

水中挥发酚的测量不确定度评定

邹云娣

(镇江市环境监测中心站, 江苏 镇江 212004)

摘要: 建立了分光光度法测定水中挥发酚的合成标准不确定度的数学模式, 它由质量的标准测量不确定度和体积的标准测量不确定度组成。应用一个实例对这两部分标准不确定度的分量作了详尽的分析和计算, 得出测量扩展不确定度结果。

关键词: 挥发酚; 水; 不确定度

中图分类号: O241.5 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2004)02-0030-03

To Evaluate the Uncertainty of Detection of Volatile Phenol in Water

ZOU Yun di

(Zhenjiang Environmental Monitoring Center, Zhenjiang, Jiangsu 212004, China)

Abstract: To construct the mathematical mode of detection combined standard uncertainty in detection of volatile phenol in water by spectrophotometry. The mode was composed by mass detection combined standard uncertainty and volume detection combined standard uncertainty. With a case, these two uncertainty's value were calculated and to get the value of detection expanding uncertainty.

Key words: Volatile phenol; Water; Uncertainty

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。现根据环境监测的特点, 通过实例, 阐述用分光光度法测定水中挥发酚不确定度的评定方法。

用 4-氨基安替比林萃取法测定水样挥发酚。

校准曲线有 7 个浓度点, 苯酚质量为 0.0 μg 、0.5 μg 、1.0 μg 、3.0 μg 、5.0 μg 、10.0 μg 和 15.0 μg , 校准曲线回归方程: $y = 0.0411x + 0.003$ 。

对水样作平行测定, 按公式 $C = \frac{m}{V}$ (C 为水样中挥发酚质量浓度, mg/L ; m 为水样中挥发酚的质量, μg ; V 为所取水样量, mL) 计算, 则:

$$C = \frac{15.337}{250} = 0.062 \text{ mg/L}.$$

1 数学模式

水中挥发酚的测量合成标准不确定度为:

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2} \quad (1)$$

式中: $u(C)$ ——质量 m 和体积 V 的合成标准测量不确定度, mg/L ;

$u(m)$ ——质量 m 的标准测量不确定度, μg ;

$u(V)$ ——体积 V 的标准测量不确定度, mL 。

2 质量 m 的标准测量不确定度分量

质量 m 的标准测量不确定度分量由三部分构成: 一是由溶液的质量-吸光值拟合的直线求得 m 时所产生的测量不确定度, $u_1(m)$; 二是由苯酚标准溶液配制不同浓度的标准溶液系列所产生的测量不确定度, $u_2(m)$; 三是水样在预蒸馏、萃取等前处理过程中产生的测量不确定度, $u_3(m)$ 。

2.1 $u_1(m)$ 的计算

$$u_1(m) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(m - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2)$$

收稿日期: 2003-11-04; 修订日期: 2004-03-04

作者简介: 邹云娣(1966-), 女, 江苏镇江人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测工作。

式中: m ——对试样进行多次测量挥发酚的质量平

均值, 15.337 μg ;

b ——校准曲线的斜率, 0.041 1;

P ——对试样的测量次数, 2;

n ——校准曲线浓度点数, 7;

$\bar{x} = 4.929$;

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 190.214;$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y - (a + bx_i)]^2}{n-2}} = 0.008219.$$

将上述各值代入(2)式得:

$$u_1(m) = 0.16 \mu\text{g},$$

$$\frac{u_1(m)}{m} = \frac{0.16}{15.337} = 0.011.$$

2.2 $u_2(m)$ 的计算

绘制校准曲线的标准溶液系列, 其挥发酚的质量可用下式表示:

$$x_i = C_0 \times V_{\text{标}} \quad (3)$$

式中: C_0 ——苯酚标准使用液质量浓度, 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$;

$V_{\text{标}}$ ——绘制校准曲线标准系列, 加入苯酚

$$\frac{u_2(x_i)}{x_i} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{\text{标}})}{C_{\text{标}}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{标}})}{V_{\text{标}}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_5)}{V_5}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{250})}{V_{250}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{100})}{V_{100}}\right]^2} \quad (8)$$

式中: $u(C_{\text{标}})$ ——苯酚标准贮备液质量浓度的标准不确定度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

$u(V_{\text{标}})$ ——标准曲线系列中, 对应标准点 $V_{\text{标}}$ 的标准不确定度, mL ;

$V_5, V_{10}, V_{100}, V_{250}$ 分别为 5 mL 、10 mL 、100 mL 和 250 mL 玻璃容器的体积, mL ;

$u(V_5), u(V_{10}), u(V_{100}), u(V_{250})$ 分别为 5 mL 、10 mL 、100 mL 和 250 mL 玻璃容器的体积测量产生的标准不确定度, mL 。

2.2.1 苯酚标准贮备液质量浓度的标准不确定度

苯酚标准贮备液是购得的标准物质, 参照有证标准物质不确定度量值, 按标准值的 4% 给定苯酚标准贮备液质量浓度的测量不确定度, 并按正态分布($k=2$)折算成标准不确定度分量为:

$$u(C_{\text{标}}) = 500 \times 0.04/2 = 10 \mu\text{g}/\text{mL},$$

$$\frac{u(C_{\text{标}})}{C_{\text{标}}} = 0.020.$$

2.2.2 配制标准溶液系列的标准不确定度

标准使用液的体积, mL ;

x_i ——校准曲线标准系列中某一浓度点对应的苯酚质量, μg 。

1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 苯酚标准使用液用 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 苯酚标准贮备液(标准物质研究所), 先按 1:50, 再按 1:10 分两步稀释而得。

1:50 稀释是用 5 mL 无分度吸管和 250 mL 容量瓶来完成; 1:10 稀释是用 10 mL 无分度吸管和 100 mL 容量瓶来完成。稀释比为:

$$f_1 = \frac{V_{250}}{V_5} = 50 \quad (4)$$

$$f_2 = \frac{V_{100}}{V_{10}} = 10 \quad (5)$$

由(4)、(5)式可得:

$$C_0 = C_{\text{标}} \times \frac{V_5}{V_{250}} \times \frac{V_{10}}{V_{100}} \quad (6)$$

$C_{\text{标}}$ 为苯酚标准贮备液质量浓度, 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

将(6)式代入(3)式得:

$$x_i = C_{\text{标}} \times V_{\text{标}} \times \frac{V_5}{V_{250}} \times \frac{V_{10}}{V_{100}} \quad (7)$$

则质量 x_i 的相对标准不确定度为:

以 5.0 mL 标准溶液为例阐述其不确定度大小, $V_{\text{标}} = 5.0 \text{ mL}$, 用 5 mL 无分度吸管量取, 其不确定度主要包括 3 个部分: 一是吸管体积的不确定度, 以制造商给定容器容量允差为 $\pm 0.015 \text{ mL}$, 按均匀分布换成标准偏差为 $0.015/\sqrt{3} = 0.0087 \text{ mL}$; 二是液体至吸管刻度的估读误差, 为 $0.005 V_{\text{标}}$, 转化成标准偏差, 按均匀分布计算 $0.005 V_{\text{标}}/\sqrt{3} = 0.014 \text{ mL}$; 三是吸管和溶液的温度与校正时温度的不同引起体积不确定度, 假设差为 $2 \text{ }^\circ\text{C}$, 水体体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/\text{ }^\circ\text{C}$, 则 95% 置信概率($k=1.96$)时体积变化的区间为 $\pm 5 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.0021 \text{ mL}$, 换成标准偏差为 $0.0021/1.96 = 0.0011 \text{ mL}$ 。

以上三项合成得:

$$u(V_{\text{标}}) = \sqrt{0.0087^2 + 0.014^2 + 0.0011^2} = 0.017 \text{ mL},$$

$$\frac{u(V_{\text{标}})}{V_{\text{标}}} = \frac{0.017}{5} = 0.0034.$$

2.2.3 5 mL、10 mL 无分度吸管, 100 mL、250

mL 容量瓶取样的标准不确定度

同理, 5 mL 无分度吸管取样的标准不确定度:

$$u(V_5) = 0.017 \text{ mL},$$

$$\frac{u(V_5)}{V_5} = \frac{0.017}{5} = 0.0034,$$

10 mL 无分度吸管取样的标准不确定度:

$$u(V_{10}) = 0.031 \text{ mL},$$

$$\frac{u(V_{10})}{V_{10}} = \frac{0.031}{10} = 0.0031,$$

$$\frac{u_2(x_i)}{x_i} = \sqrt{0.020^2 + 0.0034^2 + 0.0034^2 + 0.0031^2 + 0.0030^2 + 0.0029^2} = 0.021,$$

当取 $V_{标} = 5.0 \text{ mL}$, 对应 $x_i = 5 \mu\text{g}$, 则:

$$u_2(x_i) = 0.021 \times 5.0 = 0.11 \mu\text{g},$$

$$\frac{u_2(m)}{m} = \frac{u_2(x_i)}{x_i} = 0.021.$$

2.3 $u_3(m)$ 的计算

根据经验, 样品在前处理中产生的不确定度以

$$\frac{u(m)}{m} = \sqrt{\left[\frac{u_1(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u_2(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u_3(m)}{m}\right]^2} = \sqrt{0.011^2 + 0.021^2 + 0.018^2} = 0.030,$$

$$u(m) = 0.030 \times 15.337 = 0.460 \mu\text{g}.$$

3 V 的标准测量不确定度分量

V 的标准测量不确定度分量主要有三部分构成: 一是容器体积的不确定度, 二是充满液体至容器刻度的估读误差, 三是容器和溶液温度与校正温度不同引起的不确定度。

用 250 mL 容量瓶量取样品分析, 同 2.2.3 节计算, 则 250 mL 容量瓶取样的标准不确定度分量:

$$u(V) = 0.73 \text{ mL},$$

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{0.73}{250} = 0.0029.$$

4 相对标准不确定度分量

相对标准不确定度分量见表 1。

表 1 相对标准不确定度分量

相对标准不确定度分量 $u(x_i)/x_i$	不确定度来源	相对标准不确定度量值
$u(m)/m$	挥发酚质量 m 测量产生的不确定度	0.030
$u(V)/V$	容量瓶取样测量产生的体积不确定度	0.0030

5 相对合成标准不确定度 $u_c(C)/C$

100 mL 容量瓶取样的标准不确定度:

$$u(V_{100}) = 0.30 \text{ mL},$$

$$\frac{u(V_{100})}{V_{100}} = \frac{0.30}{100} = 0.0030.$$

250 mL 容量瓶取样的标准不确定度:

$$u(V_{250}) = 0.73 \text{ mL},$$

$$\frac{u(V_{250})}{V_{250}} = \frac{0.73}{250} = 0.0029.$$

将以上 6 项标准不确定度分量代入(8)式, 得:

测定值 3% 估计, 并按均匀分布($k = \sqrt{3}$) 计算, 则:

$$u_3(m) = 15.337 \times 0.03/\sqrt{3} = 0.27 \mu\text{g},$$

$$\frac{u_3(m)}{m} = \frac{0.27}{15.337} = 0.018.$$

将 $\frac{u_1(m)}{m}$ 、 $\frac{u_2(m)}{m}$ 和 $\frac{u_3(m)}{m}$ 合成得:

$$\frac{u_c(C)}{C} = \sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2},$$

$$\text{则: } \frac{u_c(C)}{C} = \sqrt{0.030^2 + 0.0030^2} = 0.030,$$

$$u_c(C) = 0.062 \times 0.030 = 0.002 \text{ mg/L}.$$

6 扩展不确定度分析

取包含因子 $k = 2$ (置信概率近似 95%), 则:

$$U = 0.002 \times 2 = 0.004 \text{ mg/L}.$$

报告的扩展不确定度是根据合成标准不确定度乘以包含因子 $k = 2$ 得到, 其置信概率近似 95%。不确定度分量中含有近似于均匀分布的组分, 鉴于此项目的监测目的, 在测量最后结果中作简化处理, 不再考虑实际分布形式, 统一按近似于正态分布处理。

7 最后结果

水样中挥发酚的测量结果为 0.062 mg/L , 测量扩展不确定度为 0.004 mg/L ($k = 2$)。