

朱良琪, 邬晶晶, 马雯爽. 离子色谱法测定饮用水中丙烯酸测定法及不确定度分析[J]. 净水技术, 2022, 41(4): 155-163.

ZHU L Q, WU J J, MA W S. Determination of acrylic acid in drinking water by ion chromatography and uncertainty analysis[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(4): 155-163.



扫我试试?

## 离子色谱法测定饮用水中丙烯酸测定法及不确定度分析

朱良琪, 邬晶晶, 马雯爽

(中国城市规划设计研究院, 北京 100037)

**摘要** 目前,国内外尚无饮用水中丙烯酸的检测方法标准及不确定度评定方法。文中研究建立了丙烯酸的离子色谱检测方法,同时根据试验原理、试验过程提出了一种不确定度评价方式,并对生活饮用水中丙烯酸的测定进行了不确定度评定及影响因素分析。该方法的不确定度分量主要来源于标准溶液配制、校准曲线拟合、样品测定、进样体积、温度变化、样品稀释这6个方面,其中标准溶液配制引入的不确定度对总不确定度的影响最大。并提出了降低不确定度的对策与建议,以提高检测结果的科学性和准确性。

**关键词** 丙烯酸 饮用水 离子色谱法 不确定度 评定 影响因素 对策与建议

中图分类号: X832; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)04-0155-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.04.024

## Determination of Acrylic Acid in Drinking Water by Ion Chromatography and Uncertainty Analysis

ZHU Liangqi, WU Jingjing, MA Wenshuang

(China Academy of Urban Planning and Design, Beijing 100037, China)

**Abstract** Detection method standard and uncertainty evaluation method for acrylic acid in drinking water have not been established yet at home and abroad. This paper established the ion chromatography detection method for acrylic acid and proposed an uncertainty evaluation method according to experimental principle and process. Besides, the uncertainty evaluation and influencing factors of the detection of acrylic acid in drinking water were analyzed. The uncertainty component of this method mainly came from six aspects: standard solution preparation, calibration curve fitting, sample detection, injection volume, temperature changes and sample dilution. Among these aspects, standard solution preparation brought the biggest impact on the total uncertainty. Countermeasures and suggestions to reduce the uncertainty of acrylic acid detection in drinking water to improve the scientificity and accuracy of the test results were also introduced.

**Keywords** acrylic acid drinking water ion chromatography uncertainty evaluation influencing factors countermeasure and suggestion

丙烯酸(acrylic acid)为无色液体,具有强烈的刺激性气味,可与水、乙醇、乙醚等多种有机溶剂共同混溶<sup>[1]</sup>,对皮肤、眼睛等具有强烈的刺激性作用,

遇到明火和高热会引起烧伤或爆炸,同时丙烯酸具有较强的腐蚀性、中等毒性。丙烯酸广泛应用于生产和合成丙烯酸酯、聚丙烯酸及其盐等化工原料<sup>[2]</sup>,工业生产过程中很容易造成水体的污染,严重威胁周边地区的饮用水安全。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)<sup>[3]</sup>附录A中规定了生活饮用水中丙烯酸的最高限值为0.5 mg/L,但目前国内外尚无饮用水中丙烯酸的检测方法标准及其对应的

[收稿日期] 2021-08-31

[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07502-001-003)

[作者简介] 朱良琪(1989—),男,硕士,主要从事水环境监测和水系统规划研究,E-mail: marc\_zhu@163.com。

不确定度评定方法。水质检测是饮用水安全保障的基础,检测结果是饮用水安全保障的依据。不确定度是测量结果质量的指标,不确定度越小,表明检测质量越高<sup>[4]</sup>。在饮用水检测过程中,不确定度的评定为检测结果的判定提供了更科学的支撑,特别是饮用水中检出浓度在限值附近时,不确定度评定的意义更加凸显。CNAS-GL006:2019<sup>[5]</sup>中也明确规定了检测实验室在特定情况下报出数据时,需要提供不确定度。

国内外相关研究中丙烯酸的检测主要采用离子色谱法<sup>[6-10]</sup>、气相色谱法<sup>[11-15]</sup>、高效液相色谱法<sup>[16-20]</sup>、液相色谱-脉冲安培电化学法<sup>[21]</sup>。水中丙烯酸的检测方法主要集中在气相色谱法、高效液相色谱法,但这两种方法耗时长,且仪器成本高,难以普及。同时,检测过程均需使用有机溶剂进行萃取、浓缩、衍生化等前处理,这些复杂的前处理过程都是不确定度的重要来源。而离子色谱法具有无复杂的前处理过程、检测时间耗时短、仪器普及率高等优势。

本文研究建立了丙烯酸的离子色谱检测方法,同时根据试验原理、试验过程不确定度评价方法,并对生活饮用水中丙烯酸的测定结果进行了不确定度评定及影响因素分析,提出了降低离子色谱法测定饮用水中丙烯酸不确定度的对策与建议。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

丙烯酸标准物质( $C_2H_3COOH$ , 纯度 $\geq 99\%$ ),含稳定剂对羟基苯甲醚(质量浓度为 $200\text{ mg/L}$ ),购自Sigma公司。使用纯水配制丙烯酸标准储备溶液 $[\rho(C_2H_3COOH)=1\ 000\text{ mg/L}]$ 、丙烯酸标准使用溶液 $[\rho(C_2H_3COOH)=2.00\text{ mg/L}]$ 和校准曲线系列。试验中使用的纯水由密理博纯水机制得( $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , Millipore)。

### 1.2 仪器参数条件

使用氢氧化钾淋洗系统,氢氧化钾淋洗液可采用氢氧化钾淋洗液发生器或性能等效的淋洗液发生装置生成。采用AG11+AS11-HC色谱柱,柱温为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ ,进样量为 $100\ \mu\text{L}$ ,抑制器电流为 $124\text{ mA}$ 。淋洗液浓度梯度如表1所示。

### 1.3 校准曲线的配制

取9个 $50\text{ mL}$ 棕色容量瓶,依次准确移取0、

表1 淋洗液浓度梯度

Tab. 1 Concentration Gradient of Eluent

| 时间/min | 氢氧化钾摩尔浓度/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|--------|---|
| 0.00   | 3   |
| 12.00  | 3   |
| 12.10  | 50  |
| 20.00  | 50  |
| 20.10  | 3   |
| 25.00  | 3   |

0.125、0.250、0.500、1.000、2.000、3.000、4.000、5.000 mL 丙烯酸标准使用液,用纯水定容,配制丙烯酸质量浓度分别为0、0.005、0.010、0.020、0.040、0.080、0.120、0.160、0.200 mg/L的校准系列溶液,上机测定。以丙烯酸的峰面积为纵坐标,丙烯酸的质量浓度为横坐标,绘制校准曲线,如图1所示。

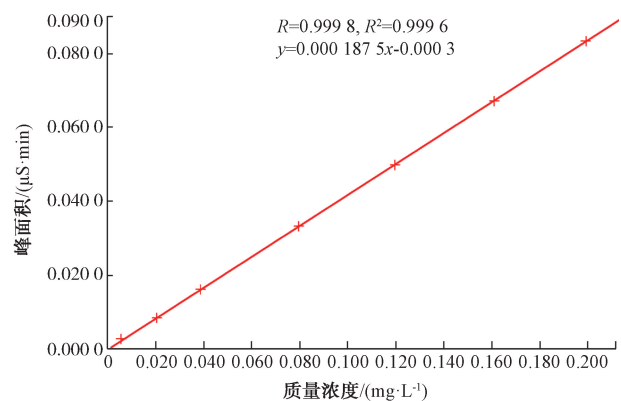


图1 丙烯酸的校准曲线图

Fig. 1 Standard Curve of Acrylic Acid

### 1.4 检出限和测定下限

根据《分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020),利用信噪比估算的检测限浓度的3~5倍配制标准样品,配制质量浓度为 $0.010\ 0\text{ mg/L}$ ,样品平行测定7次。7次测定结果分别为 $0.011\ 1$ 、 $0.010\ 7$ 、 $0.010\ 7$ 、 $0.010\ 9$ 、 $0.010\ 8$ 、 $0.009\ 5$ 、 $0.010\ 1\text{ mg/L}$ 。方法检出限和测定下限计算如式(1)~式(2)。通过计算,7次平行测定结果的 $S$ 为 $0.000\ 553$ ,MDL为 $0.001\ 74\text{ mg/L}$ ,LOQ为 $0.006\ 96\text{ mg/L}$ 。

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = 4 \times \text{MDL} \quad (2)$$

其中:MDL——方法检出限,mg/L;

LOQ——测定下限,mg/L;

$n$ ——样品的平行测定次数;  
 $t$ ——自由度为  $n-1$ , 置信度为 99% 时  $t$  分布值(单侧)。查表可知, 当  $n=7$  时,  $t$  为 3.143;  
 $S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

### 1.5 方法精密度

分别向纯水、管网水、出厂水、水源水中加标低质量浓度(0.020 mg/L)、中质量浓度(0.100 mg/L)和高质量浓度(0.180 mg/L)3种不同质量浓度, 平行测定6次, 计算相对标准偏差(RSD)如表2所示。

表2 不同类型水样中丙烯酸的精密度  
 Tab. 2 Precision of Acrylic Acid in Different Types of Water Samples

| 水样类型 | 加标质量浓度<br>/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 测定值/(mg·L <sup>-1</sup> ) |         |         |         |         |         | RSD         |
|------|----------------------------------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|
|      |                                  | 1                         | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |             |
| 纯水   | 0.020                            | 0.020 0                   | 0.019 9 | 0.019 8 | 0.020 4 | 0.020 6 | 0.019 8 | 0.40%~1.68% |
|      | 0.100                            | 0.097 2                   | 0.098 3 | 0.097 4 | 0.097 9 | 0.097 8 | 0.097 9 |             |
|      | 0.180                            | 0.179 0                   | 0.181 0 | 0.179 0 | 0.179 0 | 0.179 0 | 0.178 0 |             |
| 水源水  | 0.020                            | 0.018 1                   | 0.018 6 | 0.018 5 | 0.018 6 | 0.018 0 | 0.018 2 | 0.58%~1.45% |
|      | 0.100                            | 0.098 7                   | 0.098 7 | 0.098 7 | 0.097 7 | 0.097 7 | 0.097 6 |             |
|      | 0.180                            | 0.178 0                   | 0.177 0 | 0.176 0 | 0.177 0 | 0.174 0 | 0.173 0 |             |
| 出厂水  | 0.020                            | 0.022 2                   | 0.022 3 | 0.021 8 | 0.022 2 | 0.021 9 | 0.022 1 | 0.00~0.88%  |
|      | 0.100                            | 0.103 0                   | 0.102 0 | 0.102 0 | 0.103 0 | 0.103 0 | 0.102 0 |             |
|      | 0.180                            | 0.182 0                   | 0.182 0 | 0.182 0 | 0.182 0 | 0.182 0 | 0.182 0 |             |
| 管网水  | 0.020                            | 0.022 5                   | 0.022 1 | 0.021 8 | 0.021 2 | 0.021 6 | 0.021 7 | 0.29%~2.04% |
|      | 0.100                            | 0.095 3                   | 0.095 9 | 0.094 9 | 0.095 3 | 0.095 4 | 0.095 8 |             |
|      | 0.180                            | 0.178 0                   | 0.177 0 | 0.177 0 | 0.177 0 | 0.178 0 | 0.177 0 |             |

### 1.6 方法准确度

分别向纯水、管网水、出厂水、水源水中加标低质量浓度(0.020 mg/L)、中质量浓度(0.100

mg/L)和高质量浓度(0.180 mg/L)3种不同质量浓度, 平行测定6次, 计算加标回收率如表3所示。

表3 不同类型水样中丙烯酸的加标回收率  
 Tab. 3 Standard Recovery Rate of Acrylic Acid in Different Types of Water Samples

| 水样类型 | 加标质量浓度<br>/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 测定值/(mg·L <sup>-1</sup> ) |         |         |         |         |         | RSD          |
|------|----------------------------------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------|
|      |                                  | 1                         | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |              |
| 纯水   | 0.020                            | 0.020 0                   | 0.019 9 | 0.019 8 | 0.020 4 | 0.020 6 | 0.019 8 | 89.0%~103.0% |
|      | 0.100                            | 0.097 2                   | 0.098 3 | 0.097 4 | 0.097 9 | 0.097 8 | 0.097 9 |              |
|      | 0.180                            | 0.179 0                   | 0.181 0 | 0.179 0 | 0.179 0 | 0.179 0 | 0.178 0 |              |
| 水源水  | 0.020                            | 0.018 1                   | 0.018 6 | 0.018 5 | 0.018 6 | 0.018 0 | 0.018 2 | 86.5%~98.7%  |
|      | 0.100                            | 0.098 7                   | 0.098 7 | 0.098 7 | 0.097 7 | 0.097 7 | 0.097 6 |              |
|      | 0.180                            | 0.178 0                   | 0.177 0 | 0.176 0 | 0.177 0 | 0.174 0 | 0.173 0 |              |
| 出厂水  | 0.020                            | 0.022 2                   | 0.022 3 | 0.021 8 | 0.022 2 | 0.021 9 | 0.022 1 | 91.0%~112.0% |
|      | 0.100                            | 0.103 0                   | 0.102 0 | 0.102 0 | 0.103 0 | 0.103 0 | 0.102 0 |              |
|      | 0.180                            | 0.182 0                   | 0.182 0 | 0.182 0 | 0.182 0 | 0.182 0 | 0.182 0 |              |
| 管网水  | 0.020                            | 0.022 5                   | 0.022 1 | 0.021 8 | 0.021 2 | 0.021 6 | 0.021 7 | 88.5%~103.0% |
|      | 0.100                            | 0.095 3                   | 0.095 9 | 0.094 9 | 0.095 3 | 0.095 4 | 0.095 8 |              |
|      | 0.180                            | 0.178 0                   | 0.177 0 | 0.177 0 | 0.177 0 | 0.178 0 | 0.177 0 |              |

## 1.7 水样测定

向饮用水中加标质量浓度为 0.100 mg/L 的丙

烯酸, 平行测定 7 次, 测定的结果和对应的峰面积如表 4 所示。

表 4 丙烯酸平行测定结果

Tab. 4 Parallel Detection Results of Acrylic Acid

| 项目                           | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 检测质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 0.102 9 | 0.102 2 | 0.102 4 | 0.102 5 | 0.102 5 | 0.102 4 | 0.103 0 |
| 峰面积/(μS·min)                 | 0.018 1 | 0.018 3 | 0.018 2 | 0.018 3 | 0.018 3 | 0.018 3 | 0.018 1 |

## 2 不确定度评定

### 2.1 方法原理

丙烯酸是一种极性不饱和羧酸, 采用离子色谱测定时, 水样中的丙烯酸根阴离子和其他阴离子随氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液进入阴离子交换分离系统, 分离柱根据对不同离子的亲和力的差异性, 将不同的离子进行顺序性洗脱, 从而达到分离的目的。已经分离的不同阴离子再进入到抑制系统中转化为强酸, 增强电导率, 提高待测阴离子的响应值。氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液将转化成低电导率的水, 降低基线背景<sup>[22]</sup>。利用电导检测器检测各阴离子的电导率, 通过相对保留时间进行定性, 色谱峰面积进行定量。

### 2.2 数学模型

采用最小二乘法模型对标准系列的测量结果进行线性拟合, 拟合方程为  $y = a + bx$ , 被测样品的计算

如式(3)。

$$x = \frac{y - a}{b} \quad (3)$$

其中:  $x$ ——空白及标准系列各质量浓度溶液, mg/L;  
 $y$ ——仪器响应峰面积值,  $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ ;  
 $a$ ——截距;  
 $b$ ——斜率。

### 2.3 主要不确定度分量及合成不确定度

参考《测量不确定度评定和表示》(GB/T 27418—2017)<sup>[23]</sup>、《实用测量不确定度评定》<sup>[24]</sup>、《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059—1999)<sup>[25]</sup>等资料, 不确定度的来源主要为标准溶液配制、校准曲线拟合、样品测定、进样体积、温度、样品稀释 6 个方面。不确定度分量及因果关联如图 2 所示。

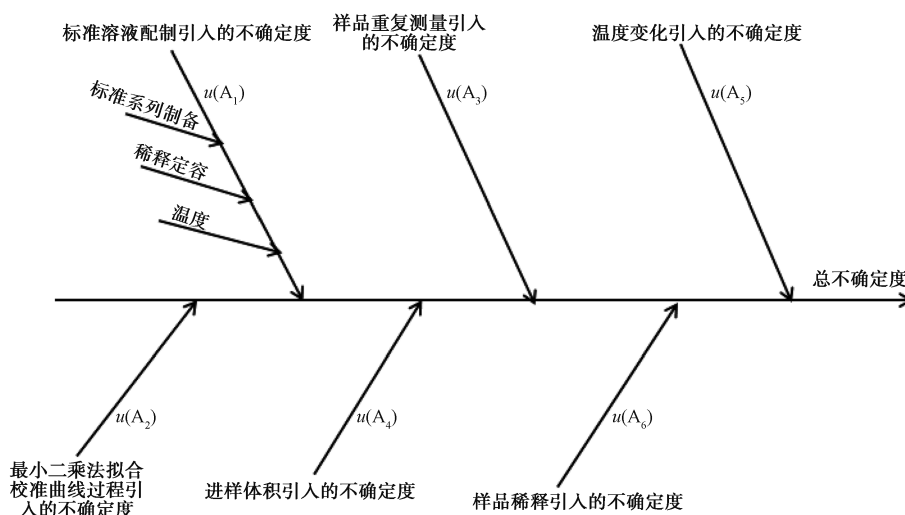


图 2 不确定度分量及因果关联图

Fig. 2 Diagram of Uncertainty Component and Causal Correlation

2.3.1 标准溶液及配制过程引入的不确定度

(1) 标准物质纯度引入的不确定度

丙烯酸标准物质纯度为 99%±1%, 按照均匀分布, 取包含因子  $k = \sqrt{3}$ , 丙烯酸纯度的相对标准不确定度  $u_{rel}(\text{丙烯酸}) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} \approx 0.00577$ 。

(2) 各种量具引入的测量不确定度

量具包括容量瓶、移液器, 其不确定度来源为体积校准、估读误差、温度变化等, 估读误差所产生的不确定度可忽略不计。体积校准和环境温度变化引入的不确定度均采用 B 类评定, 测定时实验室的温差为 ±1 °C, 水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}$ , 各不确定度分量计算如下。

① 称量引入的相对不确定度

根据万分之一天平检定证书,  $0.01 \text{ g} \leq m \leq 5 \text{ g}$ , 示值误差为 ±0.01 mg, 称取标准样品 1 010 mg, 一般按照均匀分布, 取  $k = \sqrt{3}$ , 采用 B 类评定, 相对标准不确定度  $u_{rel}(\text{称量}) = \frac{0.01}{\sqrt{3} \times 1\,010} \approx 0.000\,005\,77$ 。

② 100 μL 移液器引入的相对不确定度

体积校准引入的不确定度: 根据《移液器计量检定规程》(JJG 646—2006), 100 μL 移液器允许误差为 ±2.0%, 按均匀分布考虑, 采用 B 类评定, 不确定度  $u_{21}(\text{移 } 100) = \frac{0.02 \times 100}{\sqrt{3}} \approx 1.15 \mu\text{L}$ 。

检测环境温度变化引入的不确定度: 用 100 μL 微量进样器移取标准溶液, 受温度影响而引入的不

$$\text{确定度 } u_{22}(\text{移 } 100) = \frac{2 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 100}{\sqrt{3}} \approx$$

0.024 2 μL。

100 μL 移液器引入的相对标准不确定度

$$u_{rel}(\text{移 } 100) = \frac{\sqrt{u_{21}^2(\text{移 } 100) + u_{22}^2(\text{移 } 100)}}{100} \approx$$

0.011 5。

③ 50 mL 容量瓶引入的相对不确定度

容量瓶体积校准引入的不确定度: 根据《常用玻璃量器检定规程》(JJG 196—2006), 50 mL (A 级) 容量瓶容量误差为 ±0.050 mL, 采用 B 类评定, 按三角分布计算, 不确定度  $u_{31}(\text{溶 } 50) = \frac{0.050}{\sqrt{6}} \approx$

0.020 4 mL。

实验室温度变化引入的不确定度: 水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}$ , 按均匀分布考虑, 采用 B 类评定, 不确定度  $u_{32}(\text{溶 } 50) = \frac{2 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 100}{\sqrt{3}} \approx$

0.012 1 mL。

50 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度  $u_{rel}(\text{溶}$

$$50) = \frac{\sqrt{u_{31}^2(\text{溶 } 50) + u_{32}^2(\text{溶 } 50)}}{50} \approx 0.000\,475$$

同理, 可依次计算出使用 100、200、1 000、5 000 μL 移液器引入的相对不确定度和 50、100、1 000 mL 容量瓶引入的相对不确定度, 如表 5 和表 6 所示。

表 5 单标线容量瓶的不确定度  
Tab. 5 Uncertainty of Volumetric Flask

| 标称容量/mL | 单标线容量瓶<br>A 级允差/mL | 不确定度<br>$u(\text{允差})/\text{mL}$ | 不确定度<br>$u(\text{温度})/\text{mL}$ | 合成不确定度<br>$u(V)$ | 相对不确定度<br>$u_{rel}$ |
|---------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|---------------------|
| 1 000   | ±0.40              | 0.163                            | 0.024 2                          | 0.292            | 0.000 292           |
| 100     | ±0.10              | 0.040 8                          | 0.024 2                          | 0.047 5          | 0.004 75            |
| 50      | ±0.05              | 0.020 4                          | 0.012 1                          | 0.023 7          | 0.004 75            |

表 6 移液器不确定度  
Tab. 6 Uncertainty of Pipettes

| 标称容量/μL | 移液器允差  | 不确定度 $u(\text{允差})/\mu\text{L}$ | 不确定度 $u(\text{温度})/\text{mL}$ | 合成不确定度 $u(V)$ | 相对不确定度 $u_{rel}$ |
|---------|--------|---------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------|
| 5 000   | ±0.006 | 17.3                            | 1.21                          | 17.4          | 0.002 90         |
| 1 000   | ±0.010 | 5.77                            | 0.242                         | 5.78          | 0.005 78         |
| 200     | ±0.015 | 1.73                            | 0.048 5                       | 1.73          | 0.008 66         |
| 100     | ±0.020 | 1.16                            | 0.024 2                       | 1.16          | 0.011 5          |



根据标准溶液配制过程中移液器的规格、使用次数和定容时容量瓶的规格, 计算出标准系列

配制过程引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}$  (系列), 如表 7 所示。

表 7 标准系列配制过程引入的不确定度

Tab. 7 Uncertainty Introduced from Preparation Process of Standard Series Solution

| 标准使用液质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 定容体积/ $\text{mL}$ | 移取体积/ $\mu\text{L}$   | 移液器选择/ $\mu\text{L}$ | 移取次数 | 系列标准溶液质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |
|---|-------------------|---|----------------------|------|--|
| 2.000                                       | 50.00             | 125   | 200                  | 1    | 0.005 0                                      |
|   |                   | 250   | 100/200              | 1/1  | 0.010 0                                      |
|   |                   | 500   | 1 000                | 1    | 0.020 0                                      |
|   |                   | 1 000   | 1 000                | 1    | 0.040 0                                      |
|   |                   | 2 000   | 1 000                | 2    | 0.080 0                                      |
|   |                   | 3 000   | 5 000                | 1    | 0.120 0                                      |
|   |                   | 4 000   | 5 000                | 1    | 0.160 0                                      |
|   |                   | 5 000   | 5 000                | 1    | 0.200 0                                      |
| 相对标准不确定度                                    |                   | $u_{\text{rel}}(\text{系列}) = \sqrt{3 \times 0.003 47^2 + 4 \times 0.005 78^2 + 2 \times 0.008 66^2 + 0.011 5^2 + 9 \times 0.000 475^2} \approx 0.021 1$ |                      |      |  |

使用溶液在配制过程中进行了二级稀释, 同理可根据移液器规格、移液次数及定容使用的容量瓶规

格、天平称量过程可计算出标准使用溶液配制过程引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}$  (稀释), 如表 8 所示。

表 8 标准使用液配制引入的不确定度

Tab. 8 Uncertainty Introduced from Preparation of Standard Solution

| 稀释类型     | 标准溶液质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 稀释后质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  | 定容体积/ $\text{mL}$ | 移取体积/ $\mu\text{L}$ | 移液器选择/ $\mu\text{L}$ | 移取次数 |
|----------|--|--|-------------------|---------------------|----------------------|------|
| 一级稀释     | 1 000                                      | 100.0  | 50.00             | 5 000               | 5 000                | 1    |
| 二级稀释     | 100.0                                      | 2.00   | 50.00             | 1 000               | 1 000                | 1    |
| 相对标准不确定度 |  | $u_{\text{rel}}(\text{稀释}) = \sqrt{0.000 057 2^2 + 0.000 290^2 + 0.002 90^2 + 0.005 78^2 + 3 \times 0.000 475^2} \approx 0.006 52$ |                   |                     |                      |      |

(3) 标准系列配制引入的相对标准不确定度

标准系列配制: 分别准确量取 0、50、100、200、500、1 000、1 500、2 000  $\mu\text{L}$  丙烯酸标准溶液, 于 100 mL 容量瓶中以纯水定容, 配制标准系列, 引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(A_1) =$

$$\sqrt{u_{\text{rel}}^2(\text{丙烯酸}) + u_{\text{rel}}^2(\text{稀释}) + u_{\text{rel}}^2(\text{系列})} = 0.022 8。$$

2.3.2 校准曲线拟合引入的相对标准不确定度

对标准系列进行测定, 并用最小二乘法拟合标准校准曲线, 线性回归方程为  $y = 0.187 5x - 0.000 3$ , 校准曲线系列测定结果如表 9 所示。

表 9 标准系列测定结果

Tab. 9 Diagram of Detection Results of Standard Series

|   |   |         |         |         |         |         |         |         |         |
|---|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 质量浓度 $x_i$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 0 | 0.005 0 | 0.010 0 | 0.020 0 | 0.040 0 | 0.080 0 | 0.120 0 | 0.160 0 | 0.200 0 |
| 峰面积 $y_i$ /( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )   | 0 | 0.000 8 | 0.001 6 | 0.003 4 | 0.007 0 | 0.014 4 | 0.021 7 | 0.030 0 | 0.037 4 |

$y$  残差的标准偏差  $S_{y/x}$  如式(4), 按正态分布变化属 A 类,  $u(y) = S_{y/x} = 0.000 300$ 。

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [y_i - (bx_i + a)]^2}{n-2}} \approx 0.000 300 \quad (4)$$

校准曲线拟合引入的相对标准不确定度如式(5)。

$$u_{\text{rel}}(A_2) = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{m} + \frac{(\bar{C}' - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^m (C_i - \bar{C})^2}}$$

$$\approx 0.000842 \quad (5)$$

其中： $m$ ——测试标准溶液的点数， $m=9$ ；  
 $p$ ——测定样品的次数， $p=7$ ；  
 $b$ ——校准曲线的斜率， $b=0.1875$ ；  
 $a$ ——校准曲线的截距， $a=-0.0003$ ；  
 $\bar{C}$ ——校准曲线浓度点的平均值， $\bar{C}=0.0706$  mg/L；  
 $\bar{C}'$ ——待测定水中丙烯酸质量浓度的平均值， $\bar{C}'=0.103$  mg/L；  
 $C_i$ ——实际标准曲线各点质量浓度，mg/L；  
 $y_i$ ——标准溶液峰面积的测定值， $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ ；  
 $x_i$ ——标准溶液中丙烯酸的质量浓度，mg/L。

### 2.3.3 样品测定引入的不确定度

对水中丙烯酸进行7次平行测定，测定结果如表2所示，平均值为0.103 mg/L。样品测定引入的相对标准不确定度如式(6)。

$$u_{\text{rel}}(A_3) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n(n-1)}}}{\bar{Y}} \approx 0.00106 \quad (6)$$

其中： $n$ ——平行测定次数， $n=7$ ；  
 $Y_i$ ——测定质量浓度，mg/L；  
 $\bar{Y}$ ——7次平行测定质量浓度的平均值，0.103 mg/L。

### 2.3.4 进样体积的不确定度

进样采用100  $\mu\text{L}$ 的定量环，偏差为 $\pm 1$   $\mu\text{L}$ ，按照三角分布，取 $k=\sqrt{6}$ ，标准不确定度 $u=1/\sqrt{6}\approx 0.4083$ ，相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(A_4) = \frac{0.4083}{100} \approx 0.00408$ 。

### 2.3.5 温度变化引入的不确定度

温度对离子的迁移率、电导率有较大的影响。温度每升高1  $^{\circ}\text{C}$ ，电导率便增加2%。在检测环境温度恒定的条件下，温度可控制在 $\pm 1$   $^{\circ}\text{C}$ ，按照矩形分布，温度变化引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(A_5) = \frac{2\%}{\sqrt{3}} \approx 0.0115$ 。

### 2.3.6 样品稀释引入的不确定度

此样品无需稀释，则 $k=1$ ，同时也不引入任何不确定度该检测方法无样品稀释过程，无不确定度引入。

### 2.3.7 合成标准不确定度

各不确定度分量相互独立，因此，合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(A) = \sqrt{u_{\text{rel}}(A_1)^2 + u_{\text{rel}}(A_2)^2 + u_{\text{rel}}(A_3)^2 + \dots + \sqrt{u_{\text{rel}}(A_4)^2 + u_{\text{rel}}(A_5)^2 + u_{\text{rel}}(A_6)^2} \times \bar{x} \approx 0.00266$ 。

### 2.3.8 扩展标准不确定度与结果表达

置信概率为95%时，取 $k=2$ ，扩展标准不确定度 $U = u_{\text{rel}}(A) \times k = 0.00532$  mg/L。

样品检测结果 $C = (0.103 \pm 0.00532)$  mg/L，不确定度分量汇总如表10所示。

表10 不确定度分量汇总

Tab. 10 Summary of Uncertainty Components

| 不确定度                | 不确定度来源   | 相对标准不确定度 |
|---------------------|----------|----------|
| $u(A_1)$            | 标准溶液配制   | 0.0228   |
| $u(A_2)$            | 校准曲线的拟合  | 0.000842 |
| $u(A_3)$            | 重复性测量    | 0.00106  |
| $u(A_4)$            | 进样体积     | 0.00408  |
| $u(A_5)$            | 温度       | 0.0115   |
| $u(A_6)$            | 样品稀释     | /        |
| $u_{\text{rel}}(A)$ | 合成标准不确定度 | 0.00266  |
| $U$                 | 扩展不确定度   | 0.00532  |

## 3 不确定度评定影响因素分析

离子色谱法测定饮用水中丙烯酸产生的不确定度主要来源标准溶液配制、校准曲线拟合、样品测定、进样体积、温度变化这5个方面。其中，标准溶液配制及温度变化贡献最大。

标准溶液配制过程中，检测人员的技术水平、标准系列浓度的选取、容量瓶及移液器等器具的使用，都会引入不同的不确定度。校准曲线拟合引入的不确定主要来源校准曲线系列的数量、校准曲线系列的浓度、待测样品浓度和测定次数。校准曲线的斜率和截距对检测结果的准确性有很大影响，特别是对于低浓度：负截距越大，低浓度样品偏高越多；正截距越大，低浓度样品偏小越多。同样，待测的样品浓度也会对校准曲线定量引入的相对标准不确定度产生影响，样品的浓度过高或过低，都会使样品浓度

与校准曲线系列浓度平均值的差方越大, 不确定度也会越大。因此, 在进行实际检测时, 应使待测物的浓度在校准曲线的中段, 特别是对于测量审核、盲样考核等需要高准确度的检测活动。当待测物浓度的测定均值与校准曲线系列浓度的均值相等时, 不确定度最小。

一般情况下, 随着温度的升高, 液体的黏度降低, 色谱柱分离效能也明显下降<sup>[26]</sup>。温度的变化也会带动柱压变化, 温度变化 1 °C, 压力将会发生 680~1 100 kPa 的变化。其中, 压力变化时离子色谱仪会改变进样的流速, 使出峰保留时间发生一定的变化, 影响准确定量。离子色谱法依靠离子交换作用进行分离, 依靠电导率产生响应信号而被检测器检出, 其定量原理属于离子浓度-电导率函数。在离子电导函数中, 温度是一种主要影响因素, 温度每升高 1 °C, 电导响应值就会增加 2% 左右<sup>[27]</sup>。因此, 温度对离子色谱的稳定性影响很大, 保持检测环境温度恒定是降低检测结果不确定度的重要措施。

增加测定次数, 样品测定引入的不确定将减少。在离子色谱法检测饮用水中丙烯酸的过程中, 可进行多次测定取平均值, 能有效降低不确定度。

进样体积误差引入的不确定度属于仪器固有, 与检测方法无关。在实际检测活动中, 应选择正规厂家的合格定量环与进样针, 避免系统误差增大而引入更大的不确定度。

#### 4 对策与建议

不确定度是测量结果质量的指标, 不确定度越小, 表明检测质量越高。在饮用水检测过程中, 通过降低不确定度提升检测结果的质量, 主要从标准溶液的配制过程、校准曲线的拟合过程及实验室温度控制 3 个方面改善。

离子色谱法检测饮用水中丙烯酸, 该方法无前处理过程, 校准曲线的准确性决定了检测结果的准确性, 配制标准储备液、标准使用液及校准曲线系列应由专业人员进行, 合理使用量器, 规范操作, 按照统一步骤配制每个校准系列浓度点, 尽量减小人为因素引入的不确定度。

分析方法要求校准曲线应不少于 6 个浓度点 (包含原点), 在本方法中, 校准曲线的线性范围为 0.005 00~0.200 mg/L, 测定浓度相对较低, 合理设计校准曲线的浓度点是降低不确定度的关键。一般

浓度点越低, 使用的移液器等量器具的量程越小, 允差越大, 引入的不确定度也将越大。而浓度点越多, 意味着使用的移液器等量器具的次数越多, 不确定度也会相应增大。另外, 应注意合理使用量器具, 使用满量程进行移取时允差最小, 也应合理使用容量瓶, 避免超大倍数稀释和多次稀释引入更大的不确定度。

恒定的检测环境温度对仪器的稳定性非常重要, 是降低检测结果不确定度的重要措施, 检测环境温度变化允许在  $\pm 1$  °C 波动, 检测环境温度一般设置在 20 °C 左右。

#### 5 结语

离子色谱法检测饮用水中丙烯酸, 不确定度分量主要来源标准溶液配制、校准曲线拟合、样品测定、进样体积、温度变化、样品稀释这 6 个方面。其中, 标准溶液配制过程引入的不确定度对总不确定度的影响最大。在日常检测中, 可以在标准溶液的配制过程、校准曲线的拟合过程及实验室温度合理设置 3 个方面来降低不确定度, 从而提高饮用水中丙烯酸测定的科学性和准确性。

#### 参考文献

- [1] 宋俊密, 吕康乐, 张国祯, 等. 液相色谱和离子色谱测定地表水中丙烯酸的方法比较[J]. 甘肃科技, 2016, 32(18): 61-63.
- [2] 安家驹. 实用精细化工辞典[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [3] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] 陈仕坤. 回弹法检测混凝土抗压强度的不确定度评定[J]. 建材与装饰, 2018(46): 43-44.
- [5] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL006: 2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [6] 谢永洪, 郑昌杰, 杨坪, 等. 离子色谱法同时测定水中的甲酸、乙酸、丙烯酸和氯乙酸[J]. 四川环境, 2011, 30(3): 24-28.
- [7] 范志庆, 宋玉栋, 周岳溪. 离子色谱法测定丙烯酸丁酯生产废水中丙烯酸和对甲基苯磺酸[J]. 中国环境监测, 2010, 26(3): 26-29.
- [8] 朱富强, 李月红, 郭茹, 等. 离子色谱法测定工作场所空气中丙烯酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(12): 1703-1704, 1709.
- [9] 胡晓宇, 傅佳, 刘浏, 等. 测定工作场所空气中丙烯酸的离子色谱法[J]. 职业与健康, 2014, 30(21): 3048-3050.
- [10] 薛锐. 离子色谱法测定工业废水中丙烯酸[J]. 污染防治技



- 术, 2015, 28(6): 61-62.
- [11] 李小娟, 周长美, 吴健. 工作场所空气中丙酸及丙烯酸的气相色谱测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2007(10): 1780-1781.
- [12] 阮征, 钱亚玲, 卢秀静, 等. 工作场所空气中丙烯酸测定方法研究[J]. 中国职业医学, 2007(3): 228-229.
- [13] CZECH Z, PELECH R. Use of pyrolysis and gas chromatography for the determination of acrylic acid concentration in acrylic copolymers containing carboxylic groups[J]. Polym Test, 2008, 27(7): 870-872.
- [14] 张晓晖. 毛细管气相色谱法测定工作场所中的丙烯酸[J]. 中国职业医学, 2005(1): 51-52.
- [15] 俞健松, 胡晓颖. 工作场所空气中丙酸及丙烯酸气相色谱法测定[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(4): 150, 168.
- [16] 李添娣, 周伟, 张文, 等. 工作场所空气中丙酸和丙烯酸的气相色谱同时测定法[J]. 职业与健康, 2013, 29(19): 2492-2494.
- [17] 林小葵, 李玉萍, 冯婉丽, 等. 高效液相色谱法测定工作场所空气中丙烯酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(5): 1014-1015.
- [18] 张莉莉, 江婷, 赵汝松, 等. 高效液相色谱法分析高吸水性树脂中的丙烯酸单体[J]. 光谱实验室, 2010, 27(6): 2231-2234.
- [19] 刘春颖, 王莉莉, 杨桂朋, 等. 海水中丙烯酸的高效液相色谱法建立及应用[J]. 海洋学报(中文版), 2013, 35(1): 172-176.
- [20] 宋俊密, 吕康乐, 张国祯, 等. 液相色谱和离子色谱测定地表水中丙烯酸的方法比较[J]. 甘肃科技, 2016, 32(18): 61-63.
- [21] CA SELLA I G, PIERRI M, CONTURSI M. Determination of acrylamide and acrylic acid by isocratic liquid chromatography with pulsed electrochemical detection [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1107(1-2): 198-203. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.12.076.
- [22] 何漪, 王敏, 李广益, 等. 高效液相色谱法和离子色谱法测定水中草甘膦的对比研究[J]. 食品科技, 2018, 43(9): 5-5.
- [23] 国家标准化管理委员会, 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定和表示: GB/T 27418—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [24] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
- [25] 国家质量技术监督局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059—1999[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [26] 姜占元. 环境温度对离子色谱分析的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(3): 272-274.
- [27] 谢晓蔚. 影响离子色谱分析准确性的几个因素[J]. 科技与创新, 2015(17): 89, 92.

## (上接第 154 页)

- [12] BURLINGAME G A, DOTY R L, DIETRICH A M. Humans as sensors to evaluate drinking water taste and odor; A review[J]. American Water Works Association, 2017, 109(11): 13-24.
- [13] BURLINGAME G A, DOTY R L. Important considerations for estimating odor threshold concentrations of contaminants found in water supplies[J]. American Water Works Association, 2018, 110(12): 25-25.
- [14] 王亘, 翟增秀, 耿静, 等. 40 种典型恶臭物质嗅阈值测定[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(6): 348-351.
- [15] 郭庆园, 王春苗, 于建伟, 等. 饮用水中典型臭味问题及其研究进展[J]. 中国给水排水, 2020, 36(22): 82-88.
- [16] CAI L, KOZIEL J A, DAVIS J, et al. Characterization of volatile organic compounds and odors by in-vivo sampling of beef cattle rumen gas, by solid-phase microextraction, and gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006(6): 1791-802.
- [17] SUN D, YU J, YANG M, et al. Occurrence of odor problems in drinking water of major cities across China [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2014, 8(3): 411-416.
- [18] WANG C, YU J, GUO Q, et al. Occurrence of swampy/septic odor and possible odorants in source and finished drinking water of major cities across China[J]. Environmental Pollution, 2019, 249: 305-310. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.03.041.
- [19] HUANG H, XU X, SHI C, et al. Response of taste and odor compounds to elevated cyanobacteria biomass and temperature [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 101(2): 272-278.
- [20] WASTON S B, JUTTNER F. Malodorous volatile organic sulfur compounds: Sources, sinks and significance in inland waters [J]. Critical Reviews in Microbiology, 2017, 43(2): 210-237.
- [21] ZHANG K, LIN T, ZHANG T, et al. Characterization of typical taste and odor compounds formed by Microcystis aeruginosa[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(8): 1539-1548.
- [22] GINZBURG B, CHALIFA I, ZOHARY T, et al. Identification of oligosulfide odorous compounds and their source in the Lake of Galilee[J]. Water Research, 1998, 32(6): 1789-1800.
- [23] BROADWATER K, PERIO M D, ROBERTS J, et al. Investigating a persistent odor at an aircraft seat manufacturer [J]. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2016, 13(10): 159-165.