm 0.054) \text{ mg/L } (P=95\%, k=2)。 \end{aligned}$$

4 结论

本文采用氢氧根淋洗系统的离子色谱法对饮用水中的5种消毒副产物进行同时测定,参考JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》^[9],充分考虑了测量过程中不确定度的来源,对各测量不确定度的分量建立不确定度评定方法,对测定结果进行了不确定度评估分析。由评定结果得出,影响测量不确定度的主要因素是曲线拟合产生的不确定度和由标准溶液引入的不确定度。因此,要降低曲线拟合产生的不确定度,需要在实验过程中尽量控制好标准曲线的相关性,适当增加标准系列各点的测量次数,以保证测量结果的准确可靠^[15];同时,要降低标准溶液引入的不确定度,应注意提高检测人员操作的规范性,使所配制的标准系列溶液浓度在最大限度上接近标示值^[16]。在离子色谱实验的测量过程中,尤其对于痕量分析,要充分考虑不确定度的来源,各分量考虑的越全面,最终测量结果的可靠性越高。本研究建立了较为全面的5种消毒副产物同时测定的不确定度评价方法,通过对测量结果进行不确定度评定,保证了实验数据的合理性,提高了其可靠性和科学性。

参考文献

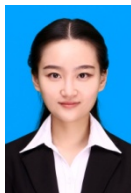
- [1] 王珂, 陈小岳. 饮用水消毒副产物对健康的危害及其影响因素研究进展[J]. 职业与健康, 2015, 31(20): 147-150.
Wang K, Chen XY. Research progress on side effect of disinfection by-products in drinking water and its influencing factors [J]. Occup Health, 2015, 31(20): 147-150.
- [2] Grellier J, Rushton L, Briggs DJ, *et al.* Assessing the human health impacts of exposure to disinfection by-products - A critical review of concepts and methods [J]. Environ Int, 2015, 78: 61-81.
- [3] 张书芬, 王全林, 沈坚, 等. 饮用水中臭氧消毒副产物溴酸盐含量的控制技术探讨[J]. 水处理技术, 2011, 37(1): 28-32.
Zhang SF, Wang QL, Shen J, *et al.* Discuss on control technologies for the content of bromate from ozonation disinfection by-product in drinking water [J]. Technol Water Treat, 2011, 37(1): 28-32.
- [4] 凌东辉, 潘翊. 离子色谱法同时测定饮用水中三种消毒副产物[J]. 世界最新医学信息文摘, 2018, 18(24): 234-235.
Ling DH, Pan Y. Simultaneous determination of three disinfectant by-products in drinking water by ion chromatography [J]. World Latest Med Inf, 2018, 18(24): 234-235.
- [5] 钟新林. 离子色谱法测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸及三氯乙酸[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1422-1423.
Zhong XL. Simultaneous determination of chlorate, chlorate, bromate, dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in drinking water by ion chromatography [J]. Environ Chem, 2013, 32(7): 1422-1423.
- [6] 林玉娜, 罗晓燕, 刘莉治. 离子色谱法同时测定饮用水中5种消毒副产物[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(8): 1812-1813, 1890.
Lin YN, Luo XY, Liu LZ. Simultaneous determination of five disinfectant by-products in drinking water by ion chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(8): 1812-1813, 1890.
- [7] 戚荣平, 邱晓峰, 孟琪, 等. 离子色谱法测定水中消毒副产物[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(8): 1785-1787.
Qi RP, Qiu XF, Meng Q, *et al.* Determination of disinfection by-products in water by ion chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, 22(8): 1785-1787.
- [8] GB/T 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Drinking water health standards [S].
- [9] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [10] 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): 2993-2997.
Wang YC, 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): 2993-2997.
- [11] 蔡刚, 邢海龙. 离子色谱法测定饮用水中无机消毒副产物的不确定度的评定[J]. 职业与健康, 2012, 28(24): 3079-3083.
Cai G, Xing HL. Evaluation of uncertainty in determining inorganic disinfection byproducts in drinking water by ion chromatographic method [J]. Occup Health, 2012, 28(24): 3079-3083.
- [12] 刁涛, 刘芯韵, 刘绪, 等. 离子色谱法测定饮用水中溴酸盐含量的不确定度评定[J]. 食品与发酵科技, 2018, 54(5): 117-119.
Diao T, Liu XY, Liu X, *et al.* Uncertainty evaluation of bromate content in drinking water by ion chromatography [J]. Food Ferment Sci Technol, 2018, 54(5): 117-119.
- [13] GB/T 5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标[S].
GB/T 5750.10-2006 Standard test methods for drinking water-Disinfection by-product indicators [S].
- [14] 倪育才. 实用测量不确定度评定(第五版)[M]. 北京: 中国计量出版社, 2016.
Ni YC. Assessment of practical uncertainty in measurement (5th edition) [M]. Beijing: Chinese Metrology Press, 2016.
- [15] 和艳君, 火明建, 李凯芬, 等. 离子色谱法测定水中氟离子含量的不确定度评定[J]. 环境研究与监测, 2018, 31(2): 20-23.
He YJ, Huo MJ, Li KF, *et al.* Determination of the uncertainty of determination of fluoride in water by ion chromatography environmental [J]. Environ Study Monitor, 2018, 31(2): 20-23.

- [16] 陈永红, 黄蕊, 陈菲菲. 火焰原子吸收光谱法测定金精矿中铅的测量不确定度评定[J]. 黄金, 2008, 29(9): 41-45.

Chen YH, Huang R, Chen FF. Uncertainty evaluation on measurement results for the determination of lead in gold concentrates by flame atomic absorption spectrometry [J]. Gold, 2008, 29(9): 41-45.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



赵莹, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为理化检验。

E-mail: yingzhao0618@163.com



尹丹阳, 硕士, 理化检验师, 主要研究方向为理化检验。

E-mail: yindanyang110@163.com

“食品实验室质量控制与标准物质”专题

随着食品等领域测量范围和对象的快速增加、仪器精密度的提高以及对更准确和更可靠数据的需求, 高质量的实验室控制要求及标准物质的需求日益增加, 近年来国内外对实验室质量控制及标准物资的研制技术与应用也越来越重视。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品实验室质量控制与标准物质”专题, 由学报编委张磊博士(天津阿尔塔科技有限公司)担任专题主编, 主要围绕(1)国内外实验室质量管理(体系)及不确定度评价、实验室质量控制、实验室能力评价及认证认可; (2)国内外标准物质研制技术规范现状; (3)标准物质在食品安全检测中的应用与需求、不确定度评定与控制研究; (4)标准物质的制备、均匀性和稳定性控制技术; (5)食品安全标准物质发展趋势; (6)高准确度测量方法的研究与开发; (7)标准物质研制中的工作经验; (8)法规对标准物质生产、使用的政策与要求; 其他与标准物质相关的技术和理论研究等问题展开讨论, 计划在 2020 年 8~9 月出版。之前也组织过类似的专题, 由中国计量科学研究院张庆合研究员担任专题主编, 成效很不错, 很多研究人员积极参与进来。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁总技师和专题主编学报编委张磊博士(天津阿尔塔科技有限公司)特邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可。以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 2020 年 07 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下邮件, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题食品实验室质量控制与标准物质):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: 食品实验室质量控制与标准物质”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: 食品实验室质量控制与标准物质专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部