

离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐含量的不确定度评定

魏晓培

苏州海关综合技术中心, 江苏苏州, 215104;

摘要: 采用离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐, 在实验过程中分析影响溴酸盐含量不确定度的主要因素, 对样品重复性测定、标准储备液本身、标准溶液稀释、标准曲线拟合、仪器本身五方面不确定度因素进行评定, 并对各个不确定度分量进行合成计算出扩展不确定度, 为实验室测定生活饮用水中溴酸盐含量提供参考依据。

关键词: 溴酸盐; 不确定度; 离子色谱; 饮用水

DOI: 10.69979/3041-0673.26.02.049

溴酸盐是生活饮用水中消毒副产物指标, 一般来说自然的水源水是不含溴酸盐的, 但是普遍含有溴化物。水厂用臭氧对水源水杀菌的过程中, 臭氧与水中溴化物会发生氧化反应形成消毒副产物溴酸盐, 溴酸盐已被列为 2B 级潜在致癌物^{[1][2][3]}。我国对生活饮用水中溴酸盐的限值要求是按《生活饮用水卫生规范》(GB 5749-2022)中规定的 0.01mg/L^[4], 检测方法是《生活饮用水标准检验方法 第 10 部分: 消毒副产物指标》GB/T 5750.10-2023 22.1 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液的最低检测质量浓度为 0.005mg/L, 与限值 0.01mg/L 很接近, 由于生活饮用水中溴酸盐的定量限和限值都很低, 那么实验室检测结果的准确性就尤为重要, 而不确定度正是体现检测结果准确性和可信度的重要参数^[5]。根据《生活饮用水标准检验方法 第 10 部分: 消毒副产物指标》GB/T 5750.10-2023 中离子色谱法-氢氧根系统淋洗液, 对生活饮用水中溴酸盐的测定结果进行不确定度来源分析, 最后计算出扩展不确定度, 为检测结果的合理性判断提供质量保证^[6]。

1 材料与实验方法

1.1 仪器及条件

赛默飞世尔科技有限公司 ICS-5000 型离子色谱仪, 配有电导检测器, Dionex DRS600 抑制器, AS40 自动进样器。氢氧化钾淋洗液发生器(Dionex EGC III KOH 074532); 0.45 μ m 微孔滤头, 10mL 注射器。Ion Pac AS19 阴离子分析柱(4 \times 250mm), Ion Pac AG19 阴离子保护柱(4 \times 50mm), 1.0mL/min 的流速, 柱温 30 $^{\circ}$ C, 16mmol/L 氢氧化钾淋洗液等度淋洗, 定量环 250 μ L, 出峰时间 5.98min 左右, 分析时长 30min。

1.2 主要试剂及方法

溴酸盐储备液: 1000mg/L, 相对扩展不确定度

U=1% (包含因子 k=2), 标准溶液证书编号为 GBW(E)083182, 购自坛墨质检科技股份有限公司, 实验室用水为 MilliQ 超纯水, 将水样经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后直接上机, 离子色谱仪测定溴酸盐含量。16mmol/L 氢氧化钾淋洗液等度淋洗, 定量环 250 μ L, 出峰时间 5.98min 左右, 分析时长 30min。

1.3 工作曲线与分析结果

取 5 个 100mL 容量瓶用 200 μ L 和 1mL 移液器分别配制 0.005mg/L、0.01mg/L、0.02mg/L、0.05mg/L 和 0.1mg/L 的溴酸盐工作曲线点, 在上述离子色谱仪条件下进行测试。每个标准点测试 3 次取平均值, 得出线性方程为: $Y=0.4986x-0.0003$, R^2 为 0.9995。水样也进行 3 次平行样测定, 样品中溴酸盐的实测值分别为: 0.0393 mg/L、0.0394 mg/L、0.0391mg/L, 计算可得平均值 \bar{x} 样=0.393mg/L。

1.4 溴酸盐含量计算公式

$Y=aX+b$, 式中 X 表示溴酸盐浓度值(mg/L), Y 表示峰面积, a 表示斜率, b 表示截距。

2 不确定度因素分析

不确定度评定参数根据 A 类和 B 类的评定方法进行评定^[7], 从整个实验过程和溴酸盐计算公式分析, 测定生活饮用水中溴酸盐含量的不确定度因素主要有: 样品重复性测定产生的不确定度、标准储备溶液本身的不确定度、标准溶液稀释产生的不确定度、标准曲线拟合产生的不确定度和离子色谱仪波动产生的不确定度。

3 不确定度评定

3.1 重复性测定引入的不确定度 (A 类)

样品平行测定 3 次, 分别为 0.0393 mg/L、0.0394 mg/L、0.0391mg/L, 标准偏差 s 除了用贝塞尔公式计算

外还可以用最大残差法和极差法计算^[3]。按极差法求得极差值，当 $n=3$ 时， $C=1.64^{[3]}$ ，即 $R=0.0394-0.0391=0.0003\text{mg/L}$ ， $U(S)=s/R/C=0.0003/1.64=0.00018\text{mg/L}$
 $U_{\text{rel}}(S)=U(s)/x_{\text{样}}=0.00018/0.039=0.0047$ 。

3.2 标准储备液本身的不确定度（B 类）

溴酸盐标准储备溶液浓度为 1000mg/L ，相对不确定度为 0.1% ，购自坛墨质检科技股份有限公司，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： $U_{\text{rel}}(B)=0.1\%/2=0.0005$ 。

3.3 标准溶液稀释产生的不确定度（B 类）

3.3.1 标准中间液配制产生的不确定度

量具	量具容许误差(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
1mL 移液管 (取 1mL)	$\frac{0.01}{\sqrt{3}}$	/	$\frac{1 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}$	0.0058	0.0058
100mL 容量瓶	$\frac{0.10}{\sqrt{3}}$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}$	$\frac{100 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}$	0.0837	0.0008

$$U_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{0.0058^2 + 0.0008^2} = 0.00585$$

3.3.2 工作曲线配制产生的不确定度

溴酸盐工作曲线的配置过程：借助 $200\mu\text{L}$ 移液器分别移取 0.05mL 、 0.1mL 、 0.2mL 和 1mL 的移液器分别移取 0.5mL 、 1.0mL 溴酸盐标准中间液 (10mg/L) 至 100mL 容量瓶，纯水定容，配制成 0.005mg/L 、 0.01mg/L 、

溴酸盐中间液 (10mg/L) 的配置过程：用 1mL 移液器移取 1mL 溴酸盐标准储备溶液至 100mL 容量瓶 (A 级)，用纯水定容。此配置过程产生的不确定度主要有 3 部分：量具容量差异、估读差异和溶液温度变化。

根据 JJG 646-2006《移液器》^{[8][9]}和 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》规定^[10]， 1mL 移液器吸取 1mL 容量允许误差为 $\pm 0.01\text{mL}$ ， 100mL 容量瓶的 (A 级) 容量允差为 $\pm 0.10\text{mL}$ ，按均匀分布， $K=\sqrt{3}$ ； 100mL 容量瓶的人员估读容量允差为 $\pm 0.005\text{mL}$ ，按均匀分布， $K=\sqrt{3}$ ；实验室最大温差取 5°C ，水的膨胀系数为 2.10×10^{-4} ，按照矩形分布， $K=\sqrt{3}$ 。那么在标准中间液配制过程中所产生的不确定度如表 1 所示。

0.02mg/L 、 0.05mg/L 、 0.1mg/L 的溴酸盐工作曲线。 $200\mu\text{L}$ 移液器吸取 0.05mL 和 0.1mL 容量允许误差为 $\pm 0.002\text{mL}$ 、吸取 0.2mL 容量允许误差为 $\pm 0.003\text{mL}$ ， 1mL 移液器吸取 0.5mL 容量允许误差为 $\pm 0.005\text{mL}$ 、吸取 1.0mL 容量允许误差为 $\pm 0.01\text{mL}$ ，同样按溴酸盐中间液评定溴酸盐工作曲线配制过程所产生的不确定度见表 2。

量具	量具容许误差(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
200 μL 移液器 (取 0.05mL)	$\frac{0.002}{\sqrt{3}}$	/	$\frac{0.05 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}$	0.0012	0.0231
200 μL 移液器 (取 0.1mL)	$\frac{0.002}{\sqrt{3}}$	/	$\frac{0.1 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}$	0.0012	0.0116
200 μL 移液器 (取 0.2mL)	$\frac{0.003}{\sqrt{3}}$	/	$\frac{0.2 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}$	0.0017	0.0087
1mL 移液器 (取 0.5mL)	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}$	/	$\frac{0.5 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}$	0.0029	0.0058
1m 移液器 (取 1mL)	$\frac{0.01}{\sqrt{3}}$	/	$\frac{1 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}$	0.0058	0.0058
100mL 容量瓶	$\frac{0.1}{\sqrt{3}}$	$\frac{0.005}{\sqrt{3}}$	$\frac{100 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}}$	0.0837	0.0008

$$U_{\text{rel}}(V_2) = \sqrt{0.0231^2 + 0.0116^2 + 0.0087^2 + 0.0058^2 + 0.0058^2 + 5 \times 0.0008^2} = 0.02854$$

即由标准溶液稀释产生的相对标准不确定度为：

$$U_{\text{rel}}(V) = \sqrt{0.00585^2 + 0.02854^2} = 0.0291$$

3.4 工作曲线拟合产生的不确定度（A 类）

将配好的溴酸盐工作曲线注入离子色谱仪测定各个标准点的峰面积值，每个标准点测定 $m=3$ 次，共 $n=5$ 个点，水样也测定 $z=3$ 次，以溴酸盐曲线各浓度点 x_i 为横坐标，峰面积 y_i 为纵坐标，可得： $Y=0.4986x-0.0003$ ，结果详见表 3，计算公式按(1)至(5)计算。

标准曲线 浓度 xi	峰面积 yi			标准溶液峰面积 残差的标准偏差 Sy/x	标准溶液平 均浓度 \bar{x}_i	标准溶液浓度 残差的平方和 Sx/x	标准不确定 度 U(x)	相对标准 不确定度 U rel (x)
mg/L	Y1	Y2	Y3					
0.005	0.0021	0.0027	0.0027	0.0010	0.0370	0.0062	0.0013	0.0323
0.01	0.0045	0.0051	0.0047					
0.02	0.0089	0.0102	0.0096					
0.05	0.0219	0.0254	0.0243					
0.10	0.0488	0.0506	0.0502					

$$\text{公式: } S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{nm-2}} \quad (1)$$

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{i=0}^n x_i}{n} \quad (2)$$

$$S_{x/x} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x}_i)^2 \quad (3)$$

$$U(x) = \frac{S_{x/y}}{b} \sqrt{\frac{1}{z} + \frac{1}{mn} + \frac{(x_{\text{样}} - \bar{x}_i)^2}{S_{x/x}}} \quad (4)$$

$$U_{\text{rel}}(x) = \frac{U(x)}{x_{\text{样}}} \quad (5)$$

3.5 离子色谱仪波动产生的不确定度

本实验过程采用的是赛默飞世尔科技有限公司 ICS-5000 型离子色谱仪，配有电导检测器，DionexDRS600 抑制器，AS40 自动进样器和氢氧化钾淋洗液发生器，仪器具有的灵敏度高，基线背景值低的特点，同时在测定生活饮用水中溴酸盐时已经考虑了样品重复性产生的不确定度，也就是把仪器引起的不确定考虑在内了，其他的不稳定因素引起的不确定度可以忽略不计^[10]。

3.6 不确定度合成与结果表示

合成相对标准不确定度

$$U_{\text{rel}}(w) = \sqrt{U_{\text{rel}}^2(S) + U_{\text{rel}}^2(V) + U_{\text{rel}}^2(X) + U_{\text{rel}}^2(B)}$$

$$= \sqrt{0.0047^2 + 0.0005^2 + 0.0291^2 + 0.0323^2} = 0.0437,$$

取置信概率 95%，包含因子 K=2，则扩展不确定度为：
U(w)=0.0393×0.0437×2=0.0034mg/L，测得的样品溴酸盐的值为：0.0393±0.0034 mg/L。

4 结论

实验结果当生活饮用水中溴酸盐的含量为 0.0393mg/L 时，其测量的不确定度为 0.0393±0.0034mg/L (P=95%，K=2)，通过上述测定结果的不确定度评定，发现离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐的不确定度主要来源于有四个方面，其中标准溶液的稀释和标准曲线的拟合对总不确定度的影响较大，为了进一步提高测定结果的准确度，实验过程中要加强人员的实操培训，提高检测人员标准溶液的稀释过程中

的操作技能，使用精密的配置范围的器具等^[11]，减少实验过程中人为的误差，保证实验结果的准确性和可靠性。

参考文献

- [1] 梁夏玲. 离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐的不确定度影响因素[J]. 食品安全导刊, 2017 (01X): 3.
- [2] 宋金丽. 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液测定饮用水中溴酸盐的不确定度评定[J]. 中国食品工业, 2022 (21): 54-58.
- [3] 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): 5.
- [4] 吴小勇, 李雪雪, 李小鹏, 等. 包装饮用水臭氧处理过程中溴酸盐的生成与控制研究[J]. 中国食品药品监管, 2023.
- [5] 汤雨霖, 刘卫丽, 闫旭, 等. 离子色谱法测定油田水中 Cl⁻、SO₄²⁻含量不确定度的评定及改进[J]. 广东化工, 2024, 51(11): 173-175.
- [6] 刘萌, 曹跃文, 刘春利, 等. 生活饮用水中溴酸盐含量测定的不确定度评定[J]. 现代食品, 2023, 29(21): 201-203.
- [7] 葛静微, 王建军, 沈莹萍, 等. 胡麻油中苯并(α)芘含量测定的不确定度评定[J]. 农产品加工, 2020(16): 4.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. 移液器检定规程: JJG 646-2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [9] 董静刚, 朱峰, 何颖霞, 等. 离子色谱法测定饮用水氟化物的不确定度评定[J]. 医学动物防制, 2023, 39 (5): 494-497.
- [10] 崔悦, 刘墨一. 离子色谱法测定饮用水中氟化物的不确定度评定[J]. 科技风, 2021(14): 3.
- [11] 冯毓生, 毛敏霞, 黄永桥. 离子色谱法测定生活饮用水中高氯酸盐的不确定度评定[J]. 广州化工, 2025, 53(13): 60-63.

作者简介: 魏晓培 (1987-), 女, 工程师, 学士学位, 主要从事检测分析技术研究。