

# Accuracy Analysis of Automatic Calibrator in Water Environment Monitoring and Analysis

Junfeng Liang<sup>1</sup> Ruiyong Song<sup>2</sup> Mingjie Zhao<sup>1</sup> Hua Zhang<sup>1</sup>

1. Sanmenxia Ecological Environmental Monitoring of Henan Province, Sanmenxia, Henan, 472000, China

2. Sanmenxia Reservoir Hydrology and Water Resources Bureau of the Yellow River Conservancy Commission, Sanmenxia, Henan, 472000, China

## Abstract

Since the 18th National Congress of the Communist Party of China, the Party Central Committee has attached great importance to ecological environment monitoring work and introduced and implemented a series of institutional reform measures. On March 18, 2024, the Ministry of Ecology and Environment issued the *Implementation Opinions on Accelerating the Establishment of a Modern Ecological Environment Monitoring System* (hereinafter referred to as the *Opinions*), which clarifies the basic ideas, overall goals, main tasks, and guarantee measures for the construction of a modern monitoring system, as a guiding document for the development of monitoring in the future period. While constructing a modern ecological environment monitoring system framework, ensuring the accuracy of environmental monitoring data is of paramount importance. This paper mainly determines whether the precision and accuracy of the data of the automatic calibration instrument meet the experimental requirements in the process of environmental sample monitoring, while being convenient and efficient.

## Keywords

automatic calibration instrument; standard curve; standard samples; continuous calibration; accuracy

# 水环境监测分析中自动配标仪准确性分析

梁军凤<sup>1</sup> 宋瑞勇<sup>2</sup> 赵明杰<sup>1</sup> 张华<sup>1</sup>

1. 河南省三门峡生态环境监测中心, 中国·河南三门峡 472000

2. 黄河水利委员会三门峡库区水文水资源局, 中国·河南三门峡 472000

## 摘要

党的十八大以来, 党中央高度重视生态环境监测工作, 推出并实施一系列制度性改革措施。2024年3月18日生态环境部印发《关于加快建立现代化生态环境监测体系的实施意见》(以下简称《意见》)明确现代化监测体系建设的基本思路、总体目标、主要任务和保障措施, 作为今后一个时期监测发展的指导性文件。在构建现代化生态环境监测体系框架的同时, 确定环境监测数据的准确性就是重中之重。本文主要确定在环境样品监测过程中, 自动配标仪在便捷高效同时, 数据的精密度和准确度是否满足实验要求。

## 关键词

自动配标仪; 标准曲线; 标准样品; 连续校准; 准确度

## 1 引言

《意见》明确了“两步走”目标: 第一步, 未来五年集中力量推进现代化监测体系建设取得重大进展, 加速生态环境监测数智化转型, 提升生态环境监测整体能力。第二步, 再用五年左右时间, 到2035年, 现代化生态环境监测体系基本建成, 生态环境监测综合实力达到世界先进水平, 为中国式现代化贡献更多监测力量。从监测网络、监测技术、业务支撑、数据质量、监测管理等方面提出了主要任务, 强调塑造数智化监测技术新优势两个重点, 推动监测数据高

质量、监测管理高效能、监测支撑高水平。环境监测的新生产力以提高监测监管效率为导向, 以更高标准保证监测数据“真、准、全、快、新”为目标。本实验室积极响应上级号召, 构建现代化生态环境监测体系框架, 提高环境监测效率和质量, 加强环境监测领域新的生产力的智能化、信息化和数字化, 购入一批环境监测自动化设备。本文主要通过实验室内的质量控制, 研究自动配标仪在环境监测中的数据的精密度和准确度是否满足实验要求。水质环境监测及分析过程中的质量控制是确保监测数据准确可靠的关键环节<sup>[1]</sup>。

## 2 评价指标

①标准曲线: 是指通过测定一系列已知组分的标准物质的某理化性质, 从而得到该性质的数值所组成的曲线。标

【作者简介】梁军凤, 中国河南叶县人, 硕士, 从事环境监测研究。

准曲线是标准物质的物理/化学属性跟仪器响应之间的函数关系。在分析化学实验中，常用标准曲线法进行定量分析，通常情况下的标准工作曲线是一条直线。

②平行样：是指在同一实验室中，用同一分析方法对同一样品在相同的条件下进行双份或多份测定，以评价结果之间符合的程度。平行样分为现场平行样和室内平行样。相对偏差是绝对偏差与均值之比，表示两测定值的一致性程度，平行样相对偏差值的大小是衡量分析精密度的重要指标之一，它反映测试中随机误差的大小。平行样测定，方便简单，工作量不大，故为环境监测领域中常用的重要质量控制措施之一<sup>[2]</sup>，本文为室内平行样。

③标准样品：是具有足够均匀的一种或多种化学的、物理的、生物学的或感官的等性能特征，经过技术鉴定，并附有说明有关性能数据证书的一批样品<sup>[3]</sup>。在环境监测工作中，标准样本可作为环保单位所需资料的依据<sup>[4]</sup>，良好的标准样品选择是监测准确度的关键，本实验使用生态环境部环境发展中心环境标准样品，充分保证环境监测数据的准确、可靠，保证环境监测化学测量结果计量溯源性<sup>[5]</sup>。

④连续校准：根据 HJ700—2014《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》要求，每分析 10 个样品，分析一次校准曲线中间点浓度，其测定结果与实际浓度值的相对偏差 ≤ 10%。每批样品分析完后，分析曲线最低点，其测定结果与实际浓度值的相对偏差 ≤ 30%。

### 3 实验过程

#### 3.1 实验准备

①实验仪器：无机自动配标仪、ICP-MS。

②实验试剂：铜、镉、铅标准溶液（中国计量科学研究院），铜、镉、铅标准样品；2% 硝酸。

#### 3.2 实验步骤

①把铜、镉、铅标准溶液配制成 2.0mg/L 的储备液备用。

②自动配标仪配制标准曲线：用 2% 的硝酸填充管路，设置铜、镉、铅的标准曲线浓度点 0μg/L、2.00μg/L、5.00μg/L、10.00μg/L、50.00μg/L、100.00μg/L，选择最终体积为 50mL，配标仪根据初始浓度计算吸取量，进行自动配制。

③手动配制：配制与自动配标仪同浓度梯度的标准曲线，在 6 个 100.00ml 容量瓶中分别加入 0、0.05mL、0.10mL、0.25mL、0.50mL、2.50mL、5.00mL 储备液，用 2% 硝酸定容。

④配标仪稀释铜、镉、铅的标准样品，并配制平行样；手动稀释铜、镉、铅的标准样品，并配制平行样。

### 3.3 实验方法

HJ700—2014《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》。

## 4 结果分析

#### 4.1 标准曲线

标准曲线的横坐标 (X) 表示标准溶液的浓度 (μg/L)，纵坐标 (Y) 表示仪器的信号值 (c/s)。HJ 700—2014《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》测定过程中规定采用内标法，内标对样品信号值有修约作用，故该信号值和浓度的线性关系与计算机计算结果有一定的出入。具体见表 1。

两种方法配制的标准曲线都达到 HJ700—2014《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》的要求，标准曲线的相关系数 (r) 都能达到 0.999 以上。相比较而言，自动配标仪的 r 更趋近于 1。

#### 4.2 平行性

样品的平行性代表测定结果的精密度，用相对偏差表示，测定结果见表 2。

两种方法的相对偏差都较低，低于 4%，说明平行性很好，相比较而言，自动配标仪的相对偏差更小，平行性更好。

表 1 两种方法的标准曲线

Y \ X		X						对应曲线
		0	2.00	5.00	10.00	50.00	10.00	
自动配标仪	铜	8594	38048	70103	135623	634815	1236320	Y=8593.7+11990x r=0.999994
	镉	103	27669	69648	144345	733446	1440642	Y=103.3+14580x r=0.999976
	铅	242	3770	9160	19650	96164	186489	Y=242.3+1782x r=0.999796
手动配制	铜	13308	13505	53539	108950	522434	1049252	Y=13308.3+10500x r=0.999669
	镉	155	167	61666	129643	637781	1300786	Y=154.9+13180x r=0.999758
	铅	468	502	9830	20746	100590	204045	Y=468.0+2336x r=0.999832

表 2 两种方法的平行样测定结果

类型	元素	标准样品 1	标准样品 2	平均值	相对偏差 (%)
自动配标仪	铜	0.592mg/L	0.588mg/L	0.590mg/L	0.3
	镉	9.58ug/L	9.62ug/L	9.60ug/L	0.2
	铅	22.4ug/L	23.0ug/L	22.7ug/L	1.3
手动配制	铜	0.523mg/L	0.533mg/L	0.528mg/L	0.9
	镉	9.46ug/L	9.54ug/L	9.50ug/L	0.4
	铅	19.5ug/L	20.8ug/L	20.2ug/L	3.2

### 4.3 标准样品

标准样品代表测定结果的准确性,用相对误差标准,测定结果见表3。两种方法的测定值都在测定测定范围内,相对误差除自动配标仪的相对误差大于10%外,其他都低于6%,准确性很好。

### 4.4 连续校准

为保证仪器分析过程中的稳定性,分析曲线中间点和最低点。分析结果见表4。

两种方法的曲线中间点相对偏差均小于10%,曲线最低点均小于30%,符合方法要求。

表3 两种方法的标准样品测定结果

类型	浓度	测定值	真值范围	相对误差
自动配标仪	铜	0.590mg/L	0.559 ± 0.051mg/L	5.5
	镉	9.60ug/L	9.66 ± 0.63 ug/L	0.6
	铅	22.7ug/L	20.3 ± 3.4ug/L	11.8
手动配制	铜	0.528mg/L	0.559 ± 0.051mg/L	-5.5
	镉	9.50ug/L	9.66 ± 0.63 ug/L	-1.7
	铅	20.2ug/L	20.3 ± 3.4ug/L	0.5

表4 两种方法的连续校准测定结果

类型	元素	曲线中间点		曲线最低点	
		浓度 (ug/L)	相对偏差 (%)	浓度 (ug/L)	相对偏差 (%)
自动配标仪	铜	10.3	1.5	2.17	4.1
	镉	10.2	1.0	1.89	2.8
	铅	9.45	2.8	1.75	6.7
手动配制	铜	10.4	2.0	2.42	9.5
	镉	9.85	0.8	2.33	7.6
	铅	9.12	4.6	1.77	6.1

## 5 结论

从实验结果来看,在水质环境监测过程中自动配标仪在曲线要求、精密性、准确度和连续校准方面都达到了实验要求,测定结果稍优于手动,可服务于环境监测领域。自动配标仪可以把技术人员从重复的体力劳动中解放出来,降低操作误差,提高工作效率,但分析人员不可放松警惕应提高其严谨度。在用配标仪配制过程中应注意填充管路时,确保管路无气泡,避免配样过程中因气泡影响配样体积;曲线和标准样品在配样过程中,必须保持同一条件,都用自动配标仪或者都是手动配样,否则会造成标准样品误差偏大,甚至不在范围。

## 参考文献

- [1] 尹大琪.水质环境监测及分析过程中的质量控制解析[J].水上安全,2024(17).
- [2] 曹阳,程小艳,欧发刚.浅谈环境监测中平行样测试规定和要求[J].资源节约与环保,2018(11).
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 22554—2010基于标准样品的线性校准[S].
- [4] 钱小洁.标准样品在环境监测中的应用与问题解析[J].皮革制作与环保科技,2022,3(11).
- [5] 刘涛,孙自杰,宁远英,等.浅谈环境监测化学测量结果的计量溯源性[J].中国环境监测,2021,37(4).