

离子色谱法测定水中氯离子含量不确定度评估

孙翠香 梁玉清 王颖^a 张浩原

(广东省生态环境与土壤研究所 广州市天河区天源路 808 号 510650)
^a(黑龙江大学水利电力学院 哈尔滨市南岗区学府路 209 号 150086)

摘 要 离子色谱法是水中阴离子最常用的分析方法, 本文以氯化物为实例, 进行了离子色谱法测定水中阴离子的不确定度评定。指出了对测试结果有重要影响的分量。

关键词 离子色谱法; 氯化物; 不确定度评定

中图分类号: O 657. 7⁺ 5 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2009) 04-0899-05

1 前言

测量不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性与测量结果相联系的数, 是表征测试结果可靠性和范围的重要参数。ISO/IEC 17025-1999(检测和校准实验室能力的通用要求)对测量不确定度的评定作出了明确要求, 规定检测实验室应具有应用评定测量不确定度的程序, 实验室应努力找出不确定度的所有分量且作出合理评定, 在给定条件下的所有重要不确定度分量均应采用适当的分析方法加以考虑^[1]。

本文应用 GB/T 1642-1993《工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定离子色谱法》方法, 对水中氯离子含量进行检测。通过对测量结果不确定度的评定, 明确对测试结果有重要影响的分量, 对进一步提高实验准确度, 优化测试方法有着重要意义。

2 测量方法

2.1 校准曲线的制定

购置浓度为 1000 mg/L Cl⁻ (扩展不确定度 0.7%) 的标准溶液, 用 1 mL 移液管将标准溶液移入 10 mL 容量瓶中, 配成 Cl⁻ 浓度为 100 mg/L 的标准中间液, 再用 1 mL 的移液管依次移取 0.25、0.5、0.75、1、1.25、1.5 mL 的标准中间液分别放入 6 个 25 mL 容量瓶中, 配制 6 个标准液。浓度分别为 1、2、3、4、5、6 mg/L。对配制的标准使用液分别进行检测, 用最小二乘法进行拟合, 得到校准曲线, 线性方程 $y = Ax + B$ (A —— 斜率; B —— 截距), 相关系数 r , 见表 1。

表 1 氯化物校准曲线测量结果

x (mg/L)	1	2	3	4	5	6
y ($\mu\text{s} \cdot \text{min}$)	23849	47062	68097	91734	113283	135559
$y = Ax + B$	$A = 22310$		$B = 1845.7$		$r = 0.9999$	

广东省科学院分析测试基金支持项目 编号: 2007-29; 广东省环境科学与技术公共实验室开放基金支持项目 编号: 2007-2
联系人, 电话: (020) 87024746(办); 传真: (020) 87024336; E-mail: cxsun@sil.gd.cn
作者简介: 孙翠香(1963—), 女, 哈尔滨市人, 工程师, 主要从事色谱分析及相关研究。
收稿日期: 2008-10-20; 接受日期: 2009-02-23



2 2 样品测定条件

LC-10A 离子色谱仪, CDD-6A 电导检测器, CTO-10A 柱温箱, D6V-4A 脱气相, CBM-10A 系统控制器, Class-LC10 化学工作站(日本岛津公司)。对 1 个水样进行平行测定, 定量取样环 20μL, 淋洗液为 2.5mmol/L 邻苯二甲酸和 2.4mmol/L Tris, IC-A3 分析柱, 流速 1.2mL/min, 水样进行 8 次平行测定, 结果见表 2。

表 2 水样中 Cl⁻ 测量结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均
峰面积(μs·min)	11693	11764	11754	11758	11831	11714	11717	11686	
浓度(mg/L)	2.743	2.738	2.738	2.741	2.743	2.747	2.734	2.724	2.739

3 数学模型

水中氯离子浓度的计算公式可以用黑箱模型表达: $X_{Cl^-} = K X f_v f_T$

式中: X —— 离子色谱测得的浓度; K —— 稀释倍数; f_v —— 进样体积修正系数; f_T —— 电导影响修正系数。

3 1 不确定度来源分析

水中氯离子测量不确定度主要来源于样品稀释倍数的不确定度, 最小二乘法拟合带来的不确定度, 温度和重复性带来的不确定度。

因为采用 0.45μm 滤膜过滤直接进样, 因此可以不考虑稀释倍数对不确定度的影响。

标准溶液稀释的不确定度主要来自使用的移液管、容量瓶, 一是来自玻璃容器的容量标准的不确定度, 二是来自读数时的不确定度, 另外稀释的水温是影响稀释准确性的一个因素。

最小二乘法拟合校准曲线的不确定度在一些文献中有详细的介绍^[2], 校准曲线的复现性对结果的不确定度有影响。

重复性的不确定度一方面受稀释准确度的影响, 另一方面受进样时的水温和进样量的准确性影响。不确定度因素的来源可以绘制成下面的鱼刺图(见图 1)。

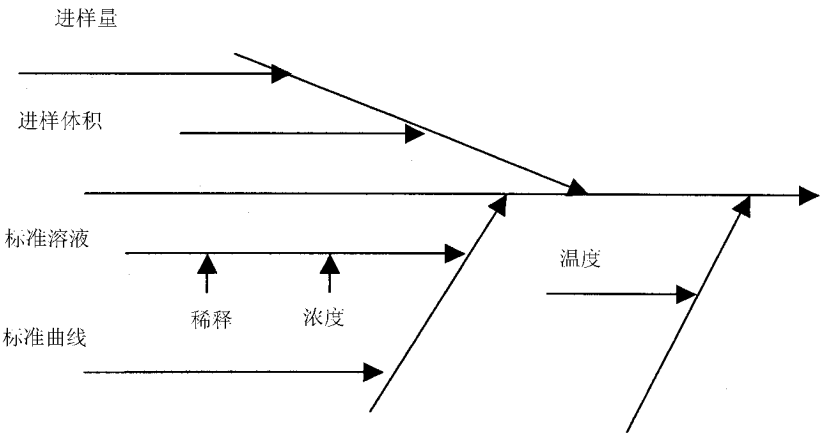


图 1 不确定度分量的鱼刺图

3 2 氯离子浓度的不确定度

3 2 1 标准溶液的不确定度

(1) 体积校准不确定度分量

体积校准允许波动范围为均匀分布, 属 B 类不确定度, 取 k 值 = $\sqrt{3}$ 。体积校准要求与不确定度见表 3。

表 3 体积标准不确定度分量

体积 量具	不确定 度符号	相对不确 定度符号	体积 (mL)	最大误差 (mL)	标准不确 定度(mL)	相对标准不确 定度(%)
容量瓶	$U(10V)$	$U_r(10V)$	10	± 0.020	0.0115	0.1155
容量瓶	$U(25V)$	$U_r(25V)$	25	± 0.030	0.0173	0.0692
移液管	$U(1V)$	$U_r(1V)$	1	± 0.006	0.0034	0.34

(2) 体积读数不确定度分量

体积读数不确定度分量主要是由测量人员读数视觉误差与刻度线粗细产生的, 是一类经验误差, 一个有经验的分析测试人员可以控制读数误差不会超过一定范围, 测量人员读数完全可以控制在范围内, 有理由认为在读数范围内靠近标线的概率大于范围边缘的概率, 概率分布应为三角分布, 取 K 值 = $\sqrt{6}$, 属 B 类不确定度, 根据对该误差大小的一般认识评估如下, 体积读数不确定度见表 4。

表 4 体积读数不确定度分量

体积 量具	不确定 度符号	相对不确 定度符号	体积 (mL)	最大误差 (mL)	标准不确 定度(mL)	相对标准 不确定(%)
容量瓶	$U(10V)$	$U_r(10V)$	10	± 0.003	0.0012	0.012
容量瓶	$U(25V)$	$U_r(25V)$	25	± 0.005	0.002	0.008
移液管	$U(1V)$	$U_r(1V)$	1	± 0.001	0.0004	0.04

(3) 环境温度变化的不确定度分量

温度变化引起的水体积变化的不确定度, 设温度变化为 3, 即 ($\Delta T = 3$; 水的体积膨胀系数 ($\alpha = 2 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$), $\Delta T \times \alpha / \sqrt{3}$ 为相对标准偏差, 则

$$U_r = \frac{3 \times 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.03\%$$

(4) 标准溶液浓度不确定度分量

测量的校准曲线所用的标准溶液为国家环境标准溶液, 标准浓度为 1000 mg/L, 给出的相对扩展不确定度为 0.7%, 取包含因子 K 值 1.960, 则标准不确定度与相对标准不确定度分别为: $U(s) = 0.7\%$; $U_r(s) = 0.7\% / K = 0.357\%$ 。

(5) 标准溶液引入的合成标准不确定度

包括移液管、容量瓶稀释过程及标准溶液浓度传递的不确定度, 其中低于 2 个数量级不确定度忽略不计, 取校准曲线的中点 (1 mL), 计算如下:

$$U_r(X_b) = \sqrt{0.1155^2 + 0.0692^2 + 2 \times 0.34^2 + 0.012^2 + 2 \times 0.04^2 + 0.03^2 + 0.357^2} = 0.617\%$$

3.2.2 校准曲线的不确定度

离子色谱浓度计算采用的是线性最小二乘法拟合结果得出的曲线。式中: Y_i ——第 i 个标准溶液的第 j 次峰面积; X_i ——第 i 个标准溶液的浓度; A ——斜率; B ——截距。氯离子线性最小二乘法拟合结果见表 5, 相关系数为 0.9999, A 为 22310, B 为 1845 %。

$$\text{残差标准偏差为: } S = \sqrt{\sum_{i=1}^N [Y_i - (AX_i + B)]^2 / (N - 2)} = \sqrt{1364787 / (6 - 2)} = 584.12$$

表 5 氯离子线性最小二乘法拟合曲线

曲线参量	氯离子浓度(mg/L)					
	1	2	3	4	5	6
Y_j	23849	47062	68097	91734	113283	135559
$AX_i + B$	24155.7	46465.7	68775.7	91085.7	113395.7	135705.7
$[Y_i - (AX_i + B)]^2$	94064.89	355573.7	460633.7	420292.9	12701.29	21520.89

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 = (1 - 2.739)^2 + (2 - 2.739)^2 + (3 - 2.739)^2 + (4 - 2.739)^2 + (5 - 2.739)^2 + (6 - 2.739)^2 = 20.9747$$

$$U(X_M) = \frac{S}{A} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(X - \bar{X})^2}{S_{xx}}} = \frac{584.12}{22310} \sqrt{\frac{1}{8} + \frac{1}{6} + \frac{(2.739 - 3.5)^2}{20.9747}} = 0.0147$$

$$U_r(X_M) = \frac{U(X_M)}{[CI]} \times 100\% = 0.53\%$$

3.3 进样体积的影响

离子色谱选用 20 μ L 的进样环,按估算会产生 $\pm 0.5\mu$ L 的偏差,该不确定度为 B 类不确定度,属三角分布,取 $K = \sqrt{6}$,则标准不确定度 $U(f_v) = 0.5/\sqrt{6} = 0.204\mu$ L; 相对标准不确定度 $U_r(f_v) = 0.204/20 = 1.02\%$ 。

3.4 温度的影响

根据《离子色谱方法及应用》^[3],温度对离子的迁移率、电导值有较大的影响。实验得知,温度每升高 1 $^{\circ}$ C,电导值便增加 2%。本实验室安装空调,离子色谱仪电导池具有温度补偿功能,因此温度可控制在 $\pm 1^{\circ}$ C 波动,设为均匀分布,则 $U_r(f_T) = 2\%/\sqrt{3} = 1.15\%$ 。式中; $U_r(f_T)$ 为由温度变化引起电导值变化产生的相对标准不确定度。

3.5 计算合成不确定度

根据不确定度传播公式可以得出:

$$U_r(CI) = \sqrt{U_r(X_B)^2 + U_r(X_M)^2 + U_r(f_v)^2 + U_r(f_T)^2} = \sqrt{0.617^2 + 0.53^2 + 1.02^2 + 1.15^2} = \sqrt{3.0244} = 1.74\%$$

式中; $U_r(CI)$ 为相对合成标准不确定度。在没有特殊要求下,按国际惯例,取扩展因子 $K = 2$,计算扩展不确定度。扩展不确定度 $U = KU_r(CI)C = 2 \times 1.74\% \times 2.74 = 0.095\text{mg/L}$ 。因此该水样中 Cl $^{-}$ 离子的测定结果为 $(2.74 \pm 0.10)\text{mg/L}$ 。

4 结论

通过以上分析,用离子色谱测定水样中氯离子,重要的不确定度分量分别为:

- (1) 由校准溶液引入的不确定度;
- (2) 校准曲线引入的不确定度;
- (3) 由进样体积产生的不确定度;
- (4) 由温度引起的不确定度。

而这 4 个分量中,由温度引起的不确定度的影响是最主要的。所以实验中控制好环境温度,可以有效降低测试的不确定度,提高测试精度。同时也要合理选择标准物质,并用标准器具配制标准溶液,作好校准曲线。

参考文献

- [1] 李正东. 测量不确定度评估简明教材[M]. 北京: 中国计量科学院, 2005. 5
- [2] 刘丽菁, 林麒. 离子色谱法测定水中氟的不确定度评定[J]. 实验研究与检验技术, 2006, 12(3): 47—48
- [3] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

Evaluation of Uncertainty in Determination of Chloride in Water by Ion Chromatography

SUN Cui-Xiang LANG Yu-Qing WANG Ying^a ZHANG Hao-Yuan

(Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Science, Guangzhou 510650, P. R. China)

^a(College of Hydraulic and Electricity Power of Heilongjiang University,

No. 209 Xuefulu Nangangqu, Harbin 150086, P. R. China)

Abstract Ion chromatography is the most popular method to determine the concentration of anion in water. In case of chloride, the uncertainty of the concentration of anion in water was evaluated. The components which have great influence on result was pointed out.

Key words Ion Chromatography; Chloride; Uncertainty Evaluation

穷酸的西南联大与 3 位诺贝尔奖得主 ——真正意义上的世界一流大学

西南联大的历史, 前后不过 8 年半(1937 年 9 月至 1946 年 5 月)。当年的物质条件可够穷酸的: 学生宿舍无一砖一瓦, 全是夯黄土为墙, 堆茅草为顶, 窗户没有一块玻璃, 仅有几根树枝聊以象征。绝大多数师生经常是食不果腹, 衣不蔽体, 不时还要在敌机轰炸下逃生。在校学生不超过 2000。可是当年的西南联大, 在三不管的地方, 坚守大学理想, 主张“教授是大学的灵魂”, 实行“不妄用一钱, 不妄用一人”, 教师为爱国而教, 学生为救国而学, 吃红薯干, 点桐油灯, 以苦为乐, 励精图治, 弦歌不辍, 为人师表, 一身正气, 人格独立, 不党不官, 沉潜专注, 甘于寂寞。一言以蔽之, “五·四”运动所倡导的“科学和民主”精神之传承与发扬光大也! 因此, 培养出 3 位诺贝尔奖得主——杨振宁和李政道, 另一位则是朱棣文(其父朱汝瑾是联大助教, 其姑朱汝华是教授——曾昭抡的得意门生)。

拥有一流的教授阵容; 运行一套科学高效的学校管理制度; 推行一个通才教育的培养目标; 有一位深孚众望的校长——这些因素奠定了西南联大堪称世界一流大学的基础。

西南联大身后的三校(北大、清华和南开), 当今在校学生总数当在 60000—70000 之间, 相当于当年的 30 多倍, 三校校园内高楼大厦林立, 与当年西南联大的茅屋草舍相比, 真是天壤之别。所耗费的资金当在西南联大的数百倍以上。三校的年寿, 从 1950 年算起, 已有 59 年, 若从改革开放算起, 亦有 30 年, 为当年西南联大寿命的 4 倍至 5 倍。以人力、财力和时间来看, 都是当年西南联大无法望其项背的。以如此优越的条件和实力, 却又无 1 人获得诺贝尔奖, 其故安在!?

清华大学 1 位教授在美国访问时发现, 世界一流的哈佛大学大门, 却是十分古旧俭朴的: 拱型的门洞是用红砖砌的, 中间是铁制的大门, 门框上面是三角形的尖顶。两边的围墙也是红砖砌的, 中间是陈旧的铁制护栏。但是而今中国学校的大门, 甭说大学, 就是一些重点中学的校门, 也比哈佛大学的壮观。在一些国人看来, 似乎要成为世界一流大学, 一流中学就在于校门以及办公大楼的气派和壮观!?

我国是世界最大的发展中国家(最大的穷国), 美国是世界最大的发达国家(最大的富国)。这位清华大学教授还看到在这世界最大的富国中, 名牌大学的办公大楼和办公家具仍是俭朴的: 楼房大多是 3 层的, 上个世纪的转盘电话和用过多年的木制家具还在使用。而在这个世界最大的穷国中的某些名牌大学, 转盘电话和古朴的木制家具早已(淘汰)不见踪影! 仿佛这些“过时”的东西, 与名牌大学的“身份”太不相称了吧!。

清华大学前校长梅贻琦说过: “大学者, 非谓有大楼之谓也, 有大师之谓也。”靠浮华的“形象工程”能建成世界一流名牌大学吗?

(本刊摘编自《随笔》杂志 2008 年第 2 期何兆武《关于诺贝尔奖情节》等文)