

分光光度法测定地下水中六价铬的不确定度评定*

程 青, 蔡述伟

(南京地质矿产研究所, 南京 210016)

摘要:对二苯碳酰二肼分光光度法测地下水中六价铬的不确定度来源进行分析、计算和合成,标准曲线的不确定度采用线性双误差拟合。地下水样品测定结果表明,影响测定结果的不确定度因素主要来源于六价铬标准系列溶液配制和样品的重复测定,对地下水样品中六价铬测定的不确定度作了评估。

关键词:不确定度;二苯碳酰二肼分光光度法;地下水;六价铬

中图分类号:O657.7

文献标识码:A

测量不确定度是对测量结果质量的定量表征。测量结果的可靠性很大程度上取决于其不确定度的大小。测量结果不确定度表示了在重复性或重现性条件下测量结果的分散性,它为统一评价测量结果的质量提供了定量的依据,因而测量不确定度在实验室比对、测量结果临界值的判断、方法确认以及实验室质控方面具有重要的意义。近年来国内检测实验室已开始使用不确定度对测量结果进行评定^[1]。在客户要求提供测量不确定度时,检测结果应给出相关的测量不确定度,以评价该测量结果的置信度和准确性。当测定方法、涉及的检测仪器和操作过程不同时,其不确定度的来源和评定结果也不相同。近来发表有关不确定度评估方面的论文逐年增多^[2-5]。本文采用标准曲线双误差拟合计算模型^[2]和《生活饮用水标准检验方法》^[6](GB/T 5750.6-2006)对二苯碳酰二肼分光光度法测定地下水水中 Cr^{6+} 过程中的不确定度进行了评定。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

T6型分光光度计,北京普析通用仪器责任有限公司生产。

电子天平(瑞士, Mettler Toledo AL104, 0~110 g/0.1 mg);

所用玻璃量器均为A级。

1.2 试剂

二苯碳酰二肼的丙酮溶液(2.5 g/L);

硫酸溶液(1+7);

六价铬标准物质(基准重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$))纯度为99.99%;

六价铬标准储备溶液 $[\rho(\text{Cr}^{6+})=100\mu\text{g/mL}]$:称取0.1414 g经105~110℃烘至恒量的重铬酸钾,溶于纯水中,并于容量瓶中用纯水定容至500 mL,此溶液1.00 mL含100 μg 六价铬。

六价铬标准使用溶液 $[\rho(\text{Cr}^{6+})=1.0\mu\text{g/mL}]$:吸取10.00 mL六价铬标准储备液于1000 mL容量瓶中,用纯水定容至刻度。

2 测定方法

按照中华人民共和国国家标准《生活饮用水标准检验方法》^[6]操作。

3 不确定度评定

3.1 标准溶液配制过程引入的标准不确定度

3.1.1 称量不确定度的评定

天平厂家给出的称量重复性标准不确定度为 $\pm 0.1\text{ mg}$;厂家给出的线性误差为 $\pm 0.2\text{ mg}$,按均匀分布,标准不确定度为 $\frac{0.2}{\sqrt{3}}=0.115\text{ mg}$,进行两次

* 收稿日期:2011-03-30

基金项目:2008年国家公益性行业科研专项资金项目(编号:200811133)。

第一作者简介:程 青(1980~)女,安徽人,工程师,从事岩石矿物等分析测试工作。

称量,称量的标准不确定度为: $\sqrt{2 \times 0.115^2} = 0.16$ mg。因此,使用该天平称量的标准不确定度为: $\sqrt{0.1^2 + 0.16^2} = 0.19$ mg。

3.1.2 测定所用的不同体积定量器皿的不确定度的评定

定量器皿一般在20℃时校准。而实验室的温度是变化的,假设试验室温度在±5℃变化,水的膨胀

系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,玻璃的膨胀系数为 $9.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,相对于水的膨胀系数可以忽略,则其相对差为: $5 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.105\%$,按均匀分布, $\frac{0.105\%}{\sqrt{3}} = 0.061\%$ 。

测定所用定量器皿体积标准不确定度见表1。

表1 测定所用定量器皿的不确定度

Table 1 Uncertainties of some quantitative vessels

容量瓶	移液管				比色管		
定量器皿容量(mL)	1000	500	100	1	5	10	50
容许误差(±mL)	0.40	0.25	0.10	0.007	0.025	0.050	0.40
标准不确定度(±mL)	0.23	0.14	0.06	0.004	0.015	0.029	0.23

当六价铬标准物质(重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$))纯度为99.99%时,其相对标准不确定度按均匀分布为: $\frac{0.01\%}{\sqrt{3}} = 0.006\%$ 。

六价铬标准储备液合成不确定度为:

$$\sqrt{\left(\frac{0.006}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.14}{500}\right)^2 + \left(\frac{0.19}{141.4}\right)^2 + \left(\frac{0.061}{100}\right)^2} \times 100.0 = 0.15 \text{ mg/L}$$

当取 $k=2$ 时,六价铬标准储备溶液的浓度为: $\rho(\text{Cr}^{6+}) = 100.0 \pm 0.30 \text{ mg/L}$

六价铬标准工作溶液 [$\rho(\text{Cr}^{6+}) = 1.0 \text{ mg/L}$] 的合成不确定度为:

$$\sqrt{\left(\frac{0.15}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.23}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0.012}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.061}{100}\right)^2} \times 1.0 = 0.0021 \text{ mg/L}$$

因此,六价铬标准工作溶液的浓度为: $\rho(\text{Cr}^{6+}) = 1.00 \pm 0.0042 \text{ mg/L}$ ($k=2$)

3.1.3 标准系列溶液各点浓度的不确定度

分别用1.00 mL 刻度移液管移取0.00 mL、

0.10 mL、0.25 mL、0.5 mL、1.00 mL、5.00 mL 刻度移液管移取2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 六价铬标准工作溶液,加入一系列50 mL 比色管中,用纯水稀释至标线。即分别含有0.00、0.004、0.010、0.020、0.040、0.080、0.120、0.160、0.200 mg/L 六价铬。

0.004 mg/L 的合成不确定度为:

$$\sqrt{\left(\frac{0.0021}{1.0}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{0.004}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.23}{50}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{0.061}{100}\right)^2} \times 0.004 = 0.0002 \text{ mg/L}$$

故该标准点的 Cr^{6+} 浓度为: $0.004 \pm 0.0004 \text{ mg/L}$ ($k=2$)

标准系列溶液各点浓度的不确定度见表2。

3.1.4 标准系列溶液各点重复测量响应值的标准偏差

按照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006),将配制的六价铬标准系列溶液各点重复测量6次吸光度值,结果见表3。

表2 六价铬标准系列溶液各点浓度的不确定度

Table 2 Uncertainties of concentrations of hexivalent chromium standard series solution measured for different measurement spots of the standard series solution

$\text{Cr}^{6+}(\text{mg/L})$	0.004	0.010	0.020	0.040	0.080	0.120	0.160	0.200
扩展不确定度(±mg/L)	0.0004	0.0004	0.0006	0.0006	0.0018	0.0020	0.0022	0.0026

表3 六价铬标准系列溶液的多次测量吸光度统计

Table 3 Statistics of absorbences of hexivalent chromium standard series solution repeatedly measured for different measurement spots of the standard series solution

$\text{Cr}^{6+}(\mu\text{g})$	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
平均值	0.0092	0.0219	0.0448	0.0858	0.1690	0.2496	0.3344	0.4168
平均值标准偏差	0.0004	0.00050	0.00032	0.00052	0.0012	0.0008	0.0015	0.0007

3.1.5 工作曲线的双误差拟合

根据文献^[2]提出的不确定度连续传递模型,利用双误差拟合时,在标准系列溶液配制时需要将各点的误差分析清楚。首先对所配的标准系列溶液的各个点用A或B类方法进行不确定度的综合评定,给出每个点的标准不确定度(即 $x_i \pm dx_i$)。然后对所配的标准系列溶液的各个点的响应值进行多次测定,得出各点响应值的平均值及该平均值的标准不确定度(即 $y_i \pm dy_i$)。再用双误差拟合方法进行线性拟合,得出由 x 、 y 的相对误差为权重而拟合的双误差线性拟合方程: $y = a \pm bx$ 和该拟合方程所得出的任一测量点(y_c)对应的 x_c 、 dx_c 。

对于一次实际测量,其标准不确定度的估计值可由下式计算:

$$dx = \sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2 + \left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2 + \left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2} \times x_c$$

式中: $x_i = x_c$; $y_i = y_c$; dx_i 为用插入法算得的 x_c 处的标准不确定度; dy_i 为用插入法算得的 y_c 处的标准不确定度; dy_i 也可以是 y_c 多次测量后的平均值的标准不确定度。若扩展因子为 k ,则结果为: $x_c \pm k \times dx$ 。

根据六价铬标准系列溶液重复测量6次的结果,利用不确定度连续传递模型计算的结果见表4。

表4 标准系列溶液重复测定结果

Table 4 Result of repeated measurement of sexivalent chromium standard series solution

$x(\text{mg/L})$	dx	$y(A)$	dy	扩展不确定度($\pm \text{mg/L}$)
0.004	0.0002	0.009	0.0004	0.0109
0.010	0.0002	0.022	0.0005	0.0049
0.020	0.0003	0.045	0.0003	0.0026
0.040	0.0003	0.086	0.0005	0.0018
0.080	0.0009	0.169	0.0012	0.0029
0.120	0.0010	0.249	0.0009	0.0027
0.160	0.0011	0.334	0.0015	0.0029
0.200	0.0013	0.417	0.0007	0.0029

3.2 地下水中 Cr^{6+} 测定不确定度的评估

3.2.1 地下水中六价铬的质量浓度计算数学模型
水样中六价铬的质量浓度计算见式(1):

$$\rho(\text{Cr}^{6+}) = \frac{M}{V} \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{Cr}^{6+})$ 为水样中六价铬的质量浓度,单位为

毫克每升(mg/L);

M 为从标准曲线上查得的样品中的六价铬的质量,单位为微克(μg);

V 为水样体积,单位为毫升(mL)。

3.2.2 水中 Cr^{6+} 测定的不确定度评估

按照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006)对某地下水样品中的 Cr^{6+} 进行3次测定,测量均值为 0.1891 ± 0.0001 。将测量值代入按文献^[2]设计的不确定度连续传递模型计算软件,若扩展因子 $k=2$,计算出样品中的六价铬含量为 $0.0901 \pm 0.0028 \text{ mg/L}$ 。在此测量值时的测定总不确定度中,拟合分量占40.62%,标准系列溶液配制为45.11%,仪器的不稳定性占14.27%。

4 结论

从二苯碳酰二肼分光光度法测定地下水样中的 Cr^{6+} 浓度不确定度分析过程可以看出,在对上述的地下水样品中的 Cr^{6+} 测定时,对测量不确定度贡献最大的分量是标准系列溶液配制产生的不确定度。因此,在分析检测过程中为取得准确的分析结果,应尽量选择精度高的量器。并注意把新制的标准曲线和以往的比较,若波动过大则应重新制备标准曲线。注意每个检测环节,减少测量误差,以确保测定结果的准确。

参考文献

- [1] 中国实验室认可委员会. 化学分析中不确定的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [2] 朱家平, 王亚平, 刘建坤, 等. 不确定度连续传递模型及其在化学测量中的应用[J]. 地质通报, 2009, 28(10): 1481-1485.
- [3] 尚得军, 王军. 测量不确定度的研究和应用进展[J]. 理化检测(化学分册), 2004, 40(10): 623-626.
- [4] 梁作光, 王大方, 张静, 等. 火焰原子吸收法测定水样铅含量的不确定度评定[J]. 中国环境监测, 2009, 25(5): 65-67.
- [5] 王进, 李宜. 微波消解-等离子体发射光谱法测定塑料中铅元素和测定方法不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2009, 26(6): 1452-1456.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法——金属指标(GB/T 5750.6-2006) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

Evaluation uncertainty in determination of sexivalent chromium in groundwater by spectrophotometer method

CHENG Qing, CAI Shu-wei

(*Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing, 210016, China*)

Abstract

The main causes of uncertainty in determination of sexivalent chromium in groundwater by diphenylcarbazide spectrophotometric method is analyzed, calculated and synthesized, using the calculating model of standard curve of double error fitting uncertainty in the course of standard curve fitting. The result of determination of sexivalent chromium in groundwater suggests that the main causes of uncertainty that affect the determination results are preparation of sexivalent chromium standard series solution and repeated measurement of the sample. In addition, the uncertainty in the determination of sexivalent chromium in groundwater is evaluated.

Key words: uncertainty; diphenylcarbazide spectrophotometric method; groundwater; sexivalent chromium