

离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐的不确定度评定

李清彩,陈娟,毛秀丽,赵庆令

(山东省鲁南地质工程勘察院,山东 兖州 272100)

摘要:采用离子色谱法对生活饮用水样品中的溴酸盐进行测定,并对测量结果进行不确定度评定。剖析了影响测量不确定度的主要因素,对储备标准溶液、稀释标准溶液、拟合标准曲线、重复性测量、仪器稳定性等影响不确定度的因素进行评定,并计算出扩展不确定度,使结果的表达更加客观,为实验室质量控制提供参考依据。

关键词:离子色谱;不确定度;溴酸盐;生活饮用水

中图分类号:R115

文献标识码:B

引文格式:李清彩,陈娟,毛秀丽,等.离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐的不确定度评定[J].山东国土资源,2018,34(12):71-75.LI Qingcai, CHEN Juan, MAO Xiuli, etc. Uncertainty Evaluation for Ion Chromatography Determination of Bromate in Drinking Water[J].Shandong Land and Resources, 2018,34(12):71-75.

0 引言

自然水源水,通常不含溴酸盐,但普遍含有溴化物^[1-2]。由于国家的饮用水标准对菌落总数要求非常严格,各个饮用水行业厂家大量使用臭氧进行杀菌的过程中,溴化物与臭氧反应,氧化后会生成溴酸盐^[3-5]。国际癌症研究中心(IARC)认为,溴酸钾对实验动物有致癌作用,但溴酸盐对人的致癌作用还不能肯定,为此,将溴酸盐列为2B级潜在致癌物。对于生活饮用水中溴酸盐限值,各个国家的限定也不尽一致,如欧盟限定为0.003 mg/L,美国限定为0.01 mg/L。由于早期我国很少使用臭氧对水进行消毒,因此,我国早期并未规定溴酸盐限量要求。但近年来,我国生活饮用水企业普遍采用臭氧杀菌工艺,致使溴酸盐现象凸显出来,2006年,国家标准委发布了GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》,将生活饮用水中溴酸盐限定为0.01 mg/L。因此,准确测定生活饮用水中的溴酸盐含量,对于评判生活饮用水水质状况有着重要的现实意义。

测量不确定度是合理地表征赋予被测量之值的

分散性,与测量结果相联系的参数,广义上可理解为对测量结果正确性的可疑程度^[6]。凡是提供用作证明或国际互认数据的机构,均须具有评定不确定度的能力^[7-8]。为保证检测质量,科学地评定检测结果的分散性、正确性,该文根据GB/T 5750.10—2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》和JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》,对离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐的测试结果进行误差来源的分析,计算出扩展不确定度,为实验室质量控制提供参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器及色谱条件

Dionex Aquion 离子色谱仪(Thermo Fisher 公司),配件包括RFC-30型淋洗液自动发生器,AS-DV型自动进样器,Chromeleon 7.2 色谱软件;Mill-Q A10型超纯水制备机。

色谱条件:阴离子色谱柱为Ion Pac AS19(4×250 mm)分析柱, Ion Pac AG19(4×50 mm)保护柱,柱温30℃,淋洗液为氢氧化钾溶液(17

收稿日期:2018-04-24;修订日期:2018-06-13;编辑:王敏

基金项目:山东省地下水源地调查评价(鲁西南)项目(鲁地环〔2016〕002号)

作者简介:李清彩(1986—),女,山东临沂人,工程师,从事地质实验测试及水工环地质工作;E-mail:qcllee2008@163.com

mmol/L),由淋洗液自动发生器产生,流速1.0 mL/min,抑制器为AERS-500(4 mm)型连续自再生阴离子抑制器,定量环为200 μ L。

1.2 主要试剂及材料

溴酸盐标准溶液:1 000 mg/L,相对不确定度为0.3%。购自国家标准物质研究中心,标准溶液证书编号为GBW08676。

高纯氮气($w > 99.99\%$);二次纯化水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.3 工作曲线的绘制

分别配制20、50、100、200、300、400、500 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准溶液,并在离子色谱仪最佳工作状态下进行测试。工作曲线的线性方程为: $y = 0.00095 \times \rho - 0.00377$,线性相关系数为0.9999。

1.4 测定方法

参照GB/T 5750.10—2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》标准中“14.1 离子色谱法—氢氧根系统淋洗液”进行测定;取待测生活饮用水水样经0.45 μm 微孔滤膜过滤后,直接由离子色谱仪测定溴酸盐含量。

1.5 分析结果

在优化的仪器工作参数下,依次对待测样品进行3次测定,溴酸盐的测定值分别为:40.34、40.30、40.29 $\mu\text{g/L}$,其平均值为40.31 $\mu\text{g/L}$ 。

2 不确定度数学模型及不确定度来源

2.1 不确定度数学模型

由于采用了线性标准曲线法测定,利用被测物质浓度(X)和相应的峰面积(Y)的线性关系,建立工作曲线回归方程: $Y = aX + b$,那么,水中溴酸盐浓度 $\rho_{\text{溴酸盐}}$ ($\mu\text{g/L}$)为:

$$\rho_{\text{溴酸盐}} = X = \frac{Y - b}{a}$$

式中: $\rho_{\text{溴酸盐}}$ —待测水样中溴酸盐的浓度, $\mu\text{g/L}$; X —浓度值, $\mu\text{g/L}$; Y —峰面积, μS ; a —斜率; b —截距。

2.2 不确定度来源分析

从测定过程和数学模型分析,离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐浓度的不确定度主要来源包括:①标准储备溶液固有的不确定度;②标准溶液稀释引起的不确定度;③标准曲线拟合引起的不确定

度;④样品重复性测量产生的不确定度;⑤仪器波动产生的不确定度。

3 不确定度评定

3.1 标准储备溶液引入的相对标准不确定度

GBW08676 溴酸盐标准储备溶液购自国家标准物质研究中心,标准值为1 000 mg/L,相对不确定度为0.3%,采用B类进行评定,取包含因子 $k = 2$,则溴酸盐标准储备溶液的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(B) = \frac{0.3\%}{2} = 0.0015$$

3.2 标准溶液稀释产生的相对标准不确定度

3.2.1 标准溶液配制产生的相对标准不确定度

溴酸盐缓冲标准溶液(10 mg/L)的配置过程:借助1 mL单标线吸量管(A级)移取1 mL溴酸盐标准储备溶液,移至100 mL容量瓶(A级),二次纯化水稀释至刻度,摇匀。其产生的不确定度主要包括量具容量差异、人员估读差异和温度差异等3部分。

依据JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》规定,1 mL单标线吸量管的A级容量允差为 $\pm 0.007 \text{ mL}$,100 mL容量瓶的A级容量允差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$,按照矩形分布, $K = \sqrt{3}$;1 mL单标线吸量管的人员估读容量允差为 $\pm 0.005 \text{ mL}$,100 mL容量瓶的人员估读容量允差为 $\pm 0.005 \text{ mL}$,按照矩形分布, $K = \sqrt{3}$;校正温度与实验温度不同,实际温差取 $5 \text{ }^\circ\text{C}$,水的膨胀系数为 2.10×10^{-4} ,属于B类,按照矩形分布, $K = \sqrt{3}$ 。那么,在标准溶液配制过程中,由单标线吸量管和容量瓶所产生的相对标准不确定度及标准不确定度如表1所示。缓冲标准溶液配制产生的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{0.0050^2 + 0.0008^2} = 0.00506$$

3.2.2 标准溶液系列配制产生的相对标准不确定度

溴酸盐标准溶液系列的配置过程:借助1 mL的分度吸量管(A级)分别移取0.2、0.5 mL溴酸盐缓冲标准溶液(10 mg/L),移至100 mL容量瓶,二次纯化水定容至刻度,摇匀,分别配制成20、50 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准系列;借助1 mL的单标线吸量管(A级)移取1.0 mL溴酸盐缓冲标准溶液(10

mg/L),移至 100 mL 容量瓶,二次纯化水定容至刻度,摇匀,配制成 100 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准系列;借助 2 mL 的单标线吸量管(A 级)移取 2.0 mL 溴酸盐缓冲标准溶液(10 mg/L),移至 100 mL 容量瓶,二次纯化水定容至刻度,摇匀,配制成 200 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准系列;借助 1 mL 的单标线吸量管(A 级)和 2 mL 的单标线吸量管(A 级)移取 3.0 mL 溴酸盐缓冲标准溶液(10 mg/L),移至 100 mL 容量瓶,二次纯化水定容至刻度,摇匀,配制成 300 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准系列;借助 2 mL 的单标线吸量管(A

级)移取 4.0 mL 溴酸盐缓冲标准溶液(10 mg/L),移至 100 mL 容量瓶,二次纯化水定容至刻度,摇匀,配制成 400 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准系列;借助 5 mL 的单标线吸量管(A 级)移取 5.0 mL 溴酸盐缓冲标准溶液(10 mg/L),移至 100 mL 容量瓶,二次纯化水定容至刻度,摇匀,配制成 500 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准系列。配置过程中使用 1 mL 的分度吸量管(A 级)2 次、1 mL 的单标线吸量管(A 级)2 次、2 mL 的单标线吸量管(A 级)4 次、5 mL 的单标线吸量管(A 级)1 次、100 mL 容量瓶 7 次。

表 1 缓冲标准溶液配制时,由吸量管和容量瓶所产生的标准不确定度

量具	量具容量差异(mL)	人员估读差异(mL)	温度差异(mL)	标准不确定度	相对标准不确定度
1 mL 单标 移液管	$\frac{0.007}{\sqrt{3}}=0.0040$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.0029$	$\frac{1 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}=0.0006$	0.0050	0.0050
100 mL 容量瓶	$\frac{0.10}{\sqrt{3}}=0.0577$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.0029$	$\frac{100 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}=0.0606$	0.0837	0.0008

依据 JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》规定,1 mL 的分度吸量管(A 级)的容量允差为 $\pm 0.008\text{mL}$,属于 B 类,按照三角分布, $K = \sqrt{6}$,1 mL 单标线吸量管的容量允差为 $\pm 0.007\text{ mL}$,2 mL 单标线吸量管的容量允差为 $\pm 0.010\text{ mL}$,5 mL 单标线吸量管的容量允差为 $\pm 0.015\text{ mL}$,100 mL 容量瓶的容量允差为 $\pm 0.10\text{ mL}$,属于 B 类,按照矩形分布, $K = \sqrt{3}$;1 mL 的分度吸量管(A 级)、1 mL 的单标线吸量管(A 级)、2 mL 的单标线吸量管(A

级)、5 mL 的单标线吸量管(A 级)、100 mL 容量瓶的人员估读容量允差均为 $\pm 0.005\text{ mL}$,属于 B 类,按照矩形分布, $K = \sqrt{3}$;校正温度与实验温度不同,实际温差取 $5\text{ }^\circ\text{C}$,水的膨胀系数为 2.10×10^{-4} ,属于 B 类,按照矩形分布, $K = \sqrt{3}$ 。那么,在溴酸盐标准溶液系列配制过程中,由吸量管和容量瓶所产生的不确定度及标准不确定度如表 2 所示。缓冲标准溶液配制产生的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_2) = \sqrt{0.0220^2 + 0.0088^2 + 2 \times 0.0050^2 + 4 \times 0.0033^2 + 0.0019^2 + 7 \times 0.0008^2} = 0.02575$$

表 2 标准溶液系列配制时,由吸量管和容量瓶所产生的标准不确定度

量具	量具容量差异(mL)	人员估读差异(mL)	温度差异(mL)	标准不确定度	相对标准不确定度
1 mL 分度吸量管 (取 0.2 mL)	$\frac{0.008}{\sqrt{3}}=0.0033$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.0029$	$\frac{0.2 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}=0.00012$	0.0044	0.0220
1 mL 分度吸量管 (取 0.5 mL)	$\frac{0.008}{\sqrt{3}}=0.0033$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.0029$	$\frac{0.5 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}=0.00030$	0.0044	0.0088
1 mL 单标线吸量管 (取 1.0 mL)	$\frac{0.007}{\sqrt{3}}=0.0040$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.0029$	$\frac{1 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}=0.00060$	0.0050	0.0050
2 mL 单标线吸量管 (取 2.0 mL)	$\frac{0.010}{\sqrt{3}}=0.0058$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.0029$	$\frac{2 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}=0.00121$	0.0066	0.0033
5 mL 单标线吸量管 (取 5.0 mL)	$\frac{0.015}{\sqrt{3}}=0.0087$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.0029$	$\frac{5 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}=0.00303$	0.0097	0.0019
100 mL 容量瓶	$\frac{0.10}{\sqrt{3}}=0.0577$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.0029$	$\frac{100 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}=0.0606$	0.0837	0.0008

总之,由标准溶液稀释产生的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V) = \sqrt{u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2)} \\ = \sqrt{0.00506^2 + 0.02575^2} = 0.0262$$

3.3 标准曲线拟合产生的相对标准不确定度

将已配制好的不同含量的溴酸盐标准样品采用离子色谱仪测定峰面积强度,每一标准溶液测定 3 次,样品测定 3 次,测定平均值 $\rho_{\text{样}} = 40.31\text{ } \mu\text{g/L}$ 。

各元素以浓度 ρ_i 为横坐标, 谱线强度 y_i 为纵坐标, 用最小二乘法拟合标准曲线方程, 得数学模型: $y_i = b\rho_i + a$ (y_i 为第 i 个校准标准溶液的第 i 次峰面积;

ρ_i 为第 i 个校准标准溶液的浓度; b 为斜率; a 为截距)。计算各元素线性方程的斜率、截距和相关系数, 结果见表 3。

表 3 标准溶液的信号强度及数据统计

标准浓度 ρ_i $\mu\text{g/L}$	信号强度 $y_i(\mu\text{S})$			相关系数	线性方程	$S_{y/x}$	$\bar{\rho}_i$	$S_{x/x}$	$u(\rho)$ $\mu\text{g/L}$	$u_{rel}(\rho)$
	y_1	y_2	y_3							
20	0.016	0.017	0.016	0.9999	$y=0.00095 \times \rho - 0.00377$	0.001498	224.085	598856.3	1.0428	0.02587
50	0.045	0.043	0.044							
100	0.091	0.091	0.091							
200	0.183	0.186	0.184							
300	0.279	0.277	0.28							
400	0.377	0.375	0.376							
500	0.470	0.471	0.471							

根据标准溶液的浓度 ρ , 利用标准曲线求得信号强度的理论值, 按式(2)计算实际信号强度与理论值的残差, 按式(4)计算各元素质量浓度的不确定度 $u(\rho)$, 各参数的计算结果详见表 3。

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [y_j - (a + b\rho_i)]^2}{mn - 2}} \quad (1)$$

$$\bar{\rho}_i = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \rho_i}{mn} \quad (2)$$

$$S_{x/x} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (\rho_i - \bar{\rho}_i)^2 \quad (3)$$

$$u(\rho) = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{q} + \frac{1}{mn} + \frac{(\rho_{\text{样}} - \bar{\rho}_i)^2}{S_{x/x}}} \quad (4)$$

$$u_{rel}(\rho) = \frac{u(\rho)}{\rho_{\text{样}}} \quad (5)$$

式中: $S_{x/x}$ —标准溶液信号强度残差的标准偏差; y_j —各点信号强度测定值; ρ_i —标准溶液浓度; a —拟合曲线的截距; b —拟合曲线的斜率; $m=3$, 为标准溶液重复测量次数; $n=7$, 为测量标准溶液个数; $q=3$, 为测定次数; $\rho_{\text{样}}$ —由拟合曲线计算得出的溴酸盐平均浓度 ($\mu\text{g/L}$); $\bar{\rho}_i$ —标准溶液平均浓度; $S_{x/x}$ —标准溶液浓度残差的平方和。

3.4 样品重复性测量的相对标准不确定度

样品平行测定 3 次, 按输入量估计值为正态分布, 属于 A 类, 先按极差法求得极差值, 查极差系数表^[2], $n=3$ 时, $C=1.64$, 则 $R=40.34 - 40.29=0.05 \mu\text{g/L}$, $u(E)=s=R/C=0.05/1.64=0.0305 \mu\text{g/L}$ 。

$$u_{rel}(E) = u(E)/\omega = 0.0305/40.31 = 0.000757$$

s 为标准偏差。除了用贝赛尔公式计算标准偏差外, 还可以用极差法和最大残差法计算^[8]。该评定选用的是极差法。

3.5 仪器引起的不确定度

主要包括离子色谱仪的色谱柱温度、淋洗液浓度、淋洗液流速、检测器等仪器条件所引起的不确定度。检测采用的 Dionex Aquion 型离子色谱仪内置精确控温柱温箱, 采用了大容量高效率离子色谱柱及数字型自动温度补偿电导检测器, 保证了色谱分析的良好精密度和稳定性; 配置的 RFC-30 型在线电解淋洗液自动发生器可以实现淋洗液的自动生成, 无需手工配制化学试剂溶液, 并且此装置还具有双柱塞高压泵和淋洗液自动脱气技术, 可以提供高精度、低漂移和无脉冲的淋洗液流速, 确保分析基线稳定, 获得极低的检出限; 配置的自动电解连续再生微膜抑制器, 具有灵敏度高、抗干扰强的特点。另外, 鉴于样品重复性测量的不确定度已评定, 且离子色谱仪引起的不确定度已包含在其中, 因此, 由离子色谱仪的色谱柱温度、淋洗液浓度、淋洗液流速、检测器等仪器条件所引起的不确定度可以忽略不计。

3.6 扩展标准不确定度和结果表示

合成相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{rel}(\omega) &= \sqrt{u_{rel}^2(B) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\rho) + u_{rel}^2(E)} \\ &= \sqrt{0.0015^2 + 0.0262^2 + 0.02587^2 + 0.000757^2} \\ &= 0.0369 \end{aligned}$$

合成标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u(\omega) &= \omega \times u_{rel}(\omega) = 40.31 \times 0.0369 = 1.49 \mu\text{g/L} \\ \text{置信概率为 } 95\% \text{ 时, 取包含因子 } k=2, \text{ 扩展不} \\ \text{确定度 } U &= k \times u(\omega) = 2.98 \mu\text{g/L}, \text{ 测试样品的溴酸} \end{aligned}$$

盐测定结果为: $40.31 \pm 2.98 \mu\text{g/L}$ 。

4 结论

应用现代数理统计方法对离子色谱法测定生活饮用水样品中溴酸盐的不确定度来源进行了分析, 获得了各项目的标准不确定度, 并计算出合成不确定度, 给出了未知样品的溴酸盐测定结果为: $40.31 \pm 2.98 \mu\text{g/L}$, 准确评定了生活饮用水样品中溴酸盐测试的可靠程度。

在对不确定度评定过程中, 发现标准系列配制和校准曲线拟合对总不确定度的影响较大, 所以在测试工作中要特别注意标准系列配制和校准曲线拟合的相关操作。

参考文献:

- [1] 尹军, 张小雨, 刘志生, 等. 含溴矿泉水臭氧化过程中溴酸盐的生产及控制[J]. 供水技术, 2008, 2(6): 1-4.
- [2] 张小雨. 长白山天然矿泉水水质特性及健康意义研究[D]. 长春: 吉林建筑工程学院, 2009: 1-10.
- [3] 张怡然. 预臭氧消毒副产物生成特性和控制技术[D]. 天津: 南开大学, 2014: 4-16.
- [4] 周娟. 负载型 Pd 基催化剂对饮用水中消毒副产物的催化加氢还原[D]. 南京: 南京大学, 2014: 7-10.
- [5] 管克. 离子色谱法同时测定饮用水中 3 种消毒副产物和 7 种阴离子[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(11): 2453-2455.
- [6] JJG1135-2005. 化学分析测量不确定度评定检定规程[S].
- [7] JJF1059.1-2012. 测量不确定度评定与表示[S].
- [8] 赵庆令, 李清彩, 杨笃春, 等. ICP-AES 测定土壤勘查地球化学样品中钼的不确定度评定[J]. 分析测试技术与仪器, 2013, 19(2): 103-107.

Uncertainty Evaluation for Ion Chromatography Determination of Bromate in Drinking Water

LI Qingcai, CHEN Juan, MAO Xiuli, ZHAO Qingling

(Lunan Geo-engineering Exploration Institute, Shandong Yanzhou 272100, China)

Abstract: The determination of bromate in drinking water samples has been carried out by ion chromatography and the uncertainty of the measurement results has been evaluated. The main sources that affect the uncertainty of measurement have been analyzed. The factors that affect the uncertainty of the standard reserve solution, such as the dilution of standard solution, the standard curve fitting, the sample repeatability measurement and the instrument have been analyzed. The expansion inaccuracy has been calculated. It makes the result more objective and true, and provide references for laboratory quality control.

Key words: Ion Chromatography; uncertainty; bromate; drinking water