

地表水中总磷监测的质量控制

张文辉

(嘉峪关市环境监测站 嘉峪关 735100)

摘要 分析了地表水中总磷监测过程中的质量控制方法。着重讨论了空白实验,检测限的计算,校准曲线的回归与检验,标准样品的测定,空白实验的质量控制图等。

关键词 地表水 总磷 监测 质量控制

在天然水和废水中,磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在。在地表水中,磷酸盐含量较少,因此,监测过程中的质量控制至关重要。

总磷的分析方法由 2 个步骤组成,第一步可由氧化剂过氯酸钾、硝酸-高氯酸、硝酸-硫酸、硝酸镁或者紫外照射,将水样中不同形态的磷转化成磷酸盐;第二步测定正磷酸,从而求得总磷含量。

实验采用过硫酸钾消解,氯化亚锡还原光度法测定地表水中的总磷。在实践中认为总磷的监测质量控制方法应包括以下 4 个方面:空白实验及检测限的确定;校准曲线的回归与检验;考核样品的测定;空白实验的质量控制图。

1 空白实验及检测限的确定

在地表水总磷项目的监测中,由于样品的测定值较小,有时与空白实验处于同一数量级,所以空白实验值的大小及分散程度,对监测结果有很大的影响。因此,一定要做全程序空白实验,并对实验数据进行处理,以确定该方法的检测限,以确保检测结果的可靠性。

每天测定 2 个空白试验平行样,共 5 天,所得数据见表 1。

1.1 空白实验数据处理

1.1.1 空白浓度总平均值(\bar{b})的计算

式中
$$\bar{b} = 1/mn \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n b_{ij}$$

 m ——测定批数, n ——每批平均测定个数, b_{ij} ——第 i 批第 j 个空白浓度值。

表 1 空白实验测定浓度值

样品	各批测定值(mg/L)				
	1	2	3	4	5
1	0.0035	0.0032	0.0051	0.0032	0.0045
2	0.0022	0.0043	0.0040	0.0035	0.0038

用表 1 的测定值,在 $m=5, n=2$ 时:

$$\bar{b} = 0.0037$$

1.1.2 空白批内标准偏差(S_{wb})的计算

$$S_{wb} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (b_{ij} - \bar{b}_{ij})^2 / (m(n-1))}$$

为简化计算,将上式变换如下:

$$S_{wb} = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n b_{ij}^2 - b_{i1} \cdot b_{i2} / m\right)}$$

$$= 0.00068 (\text{mg/L})$$

1.1.3 检测限(L)的计算

《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定,给定置信水平为 95%,空白测定次数少于 20 时:

$$L = 2\sqrt{2} t_f S_{wb}$$

式中: f ——批内自由度, $f = m(n-1)$, t_f ——显著性水平为 0.05(单侧),自

自由度为 f 的 t 值,查表可知, $t_f = 2.571$

$$\begin{aligned} \text{所以 } L &= 2 \sqrt{2} \times 2.571 \times 0.00068 \\ &= 0.0049(\text{mg/L}) \end{aligned}$$

上面的计算表明,用氯化亚锡光度法测定总磷的检测限为 0.0049 mg/L,远低于国家标准分析方法中规定的 0.025 mg/L,所以本法做的总磷空白实验达到质控要求。

2 校准曲线的回归与检验

《水和废水监测分析方法》中指出,在用分光光度法进行监测时,要先绘制吸光度-浓度曲线,再根据试样吸光度,在曲线上查得污染物的含量。在绘制校准曲线和查找过程中都会带来误差,所以在总磷监测中,在校准曲线的散点图能满足直线的直观检查的情况下,运用最小二乘法计算校准曲线的回归方程,并对其进行效果检验后用以计算试样中污染物的含量,能有效地提高监测数据的准确度和精密度。

表 2 校准曲线的测定数据

样 品	磷含量($\mu\text{g/mL}$)	吸光度
1	1.00	0.025
2	2.00	0.049
3	6.00	0.132
4	10.00	0.231
5	20.00	0.445
6	30.00	0.658

取北大河火车站断面水样,测得其吸光度分别为 0.029 和 0.027,同时测得空白吸光度为 0.005。

2.1 校准曲线的回归

用最小二乘法计算,回归方程为:

$$y = a + bx$$

$$b = \frac{(n \sum xy - \sum x \sum y)}{[n \sum x^2 - (\sum x)^2]}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

式中: x ——磷含量(mg), y ——吸光度, a ——截距, b ——斜率, n ——设点个数。

用表 2 中有关数据代入,得: $b = 0.022$, $a = 0.0051$ 。

回归方程为:

$$y = 0.022x + 0.0051$$

2.2 回归方程的效果检验

2.2.1 用相关系数 r 检验

绘制校准曲线所依据的 2 个变量的线性关系决定着校准曲线的质量和试样监测结果的准确度,相关系数 r 就是描述 2 个变量线性关系密切程度的一个数量性指标。在比色分析中,只有在 $|r| > 0.999$ 时,所求的回归方程才有意义,否则应找出原因,重新绘制。公式如下:

$$\begin{aligned} r &= \frac{(\sum xy - \sum x \sum y/n)}{\sqrt{[\sum x^2 - (\sum x)^2/n][\sum y^2 - (\sum y)^2/n]}} \\ &= 0.9990 \end{aligned}$$

由此可见, x 与 y 的线性关系密切,回归方程可以使用。

2.2.2 截距 a 的检验

理论上讲,回归直线应通过原点,截距为 0。但因受试验随机因素和其它因素的影响,往往不经过原点,即 $a \neq 0$ 。利用 t 检验,若 a 与 0 无显著差异,则可认为截距由随机误差引起,否则应查明原因,进行校正,公式为:

$$t = |a - 0| / s \sqrt{1/n + \sum x^2 / [n \sum x^2 - (\sum x)^2]}$$

式中: s ——回归校准曲线的剩余标准差。

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{(1 - r^2) [\sum y^2 - (\sum y)^2/n] / (n - 2)} \\ &= 0.0039 \end{aligned}$$

$$t = 0.72$$

当选定显著性水平为 0.05,查 t 分布表得 $t(0.05, 7 - 2)$ 的临界值为 $2.57 > 0.72$,因此,这个回归方程的截距与零无显著差异,可以接受。

根据上面所得的回归方程及所测得的试样吸光度,可以计算出北大河火车站断面总磷的含量。

水样吸光度减去空白吸光度值为：

$$y_1 = 0.029 - 0.005 = 0.024$$

$$y_2 = 0.027 - 0.005 = 0.022$$

试样中总磷的含量：

$$x_1 = (y_1 - a) / b = 0.86 (\mu\text{g})$$

$$x_2 = (y_2 - a) / b = 0.77 (\mu\text{g})$$

$$\bar{x} = (x_1 + x_2) / 2 = 0.81 (\mu\text{g})$$

所取试样体积是 25 mL,故浓度为：

$$0.81 / 25 = 0.032 (\text{mg/L})$$

3 标准样品的测定

提高监测数据准确度的主要方面是在于克服监测过程中因系统误差而造成的影响,而纠正系统误差的首要方法就是用标准试样进行对比测试。故用甘肃省环境监测中心站提供的水质标准溶液做考核样品监测,以确定实验过程中是否存在系统误差。

考核样品要求平行测定 6 次,并随机

做 2 个加标样回收测试,以确定测试结果的精密度和准确度。

3.1 计算公式

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$S = \sqrt{[\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2 / n] / (n - 1)}$$

$$CV = s / \bar{x} \cdot 100 \%$$

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标值}} \times 100 \%$$

式中 \bar{x} ——测试平均值, n ——测定次数, CV ——变异系数。

3.2 总磷样品测试结果

测试结果(表 3)表明,总磷标准样品(W95 ~ 142)的保证值为 0.175 mg/L,不确定度为 ± 0.017 ,可见,总磷标准样品考核合格,在测试过程中不存在系统误差,随机误差在可接受的范围内。

表 3 总磷测试结果

样品	x_i (mg/L)	样品	x_i (mg/L)	\bar{x}_i (mg/L)	S	CV	平均回收率
1	0.173	4	0.172	0.173	0.034	1.96 %	99.0 %
2	0.178	5	0.177				
3	0.170	6	0.170				

4 空白实验的质量控制图

质量控制图能直接描述监测数据的质量,以便及时发现测试误差的变化趋势,从而采取必要措施加以纠正。为尽快地判断测试是否受控,绘制了总磷的空白实验吸

光度(详见表 4),根据它在空白实验吸光度质控图上的位置,立即就可判断这次测试是否受控。

4.1 计算

$$\bar{x} (\text{平均值}) = 0.009,$$

$$S_b (\text{标准偏差}) = 0.003,$$

$$UCL (\text{上控制线}) = \bar{x} + 3S_b = 0.018,$$

$$UWL (\text{上警告线}) = \bar{x} + 2S_b = 0.015,$$

$$UAL (\text{上辅助线}) = \bar{x} + S_b = 0.012,$$

$$CL (\text{中心线}) = 0.009,$$

$$UAL (\text{下辅助线}) = \bar{x} - S_b = 0.006,$$

$$UWL (\text{下警告线}) = \bar{x} - 2S_b = 0.003,$$

$$UCL (\text{下控制线}) = \bar{x} - 3S_b = 0.$$

4.2 总磷空白实验吸光度控制图

见图 1。

表 4 总磷监测空白实验吸光度数据

No	x	No	x	No	x	No	x
1	0.005	6	0.014	11	0.008	16	0.005
2	0.007	7	0.012	12	0.010	17	0.008
3	0.015	8	0.013	13	0.007	18	0.009
4	0.010	9	0.012	14	0.011	19	0.010
5	0.010	10	0.006	15	0.010	20	0.007

光度控制图。这样,只要测出空白实验的

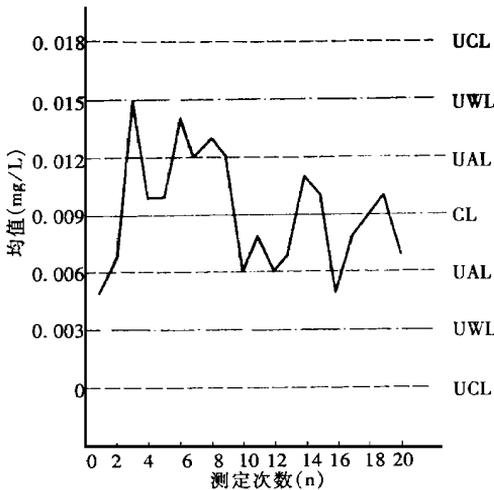


图1 总磷空白实验吸光度控制图

4.3 空白实验吸光度控制图的使用

测定地表水中的总磷时,必须测定空白实验吸光度,根据它在质控图中的相应位置,按下列规定检验分析过程是否处于

控制状态。

(1) 如果此点位于中心线附近,上警告线以下的区域,则测试过程处于控制状态。

(2) 如果此点超出上述区域,但仍在上控制线内,则表示监测质量开始变劣,可能存在失控倾向,应进行必要的检查,并采取相应的措施。

(3) 如果此点在上控制线以外,则表示测试过程失去控制,应立即检查原因,予以纠正并重新测试该批样品。

(4) 如果有7个点连续下降或上升时,表示测试有失控倾向,应立即查明原因,加以纠正。

参考文献

- 1 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京:中国环境科学出版社,1989. 285
- 2 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册(第二版). 北京:化学工业出版社,1989. 291