

全自动间断化学分析仪测定生活饮用水中六价铬的不确定度评定

林妮*, 林起辉

(深圳海关食品检验检疫技术中心, 深圳 518000)

摘要: 目的 评定全自动间断化学分析仪测定生活饮用水中六价铬的不确定度。**方法** 建立了全自动间断化学分析仪测定生活饮用水中六价铬的数学模型, 并对不确定度的来源进行了分析和评估, 获得了六价铬含量的测量不确定度。**结果** 本方法的测量结果为 0.232 mg/L, 取包含因子 $k=2$ (95%置信概率), 扩展不确定度 $U=0.003$ mg/L。**结论** 不确定度来源主要有标准溶液、标准溶液配制、标准曲线拟合、重复性测量和仪器引入的不确定度。其中标准物质的不确定度和标准曲线拟合的不确定度相对较大。本研究为全自动间断化学分析仪测定生活饮用水中六价铬的含量及进行不确定度评价提供了理论基础。

关键词: 全自动间断化学分析仪; 六价铬; 生活饮用水; 不确定度

Uncertainty evaluation of determination of hexavalent chromium in drinking water by automatic discontinuous chemical analyzer

LIN Ni*, LIN Qi-Hui

(Food Inspection and Quarantine Technology Center of Shenzhen Customs, Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of the determination of hexavalent chromium in drinking water by automatic discontinuous chemical analyzer. **Methods** A mathematical model for the determination of hexavalent chromium in drinking water by auto discrete analyzer was established. The source of uncertainty was analyzed and evaluated, and the uncertainty of measurement of hexavalent chromium content was obtained. **Results** The measurement result of this method was 0.232 mg/L, the coverage factor was $k=2$ (95% confidence probability), and the expanded uncertainty was $U=0.003$ mg/L. **Conclusion** The uncertainty is mainly caused by standard solutions, standard solution preparation, standard curve fitting, repeatability measurement and the instrument, and the main sources are standard solution and standard curve fitting. This study provides theoretical basis for using automatic discontinuous chemical analyzer determining exavalent chromium in drinking water and uncertainty evaluation.

KEY WORDS: automatic discontinuous chemical analyzer; hexavalent chromium; drinking water; uncertainty

1 引言

铬广泛存在于自然环境, 具有多种氧化态, 以三价和

六价最为稳定^[1]。铬的毒性与其存在价态有关, 三价铬是人体必需的微量元素, 是正常糖脂代谢所不可缺少的。六价铬具有较强的毒性, 为致癌物质, 并易被人体吸收而在

*通讯作者: 林妮, 助理工程师, 主要研究方向为食品检验。E-mail: 839548017@qq.com

*Corresponding author: LIN Ni, Assistant Engineer, Food Inspection and Quarantine Technology Center of Shenzhen Customs, Shenzhen 518000, China. E-mail: 839548017@qq.com

体内蓄积^[2,3]。测量不确定度是与测量结果关联的一个参数,用于表征合理赋予被测量的值的分散性。测量结果的可靠性很大程度上取决于其不确定度的大小。不确定度越小,测量结果质量越高;不确定度越大,测量结果质量越低^[4-6]。采用全自动间断化学分析法测定生活饮用水中六价铬方法简单、检测效率高、自动化程度高^[7,8]。为了保障实验室提供的分析数据准确、可靠,及时分析与评定结果的不确定度具有十分重要的意义。目前关于全自动间断化学分析仪测定生活饮用水中六价铬的报道有很多^[9-15],但没有相关的不确定度分析。因此本文建立了全自动间断化学分析仪测定生活饮用水中六价铬的数学模型,并对不确定度的来源进行了分析和评估,以为生活饮用水中六价铬的含量测定及评价提供参考。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪 器

Cleverchem 380 全自动间断化学分析仪(德国 De Chem-Tech 公司); BSA423S 型电子天平(德国 Sartorius 公司); 0.45 μm 滤膜过滤装置(天津市津腾实验设备有限公司)。

2.1.2 试 剂

除非另有说明,本方法所用的试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司),实验用水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

二苯碳酰二肼(25 g, 上海安谱实验科技股份有限公司); 无水乙醇(500 mL, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 硫酸(优级纯, 500 mL, 东莞市东江化学试剂有限公司); 六价铬单元素标准溶液[100 mg/L, 编号为 GBW(E)080257, 中国计量科学研究院]; 水质六价铬质控样品(编号为 BY400024, 北京坛墨质检科技有限公司)。

二苯碳酰二肼溶液: 称取 0.04 g 二苯碳酰二肼, 加入 20 mL 无水乙醇中, 加适量水后, 再缓慢加入 8 mL 硫酸, 冷却后定容至 100 mL。储存于棕色瓶中, 色深后, 不能使用。最好每次新鲜配制此溶液。

2.2 仪器工作条件

测试类型为终点法, 测试波长为 550 nm, 反应温度 37 $^{\circ}\text{C}$; 样品溶液进样量为 400 μL , 二苯碳酰二肼溶液进样量为 100 μL , 读数 300 s。

2.3 实验方法

2.3.1 原 理

水中的六价铬在酸性条件下与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物, 其色度与六价铬含量成正比。于波长 550 nm 处测量吸光度, 计算出六价铬的含量。

2.3.2 样品预处理

样品经 0.45 μm 的滤膜装置处理后测定。

2.3.3 测试步骤

开机预热后, 在软件界面中预先进行测试方法参数的设定。仪器启动检查合格后, 编排样品的测试顺序。按照测试参数的设定将二苯碳酰二肼溶液、1.00 mg/L 的六价铬标准工作液及样品溶液放入仪器相应的位置, 激活分析项目、根据校准曲线的设定对最高浓度的标准溶液进行自动稀释并绘制校准曲线。按样品列表顺序测量吸光度, 并自动计算测定结果。软件可对超出测定范围的样品设定自动稀释并给出测定结果。每个样品测定前后, 仪器会自动清洗比色池, 避免交叉污染。

2.4 数学模型

采用最小二乘法对标准工作溶液系列得到的吸光度值进行线性拟合, 建立方程 $Y=aX+b$ 。

式中: a ——标准曲线斜率;

b ——标准曲线截距。

$$\frac{u_c(C)}{C} = \sqrt{\left[\frac{u(c_{Cr^{6+}})}{c_{Cr^{6+}}}\right]^2 + \left[\frac{u_1(f_{10})}{f_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u_2(f_{10})}{f_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u_1(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u_2(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(A)}{A}\right]^2}$$

式中: $u(c_{Cr^{6+}})$ ——标准溶液引入的不确定度, mg/L;

$u_1(f_{10})$ ——将标准溶液稀释至标准储备液引入的不确定度, mL;

$u_2(f_{10})$ ——将标准储存液稀释至标准使用液引入的不确定度, mL;

$u_1(m)$ ——标准曲线拟合引入的不确定度, mg/L;

$u_2(m)$ ——样品重复性测量引入的不确定度, mg/L;

$u(A)$ ——仪器引入的不确定度。

3 结果与分析

3.1 不确定度来源分析

由检测方法和数学模型分析, 其不确定度的来源有以下几个方面^[9]:

3.1.1 标准溶液引入的不确定度 $u(c_{Cr^{6+}})$

3.1.2 将标准溶液稀释至标准储备液引入的不确定度 $u_1(f_{10})$

移液管引入的不确定度 $u_{11}(V_{10})$ 、容量瓶引入的不确定度 $u_{12}(V_{100})$ (包括移液管允差、温度变化、容量瓶允差)。

3.1.3 将标准储存液稀释至标准使用液引入的不确定度 $u_2(f_{10})$

移液管引入的不确定度 $u_{21}(V_5)$ 、容量瓶引入的不确定度 $u_{22}(V_{50})$ (包括移液管允差、温度变化、容量瓶允差)。

3.1.4 标准曲线拟合引入的不确定度 $u_1(m)$

在相同的条件下, 即使严格按照规范的操作标准来

绘制工作曲线,也有可能存在细微差异, a 和 b 可能会发生非常微小的变化,都会对检测的计算结果产生影响。而且 a 除了会受到标准溶液的干扰,还会受到重复操作的影响。

3.1.5 样品重复性测量引入的不确定度 $u_2(m)$

测量重复性引入的不确定度,测量环境条件、操作人员的影响等均体现在测量的重复性中。

3.1.6 仪器引入的不确定度 $u(A)$

仪器测量不确定度 $u_1(A)$ 、仪器示值量化误差引入的不确定度 $u_2(A)$ 。

4 测量不确定度分量的评定

4.1 标准溶液引入的不确定度

标准溶液使用中国计量科学研究所的六价铬单元素溶液标准物质,编号 GBW(E)080257,标准值为 100 mg/L,相对扩展不确定度为 0.8%($k=2$)。因此,其相对不确定度为 $u_{rel}(c_{Cr^{6+}})=0.008/2=0.004$ 。

4.2 标准溶液配制引入的不确定度

4.2.1 将标准溶液稀释至标准储备液引入的不确定度

用 10 mL A 级移液管准确移取 100 mg/L 的六价铬标准溶液 10 mL 至 100 mL A 级容量瓶中,用水稀释至刻度线,配得浓度为 10 mg/L 的六价铬储备液。

4.2.1.1 10 mL 移液管引入的不确定度

使用 10 mL 移液管配制标准储备液的不确定度主要来自 2 个方面:一是体积刻度的不确定度,容量允许误差为 ± 0.020 mL,按均匀分布考虑($k=\sqrt{3}$),因此,其标准不确定度为 $0.020/\sqrt{3}=0.0115$ mL;二是温度变化带来的不确定度,操作时实验室恒温 23 °C,水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,按均匀分布 $k=\sqrt{3}$ 计算,引入不确定度为 $10 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}=0.0063$ mL。此两项合成得:

$$u_{11}(V_{10})=\sqrt{0.0115^2+0.0063^2}=0.0131 \text{ mL};$$

$$u_{rel,11}(V_{10})=0.0131/10=0.0013。$$

4.2.1.2 100 mL 容量瓶引入的不确定度

使用 100 mL 容量瓶配制标准储备液的不确定度主要来自 3 个方面:一是体积刻度引入的标准不确定度,容量允许误差为 ± 0.10 mL,按均匀分布考虑($k=\sqrt{3}$),因此,其标准不确定度为 $0.10/\sqrt{3}=0.0577$ mL;二是容量瓶充满液体至满刻度的变动性标准偏差为 0.030 mL;三是温度变化引入的不确定度为 $100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}=0.063$ mL。此三项合成得:

$$u_{12}(V_{100})=\sqrt{0.0577^2+0.030^2+0.063^2}=0.0905 \text{ mL};$$

$$u_{rel,12}(V_{100})=0.0905/100=0.0009。$$

4.2.2 将标准储备液稀释至标准工作液引入的不确定度

用 5 mL A 级移液管准确移取该储备液 5 mL 至

50 mL A 级容量瓶,用水稀释至刻度线,配得浓度为 1.00 mg/L 的六价铬标准工作液。

4.2.2.1 5 mL 移液管引入的不确定度

同 4.2.1.1 方法。使用 5 mL 移液管配制标准工作液的不确定度主要来自 2 个方面:一是体积刻度的不确定度,容量允许误差为 ± 0.015 mL,按均匀分布考虑($k=\sqrt{3}$),因此,其标准不确定度为 $0.015/\sqrt{3}=0.0087$ mL;二是温度变化带来的不确定度为 $5 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}=0.0032$ mL。此两项合成得:

$$u_{21}(V_5)=\sqrt{0.0087^2+0.0032^2}=0.0093 \text{ mL};$$

$$u_{rel,21}(V_5)=0.0093/5=0.0019。$$

4.2.2.2 50 mL 容量瓶引入的不确定度

同 4.2.1.2 方法。使用 50 mL 容量瓶配制标准工作液的不确定度主要来自 3 个方面:一是体积刻度引入的标准不确定度,容量允许误差为 ± 0.05 mL,按均匀分布考虑($k=\sqrt{3}$),因此,其标准不确定度为 $0.05/\sqrt{3}=0.0289$ mL;二是容量瓶充满液体至满刻度的变动性标准偏差为 0.020 mL;三是温度变化引入的不确定度为 $50 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}=0.0315$ mL。此三项合成得:

$$u_{21}(V_{50})=\sqrt{0.0289^2+0.020^2+0.0315^2}=0.0472 \text{ mL};$$

$$u_{rel,22}(V_{50})=0.0472/50=0.0009。$$

4.3 标准曲线拟合引入的不确定度

按照实验方法及仪器功能, Cleverchem 380 全自动间断化学分析仪可自动配制浓度为 0.000、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500 mg/L 的六价铬标准溶液,所得数据如表 1 所示。由表 1 计算得出:六价铬浓度与相应溶液吸光度拟合得到的线性回归方程 $Y=0.6024X+0.0057$,曲线的相关系数 $r^2=0.9998$ 。曲线上总点数 $n=24$, $\bar{X}=(0.000+0.005+0.010+0.020+0.050+0.100+0.200+0.500)/8=0.111$ mg/L。

表 1 六价铬标准曲线

Table 1 Hexavalent chromium standard curve

六价铬浓度 X/(mg/L)	空白吸光度 Y		
	1	2	3
0.000	0.00240	0.00238	0.00243
0.005	0.00942	0.00947	0.00952
0.010	0.01244	0.01248	0.01253
0.020	0.01845	0.01851	0.01856
0.050	0.03643	0.03646	0.03651
0.100	0.06644	0.06647	0.06652
0.200	0.12633	0.12637	0.12642
0.500	0.30656	0.30661	0.30666

本研究重复测定了北京坛墨质检科技有限公司的水质六价铬质控样品[编号为 BY400024,浓度为(0.231±

0.010) mg/L]10 次。

样品进行重复性测定次数为 $p=10$, 样品浓度平均值 $\bar{m}=0.232$ mg/L, $\square A=0.14846$ 则:

标准曲线的剩余标准差为:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (b + aX_i)]^2}{n-2}} = 0.0014 \text{ mg/L};$$

标准曲线的标准不确定度为:

$$u_1(m) = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{m} - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} = 0.0009 \text{ mg/L};$$

标准曲线的相对标准不确定度为:

$$u_{rel,1}(m) = \frac{u_1(m)}{m} = 0.0039。$$

4.4 样品重复性测量引入的不确定度

由 4.3 数据, 计算结果如下, 实验标准偏差为:

$$S(m) = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum (m_i - \bar{m})^2} = 0.0018 \text{ mg/L};$$

样品重复性测定引入的标准不确定度为:

$$u_2(m) = \frac{S(m)}{\sqrt{p}} = 0.0006 \text{ mg/L};$$

样品重复性测定引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel,2}(m) = \frac{u_2(m)}{m} = 0.0026。$$

4.5 仪器引入的不确定度 $u(A)$

4.5.1 仪器测量不确定度

本研究使用 Cleverchem 380 全自动间断化学分析仪, 由校准证书可得其测量不确定度为 0.5%, $k=2$, 按均匀分布, 其相对标准不确定度为 $u_{rel,1}(A)=0.005/2=0.0025$ 。

4.5.2 仪器示值量化误差引入的不确定度

当 Cleverchem 380 全自动间断化学分析仪变化一个末位有效数字时, 其示值变化为 0.00001A, 按 $k=\sqrt{3}$ 计算, 则其标准不确定度为: $u_2(A)=0.00001/\sqrt{3}=5.77\times 10^{-6}$, 其相对标准不确定度为: $u_{rel,2}(A)=u_2(A)/\square A=3.89\times 10^{-5}$ 。

5 合成不确定度

不确定度分量汇总见表 2。

合成标准不确定度:

$$\frac{u_c(C)}{C} = \sqrt{\left[\frac{u(c_{Cr^{6+}})}{c_{Cr^{6+}}}\right]^2 + \left[\frac{u_1(f_{10})}{f_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u_2(f_{10})}{f_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u_1(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u_2(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(A)}{A}\right]^2} = 0.0072;$$

$$u_c(C) = C \times \frac{u_c(C)}{C} = 0.232 \times 0.0072 = 0.0017 \text{ mg/L}。$$

6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ (95%置信概率), 则扩展不确定度为:

$$U = k \times u_c(C) = 2 \times 0.0017 = 0.003 \text{ mg/L}。$$

表 2 不确定度分量一览表

Table 2 List of uncertainty components

序号	不确定度分量	不确定度来源	量值	标准不确定度	相对标准不确定度
1	$u(c_{Cr^{6+}})$	六价铬标准溶液引入的不确定度	100 mg/L	0.4 mg/L	0.004
	$u_1(f_{10})$	标准溶液稀释至标准储备液引入的不确定度			0.0016
2	$u_{11}(V_{10})$	10 mL 移液管引入的不确定度	10 mL	0.0131 mL	0.0013
	$u_{12}(V_{100})$	100 mL 容量瓶引入的不确定度	100 mL	0.0905 mL	0.0009
	$u_2(f_{10})$	标准储备液稀释至标准工作液引入的不确定度			0.0021
3	$u_{21}(V_5)$	5mL 移液管引入的不确定度	5 mL	0.0093 mL	0.0019
	$u_{22}(V_{50})$	50mL 容量瓶引入的不确定度	50 mL	0.0472 mL	0.0009
4	$u_1(m)$	标准曲线拟合引入的不确定度	0.232 mg/L	0.0009 mg/L	0.0039
5	$u_2(m)$	样品重复性测量引入的不确定度	0.232 mg/L	0.0006 mg/L	0.0026
	$u(A)$	仪器引入的不确定度			0.0025
	$u_1(A)$	仪器测量不确定度	0.14846	0.0004	0.0025
6	$u_2(A)$	仪器示值量化误差引入的不确定度	0.14846	5.77×10^{-6}	3.89×10^{-5}

7 结 论

本研究采用全自动间断化学分析法测定生活饮用水中六价铬, 测量结果为 (0.232 ± 0.003) mg/L, $k=2$ 。本法测量不确定度的主要来源有: 标准溶液、标准溶液配制、标准曲线拟合、样品重复性测定和仪器。其中, 标准溶液和标准曲线拟合是影响测量结果不确定度的主要原因, 其他不确定度分量影响相对较小。因此在测量过程中应采取相应的措施控制不确定度的引入, 保证测量结果的准确性。标准溶液应从正规渠道购买, 严格按照规定条件保存, 使用前应恒温并充分摇动以保证均匀。在测量中应增加标准曲线各个浓度的测定次数, 同时根据样品质量浓度合理调整标准曲线的浓度, 使样品的质量浓度与标准曲线的浓度接近, 以减少标准曲线带来的不确定度。本研究为全自动间断化学分析法测定生活饮用水中六价铬的含量及进行不确定度评价提供了理论基础。

参考文献

- [1] Nath K, Singh D, Shyam S, *et al.* Phytotoxic effects of chromium and tannery effluent on growth and metabolism of *Phaseolus mungo* Roxb. [J]. *J Environ Biol*, 2010, 30(2): 227–234.
- [2] Mohmand J, Eqani SAMA, Fasola M, *et al.* Human exposure to toxic metals via contaminated dust: Bio-accumulation trends and their potential risk estimation [J]. *Chemosphere*, 2015, 132.
- [3] 吴茂江. 铬与人体健康[J]. *微量元素与健康研究*, 2014, 31(4): 72–73.
Wu MJ. Chromium and human health [J]. *Stud Trace Elements Health*, 2014, 31(4): 72–73.
- [4] 马晖, 余磊, 王毅, 等. 测量不确定度在符合性判定中的应用[J]. *计量与测试技术*, 2019, 46(11): 69–71.
Ma H, Yu L, Wang Y, *et al.* Application of measurement uncertainty in conformity judgment [J]. *Mete Measur Tech*, 2019, 46(11): 69–71.
- [5] CANS-GL 006: 2019 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CANS-GL 006: 2019 Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [S].
- [6] 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].
- [7] 郭永童. 全自动间断化学分析仪测定地表水中的六价铬[J]. *资源节约与环保*, 2019, (6): 28–29.
Guo YT. Determination of hexavalent chromium in surface water by auto discrete analyzer [J]. *Res Econ Environ Prot*, 2019, (6): 28–29.
- [8] 陆佩莉. 间断化学分析仪自动样品空白校正测定地表水中痕量六价铬[J]. *分析仪器*, 2012, (6): 53–57.
Lu PL. Determination of trace hexavalent chromium with automatic sample blank correction in surface water by discrete analyzer [J]. *Anal Instrum*, 2012, (6): 53–57.
- [9] 姜玉梅. 有关化学分析中存在误差的探讨[J]. *石化技术*, 2019, 26(3): 296–297.
Jiang YM. Discussion on the errors in chemical analysis [J]. *Petrochem Ind Technol*, 2019, 26(3): 296–297.
- [10] 柯瑞华, 胡晓燕. 化学分析测量结果不确定度评定中若干问题的论述[J]. *中国标准化*, 2006, (4): 19–23.
Ke RH, Hu XY. Discussion on several issues in uncertainty evaluation of measurement results of chemical analysis [J]. *Chin Stand*, 2006, (4): 19–23.
- [11] 姚永峰, 李志辉. 化学分析中不确定度问题的探讨[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2012, 32(5): 25, 38.
Yao YF, Li ZH. Discussion on uncertainty in chemical analysis [J]. *Chin Petrol Chem Stand Qual*, 2012, 32(5): 25, 38.
- [12] 杜成松, 钟黎黎, 刘师伟. 分光光度法测定水中六价铬测量不确定度评定[J]. *广州化工*, 2012, 40(24): 130–132.
Du CS, Zhong LL, Liu SW. The uncertainty evaluation of analyzing Cr(VI) in water with spectrophotometry [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2012, 40(24): 130–132.
- [13] 程青, 蔡述伟. 分光光度法测定地下水中六价铬的不确定度评定[J]. *资源调查与环境*, 2012, 33(1): 67–70.
Cheng Q, Cai SW. Evaluation uncertainty in determination of hexavalent chromium in ground water by spectrophotometer method [J]. *Res Surv Environ*, 2012, 33(1): 67–70.
- [14] 史佩红, 王亚芝. 分光光度法测量水中六价铬不确定度评定[J]. *河北工业大学学报*, 2004, (3): 92–95.
Shi PH, Wang YZ. evaluating the uncertainty in determination of chromium(VI) in water sample by diphenylcarbohydrazide spectrophotometric method [J]. *J Hebei Univ Technol*, 2004, (3): 92–95.
- [15] 张景明. 二苯碳酰二肼分光光度法测定水质六价铬不确定度的评估[J]. *中国环境监测*, 2005, (2): 41–43.
Zhang JM. Evaluation of uncertainty of determination chromium(VI) in water by 1,5-Diphenylcarbohydrazide spectrophotometer method [J]. *Environ Monit Chin*, 2005, (2): 41–43.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

林 妮, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: 839548017@qq.com