

# 离子色谱法测定自来水中三种阴离子的不确定度评定

韩莹莹, 刘蔓, 朱丽辉

(中国科学院 宁波材料技术与工程研究所公共技术中心, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** 通过对自来水中氟化物、氯化物和硫酸盐含量的不确定度评定, 分析影响阴离子定量检测的相关因素。参考《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1-2012)的相关规定, 对实验过程中不确定度来源进行分析, 建立了数学模型, 对各分量量化, 合成标准不确定度, 得到氟化物、氯化物和硫酸盐的扩展不确定度( $k=2$ )分别为 0.005 mg/L、氯化物 0.10 mg/L、硫酸盐 0.13 mg/L。经量化不确定度评估, 标准曲线配制过程对氟化物、氯化物和硫酸盐的测定均影响较大。

**关键词:** 离子色谱法; 自来水; 不确定度; 氟化物; 氯化物; 硫酸盐

## Uncertainty analysis for determination of fluoride, chloride and sulfate content in running water by ion chromatography

Han Yingying, Liu man, Zhu Lihui

(Test Center, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** To establish a method for uncertainty assessment of fluoride, chloride and sulfate content in running water by ion chromatography, and related factors affecting the quantitative detection of anion were analyzed. The source of uncertainty in the experiment was analyzed, referring to the relevant provisions of JJF 1059.1-2012 "Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement", then established models, quantified components and synthetic standard uncertainties, the expanded uncertainty ( $k = 2$ ) of fluoride, chloride and sulfate was determined as 0.0074 mg/L, 0.26 mg/L, 0.28 mg/L, respectively. By comparing the components, the preparation process of standard solution had great influence on the determination of fluoride, chloride and sulfate.

**Keywords:** Ion chromatography; Running water; Uncertainty; Fluoride; Chloride; Sulfate

自来水中广泛存在着可溶性氟化物、氯化物和硫酸盐。人体所需的氟化物主要来源于饮水<sup>[1]</sup>, 适当的氟化物、氯化物和硫酸盐是人体所需, 但是过量摄入对人体和环境都有害。当人类长期饮用高氟含量的水时, 易患斑齿病、氟骨病, 甚至会累积到身体的各组织器官, 引起全身性毒性<sup>[2]</sup>; 当饮用水中的氯化物含量过高时, 将会影响胃液分泌、水的代谢等; 大量摄入硫酸盐容易导致腹泻、脱水和胃肠道紊乱。因此生活饮用水卫生标准<sup>[3]</sup>明确规定, 生活饮用水中的氟化物、氯化物、硫酸盐等的标准限值分别为 1.0 mg/L、300 mg/L 和 300 mg/L。

因而，准确测得水中各离子的含量十分必要。不确定度是衡量检测结果的最直观的指标。同时，离子色谱法因可同时测定多种离子，且灵敏度相对较高，已广泛应用于水中氟化物、氯化物和硫酸盐的检测。本文采用离子色谱法测定自来水中氟化物、氯化物和硫酸盐的含量，依据《JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示》<sup>[4]</sup>对其进行不确定度分析与评定，为实验室氟化物、氯化物和硫酸盐的测定方法及评定工作提供参考。

## 1 检测方法

参考《GB/T 5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》中 3.2 离子色谱法对水样进行预处理，采用 ICS1100 离子色谱仪测定水中氟化物、氯化物和硫酸盐，以 20 mM 氢氧化钾溶液为淋洗液，采用 AS19 色谱柱进行分离，电导检测器检测。

## 2 数学模型

根据仪器的灵敏度和自来水中氯化物、氟化物和硫酸盐的浓度范围，配制了 5 个浓度点的标准系列溶液。以标准系列溶液的浓度 (C) 为横坐标，以电导检测器的响应值即峰面积 (A) 为纵坐标，采用最小二乘法对标准溶液浓度 (C) 和峰面积 (A) 进行线性拟合，建立数学模型方程  $A = BC + B_0$ ，其中截距  $B_0$ ，斜率 B。

## 3 测量不确定度的来源分析

根据样品整个测试流程，参考《JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示》，总结不确定度的来源主要包括：①标准储备溶液产生的标准不确定度；②标准溶液配制过程产生的标准不确定度；③标准曲线拟合引入的标准不确定度；④样品重复测定引起的标准不确定度。

### 3.1 标准储备溶液产生的相对标准不确定度 $u_{r,1}$

氟化物标准储备溶液质量浓度 500 mg/L，由校准证书得知，其相对扩展不确定度为 2%， $k=2$ ，氟化物标准储备液的相对标准不确定度： $u_{r,1}(F) = 2\% / 2 = 0.01$ 。

氯化物标准储备溶液质量浓度 500 mg/L，由校准证书得知，其相对扩展不确定度为 1%， $k=2$ ，氯化物标准储备液的相对标准不确定度： $u_{r,1}(Cl) = 1\% / 2 = 0.005$ 。

硫酸盐标准储备溶液质量浓度 500 mg/L，由校准证书得知，其相对扩展不确定度为 2%， $k=2$ ，硫酸盐标准储备液的相对标准不确定度： $u_{r,1}(SO_4^{2-}) = 2\% / 2 = 0.01$ 。

### 3.2 标准溶液配制过程产生的相对标准不确定度 $u_{r,2}$

将氟化物、氯化物和硫酸盐标准储备溶液 (500 mg/L) 用纯水逐级稀释至氟化物浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1 mg/L，氯化物和硫酸盐浓度为 0.5、1、2、5、10 mg/L 的标准使用液。过程中使用到的量器主要是 100-1000 L 微量可调移液器、10 mL 容量瓶、50 mL 容量瓶和 250 mL 容量瓶，其产生的不确定度括量具校准误差和温度差异。

1) 微量可调移液器引入的标准不确定度  $V_1$

(1) 100-1000 L 微量可调移液器经过检定均为I级，校准证书上给出 1000 L 时的测量重复性为 0.4%，则由此导致的相对标准不确定度为：

$$u_{(V_{1-1})}/V_{1-1} = 1000 \times 0.4\% / 1000 = 0.004。$$

(2) 温度对不确定度的影响

由于液体和容量器皿受温度变化致使其体积膨胀或者收缩，而产生液体体积变化的不确定度。而液体体积的膨胀系数（水， $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）显著大于容量器皿的体积膨胀系数（硼硅酸盐玻璃， $1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ），在统计时一般只考虑前者，忽略器皿本身对体积的影响。

假设实验室温度变化范围介于  $20 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，采用均匀分布，则温度引起的变化为：

$$u_{(V_{1-2})}/V_{1-2} = 1000 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / 1000 / \sqrt{3} = 0.00061。$$

**表 1 移液器移取标准溶液产生的不确定度分量一览表**

器具	移取体积 / L	器具校准引入的相对 标准不确定度	温度引入的体积相对 标准不确定度
100-1000 L 微量可调移液器	1000	0.004	0.00061
100-1000 L 微量可调移液器	500	0.002	0.00061

2) 容量瓶引入的不确定度  $V_2$ （以50mL容量瓶为例）

(1) 标准溶液配制中使用的容量瓶为 50 mL，校准证书结果为 A 级，其允差为  $\pm 0.05 \text{ mL}$

假定其符合均匀分布  $k = \sqrt{3}$ ，则由容量瓶允差引入的相对标准不确定度为：

$$u_{(V_{2-1})}/V_{2-1} = 0.05 / (\sqrt{3} \times 50) = 0.000058。$$

(2) 温度对不确定度的影响

假设实验室温度变化范围介于  $20 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，采用均匀分布，则温度对容量瓶总的相对不确定度为： $u_{(V_{2-2})}/V_{2-2} = 50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / 50 / \sqrt{3} = 0.00061。$

**表 2 容量瓶定容产生的不确定度分量一览表**

器具	允差/mL	器具校准引入的相对 标准不确定度	温度引入的体积相对标准 不确定度
10 mL 容量瓶	$\pm 0.02$	0.0012	0.00061
50 mL 容量瓶	$\pm 0.05$	0.000058	0.00061
250 mL 容量瓶	$\pm 0.15$	0.000035	0.00061

配制标准使用溶液的过程中各分量互不相关。由移液器和容量瓶引入的相对标准不确定度分别见表 1 和表 2。同时在标准溶液配制过程中，各浓度点之间互不相关，由标准系列工作溶液配制过程引入的总的相对标准不确定度见表 3 和表 4。

表 3 氟化物标准系列工作溶液配制过程引入的标准不确定度

项目	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
浓度 (mg/L)	0.05	0.1	0.2	0.5	1
移取体积 mL (使用次数)	1000(2) 500(1)	1000(3)	1000(2)	1000(1)50 0(1)	1000(2)
容量瓶体积 mL (使用次数)	50(1) 10(2)	50(1) 10(2)	250(1) 10(1)	50(1) 10(1)	50(1) 10(1)
标准不确定度 (mg/L)	0.00039	0.00085	0.00118	0.0024	0.0059
合成相对标准不确定度	0.0077	0.0085	0.0059	0.0048	0.0059
合成相对标准不确定度			0.015		

表 4 氯化物和硫酸盐标准系列工作溶液配制过程引入的标准不确定度

项目	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
浓度 (mg/L)	0.5	1	2	5	10
移取体积 mL (使用次数)	1000(1) 500(1)	1000(2)	1000(1)	500(1)	1000(1)
容量瓶体积 mL (使用次数)	50(1) 10(1)	50(1) 10(1)	250(1)	50(1)	50(1)
标准不确定度 (mg/L)	0.0024	0.0059	0.0082	0.011	0.041
合成相对标准不确定度	0.0048	0.0059	0.0041	0.0022	0.0041
合成相对标准不确定度			0.0098		

### 3.3 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度<sup>[4,3]</sup>

制备 5 个氟化物、氯化物和硫酸盐标准溶液浓度为  $C_i$ ，每个浓度测定 3 次，测试结果分别见表 5。采用线性最小二乘法拟合曲线得到曲线  $A_{ij} = B_1 C_{ij} + B_0$ ，其中平均截距  $B_0$ ，平均斜率  $B_1$ 。实际测定中，对待测样品测定 10 次。

各待测物峰面积残差的标准偏差  $S_{(Area)}$  利用贝塞尔公式 (1) 计算：

$$S_{(Area)} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_1 C_j + B_0)]^2}{n-2}} \quad (1)$$

式(1)中:

$S_{(Area)}$ ——各待测物峰面积残差的标准偏差;

$A_j$ ——各浓度点测得的峰面积;

$B_1$ ——标准曲线斜率;

$B_0$ ——截距;

$C_j$ ——测定的各待测物质量浓度,mg/L;

$n$ ——标准溶液各浓度点的测定总数。

表 5 氟化物、氯化物和硫酸盐标准曲线信息

	浓度 $C_i$ (mg/L)	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
氟化物	峰面积	0.0228	0.0468	0.0959	0.2559	0.5479
		0.0236	0.0468	0.0960	0.2556	0.5473
		0.0224	0.0470	0.0960	0.2551	0.5495
$A_{ij} = 0.554 \times C_{ij} - 0.011 \quad R^2 = 0.99948$						
	浓度 $C_i$ (mg/L)	0.5	1	2	5	10
氯化物	峰面积	0.145	0.301	0.657	1.713	3.488
		0.146	0.300	0.652	1.711	3.472
		0.146	0.310	0.629	1.708	3.479
$A_{ij} = 0.352 \times C_{ij} - 0.046 \quad R^2 = 0.99996$						
	浓度 $C_i$ (mg/L)	0.5	1	2	5	10
硫酸盐	峰面积	0.136	0.254	0.506	1.287	2.594
		0.130	0.241	0.486	1.257	2.556
		0.131	0.242	0.488	1.262	2.563
$A_{ij} = 0.258 \times C_{ij} - 0.011 \quad R^2 = 0.99988$						

由最小二乘法标准曲线引入的标准不确定度采用式(2)计算:

$$u(C) = \frac{S_{(Area)}}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C-\bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}} \quad (2)$$

式(2)中:

$S_{(Area)}$ ——各待测物峰面积残差的标准偏差;

$P$ ——同一个水样的测定次数;

$n$ ——标准溶液各浓度点的测定总数；

$C$ ——测定的待测离子的平均质量浓度，mg/L；

$\bar{C}$ ——标准系列浓度的平均值，mg/L。

### 3.4 实验重复性产生的标准不确定度 $u_{r,4}$

整个检测过程的重复性不确定度包括仪器响应的重复性、测量重复性等重复性不确定度分量。由于仪器响应的重复性相对于测量重复性很小，可忽略不计。对自来水平行测定 10 次，相对标准不确定度按照式（3）计算：

$$u_{r,4} = s / (\sqrt{n} \times \bar{C}) \quad (3)$$

式（3）中：

$s$ ——重复性测量过程的标准偏差；

$n$ ——自来水样品的测定次数；

$\bar{C}$ ——自来水样品中各待测离子的平均质量浓度，mg/L。

表 6 标准曲线拟合公式的各分项

检测项目	$B_1$	$B_0$	$S_{(Area)}$	$P$	$n$	$c$	$\bar{c}$	$\sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2$	$u_{c,C}$	$u_{c,C}/C$
氟化物	0.554	-0.011	0.000087	10	15	0.105	0.37	1.86	0.000076	0.00072
氯化物	0.352	-0.046	0.00094	10	15	4.632	3.7	185.4	0.0027	0.00058
硫酸盐	0.258	-0.011	0.0021	10	15	4.604	3.7	185.4	0.0081	0.0018

表 7 仪器重复性实验结果不确定度 (n=10)

检测项目	实测浓度 (mg/L)										标准偏差 S (mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
氟化物	0.119	0.104	0.105	0.104	0.104	0.104	0.103	0.103	0.104	0.105	0.0047
氯化物	4.658	4.613	4.621	4.625	4.623	4.623	4.626	4.622	4.645	4.659	0.016
硫酸盐	4.622	4.594	4.603	4.599	4.584	4.591	4.573	4.579	4.637	4.660	0.028

## 4 合成标准不确定度与结果表示

### 4.1 不确定度的合成

上述各项不确定度分量互相独立，因此样品中氯化物、氟化物和硫酸盐的相对合成标准

不确定度为： $u_{r,C} = \sqrt{(u_{r,1})^2 + (u_{r,2})^2 + (u_{r,3})^2 + (u_{r,4})^2}$ ，标准合成不确定度 $u_C = u_{r,C} \times \bar{C}$ ，

其中 $\bar{C}$ 为自来水样品中各待测离子的平均质量浓度。各项不确定度分量计算结果见表 8。

表 8 各项不确定度分量

项目	来源	相对标准不确定度		
		氟化物	氯化物	硫酸盐
$u_{r,1}$	标准储备溶液	0.01	0.005	0.01
$u_{r,2}$	标准溶液配制过程	0.015	0.0098	0.0098
$u_{r,3}$	标准曲线拟合	0.00072	0.00058	0.0018
$u_{r,4}$	样品重复测定	0.016	0.0013	0.0021
$u_{r,C}$		0.024	0.011	0.014
$u_C$		0.00253	0.051	0.066

## 4.2 扩展不确定度及结果

取包含因子 $k=2$ ，置信水平为95%，以全进法修约，计算扩展不确定度：

氟化物： $U_C = 2 \times 0.00253 = 0.00506$  mg/L，水中氟化物含量为： $0.11 \text{ mg/L} \pm 0.005$  mg/L；

氯化物： $U_C = 2 \times 0.051 = 0.102$  mg/L，水中氯化物含量为： $4.63 \text{ mg/L} \pm 0.10$  mg/L；

硫酸盐： $U_C = 2 \times 0.066 = 0.132$  mg/L，水中硫酸盐含量为： $4.60 \text{ mg/L} \pm 0.13$  mg/L。

经过不确定度来源分析，对含量较低的氟化物来说，各分量中影响最大的为测量重复性，其次是标准溶液的配制过程；对氯化物和硫酸盐来说，影响最大的为标准溶液配制过程。在实际操作过程中可以通过优化配制方法，如尽量使用大体积容量瓶，减少稀释倍数误差，取得更加精准可靠的结果。

### 参考文献：

- [1] 孙言凤, 刘俊玲, 徐立, 等. 某市市政管网末梢水中氟化物健康风险分析[J]. 实用预防医学, 2019, 26(5): 563-565.
- [2] 王欣新. 氟化物污染的危害及其治理, 农家参谋[J]. 2019, 16: 191, 220.
- [3] 国家标准化管理委员会.GB5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [4] 全国法制计量管理计量技术委员会.JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.