

# 离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐不确定度评定

陈成瑶, 张泾凯\*

(苏州见远检测技术有限公司, 苏州 215000)

**摘要:** 高氯酸盐是饮用水中新型的污染物, 危害人体健康, 新颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 已列为扩展指标。通过评定离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐的不确定度, 确定影响结果准确性的因素。以《生活饮用水标准检验方法 第5部分: 无机非金属指标》(GB/T 5750.5-2023) 为依据, 采用离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐, 并对引入各步骤的不确定程度进行分析和计算。并评估其扩展不确定度。经测定水中高氯酸盐含量为 0.101 mg/L, 扩展不确定度为 0.005 mg/L ( $k=2$ )。测量不确定度主要从六个方面引入, 分别是标准物质本身、标准使用液配制、系列标准工作液配制、试样重复性测定、加标回收率及主要设备。其中对总不确定度影响最大的为标准系列工作液配制过程引入的不确定度。

**关键词:** 高氯酸盐; 离子色谱法; 不确定度

## Evaluation of uncertainty in the determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography

CHEN Cheng-Yao, ZHANG Jing-Kai\*

(Suzhou Jianyuan Detection Technology Co., Ltd., Suzhou 215000, China)

**ABSTRACT:** Based Perchlorate is a new type of pollutant in drinking water, which is harmful to human health. The newly promulgated "Standards for Drinking Water Quality" (GB 5749-2022) has been listed as an expanded indicator. The uncertainty of determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography was evaluated, and the factors affecting the accuracy of the result were determined. On the Standard Test Method for Drinking Water Part 5: Inorganic Nonmetallic Indicators (GB/T 5750.5-2023), the perchlorate in drinking water was measured by ion chromatography, and the uncertainty introduced in each step was analyzed and calculated. And evaluate its expanded uncertainty. The perchlorate concentration in drinking water was 0.101 mg/L and the extended uncertainty was 0.005 mg/L ( $k=2$ ). The measurement uncertainty is mainly introduced from six aspects, namely, the standard material itself, the preparation of standard working fluids, the preparation of series of standard working fluids, the determination of sample repeatability, the recovery rate and the main equipment. The most important factor affecting the total uncertainty is the uncertainty introduced in the preparation process of standard series working fluids.

**KEY WORDS:** perchlorate; ion chromatography; uncertainty

\* 通信作者: 张泾凯, 硕士, 高级工程师, 研究方向为环境分析。E-mail: zhjk506@aliyun.com

\*Corresponding author: ZHANG Jing-Kai, Master, Senior Engineer, Suzhou Jianyuan Detection Technology Co., Ltd., Suzhou 215000, China. E-mail: zhjk506@aliyun.com

### 0 引言

测量不确定度评定是检测实验室一项重要工作<sup>[1-2]</sup>,是和测量结果相关联的重要参数,表征合理地赋予被测量的值的分散性<sup>[3-5]</sup>。作为一种新型污染物,高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )在水环境中广泛存在,具有一定毒害作用,并会通过饮水、食物等进入人体,从而危害人体健康<sup>[6-8]</sup>,世界卫生组织(WHO)于2017年制定《饮用水水质准则》中规定了高氯酸盐质量浓度限值为 $70\ \mu\text{g/L}$ <sup>[9]</sup>;目前,很多国家已把高氯酸盐列为控制指标<sup>[10]</sup>,我国最近颁布的GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》也已将高氯酸盐列为扩展指标,其限值为 $0.07\ \text{mg/L}$ 。GB/T 5750.5-2023《生活饮用水标准检验方法》中建议采用离子色谱法(氢氧根淋洗液或碳酸根淋洗液)和高效液相色谱串联质谱法对水中的高氯酸盐进行测定。本文以GB/T 5750.5-2023中14.2离子色谱法-碳酸盐系统淋洗液为依据,测定饮用水中高氯酸盐,并进行测量不确定度评定。

### 1 材料与方法

#### 1.1 原理

水样中的高氯酸盐、硝酸盐、硫酸盐等阴离子随碳酸盐系统淋洗液一起进入色谱柱,由于色谱柱对每种离子的亲和力不同,从而把每种物质分离,已经分离的阴离子通过抑制器转化为强酸,具有高电导率。淋洗液则转化为弱酸或水,具有低电导率。利用电导检测器来对各种阴离子组分的电导率进行测量。以保留时间来进行定性,用峰面积或峰高来进行定量。

#### 1.2 试剂与材料

无水碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):优级纯;碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ):优级纯浓硫酸( $\rho_{20}=1.84\ \text{g/mL}$ );高氯酸盐标准储备溶液 $[\rho(\text{ClO}_4^-)=1000\ \text{mg/L}]$ :伟业计量淋洗液:成分 $4.0\ \text{mmol/L}$ 的碳酸钠+ $1.7\ \text{mmol/L}$ 的碳酸氢钠:准确称取 $0.2856\ \text{g}$ 碳酸氢钠和 $0.8480\ \text{g}$ 碳酸钠,用纯水溶解,定容到 $2000\ \text{mL}$ ;再生液

$[\text{c}(\text{H}_2\text{SO}_4)=100.0\ \text{mmol/L}]$ :将 $2.70\ \text{mL}$ 浓硫酸,移入装有纯水的 $500\ \text{mL}$ 容量瓶中,用纯水定容到刻度。

#### 1.3 仪器设备

离子色谱仪(万通,930):配有电导检测器;色谱柱:A Supp 4-250/4.0;容量瓶:100 mL(A级)、1000 mL(A级);移液器:量程 $20\sim 200\ \mu\text{L}$ , $100\sim 1000\ \mu\text{L}$ , $0.5\sim 5\ \text{mL}$ , $1\sim 10\ \text{mL}$ 。

### 2 分析步骤

#### 2.1 离子色谱仪

淋洗液:碳酸氢钠 $[\text{c}(\text{NaHCO}_3)=1.7\ \text{mmol/L}]$ +碳酸钠 $[\text{c}(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.0\ \text{mmol/L}]$ ,淋洗液需进行超声脱气后方可使用;淋洗液流速: $1.0\ \text{mL/min}$ ;进样体积: $250\ \mu\text{L}$ ;柱温: $50^\circ\text{C}$ 。

#### 2.2 标准曲线的绘制

$2.00\ \text{mg/L}$ 高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准使用溶液,取 $0.20\ \text{mL}$  $1000\ \text{mg/L}$ 高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准储备溶液于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中,用纯水定容至刻度。

分别吸量不同体积 $2.00\ \text{mg/L}$ 高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准使用溶液,用纯水配制成 $0.007$ 、 $0.010$ 、 $0.020$ 、 $0.030$ 、 $0.050$ 、 $0.070$ 、 $0.090$ 、 $0.110$ 、 $0.140\ \text{mg/L}$ (以 $\text{ClO}_4^-$ 计)的标准系列,依次进样检测,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标进行线性拟合,得到标准曲线的回归方程和相关系数。

#### 2.3 空白样品测定

采用实验纯水来代替试样,每批次都进行平行双样测定,其他分析步骤与试样测定一致。

#### 2.4 样品测定

将过滤膜抽滤预处理后的水样进样,进样体积: $250\ \mu\text{L}$ ,分析时间: $25\ \text{min}$ ,记录保留时间、峰面积。

### 3 不确定分量分析

测定时饮用水中高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )测量不确定度分量下图1所示。

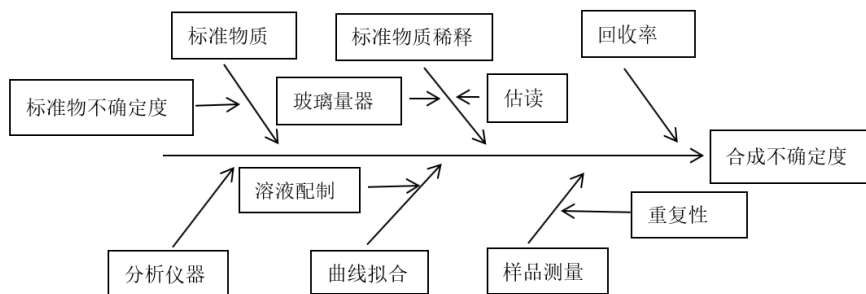


图1 高氯酸盐测量不确定度分量

Fig.1 Measurement uncertainty component of perchlorate

(1) 标准物质产生的不确定度:本次评定中所使用的高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准物质为伟业计量生产,附合格证书及不确定度,

此不确定度存在于整个检测过程。

(2) 标准物质稀释产生的不确定度:主要包括有移液器、

容量瓶这2个方面。

(3) 工作曲线产生的不确定度: 主要由工作曲线系列溶液配制产生。

(4) 样品测定产生的不确定度。

(5) 加标回收产生的不确定度。

(6) 分析仪器产生的不确定度: 仪器设备经过计量检定, 其定量重复性测定不确定度可以从检定证书上查到。

## 4 结果与分析

### 4.1 标准物质产生的不确定度

高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准物质, 由伟业计量所提供, 其标准值为1000 mg/L, 当 $k=2$ 时, 不确定度为2%, 为B类不确定度, 按照均匀分布计算, 可以得到:

$$\text{标准物质产生的相对不确定度: } U_1 = \frac{2\%}{\sqrt{3}} = 0.01155$$

### 4.2 标准物质稀释产生的不确定度

用200  $\mu\text{L}$ 的移液器吸取200  $\mu\text{L}$ 高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准物质(1000 mg/L), 置于100 mL的容量瓶(A级)中, 用纯水定容至刻度, 配成浓度为2.0 mg/L的高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准使用溶液, 所以在配制的过程中, 主要由200  $\mu\text{L}$ 的移液器和100 mL容量瓶(A级)产生了不确定度。一般来说, 200  $\mu\text{L}$ 移液器产生的不确定度主要依据JJG 646-2006《移液器检定规程》, 100 mL的容量瓶(A级)产生的不确定度主要由体积校准、估读误差两个方面组成, 其中体积校准不确定度可根据JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》查询出相应值, 按照均匀分布计算得出。体积估读误差按照实际容量体积的1%、三角形分布计算而来。

#### 4.2.1 200 $\mu\text{L}$ 的移液器产生的相对不确定度

根据JJG 646-2006, 吸取200  $\mu\text{L}$ 高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准物质(1000 mg/L)时, 移液器的允许误差为 $\pm 1.5\%$ , 按照矩形(均匀)分布,  $k=3$ , 则200  $\mu\text{L}$ 移液器产生的相对标准不确定度为

$$U_{2,1} = \frac{1.5\%}{\sqrt{3}} = 0.00866。$$

#### 4.2.2 100 mL容量瓶(A级)产生的相对不确定度

根据JJG 196-2006, 100 mL(A级)容量瓶容量允差为 $\pm 0.10$  mL,

$$\text{不确定度 } U_{2,2,1} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.05774。$$

估读误差产生的不确定度: 按三角形分布计算, 不确定度

$$U_{2,2,2} = \frac{100 \times 1\%}{\sqrt{6}} = 0.40825。$$

则100 mL的容量瓶(A级)产生的相对合成标准不确定度为:

$$U_{2,2} = \frac{\sqrt{U_{2,2,1}^2 + U_{2,2,2}^2}}{100} = 0.00412。$$

标准物质稀释产生的合成不确定度 $U_2$ 为 $U_2 = \sqrt{U_{2,1}^2 + U_{2,2}^2} = 0.00959$ 。

### 4.3 标准曲线产生的不确定度

用1.00 mL的移液器分别准确吸取: 0.35、0.50、1.00 mL;

5.00 mL移液器分别准确吸取: 1.50、2.50、3.50、4.50 mL; 10.0 mL移液器分别准确吸取: 5.50、7.00 mL的高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准使用溶液(2.00 mg/L)分别置于100 mL容量瓶中, 用纯水定容到刻度线。配置成0.007、0.010、0.020、0.030、0.050、0.070、0.090、0.110、0.140 mg/L(以 $\text{ClO}_4^-$ 计)的标准系列。

根据JJG 646-2006, 用1.00 mL移液器分别准确吸取: 0.35、0.50、1.00 mL高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准使用溶液(2.00 mg/L)时, 移液器的允许误差为 $\pm 1.0\%$ , 5.00 mL移液器分别准确吸取: 1.50、2.50、3.50、4.50 mL高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准使用溶液(2.00 mg/L)时, 移液器的允许误差为 $\pm 0.5\%$ , 10 mL移液器分别准确吸取: 5.50、7.00 mL高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准使用溶液(2.00 mg/L)时, 移液器的允许误差为 $\pm 0.6\%$ 。

则1.00、5.00、10.0 mL移液器引入的相对标准不确定度分别为:

$$U_{3,1} = \frac{1.0\%}{\sqrt{3}} = 0.00577, U_{3,2} = \frac{0.5\%}{\sqrt{3}} = 0.00289, U_{3,3} = \frac{0.6\%}{\sqrt{3}} = 0.00346。$$

100 mL容量瓶(A级)引入的相对标准不确定度 $U_{3,4} = 0.00412$ (由4.2.2所得)。

以配制0.007 mg/L标准溶液为例, 用1.00 mL移液器移取0.35 mL高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )标准使用溶液(2.00 mg/L), 定容至100 mL容量瓶中。过程中主要由1.00 mL的移液器和100 mL容量瓶产生的不确定度:  $U_{0,007} = \sqrt{U_{3,1}^2 + U_{3,4}^2} = 0.00709$ 。

其余浓度标准工作液产生的相对标准不确定度计算, 过程一致, 具体如表1所示。

表1 配制标准曲线和其相对标准不确定度

Table 1 Preparation standard curve and its relative standard uncertainty

标准中间液 (mg/L)	标准溶液浓度 (mg/L)	移取体积 (mL)	移液器 (mL)	容量瓶 (mL)	相对标准 不确定度
	0.007	0.35			0.00709
	0.010	0.50	1		0.00709
	0.020	1.00			0.00709
	0.030	1.50			0.00503
2.00	0.050	2.50		100	0.00503
	0.070	3.50	5		0.00503
	0.090	4.50			0.00503
	0.110	5.50			0.00539
	0.140	7.00	10		0.00539

综上, 标准系列曲线配制产生的相对标准不确定度为:

$$U_3 = \sqrt{U_{0,007}^2 + U_{0,010}^2 + U_{0,020}^2 + U_{0,030}^2 + U_{0,050}^2 + U_{0,070}^2 + U_{0,090}^2 + U_{0,110}^2 + U_{0,140}^2} = 0.01677$$

### 4.4 重复性测量产生的不确定度

在相同测量条件下, 将同一个水样, 进行6次平行测定, 测定结果如下表2所示。

表2 样品中高氯酸盐 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 浓度

Table 2 Concentration of perchlorate in the sample

序号	1	2	3	4	5	6
样品浓度 (mg/L)	0.102	0.099	0.102	0.102	0.100	0.103

6次测量的平均值为: 0.101 mg/L, 标准偏差为:  $S=0.0013$ 。

高氯酸盐 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 样品重复性测量产生的相对标准不确定度:

$$U_4 = \frac{S}{\sqrt{n} \times \bar{x}} = \frac{0.0013}{\sqrt{6} \times 0.101} = 0.00541。$$

#### 4.5 加标回收产生的不确定度

对水样进行6次加标回收, 测定回收率, 其回收率如下表3所示。

表3 高氯酸盐 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 加标回收率

Table 3 Recovery of perchlorate

序号	1	2	3	4	5	6
回收率 (%)	97.0	102	98.8	98.6	96.9	101

6次测量平均值为 99.1%, 标准偏差为  $S=2.0782\%$ 。高氯酸盐 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 样品加标测量产生的相对标准不确定度:

$$U_5 = \frac{S}{\sqrt{n} \times \bar{x}} = \frac{2.0782\%}{\sqrt{6} \times 99.1\%} = 0.00857。$$

#### 4.6 主要设备产生的不确定度

本次不确定度评定使用的主要仪器为瑞士万通离子色谱仪, 由深圳天溯计量检测股份有限公司计量检定, 根据检定证书, 仪器产生的定量测量重复性 0.7%, 按均匀分布计算, 则离子色谱仪产生的不确定度为:  $U_6 = \frac{0.7\%}{\sqrt{3}} = 0.00404$ 。

#### 4.7 合成标准不确定度评定

##### 4.7.1 合成相对不确定度

水中高氯酸盐 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 含量测定的各个不确定度分量计算结果如下表4所示。

表4 各不确定度分量结果

Table 4 Results of each uncertainty component

序号	不确定度分量	相对标准不确定度
1	标准物质产生的不确定度	0.01155
2	标准物质稀释产生的不确定度	0.00959
3	标准曲线产生的不确定度	0.01677
4	重复性测量产生的不确定度	0.00541
5	加标回收产生的不确定度	0.00857
6	主要设备产生的不确定度	0.00404

以上各不确定分量之间相互独立, 因此高氯酸盐 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 测定的合成标准不确定度, 用平方根进行计算:

$$U_c = \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + U_4^2 + U_5^2 + U_6^2} = 0.02501。$$

##### 4.7.2 扩展不确定度及检测结果报告

取包含因子  $k=2$ , 置信概率为 95% 时, 扩展不确定度为

$$U_{95} = U_c \times k \times \bar{x} = 0.02501 \times 0.101 \times 2 = 0.005 \text{ mg/L}, \text{ 水中高氯}$$

酸盐 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 测量结果表示为:  $0.101 \pm 0.005 \text{ mg/L}, k=2$ 。

## 5 结论

通过对离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐不确定度评定, 结果表明, 不确定度来源中工作曲线产生的不确定度最大, 其次为标准物质本身。因此, 在实际检测过程中, 选用等级更高的标准物质, 并对仪器检定和期间核查、使用 A 级的玻璃量器量取溶液, 减小不确定度的影响; 同时通过增加工作曲线系列溶液和样品的重复检测次数等措施来降低不确定度的影响。此外, 展望未来的研究方向, 在今后的工作中应进一步研究不同条件下不确定度的变化或探索新的减小不确定度的方法。

## 参考文献

- [1] 王晓波, 蔡衍儒, 崔建玉. 酸性高锰酸钾滴定法测定水中耗氧量的不确定度评定 [J]. 供水技术, 2024, 18(01): 46-50.
- [2] 龚娜, 陈红, 陈诚. 原子荧光光谱法测定普洱茶包装棉纸砷的不确定度评定 [J]. 实验室检测, 2023, 1(02): 28-32.
- [3] GB/T 27418-2017 测量不确定度评定与表示 [S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2017.
- [4] 黄美玲, 李红红, 钟杰玲. 离子色谱法测定水中氟化物的不确定度评定 [J]. 供水技术, 2019, 13(02): 59-61.
- [5] 胡利红, 徐江汇, 梁力华, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定大米中镉含量的不确定度评定 [J]. 实验室检测, 2023, 1(02): 38-43.
- [6] 陈沛宇, 罗琳, 宾明杰, 等. 智能手机图形比色法快速测定水中的高氯酸盐 [J]. 中国无机化学, 2024, 14(04): 379-385.
- [7] 顾梁, 谢宇轩, 王阳. 环境中高氯酸盐污染特性及其影响因素 [J]. 化工设计通讯, 2022, 48(08): 165-169.
- [8] 夏月萍, 谢宏斌, 陈微, 等. 基于改性淋洗液离子色谱法测定水中高氯酸盐 [J]. 实用预防医学, 2024, 31(05): 625-627.
- [9] COTRUVO JA. 2017 WHO Guidelines for drinking water quality: First addendum to the fourth edition [J]. J Am Water Works Ass, 2017, 109(07): 44-51.
- [10] 陈文秀, 安伟, 杨敏. 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 中高氯酸盐指标及限值的制定思路 [J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3468-3473.

## 作者简介



陈成瑶, 工程师, 研究方向为水质检测。