

离子色谱法测定水中磷酸根的测量不确定度评定

曾梅娟*

(清远市清环检测技术有限公司, 清远 511500)

摘要: 目的 在化学分析中, 过去通常把重点放在检测结果的精密度和准确度上。但是, 目前很多检测活动都要求建立结果的可信度。特别是通过度量结果的可信度来证明结果的适宜性, 这一般包括期望某个结果与其他结果相吻合的程度, 这也是我们探究不确定度的意义。**方法** 本文据 CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评估指南, 对某工业废水中磷酸根含量进行了检测, 对实验过程中影响测量不确定度的分量进行了研究与分析。**结果** 通过计算可知, 当磷酸根结果为 3.00 mg/L 时, 其可信度区间为 2.86-3.14 mg/L ($k=2$)。**结论** 影响其测量不确定度的主要因素是校准曲线拟合引入的不确定度。为了使检测结果更加科学准确, 在日常工作中, 要注意离子色谱仪的维护及保养, 尽量降低仪器背景噪声, 提高仪器灵敏度和准确度。

关键词: 不确定度; 离子色谱法; 磷酸根

Evaluation of measurement uncertainty for the determination of phosphate in water by ion chromatography

ZENG Mei-Juan*

(Qingyuan Qinghuan Testing Technology Co., Ltd., Guangdong, Qingyuan 511500, China)

ABSTRACT: Objective In chemical analysis, the focus used to be on the precision and accuracy of detection results. However, many testing activities currently require establishing the credibility of the results. Especially by measuring the credibility of the results to prove their suitability, this generally includes the degree to which one outcome is expected to match other outcomes, which is also the significance of exploring uncertainty. **Methods** According to the CNAS-GL06 Guidelines for Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis, this article detected the content of phosphate ions in a certain industrial wastewater and studied and analyzed the components that affect measurement uncertainty during the experimental process. **Results** Through calculation, it can be concluded that when the result of phosphate ion is 3.00 mg/L, the confidence interval is 2.86-3.14 mg/L ($k=2$). **Conclusion** The main factor affecting its measurement uncertainty is the uncertainty introduced by the calibration curve fitting. In order to make the detection results more scientific and accurate, it is necessary to pay attention to the maintenance and upkeep of the ion chromatograph in daily work, minimize the background noise of the instrument, and improve the sensitivity and accuracy of the instrument.

KEY WORDS: uncertainty; ion chromatography; phosphate

0 引言

测量不确定度是利用实验室所有的信息, 计算得到的表征

被测量值分散性的重要参数, 其与测量或测定结果紧密联系, 对测量结果的完整可靠表达具有重要意义^[1]。

在天然水和废水中, 磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在,

* 通信作者: 曾梅娟, 生态环境监测工程师, 研究方向为生态环境水质监测技术研究、有机化合物前处理技术研究等。E-mail: 932981979@qq.com
*Corresponding author: ZENG Mei-Juan, Engineer, Inspector, Qingyuan Qinghuan Testing Technology Co., Ltd., Qingyuan 511500, China. E-mail: 932981979@qq.com

它们分为正磷酸盐、缩合磷酸盐和有机结合的磷，它们存在于溶液中，腐殖质粒子中或水生生物中^[2]。磷酸根是生态环境监测的重要指标之一，它在广东省地方标准 DB 44/26-2001《水污染物排放限值》^[3]中有明确的限值要求。目前针对离子色谱法测定磷酸根的不确定度评定还没有过多研究，本文根据相关文献和指南^[4-9]，对离子色谱法测定磷酸根的不确定度分量进行了全面的评定，找出了引起测量不确定度的关键环节，并对分析工作提出了相关意见^[10]。

1 材料和方法

1.1 设备与物料

离子色谱仪（由主机、抑制器、检测器和自动进样器组成的 ICS-600 型离子色谱仪）。淋洗液自动发生装置（型号 DIONEX RFC-30）。色谱柱（阴离子分离柱和阴离子保护柱）。色谱柱恒温箱（型号 AT-330）。10 mL 注射器。0.45 μm 微孔滤膜过滤头。磷酸根标准储备溶液（编号为 GSB07-1270-2000，批号为 102821）。

1.2 方法步骤

1.2.1 样品前处理

依据 HJ 84-2016 标准^[11]的要求，将待测水样通过装有 0.45 μm 微孔滤膜过滤头的注射器过滤后上机检测。

1.2.2 标准使用液的配制及浓度

使用 10.00 mL 单标线吸量管移取 10.00 mL 磷酸根标准储备溶液（500 mg/L）于 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，配制浓度为 50.0 mg/L 磷酸根标准使用液。

1.2.3 校准曲线的配制及浓度

使用 20.00 mL 分度吸量管准确移取磷酸根标准使用液（50.0 mg/L）0.00、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，配制浓度为 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00 mg/L 的磷酸根校准曲线系列。随待测样品一起上机分析。

1.2.4 样品分析条件

氮气瓶分压：0.3 Mpa。淋洗液瓶压力：5 psi。柱温：30°C。分析时间：30 min。抑制电流：112 mA。流速：1.0 mL/min。取样体积：50 μL。氢氧根淋洗液浓度：见表 1。

表 1 氢氧根淋洗液梯度程序分析条件

Table 1 Analysis conditions of gradient program for hydroxide leaching solution

时间 (min)	氢氧根淋洗液 (mmol/L)
0	20
10	20
25	45
30	20

2 结果与分析

2.1 数学模型

根据 HJ 84-2016 标准^[11]可知，水中磷酸盐的质量浓度计算公式为：

$$x = \frac{y-a}{b} \times f$$

式中：x：水样中磷酸根的质量浓度，单位为 mg/L；

y：水样中磷酸根的峰面积，单位为 μS·min；

a：校准曲线回归方程的截距；

b：校准曲线回归方程的斜率；

f：待测水样的稀释倍数。

2.2 相对合成不确定度

由检测方法和数学模型分析，各不确定度分量之间互不相关，按不确定度传播率^[12]，其相对合成不确定度为：

$$u_{rel}(c) = \sqrt{[u_{rel}(V)]^2 + [u_{rel}(f_1)]^2 + [u_{rel}(f_2)]^2 + [u_{rel}(x)]^2 + [u_{rel}(D)]^2}$$

式中：u_{rel}(c)：水样中磷酸根浓度引入的相对合成不确定度；

u_{rel}(V)：样品取样体积引入的相对不确定度；

u_{rel}(f₁)：磷酸根标准储备液引入的相对不确定度；

u_{rel}(f₂)：将储备液稀释至使用液引入的相对不确定度；

u_{rel}(x)：校准曲线拟合引入的相对不确定度；

u_{rel}(D)：样品测量重复性引入的相对不确定度。

2.3 不确定度分量的来源分析

由数学模型分析可知，采用离子色谱法测定水中磷酸根，测定结果的合成标准不确定度主要来自样品取样体积引入的相对不确定度、购买的磷酸根标准储备液引入的相对不确定度、将磷酸根标准储备液稀释为磷酸根标准使用液引入的相对不确定度、校准曲线拟合引入的相对不确定度和样品重复性引入的相对不确定度。

2.4 不确定度分量的评定

2.4.1 样品取样体积引入的相对不确定度 u_{rel}(V)

样品取样体积需要用到 50 μL 定量环。50 μL 定量环引入的相对不确定度，主要考虑定量环允许误差影响 u₁(V₁)、温度影响 u₁(V₁)。因只进样一次，体积测量重复性忽略。

根据 50 μL 定量环的说明书，可知 20°C 的容量允差为 ±0.5 μL，采用 B 类方法评定^[12]，标准不确定度为：

$$u_0(V_1) = \frac{0.5 \mu\text{L}}{\sqrt{3}} = 0.289 \mu\text{L}$$

$$u_1(V_1) = \frac{0.289 \mu\text{L}}{50 \mu\text{L}} = 0.00578$$

温度波动导致体积变化所引入的不确定度，常规实验室室温在 ±2°C 波动，依据水的体积膨胀系数：2.1×10⁻⁴°C⁻¹，按均匀分布，受温度影响的不确定度采用 B 类评定：

$$u_0(V_1) = \frac{2^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1} \times 50 \mu\text{L}}{\sqrt{3}} = 0.0121 \mu\text{L}$$

$$u_1(V_1) = \frac{0.0121\text{mL}}{50\text{mL}} = 0.000242$$

最终, 样品取样体积中引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$ 为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(V) &= \sqrt{u_1(V_1)^2 + u_1(V_1)^2} \\ &= \sqrt{0.00578^2 + 0.000242^2} = 0.00579 \end{aligned}$$

2.4.2 磷酸根标准储备液引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(f_1)$

从环境标准物质证书可知, 该磷酸根标准储备液的相对扩展不确定度为 1%, 按正态分布考虑, 当包含因子 $k=2$ 时, 则:

$$u_{\text{rel}}(f_1) = \frac{1\%}{2} = 0.005$$

2.4.3 将储备液稀释至使用液引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(f_2)$

将磷酸根标准储备液稀释为使用液的过程中, 将引入两个不确定度分量, 10.00 mL 单标线吸量管和 100 mL 容量瓶引入的相对不确定度。

(1) 10.00 mL 单标线吸量管引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

10.00 mL 单标线吸量管引入的不确定度: 主要考虑量器允许误差影响 $u_2(V_2)$ 、温度影响 $u_0(V_1)$ 。

根据相关文献^[13], 使用的 10.00 mL A 级单标线吸量管最大允差为 ± 0.020 mL, 计算引入的标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_0(V_2) &= \frac{0.020\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.0115\text{mL} \\ u_2(V_2) &= \frac{0.0115\text{mL}}{10.00\text{mL}} = 0.00115 \end{aligned}$$

温度波动导致体积变化所引入的不确定度, 常规实验室室温在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 波动, 依据水的体积膨胀系数: $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$, 按均匀分布, 受温度影响的不确定度采用 B 类评定:

$$\begin{aligned} u_0(V_1) &= \frac{2^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1} \times 10.00\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.00242\text{mL} \\ u_2(V_1) &= \frac{0.00242\text{mL}}{10.00\text{mL}} = 0.000242 \end{aligned}$$

最终, 10.00 mL 单标线吸量管引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$ 为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(V_1) &= \sqrt{u_2(V_2)^2 + u_2(V_1)^2} \\ &= \sqrt{0.00115^2 + 0.000242^2} = 0.00118 \end{aligned}$$

(2) 100 mL 容量瓶定容过程中引入的相对不确定度

$u_{\text{rel}}(V_2)$

使用 100 mL 容量瓶定容过程体积过程中的不确定度: 主要考虑定容容器允许误差影响 $u_3(V_3)$ 、温度影响 $u_0(V_1)$ 。

根据相关文献^[13], 使用的 100 mL A 级容量瓶最大允差为 ± 0.10 mL, 采用 B 类方法评定, 标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_0(V_3) &= \frac{0.10\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.0577\text{mL} \\ u_3(V_3) &= \frac{0.0577\text{mL}}{100\text{mL}} = 0.000577 \end{aligned}$$

温度波动导致体积变化所引入的不确定度, 常规实验室室温在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 波动, 依据水的体积膨胀系数: $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$, 按均匀

分布, 受温度影响的不确定度采用 B 类评定:

$$u_0(V_1) = \frac{2^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1} \times 100\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.0242\text{mL}$$

$$u_3(V_1) = \frac{0.0242\text{mL}}{100\text{mL}} = 0.000242$$

100 mL 容量瓶定容过程中引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V_3)$ 为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(V_2) &= \sqrt{u_3(V_3)^2 + u_3(V_1)^2} \\ &= \sqrt{0.000577^2 + 0.000242^2} = 0.000626 \end{aligned}$$

最后, 将储备液稀释至使用液引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(f_2)$ 为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(f_2) &= \sqrt{u_{\text{rel}}(V_1)^2 + u_{\text{rel}}(V_2)^2} \\ &= \sqrt{0.00118^2 + 0.000626^2} = 0.00134 \end{aligned}$$

2.4.4 校准曲线拟合引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(x)$

按照样品分析条件对校准曲线进行分析, 详细结果见表 2。

表 2 校准曲线结果表

Table 2 Calibration curve results table

校准曲线点	浓度 x (mg/L)	峰面积 y ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
1	0.00	0.000
2	0.560	0.086
3	1.010	0.173
4	2.459	0.453
5	4.929	0.929
6	10.042	1.919
$y=bx+a$		$b=0.193$ $a=-0.0219$ $r=0.9998$

仪器自动给出: $a=-0.0219$, $b=0.193$, $r=0.9998$ 。数学模型为: $y=bx+a$ 。根据贝赛尔公式^[4], 将上述相关数据代入其中计算标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y - (a + bx_i)]^2}{n-2}} = 0.0110$$

最后, 校准曲线引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(x) = \frac{s}{\bar{x}b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{x} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 0.0205$$

\bar{x} -重复测定 7 次磷酸根浓度的平均值, $\bar{x} = 3.00$;

p -实际测试时测定样品的次数, $p = 1$;

n -校准曲线校准点数量, $n = 6$;

x_i -校准曲线各点浓度;

\bar{x} -校准溶液浓度的平均值, $\bar{x} = 3.17$ 。

2.4.5 样品测量重复性引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(D)$

日常检测对水样测量一次 ($n=1$), 见表 3 测量结果序号 1 的数据, 测量结果为 3.00 mg/L。样品测量重复性的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(D) = \frac{S}{\sqrt{n}\bar{x}} = \frac{0.017}{\sqrt{1} \times 3.00} = 0.00567$$

表3 某水样中磷酸根含量测定结果

Table 3 Determination results of phosphate content in a certain water sample

序号	测量值 x' (mg/L)
1	3.00
2	3.00
3	3.03
4	3.00
5	3.02
6	2.98
7	2.99
\bar{x}' (mg/L)	3.00
标准偏差 s (mg/L)	0.017

2.5 合成标准不确定度

由 2.4.1-2.4.5 可知各合成不确定度分量，则合成相对不确定度为：

$$u_{rel}(c) = \sqrt{[u_{rel}(V)]^2 + [u_{rel}(f_1)]^2 + [u_{rel}(f_2)]^2 + [u_{rel}(x)]^2 + [u_{rel}(D)]^2}$$

$$= \sqrt{0.00579^2 + 0.005^2 + 0.00134^2 + 0.0205^2 + 0.00567^2}$$

$$= 0.0226$$

则合成标准不确定度为：

$$u_c(c) = u_{rel}(c) \times \bar{x}' = 0.0226 \times 3.00 \text{ mg/L} = 0.0678 \text{ mg/L}$$

2.6 扩展不确定度

当包含因子 $k=2$ 时，则扩展不确定度为：

$$U = k u_c(c) = 2 \times 0.0678 \text{ mg/L} = 0.14 \text{ mg/L}$$

3 讨论与结论

3.1 讨论

由实验结果可知，使用离子色谱法测定水中磷酸根含量的不确定度来源很多，除上述不确定度分量引入以外，还有玻璃膨胀系数、移液管和容量瓶液面视差等因数^[14]。由于这些分量引入的不确定度相对较小，本文忽略计算。

本文从样品取样体积、磷酸根标准储备液、磷酸根标准储备液稀释为使用液、校准曲线拟合和样品重复性引入的不确定度进行了分析，各不确定度分值比较见图 1。

通过图 1 可知，影响磷酸根测量不确定度的最主要因素是校准曲线拟合引入的不确定度。在配制校准曲线时操作要严谨规范，选择校准合格的玻璃量器，尽量将配制过程中引入的不确定度降至最低；离子色谱仪应提前开机并运行平衡一小时以上，在达到最佳分析状态时进行样品分析。

在没有特殊要求的情况下，按照国际惯例，报告的扩展不确定度是根据合成标准不确定度乘以包含因子 $k=2$ 得到，它达到的置信概率近似为 95%^[15]。

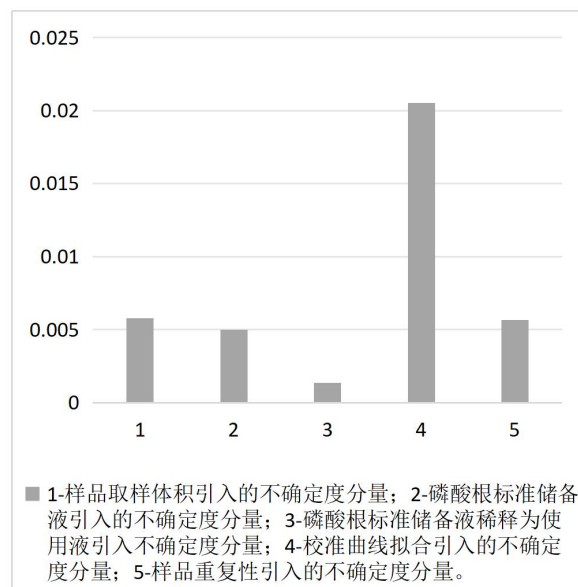


图1 不确定度分值比较

Fig.1 Comparison of uncertainty scores

3.2 结论

在化学分析中，过去通常把重点放在检测结果的精密度和准确度上。但是，目前很多检测活动都要求建立结果的可信度。特别是通过度量结果的可信度来证明结果的适宜性，这一般包括期望某个结果与其他结果相吻合的程度^[4]，这也是我们探究不确定度的意义。

本文对离子色谱法测定水中磷酸根的测量不确定度进行了分析，通过计算可知，当磷酸根结果为 3.00 mg/L 时，其可信度区间为 2.86-3.14 mg/L ($k=2$)。为了使检测结果更加科学准确，在日常工作中，要注意离子色谱仪的维护及保养，尽量降低仪器背景噪声，提高仪器灵敏度和准确度。有效的维护保养措施有以下几点：(1) 时刻保持仪器管路充满淋洗液，在碱性溶液的作用下可以抑制微生物的生长；(2) 每三个月更换淋洗液过滤头，保持仪器运行压力稳定；(3) 每周至少开机运行一次，避免抑制器内部干燥。

受研究水样的限制，本文未对样品稀释过程中引入的不确定度分量进行分析，只对不需要稀释的样品具有参考意义。

参考文献

- [1] 苑金鹏, 李恩霞, 王晓利, 等. 离子色谱法测定饮用水水源水中 4 种阴离子的不确定度评定 [J]. 化学分析计量, 2022, 31(10): 77-81.
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第四版) (增补版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 广东省环境保护局. DB 44/26-2001 水污染物排放限值 [S]. 广东: 广东省环境保护局, 2001.
- [4] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL06 化学分析中不

- 确定度的评估指南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2006: 1-148.
- [5] 北京市环境保护监测中心. 环境监测测量不确定度评定 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2009.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059. 1-2012 测量不确定度评定和表示 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1001-2011 通用计量术语及定义 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2011.
- [8] 国家质量技术监督局. JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.
- [9] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2000.
- [10] 陈思思, 易世蓉, 倪宇航, 等. 钼酸铵分光光度法测定水中总磷质量浓度的测量不确定度评定 [J]. 干旱环境监测, 2023, 37(04): 165-172.
- [11] HJ 84-2016 水质无机阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定离子色谱法 [S]. 北京: 环境保护部, 2016.
- [12] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006 中华人民共和国国家计量检定规程 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [14] 李松, 饶竹, 黄毅, 等. 吹扫捕集 - 气相色谱 - 质谱法测定地下水中苯系物的不确定度评定 [J]. 光谱实验室, 2010, 27(02): 423-429.
- [15] 陈威, 孟庆庆. 吹扫捕集气相色谱 - 质谱法测定水中挥发性有机物的不确定度评定研究 [J]. 环境科学与管理, 2014, 39(07): 106-109.

作者简介



曾梅娟, 生态环境监测工程师, 研究方向为生态环境水质监测技术研究、有机化合物前处理技术研究等。