

东海近海水质活性磷测定的不确定度探讨

任 松¹, 陈 东¹, 卜建平¹, 张丽旭¹

(1 国家海洋局 东海环境监测中心, 上海 200137)

摘要: 采用国际通用的方法研究了东海近海水质活性磷测定中的不确定度, 分析了现场特定环境、测量标准、取样体积、摩尔质量等因素对测量不确定度的影响, 评估了各参数的标准不确定度、合成标准不确定度和扩展不确定度。结果表明, 现场特定环境是影响东海近海水质活性磷测定中不确定度的主要因素; 东海近海水质活性磷测定中的相对合成标准不确定度约为 0.067。

关键词: 东海; 近海水质; 活性磷测定; 不确定度

中图分类号: X834(182 6)

文献标识码: A

文章编号: 0253-4193(2005)06-0026-04

1 引言

对实验室检测结果的不确定度评定是实验室检测工作同国际标准接轨的需要^[1], 也是依据国家标准 GB/T 15481-2000^[2] 建立的规范化实验室的要求。海洋环境监测是海洋环境科学研究和海洋环境保护的基础。活性磷酸盐是近海海洋环境主要污染物之一, 也是对近海水环境质量评价的重要指标之一。目前国内海洋环境监测主要依据《海洋监测规范》^[3] 实施现场测定, 但关于测定结果的测量不确定度, 极少有文章涉及。为此, 笔者依据《JJF 1059-1999》^[4] 技术规范, 结合《规范》中的活性磷测定方法, 就东海近海水质活性磷测定实际工作中的不确定度作些初步探讨。

2 方法原理及数学模型

2.1 活性磷测定原理^[3]

用“闭-开-闭”采水器于船舷外采集海水, 经 0.45 μm 微孔滤膜抽滤, 取样 50.0 cm³ 至具塞比色管中, 加入钼酸铵硫酸溶液和酒石酸锑钾溶液的混合液 1.0 cm³, 再加入抗坏血酸溶液 1.0 cm³, 混匀, 显色 5 min 后于可见分光光度计上测定吸光值(波

长 882 nm, 以纯水做参比), 其活性磷含量与吸光强度成正比。

2.2 数学模型

近海水质活性磷监测方法目前均是较为经典而又常用的分光光度法, 但其特殊性在于必须在现场(通常取样后 2 h 内)测定, 因此, 在海洋环境监测领域通常建立“流动实验平台(监测船舶)”。根据测定原理及其“流动实验平台(监测船舶)”现场测定所处的环境等因素的特殊性^[5], 在引入重复性实验影响因子的基础上, 建立如下原始数学模型:

$$c = \frac{mV_0/1\,000}{V} \times 1\,000Mf,$$

式中, c 表示被测水样中活性磷的质量浓度(μg/dm³); m 表示从校准曲线上求得被测样品中活性磷的物质的量浓度(μmol/dm³); V_0 表示测量所用标准系列溶液的体积, 为 50.0 cm³; V 表示被测水样用量的体积(cm³); M 表示磷的摩尔质量(g/mol); f 表示重复性实验影响因子。

3 不确定度来源分析

近海水质活性磷测定实际工作中的不确定度分量主要来自四个方面: 一是重复性实验影响因子所

收稿日期: 2005-01-11; 修订日期: 2005-06-30.

作者简介: 任 松(1964—), 男, 四川省阆中市人, 高级工程师, 从事海洋环境监测与评价及实验室分析测试、质量控制研究工作。E-mail: shpdrsong@163.com

产生的不确定度 $[u(f)]$;二是从校准曲线求得样品液中被测量的浓度所产生的不确定度 $[u(m)]$;三是量取样品液体积产生的不确定度 $[u(V)]$;四是引用磷原子(P)摩尔质量产生的不确定度 $[u(M)]$. 不确定度来源及其对被测量的影响用直观的因果图来反应如图1所示.

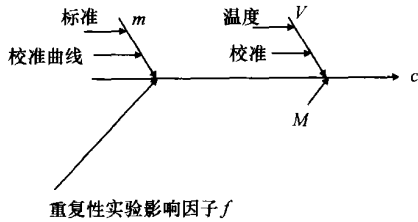


图1 东海近海水质活性磷测量不确定度的影响因素

4 不确定度分量的量化

4.1 重复性实验影响因子不确定度分量

假设对同一类型(近海)海水样品在重复性条件下进行了 n 次独立测量,得到 x_1, x_2, \dots, x_n ,其平均值为 \bar{x} ,单次实验标准偏差为 s (以RSD表示),自由度为 ν 如果有 m 组这样的测量,则合并样本标准偏差 $[s_p]$ 可按式计算:

表1 东海近海水质活性磷重复性实验测定统计结果

海域	长江口内	长江口外	杭州湾	浙江沿海	福建沿海	江苏沿海	厦门港湾
$c/\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	47.1, 45.9	30.9, 33.2	64.5, 66.0	36.0, 34.7	12.1, 11.9	24.5, 25.7	44.6, 49.3
	42.3, 53.5	28.2, 24.7	68.8, 62.3	41.5, 35.7	14.0, 13.1	21.9, 22.2	45.1, 51.2
	48.9, 44.0	27.4, 26.2	60.2, 64.8	39.1, 32.2	12.9, 14.8	25.1, 27.9	46.4, 43.9
$s(\text{RSD})$	0.094	0.12	0.053	0.10	0.088	0.096	0.062
s_p	0.090						

在实际工作中,设 $f = 1.0$,海水样品一般以双平行样测试的算术平均值作为测试结果($t = 2$),由此可得重复性实验影响因子对东海近海水质活性磷测定结果的相对标准不确定度的评估值为: $u(f) = 0.064$;自由度为35.

4.2 从校准曲线中求 m 时产生的不确定度 $u(m)$

该不确定度主要由两部分构成,其一是标准系列溶液的不确定度 $[u_1]$;其二是线性回归导致的不确定度 $[u_2]$.

用国家海洋局第二海洋研究所生产的国家一级活性磷有证标准系列溶液(GBW08623),它具有溯源性,其不确定度按均匀分布转化,其相对标准不确定度为 $u_1 = 0.012$.

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^m s_j^2}$$

式中, s_j 为组测量列中第 j 组测量列的单次实验标准偏差(以RSD表示).

合并样本标准偏差的自由度(ν)可按式计算:

$$\nu = \sum_{j=1}^m \nu_j$$

ν_j 为组测量列中第 j 组测量列的自由度.

在实际工作中,对某一海水样品仅进行了 t 次测试($1 \leq t \leq n$),以 t 次测试算术平均值作为测试结果,则该结果的相对标准不确定度评估值可用式计算:

$$u(\bar{x}) = \frac{s_p}{\sqrt{t}}$$

上式中,无论对实际测试次数(t)取多大的值,其相对标准不确定度 $[u(\bar{x})]$ 的自由度均等于合并样本标准偏差的自由度,即为合并样本标准偏差的自由度.

基于上述假设,表1是笔者在2004年在东海近海水质环境监测过程对不同海域采取的七组原始六个平行样测定结果的统计值,其中对单次实验标准偏差计算采用极差法.

对标准系列溶液吸光值(A)的测定,用2004年东海近海水质环境监测中不同时期的四组校准曲线(相当于每个浓度点测定4次)统计,结果见表2.对

表2 活性磷标准系列溶液吸光强度测定值

$c_i/\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$A^{(1)}$				平均值
	1	2	3	4	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.800	0.082	0.077	0.087	0.090	0.084
1.60	0.184	0.160	0.176	0.164	0.171
2.40	0.269	0.239	0.262	0.254	0.256
3.20	0.357	0.331	0.352	0.336	0.344

1)表中吸光值已扣标准空白,“零浓度点”也参加拟合统计.

表 2 中数据拟合得校准曲线方程: $A = 0.108c - 0.001$ ($r = 0.9999$); 同时, 对某一样品进行平行样测定, 由拟合校准曲线方程求得样品中活性磷浓度为 $m_0 = 1.27 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, 则 u_2 按下式计算^[6]:

$$u_2 = \frac{S_r}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(m_0 - \bar{m})^2}{\sum(m_j - \bar{m})^2}}$$

式中,

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum[A_j - (B_0 + B_1 m_j)]^2}{n-2}}$$

S_r 表示从拟合曲线求得的 A 与相应 A_j 测得值之差按贝塞尔公式求出的标准偏差; p 表示样品溶液测定次数, 等于 2; n 表示标准系列溶液的测定总次数, 等于 20; B_1 表示常数, 其值为 0.108; B_0 表示常数, 其值为 -0.001; m_0 表示样品溶液中被测量的摩尔浓度 ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$); \bar{m} 表示标准系列溶液中被测量标称值的平均值 ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$); m_j 表示标准系列溶液中被测量的标称值 ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$); A_j 表示标准系列溶液中吸光强度的测定值。

将表 2 中的数据代入上式可求得因线性回归导致活性磷的不确定度分量为: $u_2 = 0.017 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 。

合并以上 u_1 和 u_2 可分别得到活性磷从校准曲线中求 m_0 时产生的相对标准不确定度分量 $u(m_0)/m_0$:

$$u(m_0)/m_0 = \sqrt{u_1^2 + (u_2/m_0)^2} = 0.018.$$

4.3 量取样品液体积产生的不确定度

测定活性磷水样品用检定合格的 50 cm^3 比色管量取体积, 该容器的量入允许误差为 $\pm 0.4 \text{ cm}^3$, 按均匀分布转化成标准偏差为 0.23 cm^3 ; 比色管体积的重复性测量所引起的标准偏差已包含于重复性实验影响因子 (f) 产生的不确定度中; 比色管体积的校正温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 实际海上现场使用温度变化范围可能在 $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, 体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 则体积的变化按均匀分布转化成标准偏差为

0.064 cm^3 . 合并上述标准偏差, 则量取活性磷水样品体积产生的相对标准不确定度为: $u(V)/V = 0.0048$.

4.4 引用磷原子(P)摩尔质量产生的不确定度

从 IUPAC 最新版的原子量表中查得 P 元素的原子量和不确定度, 按均匀分布转化, 求得引用 P 原子的摩尔质量产生的标准不确定度 $u(M) = 1.7 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\mu\text{mol}$.

5 标准不确定度分量合成 $u(c)$ 及扩展不确定度 U_c

5.1 合成标准不确定度 $u(c)$

上述不确定度分量产生的原因不同, 均视为相互独立不相关, 根据 JJF1059-1999, 结合其数学模型, 其合成标准不确定度为:

$$u(c)/c = \sqrt{\left[\frac{u(f)}{f}\right]^2 + \left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2 + \left[\frac{u(M)}{M}\right]^2} \approx 0.067, \text{ 而 } c = 39.4 \mu\text{g}/\text{dm}^3, \text{ 则 } u(c) \approx 2.6 \mu\text{g}/\text{dm}^3.$$

5.2 扩展不确定度 U_c

根据 JJF1059-1999, 当不确定度分布接近正态分布且置信水平约为 95% 时, 扩展不确定度取包含因子 $k=2$, 则东海近海水水质活性磷测定的扩展不确定度为: $U_c = u(c) \times 2 \approx 5.2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

6 结果和讨论

(1) 依据 JJF1059-1999 测定东海近海水水质活性磷含量及其不确定度, 按 JJF1059-1999 的要求, 测定结果的形式为: $c = (39.4 \pm 5.2) \mu\text{g}/\text{dm}^3, k=2$.

(2) 将上述不确定度分量量化结果汇总于表 3. 从表 3 可以看出, 东海近海水水质活性磷测定中, 其现场特定随机性因素是影响东海近海水水质活性磷测定不确定度的主要因素, 其他因素影响较小, 尤其是水样品体积中容器校正温度及引用摩尔质量的影响可以忽略。

表 3 不确定度分量评估值

不确定度来源	影响因素	标准不确定度分量	评定类型	合成标准不确定	相对合成标准不确定度
求算 m	校准曲线拟合统计	0.017	A	0.023	0.018
	标准定值	0.012 (相对)	B		
引用摩尔质量	P 摩尔质量测定	2.0×10^{-6}	B	1.7×10^{-6}	5.5×10^{-8}
水样体积测量	50 cm^3 比色管定值	0.23	B	0.24	0.0048
	校正温度	0.064	B		
随机因素重复性实验影响因子 f	海洋环境监测中的特定随机性因素	0.064 f	A	0.064 f	0.064

(3) 对东海近海水质活性磷测定均在测定校准曲线的线性范围内定量, 从 m 组重复性实验统计结果看, 不同海域、不同量程所得测量列的标准差相差较小且无一定变化规律, 因此在实验条件(方法、仪器、标准、人员、环境等)相对稳定且对个样无特殊要

求的情况下, 本文探讨计算的东海近海水质活性磷测定的相对合成标准不确定度约为 0.067, 可供东海规范化的海洋环境监测实验室作为东海近海水质活性磷测定的不确定度评定参考值。

参考文献:

- [1] 尚德军, 王 军. 测量不确定度的研究和应用进展[J]. 理化检验, 2004, 40(10): 623—627.
- [2] GB/T 15481—2000, 检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [3] GB 17378. 4—98, 海洋监测规范[S].
- [4] JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].
- [5] 任 松. 测量不确定度在近海水质污染监测中的应用探讨[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(2): 61—65.
- [6] 魏 昊, 乔 东, 江丽媛, 等. 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.
- [7] 曾江宁, 黄韦良, 吕海燕, 等. 近岸海水质量量化方法及分类评价[J]. 海洋学报, 2004, 26(4): 139—146.
- [8] 黄自强, 暨卫东. 用水文化要素类聚分析台湾海峡西部水团[J]. 海洋学报, 1995, 17(1): 40—51.
- [9] 于志刚. 海水中溶解有机磷的测定方法[J]. 海洋学报, 1999, 21(5): 138—143.
- [10] 许建平, 苏纪兰. CTD 资料质量控制浅析[J]. 海洋学报, 1999, 21(1): 126—132.
- [11] LYSIAK-PASTUSZAK E. On quality assurance procedures in monitoring analyses of nutrients[J]. Oceanol Stud, 1996, 38(3): 3—13.
- [12] LYSIAK-PASTUSZAK E. Interlaboratory analytical performance studies: a way to estimate measurement uncertainty[J]. Oceanologia, 2004, 46(3): 427—438.
- [13] NEHRING D. Quality assurance of nutrient data with special respect to the HELCOM Baltic Monitoring Programme[J]. Baltic Sea Environ. Proc, 1994, 58(5): 5—21.
- [14] COFINO W P, WELLS D E. Design and evaluation of the QUASIMEME interlaboratory performance studies: a test case for robust statistics[J]. Mar Pollut Bull, 1994, 29(2): 149—158.

Study on the uncertainty of phosphate measurement in offshore water in the East China Sea

REN Song¹, CHEN Dong¹, BU Jian-ping¹, ZHANG Li-xu¹

(1 East China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration, Shanghai 200137, China)

Abstract: The uncertainty of phosphate measurement in offshore water in the East China Sea was studied with the general method. By analyzing the effective factors of measurement uncertainty, such as the specific measurement environment, the standard materials used, the sampling volume, mole quality, etc., the standard uncertainty, the combined standard uncertainty and the extended uncertainty of phosphate measurement were estimated. The results show that the specific measurement environment is the main influencing factor of measurement uncertainty of phosphate, and the relative combined standard uncertainty of phosphate in the offshore water in the East China Sea is about 0.067.

Key words: East China Sea; offshore water; phosphate measurement; uncertainty