

燃烧氧化-非分散红外吸收总有机碳分析仪测定海水 DOC 的不确定度分析

孙 萱, 宋金明, 于 颖, 俞立东, 林 强

(中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 采用实验测定和误差分析的方法, 对燃烧氧化-非分散红外吸收总有机碳分析仪 vario TOC cube 测定海水 DOC 含量的不确定度进行了分析, 对导致测定结果不确定度的各分量进行了量化估算。结果表明, 其测定结果的不确定度主要来源于四个方面, 即样品重复性测量、标准曲线拟合、标准溶液配制(包括称量、定容、移液产生的不确定度, 标准物质纯度和相对原子质量产生的不确定度)及测量仪器本身, 相对标准不确定度分量分别为 0.016、0.018、0.0086、0.0079。标准曲线拟合与样品重复性测量是影响海水 DOC 测定不确定度的主要因素, 但标准溶液配制和测量仪器所引起的不确定度亦不可忽略。对实际海水 DOC 浓度为 1.20 mg/L 的样品分析, 合成以上四种不确定度分量得到 DOC 测定结果的标准不确定度为 0.21 mg/L。按照正态分布, 取扩展因子 $k=2$, 则扩展不确定度为 0.07 mg/L, 此海水样品中 DOC 含量的测定结果应为 (1.20 ± 0.07) mg/L ($k=2$)。

关键词: 不确定度; 海水溶解有机碳(DOC); 燃烧氧化-非色散红外吸收法; 总有机碳分析仪

中图分类号: P734.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2013)09-0072-05

溶解有机碳(DOC)是海洋中最大的有机碳储库, 占海洋总有机碳含量的约90%, 在海洋碳循环和海洋生态系统中起着重要的作用^[1-2]。因此, DOC的研究对于化学海洋学和生物海洋学的研究具有非常重要的意义^[3]。

DOC测定的关键是有机碳的氧化和二氧化碳的检测。其中, 有机物的氧化方法主要有高温催化燃烧氧化、过硫酸盐氧化、紫外线(UV)/过硫酸盐氧化、紫外线(UV)氧化法。CO₂的检测方法有非色散红外吸收法(NDIR)、薄膜电导率检测法、热导法、库仑滴定法、近红外光谱法和气相色谱法等^[4]。自全球海洋通量联合研究(JGOFS)计划实施以来, 高温催化燃烧氧化法被广泛应用于海水中DOC的测定, 该方法可准确反映DOC质量浓度的微小变化, 因而使得研究海水中DOC分布精细变化成为可能。我国颁布的海洋监测规范中总有机碳的测定方法(GB17378. 4-2007)分为总有机碳仪器法和过硫酸钾氧化法^[3], 其中仪器法即是通过燃烧氧化-非分散红外吸收法测定总有机碳^[5]。燃烧氧化-非色散红外吸收法测定海水中的DOC, 具有操作简便快速、线性范围宽、重现性好、精密度高、检出限低等优点, 是目前主流的检测方法。

测量不确定度比传统的误差理论更能对测量结果可靠性进行定量表征。测量不确定度作为衡量检

测水平高低的统一尺度, 越来越受到世界各国检测分析领域的重视。我国于1999 年颁布了计量技术规范JJF 1059-1999《测量不确定度评定与表示》^[6], 且在GB/T15481-2000《检测和校准实验室能力的通用要求》^[7]中对不确定度评定提出了明确要求。合理评定测量结果的不确定度是分析实验室必须重视的问题。海水中DOC的分析检测对研究整个海洋有机物具有重要意义, 本文通过实验测定和误差分析对用总有机碳分析仪vario TOC cube测定海水中的DOC含量, 进行了不确定度的测量和评定, 定量识别了导致海水DOC测定过程中可能引起的不确定度, 这将为总有机碳分析仪测定海水DOC的质量控制和提高分析测定的准确性提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

vario TOC cube总有机碳分析仪(德国Elementar

收稿日期: 2012-12-11; 修回日期: 2013-01-29

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012055)

作者简介: 孙萱(1983-), 女, 山东青岛人, 工程师, 硕士, 主要从事有机碳和元素分析研究, 电话: 0532-82873867, E-mail:sunxuan525@163.com; 宋金明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, E-mail:jmsong@qdio.ac.cn

公司); 电子天平(北京, 赛多利斯); 邻苯二甲酸氢钾(基准物质); H_2SO_4 (优级纯); 超纯水(重庆, 艾科浦 Aquapro系列)。

1.2 实验方法

方法依据中华人民共和国国家环境保护标准《水质 总有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ501-2009)^[7]。

海水样品采样后立即用孔径为0.7 μm 的Whatman GF/F滤膜(预先于450℃灼烧6 h)在全玻璃过滤器上抽滤。所得滤液转移至玻璃瓶(450℃灼烧6 h)中, 并加入饱和 HgCl_2 溶液以杀灭浮游生物, 置于4℃下密封保存, 至陆地实验室测定。实验室分析时, 加硫酸酸化至 $\text{pH}<2$, 在vario TOC cube总有机碳分析仪上鼓泡吹出TIC, 直接测定DOC, 进样体积为0.2 mL。

2 不确定度评定程序

进行分析测定不确定度的评定工作, 需要, 1) 建立数学模型; 2) 分析不确定度来源; 3) 评定各标准不确定度分量; 4) 评定合成标准不确定度; 5) 评定扩展不确定度; 6) 报告不确定度评定结果^[8]。

2.1 建立数学模型

对有机碳基准物质采用的数学模型如下:

$$\text{DOC (mg/L)} = \text{TC (mg/L)}$$

式中: DOC—溶解有机碳的浓度(mg/L); TC—总碳的浓度(mg/L);

采用最小二乘法对标准溶液浓度(x)和峰面积(y)进行线性回归, 求得标准曲线高曲线 $y = ax + b$, 反推可得溶解有机碳拟合的线性回归方程为: $x = (y - b)/a$, 式中: x —DOC标准曲线查得的DOC浓度; y —DOC标准曲线吸收峰的峰面积; b —DOC标准曲线的截距; a —DOC标准曲线斜率。

表1 样品重复测量结果

Tab. 1 Results of repeated sample examination

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
DOC (mg/L)	1.206	1.178	1.221	1.213	1.207	1.219	1.175	1.232	1.199	1.185	1.20

表2 标准溶液测量结果

Tab. 2 Determination of standard solution

浓度 x_i (mg/L)	1	2	3	4	5	6
	3.43	6.25	9.35	12.15	15.08	18.98
y_i	3.04	6.12	9.35	12.12	15.72	19.09
	2.97	6.11	9.12	11.89	15.61	18.95
$\bar{y}$	3.15	6.16	9.27	12.05	15.47	19.01

2.2 海水 DOC 测定不确定度的评定

评定各标准不确定度分量包括A类评定方法和B类评定方法^[9-11]。A类评定方法是用对观测列数据进行统计分析的方法来评定标准不确定度。B类评定方法是用不同于对观测列数据进行统计分析的方法来评定标准不确定度。据此对DOC测定过程中的不确定度分量进行分析。

2.2.1 A类不确定度

2.2.1.1 样品重复性测量中产生的不确定度 u_1

为使测试结果可靠, 一般采用重复测定的方式, 多个数据在统计规则的前提下算术平均, 此过程引入不确定度 u_1 。取胶州湾某处海水样品连续重复测量DOC值10次, 结果见表1。

利用贝塞尔公式计算DOC单次测定时的标准不确定度为:

$$S_1 = s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.020$$

相对标准不确定度为:

$$u_1 = u_{\text{rel}}(1) = \frac{s(\bar{x})}{\bar{x}} = 0.016$$

2.2.1.2 工作曲线拟合引入的不确定度 u_2

在日常分析中, 首先要用标准溶液建立工作曲线。影响工作曲线的因素是多方面的, 如测量方法、仪器型号、容器的变动、随机操作误差等。利用仪器的定量自动进样功能, 将有机碳浓度为1 mg/L的邻苯二甲酸氢钾标准溶液分别进样0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mL, 设定仪器的标准进样体积为0.2 mL, 换算为标准溶液的浓度为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L, 仪器测得其峰面积与浓度的对应关系见表2。

根据测量数据及线性回归法求出标准工作曲线: $y = 6.34x - 0.24$, 其中 $a = 6.34$, $b = -0.24$, $r = 0.9990$ 。

回归直线的实验标准偏差

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{n-2}} = 0.28$$

式中, y_i 为仪器测得的各点浓度对应的峰面积, x_i 为标准溶液的浓度值, n 为标准溶液测量的总次数。

当对DOC样品进行测量时, 被测样品DOC浓度是由积分的峰面积代入回归方程得到, 因此由标准工作曲线引入对样品测定结果的标准不确定度 u_c 。

$$u_c = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

式中 $\sum_{i=2}^n (x_i - \bar{x})^2$ 为标准溶液浓度的方差和, x_0 为前述样品测量的平均浓度, p 为样品的测定次数。

$$u_c = \frac{0.28}{6.34} \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{18} + \frac{(1.20 - 1.75)^2}{4.375}} = 0.021$$

工作曲线拟合引入的相对标准不确定度

$$u_2 = u_{\text{rel}}(2) = \frac{u_c}{\bar{x}} = \frac{0.021}{1.20} = 0.018$$

2.2.2 B类不确定度

B类测量不确定度的主要来源有: 标准溶液配制时产生的不确定度 u_3 , 包括样品称量、定容、移液所产生的不确定度 $u(m)$ 、 $u(v)$ 、 $u(y)$ 、标准物质纯度产生的不确定度 $u(M)$, 相对原子质量产生的不确定度 $u(P)$; 测量仪器产生的不确定度 u_4 。下面对不确定度各分量进行分析和计算。

2.2.2.1 标准溶液配制产生的不确定度

DOC标准溶液的配制过程:

用分析天平准确称取干燥的邻苯二甲酸氢钾粉末 21.25 mg, 充分溶解, 定容于 100 mL 容量瓶中, 此溶液的有机碳浓度为 100 mg/L, 用 2 mL 移液管移取 1 mL 该溶液, 重新定容至 100 mL 容量瓶, 得到 DOC 标准溶液浓度为 1 mg/L。

1) 称量样品时产生的不确定度 $u(m)$

a) 天平称量的标准不确定度 $u(m_1)$

天平的示值准确性受到环境温度、大气压、电源电压、电流、湿度等诸多因素影响。称量样品用十万分之一电子天平, 根据天平的校准证书, 天平的扩展不确定度 $U=0.2$ mg, 按均匀分布, $u(m_1) = 0.2/\sqrt{3} = 0.12$ mg。

b) 称量重复性产生的标准不确定度 $u(m_2)$

证书给出重复性为 ± 0.1 mg, 按均匀分布, $u(m_2) = 0.1/\sqrt{3} = 0.06$ mg。

将 $u(m_1)$ 、 $u(m_2)$ 两个分量合成得: $u(m) =$

$$\sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2} = 0.13 \text{ mg}。$$

样品称样量为 21.25 mg, 其相对标准不确定度

$$\text{为: } u_{\text{rel}}(m) = \frac{0.13}{21.25} = 0.0061$$

2) 定容过程产生的不确定度 $u(v)$

a) 根据国家标准, 100 mL 容量瓶的容量允差为 ± 0.1 mL (20°C), 按均匀分布考虑, 包含因子 $k=\sqrt{3}$, 计算其标准不确定度为: $u(v_1) = 0.1/\sqrt{3} = 0.06$ mL

b) 实际温度与校准稳定不一致引入的不确定度 $u(v_2)$

该影响引起的不确定度可通过温度变化范围和体积膨胀系数来进行计算。液体的体积膨胀系数明显大于玻璃的体积膨胀系数, 因此只考虑前者。水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 实验室温度变化为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 按均匀分布考虑, $k=\sqrt{3}$, 温度变化产生的不确定度为:

$$u(v_2) = \frac{100 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2}{\sqrt{3}} = 0.024 \text{ mL}$$

合成以上两个不确定度分量得定容过程产生的

$$\text{不确定度 } u(v) = \sqrt{u(v_1)^2 + u(v_2)^2} = 0.063 \text{ mL}$$

定容过程产生的相对不确定度: $u_{\text{rel}}(v) = \frac{0.063}{100} = 0.00063$

3) 移液过程产生的不确定度 $u(y)$

同 100 mL 容量瓶产生不确定度的计算方法, 2 mL 移液管引入不确定度 $u(y)$ 由容量允差和温度两部分构成。

a) 容量允差引入的不确定度 $u(y_1)$

2 mL 移液管的容量允差为 ± 0.01 mL (20°C), 按均匀分布考虑, 包含因子 $k=\sqrt{3}$, 计算其标准不确定度为: $u(y_1) = 0.01/\sqrt{3} = 0.006$ mL

b) 实际温度与校准稳定不一致引入的不确定度 $u(y_2)$

$$u(y_2) = \frac{2 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2}{\sqrt{3}} = 0.00048 \text{ mL}$$

合成以上两个不确定度分量得移液过程产生的不确定度 $u(y) = \sqrt{u(y_1)^2 + u(y_2)^2} = 0.006$ mL

移液过程产生的相对不确定度: $u_{\text{rel}}(y) = \frac{0.006}{1} = 0.006$

4) 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 基准物纯度 P 引入的不确定度 $u(P)$

$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 基准物质的纯度为 99.998%, 纯度的

不确定度为 ± 0.00002 , 按均匀分布考虑 $k=\sqrt{3}$,
 $u(P)=0.00002/\sqrt{3}=0.00001$

5) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 摩尔质量引入的不确定度 $u(M)$

从最新的 IUPAC 原子量表得到 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 组成元素的相对原子量及不确定度见表 3。

表 3 K、H、C、O 相对原子量及不确定度

Tab. 3 Relative atomic mass and uncertainty of K, H, C and O

元素	相对原子质量	标准不确定度	标准不确定度乘原子个数
K	39.0983	0.00006	0.00006
H	1.00794	0.00004	0.0002
C	12.0107	0.0008	0.0064
O	15.9994	0.0002	0.0008

$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的摩尔质量为 204.22 g/mol, 其标准不确定度为:

$$u(M)=\sqrt{0.00006^2+0.0002^2+0.0064^2+0.0008^2}=0.0065$$

$$\text{相对不确定度为: } u_{\text{rel}}(M)=\frac{0.0065}{204.22}=0.00003$$

将以上五项合成得到标准溶液配制产生的不确定度 u_3

$$u_3=\sqrt{u_{\text{rel}}(m)^2+u_{\text{rel}}(v)^2+u_{\text{rel}}(y)^2+u_{\text{rel}}(P)^2+u_{\text{rel}}(M)^2}=0.0086$$

2.2.2.2 测量仪器引起的不确定度 u_4

分析仪器引起的不确定度的主要来源有仪器检测器和自动进样器等所产生的不确定度。分析仪器引起的不确定度分量的评定由仪器的校准证书提供。vario TOC cube 总有机碳分析仪的检测重复性为 1.37%, 相对标准不确定度 $u_4=1.37\%/\sqrt{3}=0.0079$ 。

2.3 合成标准不确定度

不确定度分量见表4。合成以上不确定度分量, 得到DOC测定过程中的相对标准不确定度

表 4 不确定度分量表

Tab. 4 Component of relative standard uncertainty

不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度	分布	类型
u_1	样品重复性测量	0.016	正态	A
u_2	标准工作曲线拟合	0.018	正态	A
u_3	标准溶液配制	0.0086	均匀	B
u_4	测量仪器本身	0.0079	均匀	B

$$u_{\text{rel}}(\text{DOC})=\sqrt{u_1^2+u_2^2+u_3^2+u_4^2}$$

$$=\sqrt{0.016^2+0.018^2+0.0086^2+0.0079^2}=0.027$$

样品测量的平均值 $\bar{x}=1.20$ mg/L, 因此DOC测定过程的标准不确定度 $u(\text{DOC})=u_{\text{rel}}(\text{DOC})\times \bar{x}=0.027\times 1.20$ mg/L=0.032 mg/L。

2.4 扩展不确定度

日常分析中仪器输出量的分布多为正态分布或近似正态分布, 故置信概率 $P=95\%$ 或 99% , 相应地一般取 $k_{95}=2$, $k_{99}=3$ 。在大多数情况下, 取 $k=2$, 当取其他值时, 应说明其来源。

取扩展因子 $k=2$, 则扩展不确定度 $U(\text{DOC})=k\times u(\text{DOC})=2\times 0.032$ mg/L=0.064 mg/L ≈ 0.07 mg/L。

3 结 语

1) 通过比对各不确定度分量大小可以看出, 总有机碳分析仪 vario TOC cube 测定海水中溶解有机碳(DOC)时测量不确定度的来源主要为标准曲线拟合时产生的不确定度, 其次为测量重复性产生的不确定度以及标准溶液配制和测量仪器所产生的不确定度。因此应该在实验过程中增加标准曲线各点的测量次数, 根据样品浓度调整标准曲线的浓度范围, 使标准曲线的平均浓度接近样品的浓度, 以减小由标准曲线产生的不确定度。

2) 在评定不确定度分量时, 应充分考虑不确定度分量之间的相关性和包容性, 重点应放在识别并仔细评估那些重要的分量特别是占支配地位的分量上。对于每一个分量或合成分量进行初步评估, 去掉那些不重要的分量。当忽略的不确定度分量与忽略了这一分量后的合成不确定度相比, 小于或等于 10%则可以忽略。

3) 按照 HJ501-2009, 用总有机碳分析仪 vario TOC cube 测定 DOC 含量为 1.20 mg/L 的海水样品, 其不确定度为 0.07mg/L, 其结果标准表述为 (1.20 ± 0.07) mg/L ($k=2$)。

参考文献:

- [1] Carlson C A, Duck low H W, Michaels A F. Annual flux of dissolved organic carbon from the euphotic zone in the northwestern Sargasso Sea[J]. Nature, 1994, 371: 405-408.
- [2] Song Jin-ming. Biogeochemical Processes of Biogenic

- Elements in China Marginal Seas[M]. Springer-Verlag GmbH & Zhejiang University Press, 2010, 1-662.
- [3] 宋金明, 詹滨秋. 海水中溶解有机碳(DOC)的测定[J]. 海洋湖沼通报, 1992, (1): 21-28.
- [4] 孙悦. 总有机碳测定方法及最新应用进展[J]. 天津药学, 2012, 24 (1): 60-64.
- [5] GB17378. 4-2007. 海洋监测规范第4部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社出版, 2008: 105-107.
- [6] JJF1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S].
- [7] GB/T 27025-2008. 检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [8] HJ501-2009. 水质 总有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外吸收法[S].
- [9] 臧慕文. 分析测试不确定度的评定与表示(I) [J]. 分析试验室, 2005, (11): 85-90.
- [10] 但德忠. 环境监测中仪器分析方法不确定度的评估(I) [J]. 四川环境, 2007, 26(2): 42-45.
- [11] 柯瑞华, 胡晓燕. 化学分析测量结果不确定度评定中若干问题的论述[J]. 中国标准化, 2006, (4): 19-21.

Evaluation of uncertainty in measurement of dissolved organic carbon in seawater using high temperature combustion-non-dispersive infrared absorption TOC analyzer

SUN Xuan, SONG Jin-ming, YU Ying, YU li-dong, LIN Qiang

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Dec.,11,2012

Key words: uncertainty, dissolved organic carbon in seawater, combustion oxidation-non-dispersive infrared absorption method, TOC analyzer

Abstract: The uncertainty of dissolved organic carbon (DOC) content in seawater determined by combustion oxidation-non-dispersive infrared absorption vario TOC cube was evaluated using experimental determination and error analysis methods, then the individual uncertainty arising from each source was calculated. The results showed that the uncertainty was mainly from four aspects: repeated experiment of sample, fitting for the standard curve, preparation for the standard solution (including the uncertainty resulted from weighing, volume determination, translation, purity of reference material and relative atomic mass) and measuring instrument. The uncertainty values were 0.016, 0.018, 0.0086, 0.0079, respectively. The main factors influencing the uncertainty of DOC determination in seawater were fitting for the standard curve and repeated experiment of samples, but the uncertainty caused by preparation for the standard solution and measuring instrument can't be ignored. In this study, the actual concentration of DOC sample was 1.20 mg/L and standard uncertainty of the result was 0.21 mg/L. According to the normal distribution, the expanded uncertainty was 0.07 mg/L when the expansion factor $k = 2$. The final result of DOC content in seawater should be (1.20 ± 0.07) mg/L ($k = 2$).

(本文编辑: 康亦兼)