

文章编号: 0254-5357(2011)05-0617-06

高效液相色谱法测定地下水中苯并(a)芘的不确定度评定

冯 静¹, 王海娇¹, 何超君², 张激光²

(1. 沈阳地质矿产研究所, 辽宁 沈阳 110032; 2. 辽宁省地质矿产研究院, 辽宁 沈阳 110032)

摘要: 通过对高效液相色谱法测定地下水中苯并(a)芘含量的全过程分析, 确定了测定结果不确定度的来源。采用不确定度连续传递模型, 对引入的不确定度分量进行评定, 并采用最小二乘法对标准曲线进行拟合, 确定了地下水中苯并(a)芘含量标准不确定度由样品取样量、样品定容体积及测定体积、样品重复性测定、标准溶液浓度和标准曲线拟合误差 6 部分不确定度合成。通过对 2 个不同含量样品测定结果不确定度评定, 证明苯并(a)芘含量越低, 测定结果的相对标准不确定度越大; 且样品重复性测定和标准曲线拟合误差是测定结果不确定度的重要来源。

关键词: 不确定度评定; 地下水; 苯并(a)芘; 高效液相色谱法

Uncertainty Evaluation for the Determination of Benzo(a) Pyrenes in Groundwater Samples by High Performance Liquid Chromatography

FENG Jing¹, WANG Hai-jiao¹, HE Chao-jun², ZHANG Ji-guang²

(1. Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang 110032, China;

2. Liaoning Institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang 110032, China)

Abstract: Sources of measurement uncertainty for B(a)P in groundwater samples by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) were determined through studying the whole process of analytical results. The sub-uncertainties of the analytical results were evaluated by using a continuous propagation model of uncertainty, and the calibration curve was fitted by using the least squares method. The standard uncertainty for the analytical results of B(a)P in groundwater samples consists of the sub-uncertainties of the sampling volume, the constant volume, determined volume, duplication of the sample, the concentration of the standard solution and the fitting of the calibration curve. Evaluation of the analytical results of two samples with different contents indicate that the lower concentration of B(a)P has the higher relative standard uncertainty. The main sources of measurement uncertainty were the duplication of the sample and the calibration curve fitting.

Key words: uncertainty evaluation; groundwater; benzo(a)pyrenes; high performance liquid chromatography

地下水是水资源的重要组成部分, 对我国经济社会发展具有非常重要的作用。目前, 全国地下水污染调查评价工作已全面、深入展开。中国地质调查局

《地下水污染地质调查评价规范》(DD 2008—01)^[1] 规定有机污染物必测项目 37 种, 苯并(a)芘是其中必测项目之一。

收稿日期: 2010-11-06; 接受日期: 2011-02-22

基金项目: 国土资源地质大调查项目(1212010913004)

作者简介: 冯静, 教授级高级工程师, 主要从事岩矿测试及质量管理工作。E-mail: fengjing818@163.com。

苯并(a)芘是很强的环境致癌物,可燃烧,高毒,具有刺激性,可诱发皮肤、肺和消化道癌症,是优先控制的污染物^[2]。因此,地下水有机污染物苯并(a)芘测量结果的准确性、可靠性尤为重要。

近年来,检验分析工作对测量结果的不确定度评定越来越得以重视^[3-11]。测量不确定度是评价结果可信性、可比性和可接受性的主要指标^[12]。本文依据“测量不确定度评定与表示”(JJF 1059—1999)^[13]和“化学分析测量不确定度评定”(JJF 1135—2005)^[14],对高效液相色谱法(HPLC)测定地下水中苯并(a)芘的测量不确定度的来源、传递模型进行探讨,合理评定测量结果的不确定度,以便正确指导地下水污染地质调查评价工作。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Aglient 1100 高效液相色谱仪(HPLC,美国 Aglient 公司):配荧光检测器及二极管阵列检测器。

KL 512 氮吹仪(配恒温水浴,北京康林科技有限责任公司)。

漩涡混合仪。

苯并(a)芘标准溶液:100 $\mu\text{g/mL}$ 甲醇介质(美国 Supelco 公司),规格:1 mL 安瓿瓶,4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

苯并(a)芘二级标准溶液($\rho = 1 \mu\text{g/mL}$):移取 500 μL 苯并(a)芘标准溶液($\rho = 100 \mu\text{g/mL}$)于 50 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,备用。

苯并(a)芘三级标准溶液($\rho = 0.1 \mu\text{g/mL}$):移取 1 mL 苯并(a)芘二级标准溶液($\rho = 1.00 \mu\text{g/mL}$)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,漩涡混合仪上混匀。保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中,备用。

正己烷(农残级),甲醇(色谱纯或农残级),丙酮(分析纯)。

1.2 水样前处理及测定

用量杯量取 1000 mL 水样于分液漏斗中,加入 100 μL 十氟联苯替代物、30 g NaCl 、50 mL 正己烷,萃取,将正己烷相通过装有无水 Na_2SO_4 的锥形漏斗,使有机相脱水、干燥,放入 125 mL 氮吹瓶中,用同样方法再加 20 mL 正己烷对水相重复萃取 2 次,合并于上述氮吹瓶中。于氮吹仪氮吹浓缩至 2~3 mL,转移到 10 mL 离心管中,将洗涤氮吹瓶的正己烷合并到上述离心管,氮吹至约 1 mL,用 1 mL 甲醇替换正己烷,氮吹

2 次,最后用甲醇定容至 1 mL,放在漩涡混合仪上振荡,静止 30 s,装入棕色样品瓶上 HPLC 测定,自动进样 25 μL ,荧光检测器检测。

1.3 标准系列的配制

分别移取苯并(a)芘三级标准溶液($\rho = 0.10 \mu\text{g/mL}$)100.0 μL 、250.0 μL 、500.0 μL 、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL 分别置于 10 mL 样品瓶内,补加甲醇溶剂定容至 10 mL,漩涡混合仪混匀。各标准点浓度为(ng/mL):1.0、2.5、5.0、10.0、15.0、20.0。

2 测量不确定度来源

根据上述分析方法,判定高效液相色谱法测定地下水中苯并(a)芘不确定度来源主要有以下几个方面:样品定容体积引入的不确定度,标准溶液质量及稀释过程引入的不确定度,萃取、净化过程及仪器波动、定量测量重现性等因素引入的不确定度等。

3 不确定度分量的评定

3.1 样品称量引入的不确定度

量取 1000 mL 水样,采用重复测定进行统计,假如重复称量 10 次统计出实验标准差:

$$s(V_{1000-0}) = 1.0 \text{ mL}$$

根据 JJG 196—2006^[15] 规定,20 $^{\circ}\text{C}$ 时 1000 mL 量筒容量差 $\pm 5.0 \text{ mL}$,假设锥形分布:

$$u(V_{1000-1}) = 2.04 \text{ mL}$$

溶液温度与校正温度不同引起体积不确定度。假设实验室温度变化为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,则 95% 置信概率时定容 1000 mL 溶液体积变化引起的体积不确定度为 B 类不确定度。

$$u(V_{1000-2}) = 1000 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2/1000 = 0.24 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{1000}) = \sqrt{1.0^2 + 2.04^2 + 0.24^2} / 1000 = 0.0023$$

3.2 样品定容体积 $V_{1 \text{ mL}}$ 引入的体积不确定度

1000 mL 水样经过萃取、氮吹浓缩转移至 1 mL 样品瓶中定容。

1 mL 样品瓶相对标准不确定度由重复性标准不确定度、容量差及温度误差引起的不确定度决定。

$$u_{\text{rel}}(V_{1 \text{ mL}}) = \sqrt{0.005^2 + 0.003^2 + 0.001^2} / 1 = 0.006$$

3.3 25 μL 自动进样引起的体积不确定度

25 μL 自动进样针重复性标准不确定度,属 B 类不确定度。

$$u(V_{25-1}) = \pm 0.01 \mu\text{L}$$

25 μL 自动进样容量允许误差 $\pm 0.01 \mu\text{L}$, 属 B 类不确定度。

$$u(V_{25-2}) = 0.01/\sqrt{3} = 0.0058 \mu\text{L}$$

溶液温度与校准温度引入的不确定度, 假设温度差 $\pm 2^\circ\text{C}$, 甲醇体积膨胀系数为 $1.24 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 则 95% 置信概率时体积变化引入的体积不确定度为 B 类不确定度。

$$u(V_{25-3}) = 25 \times 1.24 \times 10^{-3} \times 2/\sqrt{3} = 0.036 \mu\text{L}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{25}) = \sqrt{u^2(V_{25-1}) + u^2(V_{25-2}) + u^2(V_{25-3})}/25 = 0.0015$$

3.4 样品测定过程引入不确定度

样品重复测定引入的不确定度为 A 类不确定度^[14]。在相同条件下, 对 2 个不同含量的被测样品重复测定 5 次, 样品 1 的浓度值为 7.21、7.39、7.30、7.20、7.26 ng/L, 平均值 $\bar{x}_1 = 7.27 \text{ ng/L}$, 标准偏差 $s_1 = 0.077 \text{ ng/L}$; 样品 2 的浓度值为 1.02、1.03、0.98、0.99、1.05 ng/L, 平均值 $\bar{x}_2 = 1.01 \text{ ng/L}$, 标准偏差 $s_2 = 0.029 \text{ ng/L}$ 。

$$u(s_1) = s_1/\sqrt{5} = 0.034 \text{ ng/L}, \text{ 则:}$$

$$u_{\text{rel}}(s_1) = u(s_1)/7.27 = 0.0047$$

$$u(s_2) = s_2/\sqrt{5} = 0.013 \text{ ng/L}, \text{ 则:}$$

$$u_{\text{rel}}(s_2) = u(s_2)/1.01 = 0.013$$

3.5 标准溶液不确定度传递及数学模型建立

苯并(a)芘标准溶液不确定度属 B 类不确定度。依据 JJF 1135—2005^[14], 按照有关信息加以评定。

3.5.1 标准溶液的标准不确定度

(1) 苯并(a)芘标准储备液的标准不确定度

$\rho_0 = (100 \pm 1) \mu\text{g/mL}$, $K = 2$, 不确定度 $u(\rho_0) = 0.5 \mu\text{g/mL}$, 则 $u_{\text{rel}}(\rho_0) = 0.5/100 = 0.005$ 。

(2) 苯并(a)芘二级标准溶液($\rho_1 = 1.00 \mu\text{g/mL}$)的标准不确定度

配制此标准溶液涉及量具是 500 μL 微量注射器、50 mL 容量瓶。其数学模型为:

$$\rho_0 V_0 = \rho_1 V_1$$

所以, $\rho_1 = \rho_0 V_0 / V_1$, 则不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1)}$$

式中, ρ_0 —标准储备液浓度($\mu\text{g/mL}$); V_0 —移取标准储备液体积(mL); ρ_1 —二级标准溶液浓度($\mu\text{g/mL}$); V_1 —二级标准溶液定容体积(mL)。

500 μL 微量注射器移取过程的不确定度主要由

以下几部分引入: 500 μL 微量注射器的重复性误差、500 μL 微量注射器读数差及溶液温度差。

500 μL 微量注射器说明书标明, 重复性标准不确定度为:

$$u(V_{0-1}) = \pm 0.0025 \text{ mL}$$

JJG 646—2006^[16] 规定, 20°C 时 500 μL 移液器容量允许值为 $\pm 0.005 \text{ mL}$, 按锥形分布估计:

$$u(V_{0-2}) = 0.005/\sqrt{6} = 0.002 \text{ mL}$$

溶液温度与校准时温度不同, 假设温度差为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 甲醇的体积膨胀系数为 1.24×10^{-3} , 则 95% 置信概率时移取 500 μL 一级标准溶液体积变化引起的体积不确定度为 B 类不确定度。

$$u(V_{0-3}) = 0.5 \times 1.24 \times 10^{-3} \times 2/\sqrt{3} = 0.0007 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_0) = \sqrt{u^2 V_{0-1} + u^2 V_{0-2} + u^2 V_{0-3}} / 0.5 = 0.0066$$

二级标准溶液定容体积 V_1 (50 mL) 不确定度为: 50 mL 容量瓶(A 级) 重复性标准不确定度, 采用重复测定进行统计, 假如重复称量 10 次统计实验标准相差:

$$s(V_{1-1}) = 0.013 \text{ mL}$$

根据 JJG 196—2006^[15] 规定, A 级单标线 50 mL 容量瓶允许误差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 按锥形分布估计:

$$u(V_{1-2}) = 0.05/2.5 = 0.020 \text{ mL}$$

溶液温度与校正温度不同引起体积不确定度。假设实验室温度变化为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 甲醇的体积膨胀系数为 $1.24 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 则 95% 置信概率时定容 50 mL 标准溶液体积变化引起的体积不确定度为 B 类不确定度:

$$u(V_{1-3}) = 50 \times 1.24 \times 10^{-3} \times 2/\sqrt{3} = 0.072 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{0.013^2 + 0.020^2 + 0.072^2} / 50 = 0.0015$$

$$u_{\text{rel}}(\rho_1) = \sqrt{0.005^2 + 0.0066^2 + 0.0015^2} = 0.0084$$

$$u(\rho_1) = 0.0084 \times 1 = 0.0084 \mu\text{g/mL}, \text{ 则:}$$

$$\rho_1 = (1.00 \pm 0.02) \mu\text{g/mL} (k=2)$$

(3) 三级标准溶液($\rho_2 = 0.10 \mu\text{g/mL}$)的标准不确定度

配制此标准溶液涉及的量具是 1 mL 移液管、10 mL 容量瓶。其数学模型为:

$$\rho_2 V_2 = \rho_1 V_{11}$$

所以, $\rho_2 = \rho_1 V_{11} / V_2$, 则不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_1) + u_{\text{rel}}^2(V_{11}) + u_{\text{rel}}^2(V_2)}$$
式中, ρ_2 —三级标准溶液浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_2 —三级标准溶液定容体积 (mL); ρ_1 —二级标准溶液浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_{11} —移取二级标准溶液体积 (mL)。

按照 3.5.1(2) 节步骤, 计算 $u(V_{11})$ 、 $u(V_2)$ 得:

$$u_{\text{rel}}(V_{11}) = \sqrt{0.005^2 + 0.003^2 + 0.0014^2} / 1 = 0.0060$$
$$u_{\text{rel}}(V_2) = \sqrt{0.013^2 + 0.0082^2 + 0.014^2} / 10 = 0.0021$$
$$u_{\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{0.0084^2 + 0.0060^2 + 0.0021^2} = 0.011$$
$$u(\rho_2) = 0.011 \times 0.1 = 0.0011 \mu\text{g/mL}$$

则 $\rho_2 = (0.10 \pm 0.003) \mu\text{g/mL} \ (k=2)$

3.5.2 系列标准溶液的标准不确定度

配制系列标准溶液, 涉及 1 mL、2 mL 移液管和 10 mL 容量瓶。其数学模型为:

$$\rho_i = \rho_2 V_i / V \ (i = 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, V = 10 \text{ mL})$$
$$u_{\text{rel}}(\rho_i) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_2) + u_{\text{rel}}^2(V_i) + u_{\text{rel}}^2(V)}$$

根据 3.5.1(2) 节, 10 mL 容量瓶的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2) = 0.0021$, $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.011$, 按照 3.5.1(2) 节方法求得系列标准溶液的标准不确定度见表 1。

计算时取最大相对标准不确定度值, 即 1.0 ng/mL 的相对标准不确定度为 0.013, 则:

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \sqrt{0.011^2 + 0.013^2} = 0.017$$

表 1 系列标准溶液的不确定度
Table 1 Uncertainty of a series of calibration solutions

系列溶液浓度 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_i)/V_i$	各标准点不确定度 $u(\rho_i)/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	各标准点浓度 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$
0.0	0	0	0
1.0	$\sqrt{0.001^2 + 0.0008^2 + 0.00014^2} / 0.1 = 0.013$	$\sqrt{0.011^2 + 0.013^2 + 0.0021^2} \times 1 = 0.017$	1.0 ± 0.04
2.5	$\sqrt{0.0025^2 + 0.0015^2 + 0.00036^2} / 0.25 = 0.012$	$\sqrt{0.011^2 + 0.012^2 + 0.021^2} \times 2.5 = 0.041$	2.5 ± 0.09
5.0	$\sqrt{0.003^2 + 0.0021^2 + 0.00072^2} / 0.5 = 0.0075$	$\sqrt{0.011^2 + 0.0075^2 + 0.0021^2} \times 5.0 = 0.067$	5.0 ± 0.14
10.0	$\sqrt{0.005^2 + 0.0041^2 + 0.0014^2} / 1 = 0.0066$	$\sqrt{0.011^2 + 0.0066^2 + 0.0021^2} \times 10 = 0.13$	10.0 ± 0.26
15.0	$\sqrt{0.007^2 + 0.0061^2 + 0.0021^2} / 1.5 = 0.0064$	$\sqrt{0.011^2 + 0.0064^2 + 0.0021^2} \times 15 = 0.19$	15.0 ± 0.40
20.0	$\sqrt{0.007^2 + 0.0061^2 + 0.0029^2} / 2 = 0.0049$	$\sqrt{0.011^2 + 0.0049^2 + 0.0021^2} \times 20 = 0.24$	20.0 ± 0.50

3.6 标准曲线拟合引入的不确定度

3.6.1 色谱峰面积重复性测量的不确定度

采用系列标准溶液重复测量 5 次, 取其测量结果的平均值的标准偏差代表标准不确定度 (见表 2), 即

从重复测量结果的分散性实验估计得到不确定度分量, 此类不确定度属 A 类不确定度^[14]。由表 2 得出, 系列标准溶液峰面积重复性测量的平均值不确定度远小于峰面积平均值, 可忽略不计。

表 2 系列标准溶液峰面积测量的不确定度
Table 2 Uncertainty of a series of calibration solutions of peak area

系列溶液浓度 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	峰面积					$\rho/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$			
	1	2	3	4	5	平均值	回归值	标准偏差	平均值不确定度
0	0	0	0	0	0	0	0.716	0	0
1.0	8.872	8.854	8.912	8.903	8.887	8.886	8.660	0.023	0.010
2.5	23.011	23.001	23.213	22.987	22.898	23.022	22.723	0.116	0.052
5.0	45.565	45.622	45.598	45.702	45.531	45.604	46.162	0.065	0.029
10.0	92.083	92.112	91.987	91.869	92.212	92.053	93.040	0.130	0.058
15.0	138.420	139.125	138.798	138.991	138.679	138.803	139.918	0.274	0.123
20.0	187.580	188.612	187.987	189.011	187.899	188.218	186.796	0.580	0.259

3.6.2 计算回归曲线峰面积残差的标准偏差

采用系列标准溶液重复测量 5 次的结果,用最小二乘法拟合标准曲线,得到线性回归方程: $A = -0.7148 + 9.3755\rho$,线性回归系数 $r = 1$,其中, a 为标准曲线的斜率, $a = 9.3755 \pm 0.001$, b 为标准曲线的截距, $b = -0.7148 \pm 0.0010$ 。则回归曲线峰面积残差的标准偏差 $s(A)$ 为:

$$s(A) = \sqrt{\sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^5 (A_{ij} - A_i)^2 / (nm - 2)} = 0.9181$$

式中, A_{ij} —各标准点测定的峰面积; A_i —各标准点回归峰面积的计算值; n —标准点个数, $n = 7$; m —各标准点重复测定次数, $m = 5$ 。

3.6.3 计算 ρ 浓度的差方和

$$\rho \text{ 浓度的差方和 } s_{\rho} \text{ 为: } s_{\rho} = \sum_{i=1}^M (\rho_i - \bar{\rho})^2$$

式中, ρ_i —第 i 个标准点的浓度 (ng/L); $\bar{\rho}$ —标准曲线各点浓度平均值 (ng/L)。

计算得到 $s_{\rho} = 1742 \text{ ng/L}$ 。

3.6.4 计算标准曲线拟合过程的相对标准不确定度

由上述所得各参数,计算 2 个不同含量样品在标准曲线范围内的相对标准不确定度:

$$u_{rel,1} = \frac{s(A)}{p \times a} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{M} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{s_{\rho}}} = \frac{0.9181}{7.27 \times 9.3755} \times \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{35} + \frac{(7.27 - 7.64)^2}{1742}} = 0.0064$$

式中, $s(A)$ —回归曲线的标准偏差 (ng/L); ρ —样品溶液浓度 (ng/L); $\bar{\rho}$ —标准曲线各点浓度平均值 (ng/L); a —回归曲线的斜率; N —样品重复测定次数; M —7 个标准点总测定次数; s_{ρ} — ρ 浓度的差方和 (ng/L)。

同理,低含量样品的相对标准不确定度为:

$$u_{rel,2} = \frac{s(A)}{p \times a} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{M} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{s_{\rho}}} = \frac{0.9181}{1.01 \times 9.3755} \times \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{35} + \frac{(1.01 - 7.64)^2}{1742}} = 0.049$$

4 合成标准不确定度计算

由于各分量相互独立不相关,因此测定地下水中苯并(a)芘含量的相对合成不确定度:

$$u_{c,rel}^2(\rho) = u_{rel}^2(1000) + u_{rel}^2(1 \text{ mL}) + u_{rel}^2(\rho) + u_{rel}^2(25) + u_{rel}^2(s) + u_{rel}^2$$

$$u_{c_1,rel}^2(\rho) = 0.0004, u_{c_2,rel}^2(\rho) = 0.0029$$

$$u_{c_1,rel}(\rho) = 0.02, u_{c_1}(\rho) = 7.270.02 = 0.15 \text{ ng/L}$$

$$u_{c_2,rel}(\rho) = 0.054$$

$$u_{c_2}(\rho) = 1.01 \times 0.054 = 0.055 \text{ ng/L}$$

图 1 给出 2 个不同含量样品相对标准不确定度各分量的统计结果。

5 扩展不确定度

按置信概率 95%,取包含因子 $k = 2$,计算样品扩展不确定度为:

$$u_{c_1}(\rho) = 20.15 = 0.3 \text{ ng/L}$$

$$u_{c_2}(\rho) = 20.055 = 0.11 \text{ ng/L}$$

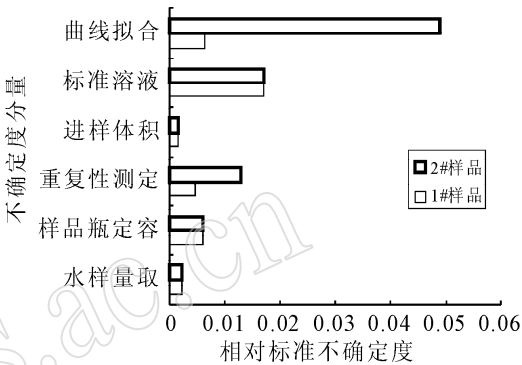


图 1 2 个样品各分量相对标准不确定度

Fig. 1 Relative standard uncertainty of sub-uncertainties of two samples

6 测定结果不确定度报告

按置信概率 95% 的置信区间,,地下水 1#样品和 2#样品中苯并(a)芘含量分别为 $(7.27 \pm 0.30) \text{ ng/L}$ 和 $(1.01 \pm 0.11) \text{ ng/L}$,其中 $k = 2$ 。

7 结语

通过对高效液相色谱法测定地下水中苯并(a)芘的全过程各分量不确定度的评定,可以得出下列结论。

(1) 高效液相色谱法测定地下水中苯并(a)芘的不确定度主要取决于样品重复性测定、系列标准溶液配制过程及标准曲线拟合误差。其中,配制相同浓度的系列标准溶液所采用的器具引入的标准不确定度对合成不确定度的影响较大。

(2) 对于低含量样品测定,样品含量在系列标准曲线范围中的位置、标准曲线拟合过程引入的标准不确定度是合成标准不确定度的主要因素。

(3)为提供准确、可靠的测定结果,应选择高灵敏度、高精度的分析仪器及高素质的技术人员,从而能为全国地下水有机污染地质调查工作提供可靠保证。

8 参考文献

- [1] DD 2008—01,地下水污染地质调查评价规范[S].
- [2] 王丹,曹维强,王静. 食品安全隐患—苯并(a)芘的研究进展[J]. 食品研究与开发,2006,27(1):132—135.
- [3] 杨静红,朱伟,马亚文. 高效液相色谱法测定食品中糖精钠的不确定度分析[J]. 职业与健康,2006,22(18):1458—1460.
- [4] 邵华,刘肃,钱永忠,杨锚. 气相色谱—质谱联用法测定乐果的不确定度评定[J]. 分析试验室,2006,25(6):84—87.
- [5] 卢迎红. 液相色谱法测定空气中苯并 a 芘的不确定度评估[J]. 环境保护科学,2005,31(128):41—43.
- [6] 林冬云. 气相色谱法测定蔬菜中甲胺磷农药残留量的测量不确定度评定[J]. 福建轻纺,2006,208(9):50—53.
- [7] 刘建坤,朱家平,郑荣华. 分光光度法测定地下水中亚硝酸根的不确定度评定[J]. 分析试验室,2009,28(5):113—117.
- [8] 朱家平,王亚平,刘建坤,王书明,许春雪. 不确定度连续传递模型及其在化学测量中的应用[J]. 地质通报,2009,28(10):1481—1485.
- [9] 代阿芳,鲁立强,潘河,王书明,王亚平,许春雪,袁建. 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中锑的不确定度评定[J]. 岩矿测试,2010,29(4):431—437.
- [10] 王亚平,许春雪,代阿芳,袁建,朱家平. 硅钼黄分光光度法测定地下水中偏硅酸的不确定度评定[J]. 岩矿测试,2010,29(5):601—606.
- [11] 许春雪,王亚平,王书明,安子怡,代阿芳,袁建,朱家平. 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中镉的不确定度评定[J]. 岩矿测试,2010,29(5):607—612.
- [12] 潘河,王亚平,代阿芳. 异烟酸—吡啶啉酮分光光度法测定地下水中氰化物的不确定度评定[J]. 岩矿测试,2010,29(4):438—444.
- [13] JJF 1059—1999,测量不确定度评定与表示[S].
- [14] JJF 1135—2005,化学分析测量不确定度评定[S].
- [15] JJG 196—2006,常用玻璃量器检定规程[S].
- [16] JJG 646—2006,移液器检定规程[S].

《分析化学》2012 年征订启事

邮发代号 12—6

《分析化学》(ISSN 0253—3820, CODEN FHHHDT, CN 22—1125/O6)是中国科学院和中国化学会共同主办的专业性学术期刊,主要报道我国分析化学创新性研究成果,反映国内外分析化学学科前沿和进展。刊物设有特约来稿、研究快报、研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术、来稿摘登等栏目。读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大专院校师生。本刊也是有关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《分析化学》目前是我国自然科学核心期刊及全国优秀科技期刊,1999 年荣获首届国家期刊奖,2000 年获中国科学院优秀期刊特别奖,2001 年入选“中国期刊方阵”高知名度、高学术水平的“双高”期刊,2002 年又荣获第二届国家期刊奖和第三届中国科协优秀科技期刊奖。论文已被包括美、英、日、俄的国内外近 20 种刊物和检索系统收录。根据中国科技信息研究所历年来发布的“中国科技期刊引证报告”获悉,2009 年公布的影响因子为 1.29。多年来,本刊逐年被选入美国权威文摘《化学文摘》(CA)摘引量最大的 1000 种期刊(简称“CA 千种表”)中,并居我国入选“CA 千种表”期刊的前列。从 1999 年第 27 卷第一期开始被美国科学信息研究所(Institute for Scientific Information)正式收入《科学引文索引扩大版》(Science Citation Index—Expanded, SCIE, also known as SciSearch),同时还被收入《Research Alert》和《Chemistry Citation Index》等 ISI 系列。近期公布的 2010 年 SCI 影响因子为 0.798。

本刊为月刊,每期 160 页(大 16 开),由科学出版社出版。国内单价 30.00 元,全年 360.00 元。邮发代号 12—6,全国各地邮局订阅,国外代号 M336,中国国际书店订购,漏订读者,可与编辑部联系。

广告代理:北京行胜言广告有限公司 电话:010—52086537 广告经营许可证号:第 2200004000094 号

编辑部地址:吉林长春市人民大街 5625 号(邮编 130022)

电话:(0431)85262017/85262018

传真:(0431)85262018

E-mail:fxhx@ciac.jl.cn

网址: http://www.analchem.cn