

高效液相色谱—串联质谱法测定饮用水中季铵盐类消毒剂的不确定度评定

Evaluation of uncertainty in determination of two quaternary ammonium salt disinfectants in drinking water by high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

张雪梅¹ 孔祥吉^{2,3} 田 丰^{2,3}

ZHANG Xuemei¹ KONG Xiangji^{2,3} TIAN Feng^{2,3}

(1. 江苏省计量科学研究院, 江苏 南京 210023; 2. 生态环境部南京环境科学研究所,

江苏 南京 210042; 3. 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210042)

(1. *Jiangsu Institute of Metrology, Nanjing, Jiangsu 210023, China*; 2. *Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Nanjing, Jiangsu 210042, China*; 3. *Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Nanjing, Jiangsu 210042, China*)

摘要: [目的] 为做好高效液相色谱—串联质谱法测定饮用水中癸甲氯胺、苯扎氯铵消毒剂残留量的质量控制, 促进检测方法的改进。[方法] 通过建立数学模型和不确定度来源鱼骨图, 评估引入的不确定度分量, 计算合成标准不确定度和扩展不确定度。[结果] 取包含因子 $k=2$, 当饮用水样中癸甲氯胺、苯扎氯铵残留量分别为 4.3, 4.7 $\mu\text{g/L}$ 时, 其扩展不确定度 U 分别为 0.52, 0.48 $\mu\text{g/L}$ 。[结论] 采用高效液相色谱—串联质谱法测定饮用水中癸甲氯胺、苯扎氯铵, 其不确定度主要来源于系列标准溶液配制、测定重复性、仪器校准等分量。

关键词: 消毒剂; 季铵盐; 液相色谱—串联质谱法; 不确定度

Abstract: [Objective] To achieve good internal quality control of determination of decamethylammonium chloride and benzalkonium chloride residues in drinking water by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, and to promote the improvement of detection methods. [Methods] A mathematical model and fishbone diagram were established to evaluate the introduced uncertainty components, and the combined standard uncertainty and expanded uncertainty

基金项目: 江苏省基础研究计划自然科学基金一面上项目 (编号: BK20231114)

作者简介: 张雪梅, 女, 江苏省计量科学研究院高级工程师, 硕士。

通信作者: 孔祥吉 (1979—), 男, 生态环境部南京环境科学研究所副研究员, 博士。E-mail: kxj125@sina.com

收稿日期: 2023-09-20 **改回日期:** 2024-02-26

were calculated. [Results] Under the inclusion factor $k=2$, and the decamethylammonium chloride and benzalkonium chloride residue in drinking water samples was 4.3 $\mu\text{g/L}$ and 4.7 $\mu\text{g/L}$ and their expanded uncertainty U was 0.52 $\mu\text{g/L}$ and 0.48 $\mu\text{g/L}$, respectively. [Conclusion] The uncertainty in determining the two disinfectants with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry mainly comes from the preparation of the series standard solutions, determination repeatability, and instrument calibration, etc.

Keywords: disinfectants; quaternary ammonium compounds; liquid chromatography tandem mass spectrometry method; uncertainty

季铵盐 (QACs) 是一类高活性阳离子活性剂^[1-2], 同时也作为杀菌剂、防腐剂、柔性剂等被广泛应用于工业、农业、食品业以及医护行业, 其中又以癸甲氯胺 (DDAC) 和苯扎氯铵 (benzalkonium chloride, BAC) 使用最为广泛: 苯扎氯铵常被用于医疗领域, 如消毒外科手术器械、伤口以及皮肤黏膜等部位, 防止感染引起的并发症, 在眼药水、创口贴等医用用品中, 常见其作为有效成分。癸甲氯胺在日用消费品领域应用较多, 常被添加到洗手液、洗洁精、口腔清洁剂、湿巾等产品中作为杀菌消毒成分。随着 QACs 的大规模生产使用, 导致其不可避免地进入水环境; 美国、德国、奥地利和中国的污水、工业废水、地表水、水体沉积物及土壤^[3-7] 中均有 QACs 检出。同时, QACs 杀菌剂对水生生物的毒性效应明显: 如, BAC(C₁₂) 对大型

蚤(*Daphnia magna*)的半数效应质量浓度 EC_{50} (48 h) 为 $15.6 \mu\text{g/L}$, 对日本三角涡虫(*Dugesia japonica*)的半数致死质量浓度 LC_{50} (96 h) 为 $210 \mu\text{g/L}$, 对藻类和无脊椎动物的 EC_{50} (96 h) 为 $23 \sim 380 \mu\text{g/L}$ [3,8-10], 以上数据足以说明微量的 QACs 即可对水生生物的生长繁殖乃至生存产生重要的影响, 并通过食物链的富集作用, 危及人类健康。

目前对于饮用水中 QACs 残留限量标准尚未正式出台, 监测部门采用了滴定法、紫外分光光度法、高效液相色谱法 [11] 对 QACs 残留量开展监测。测量不确定度可在一定程度上降低测试结果的判定风险, 也能提高分析测试结果的质量 [12]。研究拟以自来水中 DDAC、BAC 的液相色谱—串联质谱 (HPLC-MS/MS) 测定方法为研究对象, 基于测量不确定度理论, 以中国常用的 GUM 法 (测量不确定度评定与表示) [13] 对测定过程中引入的各影响量进行分析, 计算包含因子 $k=2$ 时的 DDAC、BAC 残留量分布区间, 以校正测量结果, 以期做好水源水中微量 QACs 类物质检测的质量控制, 为饮用水的环境安全性评估提供技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

DDAC 标准品: 纯度 88.5%, 德国 Sigma-Alorich 公司;

BAC 标准品: 纯度 80%, 上海 Macklin 公司;

甲酸、乙腈: 色谱纯, 德国 Merck 公司;

亲水—亲油 (HLB) 固相萃取小柱: 60 mg (3cc), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

玻璃纤维滤膜: 孔径 $0.7 \mu\text{m}$, 英国 Whatman 公司;

容量瓶 (10, 100, 500, 1 000 mL)、移液管 (1, 2 mL): A 级, 天津市天科玻璃仪器制造有限公司;

移液器: $10 \sim 100, 100 \sim 1\ 000 \mu\text{L}$, 德国 Eppendorf 公司;

试验用超纯水: 电导率 $\geq 0.055 \mu\text{S/cm}$, 实验室自制;

水样: 以南京市政自来水为本底配制 [溶解性总固体 (TDS) $150 \sim 200 \text{ mg/L}$]。

1.1.2 主要仪器设备

高效液相色谱—三重四极杆串联质谱仪: AB SCIEX Triple Quad 4500 型, 美国 AB 公司;

分析天平: CPA224S 型 (最小分度值 $d=0.1 \text{ mg}$), 德国 Sartorius 公司;

固相萃取装置: Dionex AutoTrace® 280 SPE2 L 型, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

全自动氮吹浓缩仪: Talboys-32-Port 型, 美国 Talboys 公司;

玻璃砂芯抽滤装置: DP-2000 型, 宁波群安实验仪器

有限公司;

恒温水浴锅: B-491 型, 德国 Buchi 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 标准系列溶液配制 万分位分析天平准确称取 113.0 mg DDAC 标准品, 用乙腈溶解后倒入 100 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 配制成 $1\ 000 \text{ mg/L}$ DDAC 标准储备液。用 1 mL 移液管移取 DDAC 标准储备液 1 mL 置于 $1\ 000 \text{ mL}$ 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度, 配制成 1 mg/L 的 DDAC 中间液。同样方法称取 125.0 mg 的 BAC 标准品配制成 1 mg/L BAC 中间液。

用 1 mL 移液枪分别量取 DDAC 中间液 $0.05, 0.10, 0.20, 1.00 \text{ mL}$, 至一系列 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度; 用 2 mL 移液管移取 DDAC 中间液, 至 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度; 用 1 mL 移液管分别移取 DDAC 标准储备液 1 mL , 至 $1\ 000, 500 \text{ mL}$ 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度。以上方法配制成的 DDAC 标准系列溶液质量浓度分别为 $0.005, 0.010, 0.020, 0.100, 0.200, 1.000, 2.000 \text{ mg/L}$ 。按同样方法配制相同质量浓度的 BAC 标准系列溶液。

1.2.2 样品前处理

(1) 水样过滤: 取 250 mL 水样, 经载有 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜的玻璃砂芯抽滤装置过滤, 量取滤后水样 100 mL , 待固相萃取。

(2) SPE 固相萃取: 取 HLB 固相萃取柱, 先后以 5 mL 乙腈、 10 mL 去离子水活化 (自然滴滤), 在活化液面低于填料之前, 接入大体积采样器, 真空状态下以 1.5 mL/min 速度使 100 mL 水样过柱, 再以 20 mL 混合洗脱液进行洗脱 ($V_{\text{乙腈}} : V_{\text{水}} : V_{\text{甲酸}} = 81 : 9 : 10$), 收集洗脱液于 25 mL 定量管中。

(3) 提取液浓缩: 将刻度试管置于氮吹装置的恒温水浴中, 调节水浴温度 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 在微气流下氮吹浓缩至 5 mL 以下。

(4) 定容: 用乙腈—水 ($V_{\text{乙腈}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$) 将浓缩后的提取液定容至 5 mL , 待测。

1.2.3 液相色谱条件 色谱柱: Agilent Eclipse plus C_{18} ($150 \text{ mm} \times 21 \text{ mm}, 3.5 \mu\text{m}$); 柱温: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 流动相 A: 0.2% 甲酸; 流动相 B: 乙腈, 梯度洗脱程序见表 1; 进样量: $5 \mu\text{L}$ 。

1.2.4 质谱条件 离子源: 电喷雾离子源 (ESI); 扫描模式: 多反应监测 (MRM); 扫描方式: 正离子扫描; 扫描频率: 20 ms 。质谱参数见表 2。

1.2.5 不确定度数学模型

$$x = C_0 \times \frac{V_1}{V_0} \times f_R, \quad (1)$$

式中:

x ——水样中 DDAC/BAC 残留量, mg/L ;

表 1 流动相梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program of the mobile phase

时间/min	流速/($\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	流动相 A/%	流动相 B/%
0	500	50	50
5.50	500	5	95
5.51	500	50	50
6.30	500	50	50
7.00	500	0	100
7.50	500	0	100

表 2 DDAC、BAC 测定的质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters for DDAC and BAC determination

组分	定量离子对 m/z	定性离子对 m/z	去簇电压/ V	入口电压/ V	碰撞能量/ eV	碰撞室出口 电压/V
DDAC	326/186	326/57	120	10	38.0	7
BAC	304/212	304/91	105	10	28.7	7

1.2.6 样品的标准不确定度来源 水样中 DDAC/BAC 残留量测量结果的不确定度来源用鱼骨图^[14] 表现为图 1。

通过以上测量不确定度数学模型评估分析整个检测过程,确定了 DDAC 和 BAC 残留量测定结果的不确定度来源主要包括样品量取及进样、溶液配制过程、方法的回收率、仪器校准以及重复性试验等环节。

2 结果与分析

2.1 不确定度分量的评定

2.1.1 样品量取及进样引入的不确定度 样品前处理涉及量取水样(100 mL 容量瓶)、定容(10 mL 刻度试管)过

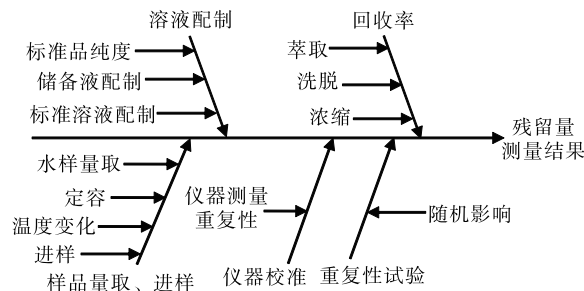


图 1 DDAC 和 BAC 测定的不确定度来源

Figure 1 Source of uncertainty in DDAC and BAC measurement

C_0 ——通过标准工作曲线得到的试样中 DDAC/BAC 质量浓度,mg/L;

V_1 ——试样体积,mL;

V_0 ——水样体积,mL;

f_R ——回收率修正因子。

考虑到试样经萃取、洗脱、浓缩的完全程度对 DDAC/BAC 残留量 x 存在影响,故采用回收率修正因子 f_R 对模型修正;因试样溶剂为有机物,样品均匀性对残留量的影响可忽略。

程,容量允差参考 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》,100 mL 移液管容量允差为 ± 0.08 mL,A 级 10 mL 刻度试管容量允差为 ± 0.05 mL,假设在区间内为均匀分布,取 $k=\sqrt{3}$ 。若实验室温度变化为 ± 5 °C,已知乙腈的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,因乙腈的温度变化体积膨胀系数大于玻璃量器的体积膨胀系数,故仅考虑乙腈体积膨胀引入的不确定度。评定结果见表 3。

容量误差及温度变化影响量间不相关,引入的相对不确定度合成如下。DDAC 与 BAC 样品前处理过程相同,故不确定度计算结果相同。

$$u_{\text{rel}}(\text{pre-DDAC}) = u_{\text{rel}}(\text{pre-BAC}) = \sqrt{0.0005^2 + 0.0029^2 + 0.0040^2 + 0.0040^2} = 0.0063。$$

使用液质联用仪自动进样系统每次进样量为 $5 \mu\text{L}$,容积相对标准偏差为 $\pm 1\%$,假设均匀分布,引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\text{sp-DDAC}) = u_{\text{rel}}(\text{sp-BAC}) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058。$$

将样品量取与进样过程引入的不确定度合成得:

$$u_{\text{rel}}(C_1\text{-DDAC}) = u_{\text{rel}}(C_1\text{-BAC}) = \sqrt{0.0063^2 + 0.0058^2} = 0.0085。$$

2.1.2 溶液配制引入的不确定度

(1) 标准品纯度引入的相对标准不确定度:按照标准

表 3 样品量取引入的不确定度

Table 3 Uncertainty introduced by volumetric apparatus during sample measurement

项目	容量误差引入的不确定度		温度变化引入的不确定度		
	容量误差/mL	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$	温度误差/ $^\circ\text{C}$	乙腈膨胀体积/mL	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(t)$
100 mL 容量瓶	± 0.08	0.0005	± 5	0.00685	0.0040
10 mL 刻度试管	± 0.05	0.0029	± 5	0.0685	0.0040

品证书, DDAC 标准品纯度的最大允许误差 (MPE) 为 ±0.4%, BAC 标准品纯度的 MPE 为 ±0.3%。按照均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 由标准品纯度引入的不确定度和相对不确定度分别为:

$$\begin{aligned} u(\text{p-DDAC}) &= 0.4\% / \sqrt{3} = 0.23\%, \\ u_{\text{rel}}(\text{p-DDAC}) &= 0.23\% / 88.5\% = 0.0026, \\ u(\text{p-BAC}) &= 0.3\% / \sqrt{3} = 0.17\%, \\ u_{\text{rel}}(\text{p-BAC}) &= 0.17\% / 80.0\% = 0.0022. \end{aligned}$$

(2) 储备液配制引入的不确定度: BAC 和 DDAC 储备液配制使用了分析天平 ($d = 0.1 \text{ mg}$)、1 mL 移液管 (A 级)、100 mL 容量瓶两只 (A 级), 称量、移取、定容过程均有不确定度引入, 按均匀分布处理。

根据检定证书, 分析天平为一级, $d = e = 0.1 \text{ mg}$, 113, 125 mg 载荷对应最大允许误差为 ±0.05 mg, 由标准品称量引入的不确定度和相对不确定度分别为:

$$\begin{aligned} u(\text{b-DDAC}) &= 0.05 / \sqrt{3} = 0.029 \text{ mg}, \\ u_{\text{rel}}(\text{b-DDAC}) &= 0.029 / 113 = 0.00026, \\ u(\text{b-BAC}) &= 0.05 / \sqrt{3} = 0.029 \text{ mg}, \\ u_{\text{rel}}(\text{b-BAC}) &= 0.029 / 125 = 0.00023. \end{aligned}$$

移液管、容量瓶容量误差及实验室温度变化引入的不确定度结果见表 4。因为使用了不同的移液管、容量瓶, 其容量影响量间不相关。同时, DDAC 与 BAC 储备液配制过程相同, 故不确定度计算结果相同。

由于称重、容量、温度影响量间不相关, 将分量合成得到:

$$\begin{aligned} u_{\text{crel}}(\text{cb-DDAC}) &= (0.00026^2 + 0.0040^2 + 0.0040^2 + 0.0006^2 \times 2 + 0.0040^2 \times 2)^{1/2} = 0.0080, \\ u_{\text{crel}}(\text{cb-BAC}) &= (0.00023^2 + 0.0040^2 + 0.0040^2 + 0.0006^2 + 0.0040^2 \times 2)^{1/2} = 0.0080. \end{aligned}$$

(3) 标准系列溶液配制引入的不确定度: 标准系列溶液配制使用的 100 μL 可调式移液枪 (量程 10~100 μL) 和 1 mL 可调式移液枪 (量程 100~100 μL)、1 mL 移液管和 2 mL 移液管、500 mL 容量瓶和 1 000 mL 容量瓶, 10 mL 容量瓶 5 只, 容量误差及温度变化在配制过程中引入的不确定度按照以上方法计算, 其中, 移液枪的容量允许误差值对照 JJG 646—2006《移液器检定规程》表 1 选取, 结果见表 5。

由表 5 可知, 1 mL 移液枪移取 0.1, 0.2, 1.0 mL 溶液的过程, 由于使用同一分度吸管, 输入量间正强相关, 相关系数取 1, 用式 (2) 计算得到标准溶液配制引入的不确定度。其余玻璃量器引入的不确定度与之用方和根法合成。DDAC 与 BAC 标准溶液配制过程相同, 配制引入的不确定度相同。

$$u_{\text{rel}} = \sum_{i=1}^N u_{\text{rel}}(V_i). \tag{2}$$

则标准溶液配制过程引入的不确定度:

表 4 储备液配制量器引入的标准不确定度

Table 4 Uncertainty introduced by volumetric apparatus during preparation of stock solution

量器	容量误差引入的不确定度		温度变化引入的不确定度		
	容量允差/mL	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$	温度误差/°C	乙腈膨胀体积/mL	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(t)$
1 mL 移液管	±0.007	0.0040	±5	0.00685	0.0040
100 mL 容量瓶	±0.1	0.0006	±5	0.685	0.0040

表 5 标准系列溶液配制引入的不确定度

Table 5 Relative standard uncertainty during preparation of the standard series solution

项目	容量误差引入的不确定度			温度变化引入的不确定度		
	应用体积 V/mL	刻度误差/mL	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$	温度误差/°C	乙腈膨胀体积/mL	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(t)$
100 μL 移液器	0.05	±0.0015	0.017	5	0.0003425	0.0040
1 mL 移液器	0.1	±0.002	0.012	5	0.000685	0.0040
	0.2	±0.003	0.0087	5	0.00137	0.0040
	1	±0.01	0.0058	5	0.00685	0.0040
1 mL 移液管	1	±0.007	0.0040	5	0.00685	0.0040
2 mL 移液管	2	±0.01	0.0029	5	0.0137	0.0040
10 mL 容量瓶	10	±0.02	0.0012	5	0.0685	0.0040
500 mL 容量瓶	500	±0.25	0.0003	5	3.425	0.0040
1 000 mL 容量瓶	1 000	±0.4	0.0002	5	6.85	0.0040

$$u_{\text{crel}}(\text{by-DDAC}) = u_{\text{crel}}(\text{by-BAC}) = [0.017^2 + (0.012 + 0.0087 + 0.0058)^2 + 0.0040^2 + 0.0029^2 + 0.0012^2 \times 5 + 0.0040^2 \times 13]^{1/2} = 0.035.$$

整个溶液配制过程引入的不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(C_2\text{-DDAC}) = \sqrt{0.0026^2 + 0.0080^2 + 0.035^2} = 0.036,$$

$$u_{\text{rel}}(C_2\text{-BAC}) = \sqrt{0.0022^2 + 0.0080^2 + 0.035^2} = 0.036.$$

2.1.3 试样测量重复性引入不确定度 分别对同一试样中 DDAC、BAC 重复测量 5 次 ($n=5$), 平均残留量 \bar{x} 按式(3)计算, 平均值的试验标准差 $s(\bar{x})$ 按式(4)、式(5)计算, 测量重复性引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_4)$ 按式(6)计算, 测量及计算结果见表 6。

表 6 DDAC 及 BAC 重复性测量结果

Table 6 Results of repeatability determination of DDAC and BAC

测定次数	样品体积/ mL	DDAC		BAC	
		$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	残留量 $x_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	残留量 $x_2/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1	100	0.080	0.0040	0.086	0.0043
2	100	0.078	0.0039	0.098	0.0049
3	100	0.094	0.0047	0.102	0.0051
4	100	0.082	0.0041	0.088	0.0044
5	100	0.096	0.0048	0.092	0.0046
平均值	100	0.086	0.0043	0.093	0.0047
$s(\bar{x})$	—	0.0084	0.00019	0.0067	0.00015
$u_{\text{rel}}(C_4)$	—	—	0.044	—	0.032

表 7 DDAC、BAC 回收率测量及显著性检验

Table 7 Recoveries determination and significance test of DDAC and BAC

QACs	回收率 $R/\%$	平均回收率 $\bar{R}/\%$	s	$u(C_5)$	$u_{\text{rel}}(C_5)$	t	显著性
DDAC	110,112,113,114,116	113.0	0.022	0.01	0.0089	13	$t > 2.776$, 显著
BAC	94,101,92,93,102	96.4	0.047	0.02	0.022	1.7	$t < 2.776$, 不显著

用 t 检验法^[15], 即式(7)确定平均回收率与 1.0 的显著性差异。

$$t = \frac{|1 - \bar{R}|}{u(C_5)} \quad (7)$$

经计算 DDAC 对应的 $t=13$, 包含概率 95%, 自由度取 4 时, 查临界值 $t(95)=2.776$, 则 DDAC 的 \bar{R} 与 1.0 有显著性差异, 需要考虑回收率引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_5)$; 而经 t 检验 BAC 对应 $t=1.7 (< 2.776)$, 无显著性差异, 故无需考虑回收率引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_5)$ 。

2.1.5 仪器校准带来的相对标准不确定度 $U_{\text{rel}}(X_{\text{校}})$ 液相色谱—质谱联用仪器校准引入的不确定度 $U_{\text{rel}}(X_{\text{校}})$ 按照 $U_{\text{rel}}(X_{\text{校}}) = U/k$ 。从校准证书中可知, $U=3\%$, $k=2$, 则 $U_{\text{rel}}(X_{\text{校}}) = 0.015$ 。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (4)$$

$$u(\bar{x}) = s(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

$$u_{\text{rel}}(C_4) = \frac{u(\bar{x})}{x}. \quad (6)$$

2.1.4 回收率测量 各取 5 份 100 mL 平行水样, 分别添加 DDAC 和 BAC 中间液(1 mg/L)10 mL, 按照 1.3 进行样品前处理, 分别测量样品回收率。5 份样品回收率平均值的标准偏差即为萃取、洗脱、浓缩过程对样品回收率产生的影响, 引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(C_5)$ 按式(3)~式(6)计算, 结果见表 7。

2.2 合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$

DDAC、BAC 残留量测量结果的各不确定度分量见表 8。

由表 8 可知, 水样中 DDAC、BAC 残留量测量的不确定度主要来源于溶液配制、测量重复性、仪器校准、样品量取及进样, 以及添加回收(按照不确定度分量大小排序)。假设输入量间不相关, 合成相对不确定度为:

$$u_{\text{crel}}(\text{DDAC}) = \sqrt{0.0085^2 + 0.036^2 + 0.044^2 + 0.0089^2 + 0.015^2} = 0.060,$$

$$u_{\text{crel}}(\text{BAC}) = \sqrt{0.0085^2 + 0.036^2 + 0.032^2 + 0.015^2} = 0.051.$$

2.3 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 水样中 DDAC、BAC 残留量的扩

表 8 DDAC、BAC 残留量测量不确定度各分量汇总表
Table 8 The summary table of all components of uncertainty of residue determination of DDAC and BAC

主要来源	DDAC	BAC
样品前处理及进样	0.008 5	0.008 5
溶液配制过程	0.036	0.036
测定重复性	0.044	0.032
加标回收	0.008 9	/
仪器校准	0.015	0.015

展不确定度分别为：

$$U(\text{DDAC}) = k \cdot u_{\text{crel}}(\text{DDAC}) \cdot x_1 = 2 \times 0.060 \times 0.004 3 = 0.52 \mu\text{g/L} \approx 0.5 \mu\text{g/L},$$

$$U(\text{BAC}) = k \cdot u_{\text{crel}}(\text{BAC}) \cdot x_2 = 2 \times 0.051 \times 0.004 7 = 0.48 \mu\text{g/L} \approx 0.5 \mu\text{g/L}.$$

UPLC-MS/MS 法测定水样中 DDAC 残留量测量结果表示为： $(4.3 \pm 0.5) \mu\text{g/L}$, $k=2$ ；水样中 BAC 残留量测量结果表示为： $(4.7 \pm 0.5) \mu\text{g/L}$, $k=2$ 。

3 结论

采用高效液相色谱—串联质谱法测定饮用水中的 DDAC 和 BAC 消毒剂残留量，对测量方法的不确定度进行了分析。影响其准确定量的因素主要来自溶液配制、测量重复性、仪器校准、样品量取及进样，以及添加回收等不确定度分量，以溶液配制和测定重复性影响较为突出。1 mL 移液器多次使用导致各移取量间产生强相关是影响标准溶液浓度配制准确性的根源，如配制标准溶液时每次更换移液器枪头，经测算该项不确定度分量将有效降低 30% 以上；峰面积测量重复性、标准溶液配制的准确度、仪器固有误差等是标准曲线拟合过程引入不确定度的主要因素，可采取增加浓度点以减小标准溶液浓度分布间距，增加对标准溶液浓度的测量次数、对液质联用仪定期校准及期间核查等方法。

参考文献

[1] 乐凯强, 王华然, 杨忠委, 等. 天津海河流域水中细菌抗消毒剂基因检测与大肠杆菌对苯扎氯铵抗性研究[J]. 中国消毒学杂志, 2017, 34(5): 397-400.
LE K Q, WANG H R, YANG Z W, et al. Detection of bacteria disinfectant resistance genes in Haihe river basin of Tianjin and research on the resistance of *Escherichia coli* to benzalkonium bromide[J]. Chinese Journal Disinfection Science, 2017, 34(5): 397-400.
[2] 郑吉练, 沈显贵, 刘莹, 等. 复合季铵盐消毒剂杀菌效果观察[J]. 中国消毒学杂志, 2021, 38(12): 884-886.
ZHENG J L, SHEN X G, LIU Y, et al. Observation on germicidal

effect of a compound quaternary ammonium salt disinfectant[J]. Chinese Journal Disinfection Science, 2021, 38(12): 884-886.
[3] 周绍宏. 苯扎氯铵在土壤中的吸附降解及其微生物响应特征[D]. 重庆: 重庆大学, 2021: 12.
ZHOU S H. The adsorption and degradation of benzalkonium chloride in soils and their microbial response characteristics[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021: 12.
[4] 崔芳. 季铵盐的 GC-MS 和 LC-MS 检测及其在城市污水处理厂中的分布特征研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015: 127.
CUI F. The determination of quaternary ammonium compounds by gas chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry and their distribution characteristic in urban sewage treatment plant [D]. Changsha: Hunan University, 2015: 127.
[5] MARTINEZ-CARBALLO E, GONZALEZ-BARREIRO C, SITKA A, et al. Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry Part II: application to sediment and sludge samples in Austria [J]. Environmental Pollution, 2007, 146(2): 543-547.
[6] DING W H, LIAO Y H. Determination of alkylbenzyltrimethylammonium chlorides in river water and sewage effluent by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(1): 36-40.
[7] KREUZINGER N, FUERHACER M, SCHARF S, et al. Methodological approach towards the environmental significance of uncharacterized substances-quaternary ammonium compounds as an example[J]. Desalination, 2006, 215(1): 209-222.
[8] 李祥英, 杨法辉, 李秀环, 等. 两种季铵盐阳离子表面活性剂对水生生物的毒性效应[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(4): 673-678.
LI X Y, YANG F H, LI X H, et al. Toxicity of two quaternary ammonium cationic surfactants to aquatic organisms[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(4): 673-678.
[9] 张利兰, 覃存立, 钱瑶, 等. 季铵盐抗菌剂在环境中的迁移转化行为及其毒性效应[J]. 环境科学, 2023, 44(1): 583-592.
ZHANG L L, QIN C L, QIAN Y, et al. Migration, transformation, and toxicity of quaternary ammonium antimicrobial agents in the environment[J]. Environmental Science, 2023, 44(1): 583-592.
[10] 李北兴, 李华, 张大侠, 等. 季铵盐和有机硅助剂对啮虫脒杀虫活性及水生生物毒性的影响[J]. 农药学报, 2017, 19(1): 93-99.
LI B X, LI H, ZHANG D X, et al. Influence of quaternary ammonium and organic silicon adjuvant on insecticidal activity of acetamiprid and environmental toxicity against aquatic organisms [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2017, 19(1): 93-99.
[11] 包彦军. 季铵盐含量的分析方法比较[J]. 广东化工, 2019, 46(10): 61-62.
BAO Y J. Comparison of analytical methods for quaternary amine salt content [J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(10): 61-62.

(下转第 89 页)

核,对于切分破坏严重的鲜桃还不能自动筛选,为了更好地实现对不同直径的鲜桃精准切片去核,可以设计一种对不同直径的鲜桃自动定位摆正装置,对于切分破坏严重的鲜桃,可设计一种自动筛选装置,用于筛选切分破坏严重的鲜桃。

参考文献

- [1] 于庆玲. 基于 YOLOv3 的果园桃子识别检测方法研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2021: 2-3.
YU Q L. Research on identification and detection method of orchard peach based on YOLOv3[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2021: 2-3.
- [2] 吕鲲, 朱朝阳, 吕鹏辉, 等. 桃子去核机合模机构的改进[J]. 机械设计与制造, 2017(10): 179-182.
LU K, ZHU C Y, LU P H, et al. The clamping mechanism's improvement of the peach pitting machine[J]. Machinery Design & Manufacture, 2017(10): 179-182.
- [3] 曹劲草. 一种红枣去核机上料机构的设计与分析[J]. 包装与食品机械, 2021, 39(1): 62-65.
CAO J C. Design and analysis of an automatic feeding mechanism of red jujube pitting machine[J]. Packaging and Food Machinery, 2021, 39(1): 62-65.
- [4] 刘奎, 杨莉玲, 朱占江, 等. 连续式杏果去核机设计[J]. 食品与机械, 2019, 35(2): 113-116, 122.
LIU K, YANG L L, ZHU Z J, et al. Structure design of the continuous apricot pit removing machine[J]. Food & Machinery, 2019, 35(2): 113-116, 122.
- [5] 谢海军, 张连波, 朱明超, 等. “一器五行”龙眼去核装置设计与试验[J]. 食品与机械, 2023, 39(2): 68-72.
XIE H J, ZHANG L B, ZHU M C, et al. Design and experiment of one cylinder driving five rows Longan core-removing mechanism [J]. Food & Machinery, 2023, 39(2): 68-72.
- [6] 王华, 张剑锋. 基于单片机控制的大枣去核机设计与试验[J]. 食品与机械, 2020, 36(2): 115-118.
WANG H, ZHANG J F. Design and test of jujube enucleator controlled by single chip microcomputer [J]. Food & Machinery, 2020, 36(2): 115-118.
- [7] 卢利平. 一种拖拉机核心执行机构的可靠性分析[J]. 农机化研究, 2023, 46(2): 265-268.
LU L P. Reliability analysis of a tractor core actuator[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2023, 46(2): 265-268.
- [8] 王东宝, 张静, 吴娟, 等. 含四杆机构单元的重载转运机器人构型综合[J]. 机械设计与制造, 2023(2): 299-304.
WANG D B, ZHANG J, WU J, et al. Configuration synthesis of heavy-duty transfer robot with four-bar mechanism unit [J]. Machinery Design & Manufacture, 2023(2): 299-304.
- [9] 范景峰, 黄双成, 梅二召, 等. 基于十字轴万向节联轴器的运动与仿真分析[J]. 机械设计, 2021, 38(8): 91-96.
FAN J F, HUANG S C, MEI E Z, et al. Motion and simulation analysis based on cross shaft universal joint coupling[J]. Journal of Machine Design, 2021, 38(8): 91-96.
- [10] 刘万鑫, 李志杰, 刘俊杰, 等. 一种轮式三节三姿态平台的结构设计与仿真分析[J]. 机械设计, 2021, 38(12): 52-57.
LIU W X, LI Z J, LIU J J, et al. Structure design and simulation analysis on the wheeled three-section three-attitude platform[J]. Journal of Machine Design, 2021, 38(12): 52-57.
- [11] 何悦, 周鹏, 杨晓帅, 等. 一种仿生八足机器人的设计与越障仿真[J]. 制造业自动化, 2018, 40(9): 150-153.
HE Y, ZHOU P, YANG X S, et al. The design and obstacle simulation of an eight-legged robot[J]. Manufacturing Automation, 2018, 40(9): 150-153.
- [12] 李楠. 基于 PLC 的黄桃罐头生产线自动分装系统研究[D]. 大连: 大连海洋大学, 2023: 18-20.
LI N. Research on the automatic packaging system of yellow peach canned production line based on PLC [D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2023: 18-20.
- [13] JIANG H. Research on electrical automation cont-academic [J]. Journal of Engineering and Technology Science, 2023, 6(3): 4-5.
- [14] LIU C, ZHANG X, GAI X H, et al. Design of pipeline flowmeter calibration system based on PLC control [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2 181(1): e012054.
- (上接第 82 页)
- [12] 潘灿盛, 张志舟, 夏冰, 等. 抑制电导离子色谱法测定奶酪中硫氰酸根的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2023, 39(3): 49-54, 121.
PAN C S, ZHANG Z Z, XIA B, et al. Evaluation of uncertainty for the determination of thiocyanate in cheese by inhibited conductivity ion chromatography[J]. Food & Machinery, 2023, 39(3): 49-54, 121.
- [13] 国际标准化组织. 测量不确定度第 3 部分测量不确定度表示指南: ISO/IEC GUIDE 98-3[S]. 日内瓦: [出版者不详], 2008.
International Organization for Standardization. Uncertainty of measurement-part 3: guide to the expression of uncertainty in measurement: ISO/IEC GUIDE 98-3[S]. Geneva: [s.n.], 2008.
- [14] 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[S]. 北京: [出版者不详], 2019.
China National Accreditation Service for Conformity Assessment. Guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis: CNAS-GL006[S]. Beijing: [s.n.], 2019.
- [15] 牛立沙, 张亚丽, 孟志娟, 等. 气相色谱法测定韭菜中氟氰菊酯残留量的不确定度评定[J]. 中国测试, 2021, 47(S2): 58-62.
NIU L S, ZHANG Y L, MENG Z J, et al. Uncertainty evaluation of the determination of cypermethrin in chives by gas chromatography[J]. China Measurement & Test, 2021, 47(S2): 58-62.