

· 技术与应用 ·

文章编号: 1001-5493(2024)06-0511-05

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024060511

超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中西草净含量的 不确定度评定*

黄慧星**, 杨昀菲

(广东粤海水务检测技术有限公司, 深圳 518000)

摘要: 文章依据国家标准《饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》(GB/T 23214—2008), 以实例介绍超高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)测定饮用水中西草净含量的不确定度评定。计算平均浓度为5.14 μg/L的西草净饮用水样品的合成不确定度及标准不确定度, 通过各分量的不确定度计算结果, 得出其不确定度贡献主要来源于标准溶液配制过程引入的不确定度、标准曲线拟合引入的不确定度, 贡献率分别为42%与28%。最终饮用水中西草净含量的结果为(5.14±0.5) μg/L, $k=2$ 。

关键词: 不确定度, 生活饮用水, 西草净, 杀虫剂

中图分类号: O657.63 **文献标志码:** A

1 引言

西草净属于三嗪类除草剂^[1], 在全球范围具有较为稳定的市场需求^[2]。在长期大量使用的情况下, 西草净会在环境中残留, 进而影响饮用水安全, 因此需对饮用水中西草净进行检测。为客观地评估检测结果, 本文对测量不确定度进行合理的评定, 以确保报告结果的表达准确无误^[3]。

2 检测方法

2.1 方法依据

依据国家标准《饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》(GB/T 23214—2008)^[4]。

2.2 设备与材料

三重四极杆串联质谱仪(AB SCIEX TRIPLE QUAD 3500, 爱博才思); 聚偏氟乙烯滤膜(0.22 μm,

比克曼); 色谱柱(XBridge BEH C₁₈, 沃特世); 乙酸, 甲醇, 乙腈(色谱纯, 默克); 西草净标准溶液(坛墨)。

2.3 测定条件

色谱条件: 试验流速0.4 mL/min, 柱温40 °C, 进样量10 μL。质谱仪离子源为电喷雾离子源(ESI); 采用正离子模式扫描; 离子源温度为450 °C; 气帘气(CUR)为30 psi; 离子源电压(IS)为5500 V; 雾化气(GS1)为50 psi; 辅助气(GS2)为55 psi, 采用多反应监测(MRM)模式进行检测。

3 数学模型

依据检测过程, 确定饮用水中西草净含量的计算公式为:

$$X_i = c_i \times \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

* 收稿日期: 2024-09-24

作者简介: 黄慧星(1981—), 博士, 工程师, 主要从事质控管理和生态环境检测工作。

** 通信作者: 黄慧星, E-mail: 113386100@qq.com.

引用本文: 黄慧星, 杨昀菲. 超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中西草净含量的不确定度评定[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(6): 511-515.

Citation: HUANG Hui-xing, YANG Yun-fei. Uncertainty Assessment of the Content of Simetryn in Drinking Water by Ultra-High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(6): 511-515.

式中： X_i 为试样中被测组分残留量， $\mu\text{g/L}$ ； c_i 为由标准曲线上得到的被测组分溶液浓度， $\mu\text{g/L}$ ； V_1 为样品溶液定容体积， mL ； V_2 为样品溶液所代表试样的体积， mL 。

4 测量不确定度的来源分析

饮用水中西草净检测过程中，测量不确定度主要包括标准溶液定值引入的不确定度、稀释及配制过程引入的不确定度、标准曲线拟合引入的不确定度、前处理过程引入的不确定度以及样品重复测定过程引入的不确定度。

5 不确定度的评定

5.1 标准溶液定值引入的不确定度

由标物溶液证书得到西草净的标准值、扩展不确定度及包含因子，计算得到西草净标准溶液的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{原液})=2\%/\sqrt{2}=0.010$ 。

5.2 稀释及配制过程引入的不确定度

移取适量标准溶液用甲醇稀释成标准中间液，将标准中间液稀释为标准使用液。用标准使用液配制标准系列，稀释及配制过程见表1。

表1 稀释及配制过程.

Table 1 Dilution and preparation process.

项目	使用的量器	移取溶液浓度 ($\mu\text{g/L}$)	移取体积 (mL)	定容体积 (mL)	配制浓度 ($\mu\text{g/L}$)
标准中间液	0.1 mL 分度吸量管	1000000	0.1	10	10000
标准使用液	0.1 mL 分度吸量管	10000	0.1	10	100
标准系列1	5 mL 分度吸量管	100	5	10	50
标准系列2	5 mL 分度吸量管	100	2	10	20
标准系列3	1 mL 分度吸量管	100	1	10	10
标准系列4	1 mL 分度吸量管	100	0.4	10	4.0
标准系列5	0.1 mL 分度吸量管	100	0.1	10	1.0
标准系列6	0.1 mL 分度吸量管	100	0.05	10	0.5
标准系列7	0~100 μL 可调移液器	100	0.01	10	0.1

配制过程中，使用0~100 μL 可调移液器1次，使用0.1 mL A级分度吸量管2次，使用1 mL A级分度吸量管2次，使用5 mL A级分度吸量管2次，使用10 mL容量瓶7次。稀释及配制过程温度波动控制在 $\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ ，按均匀分布， k 取 $\sqrt{3}$ ，根据《常用玻璃量器》(JJG 196—2006)得到各玻璃量器的最大允差^[5]，稀释及配制过程引入的相对不确定度见表2。

5.3 标准曲线拟合引入的不确定度

标准系列以浓度为横坐标(每个浓度点重复测定3次)，相应的平均峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。标准曲线测定次数为21次，曲线浓度点平均值为12.23 $\mu\text{g/L}$ 。使用此标准曲线对待测样品重复测定7次，计算得到西草净的浓度平均值为5.14 $\mu\text{g/L}$ ，由标准曲线拟合引入的不确定度结果见表3。

5.4 前处理过程引入的不确定度

取25 mL水样，加入1%乙酸乙腈溶液振荡提取，经Sep-Pak Vac柱净化后，氮吹吹干，使用乙腈定容至1 mL。前处理过程使用25 mL

A级容量瓶和1 mL A级单标吸量管，引入的不确定度见表4。

5.5 样品重复测定过程引入的不确定度

对待测样品重复测定7次，得到一组浓度值，则样品重复测定过程引入的不确定度见表5。

5.6 合成不确定度与扩展不确定度

通过合成各个不确定度分项，合成不确定度

$$u_{\text{rel}}(\text{合成}) = \sqrt{0.010^2 + 0.0168^2 + 0.031^2 + 0.021^2 + 0.00671^2 + 0.00472^2} = 0.043。$$

在置信概率为95%时，扩展因子取 $k=2$ ，采用只入不舍原则，保留1位有效数字，扩展不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{扩展}) = k \times \bar{C} \times u_{\text{rel}}(\text{合成}) = 2 \times 5.14 \times 0.043 \approx 0.5 \mu\text{g/L}$ 。

因此，饮用水中西草净含量的结果为 $(5.14 \pm 0.5) \mu\text{g/L}$ ， $k=2$ 。

6 结 语

本文评定了超高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)测定饮用水中西草净含量的不确定

表2 稀释及配制过程引入的相对不确定度。
Table 2 Relative uncertainties introduced during dilution and formulation.

项目	移取体积(mL)	最大允差(mL)	20 °C下甲醇膨胀系数(°C ⁻¹)	温度波动(°C)	k	相对不确定度
10 mL容量瓶	10	±0.020	1.19×10 ⁻³	±3	√3	$u_{\text{rel}(10\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.020}{\sqrt{3} \times 10}\right)^2 + \left(\frac{10 \times 3 \times 1.19 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 10}\right)^2} = 0.00236$
5 mL分度吸量管	5.0	±0.025	1.19×10 ⁻³	±3	√3	$u_{\text{rel}(5.0\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.025}{\sqrt{3} \times 5}\right)^2 + \left(\frac{5 \times 3 \times 1.19 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 5}\right)^2} = 0.00355$
5 mL分度吸量管	2.0	±0.025	1.19×10 ⁻³	±3	√3	$u_{\text{rel}(2.0\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.025}{\sqrt{3} \times 2}\right)^2 + \left(\frac{2 \times 3 \times 1.19 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 2}\right)^2} = 0.00751$
1 mL分度吸量管	1.0	±0.008	1.19×10 ⁻³	±3	√3	$u_{\text{rel}(1.0\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.008}{\sqrt{3} \times 1}\right)^2 + \left(\frac{1 \times 3 \times 1.19 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 1}\right)^2} = 0.00506$
1 mL分度吸量管	0.4	±0.008	1.19×10 ⁻³	±3	√3	$u_{\text{rel}(0.4\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.008}{\sqrt{3} \times 0.4}\right)^2 + \left(\frac{0.4 \times 3 \times 1.19 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 0.4}\right)^2} = 0.0117$
0.1 mL分度吸量管	0.1	±0.002	1.19×10 ⁻³	±3	√3	$u_{\text{rel}(0.1\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.002}{\sqrt{3} \times 0.1}\right)^2 + \left(\frac{0.1 \times 3 \times 1.19 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 0.1}\right)^2} = 0.0117$
0.1 mL分度吸量管	0.05	±0.002	1.19×10 ⁻³	±3	√3	$u_{\text{rel}(0.05\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.002}{\sqrt{3} \times 0.05}\right)^2 + \left(\frac{0.05 \times 3 \times 1.19 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 0.05}\right)^2} = 0.0232$
0~100 μL可调移液器	0.01	±0.00012	1.19×10 ⁻³	±3	√3	$u_{\text{rel}(0.01\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.00012}{\sqrt{3} \times 0.01}\right)^2 + \left(\frac{0.01 \times 3 \times 1.19 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 0.01}\right)^2} = 0.00723$
稀释过程引入的相对不确定度						$u_{\text{rel}(\text{稀释})} = \sqrt{u_{\text{rel}(0.1\text{ mL})}^2 \times 2 + u_{\text{rel}(10\text{ mL})}^2 \times 2} = 0.0168$
配制过程引入的相对不确定度						$u_{\text{rel}(\text{配制})} = \sqrt{u_{\text{rel}(5.0\text{ mL})}^2 + u_{\text{rel}(2.0\text{ mL})}^2 + u_{\text{rel}(1.0\text{ mL})}^2 + u_{\text{rel}(0.4\text{ mL})}^2 + u_{\text{rel}(0.1\text{ mL})}^2 + u_{\text{rel}(0.05\text{ mL})}^2 + u_{\text{rel}(0.01\text{ mL})}^2 + u_{\text{rel}(10\text{ mL})}^2 \times 7} = 0.031$

度, 对标准溶液定值、标准溶液的稀释及配制、标准曲线拟合、前处理、样品重复测定等过程中

引入的不确定度进行分析。通过各分量的不确定度计算结果, 得出其不确定度贡献主要来源于标

表3 标准曲线拟合引入的相对不确定度.

Table 3 The relative uncertainty introduced by standard curve fitting.

浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均峰面积	标准曲线	剩余标准差 S_R
0.1	5.556×10^5	$y = 2.42 \times 10^5 x + 5.66 \times 10^5$	$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (b + ax_i)]^2}{n-2}} = 5.608 \times 10^4$
0.5	6.608×10^5		
1.0	7.625×10^5		
4.0	1.478×10^6		
10	3.035×10^6		
20	5.619×10^6		
50	1.260×10^7		
标准曲线拟合的不确定度	$u_{(\text{拟})} = \frac{S_R}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} = \frac{5.608 \times 10^4}{5.66 \times 10^5} \times \sqrt{\frac{1}{7} + \frac{1}{21} + \frac{(5.14 - 12.23)^2}{\sum_{i=1}^{21} (C_i - 12.23)^2}} = 0.108$		
相对不确定度	$u_{\text{rel}(\text{标曲})} = \frac{u_{(\text{拟})}}{C_0} = \frac{0.108}{5.14} = 0.021$		

表4 前处理过程引入的相对不确定度.

Table 4 Relative uncertainties introduced by preprocessing.

项目	移取体积 (mL)	最大允差 (mL)	20 °C下乙腈膨胀系数 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	温度波动 ($^{\circ}\text{C}$)	k	相对不确定度
25 mL 容量瓶	25	± 0.030	1.37×10^{-3}	± 3	$\sqrt{3}$	$u_{\text{rel}(25\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.030}{\sqrt{3} \times 25}\right)^2 + \left(\frac{25 \times 3 \times 1.37 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 25}\right)^2} = 0.00247$
1 mL 单标吸量管	1	± 0.010	1.37×10^{-3}	± 3	$\sqrt{3}$	$u_{\text{rel}(1\text{ mL})} = \sqrt{\left(\frac{0.010}{\sqrt{3} \times 1}\right)^2 + \left(\frac{1 \times 3 \times 1.37 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 1}\right)^2} = 0.00624$
前处理过程引入的相对不确定度	$u_{\text{rel}(\text{前})} = \sqrt{u_{\text{rel}(25\text{ mL})}^2 + u_{\text{rel}(1\text{ mL})}^2} = \sqrt{0.00247^2 + 0.00624^2} = 0.00671$					

表5 样品重复测定过程引入的相对不确定度.

Table 5 Relative uncertainties introduced by sample repeat assay process.

重复次数	测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均浓度 \bar{C} ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 S
1	5.13	5.14	0.0125
2	5.12		
3	5.13		
4	5.15		
5	5.15		
6	5.13		
7	5.15		
样品重复测定过程引入的相对不确定度	$u_{\text{rel}(\text{rep})} = \frac{S}{\bar{C}} = 0.00472$		

准溶液配制过程引入的不确定度和标准曲线拟合引入的不确定度, 贡献率分别为42%与28%。

在使用该方法测定西草净含量的过程中, 需使用精度较高的计量容器进行稀释及定容,

以减少在配制过程中产生的不确定度。对于标准曲线的拟合, 其不确定度与测量次数呈现负相关, 可增加测量次数降低标准曲线拟合的不确定度。

参考文献

- 1 彭中校, 刘鸽, 黄会, 韩典峰, 曹伟, 王明磊, 杨玉艳, 宫向红, 张秀珍. 西草净对四角蛤蜊的毒性效应 [J]. 生态毒理学报, **2023**, 18(3): 478-490.
- 2 柏亚罗, 石凌波. 三嗪类除草剂的全球市场及发展前景[J]. 现代农药, **2018**, 17(3): 1-7, 21.
- 3 陈虹. 测量不确定度与溯源性 [J]. 中国检验检疫, **2019**, 27(2): 32-35.
- 4 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法: GB/T 23214—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- 5 国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器: JJG 196—2006 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.

Technology and Application

Uncertainty Assessment of the Content of Simetryn in Drinking Water by Ultra-High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

HUANG Hui-xing*, YANG Yun-fei

(Guangdong Yuehai Water Testing Technology Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract Based on the “Determination of 450 Pesticides and Related Chemicals Residues in Drinking Water by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Method” (GB/T 23214—2008), this article introduces on how to determine the uncertainty evaluation of the content of Simetryn in drinking water by LC-MS/MS. By calculation of the synthetic uncertainty and standard uncertainty of the Simetryn drinking water sample with an average concentration of 5.14 $\mu\text{g/L}$, the uncertainty contribution mainly comes from the uncertainty introduced during the preparation process of the standard solution and the uncertainty introduced by the fitting of the standard curve, with contribution rates of 42% and 28%, respectively. The final result of the net content of Simetryn in drinking water is $(5.14 \pm 0.5) \mu\text{g/L}$, $k=2$.

Keywords Uncertainty, Drinking water, Simetryn, Insecticides

* Corresponding author: HUANG Hui-xing, E-mail: 113386100@qq.com.