

对 4-氨基安替吡啉三氯甲烷萃取分光光度法测定的地下水中挥发酚不确定度的评定

张喜友¹, 代阿芳^{2,3}, 许春雪², 袁 建²

ZHANG Xi-you¹, DAI A-fang^{2,3}, XU Chun-xue², YUAN Jian²

1. 国土资源部太原矿产资源监督检查中心, 山西 太原 030001;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 安徽地质实验研究所, 安徽 合肥 230001

1. *Supervision and Testing Center of Taiyuan Mineral Resources, the Ministry of Land and Resources, P.R.C., Taiyuan 030001, Shanxi, China;*

2. *National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;*

3. *Anhui Institute of Geological Experiment, Hefei 230001, Anhui, China*

摘要:采用不确定度连续传递模型对 4-氨基安替吡啉三氯甲烷萃取分光光度法测定的地下水中挥发酚含量的不确定度进行评定。通过对实际水样测量的标准不确定度进行分析和计算, 得出测量扩展不确定度, 从而定量地说明其测量结果的可信度。研究表明, 在实际水样的测定过程中, 标准曲线拟合和样品前处理过程产生的不确定度对总不确定度有较大的贡献率。

关键词: 不确定度; 4-氨基安替吡啉三氯甲烷萃取分光光度法; 地下水; 挥发酚; 双误差回归

中图分类号: P641.3; X142

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2012)04-0619-06

Zhang X Y, Dai A F, Xu C X, Yuan J. Uncertainty evaluation for the determination of phenol in groundwater samples by 4-amino antipyrine chloroform extraction spectrophotometry. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(4):619-624

Abstract: The measurement uncertainty of the analytical results of phenol in groundwater samples by 4-Amino antipyrine chloroform extraction spectrophotometry was evaluated using continuous propagation model of uncertainty. The standard uncertainty of a groundwater sample was evaluated and the expanded uncertainty was calculated, which shows the measurement is credible. The results show that the uncertainty caused by the curve fitting and the sample preparation makes a relatively great contribution to the expanded uncertainty.

Key words: uncertainty; 4-amino antipyrine chloroform extraction spectrophotometry; groundwater; phenol; regression of double error

酚类为原生质毒, 属高毒物质, 人体摄入一定量会出现急性中毒症状, 长期饮用被酚污染的水, 可引起头痛、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。人们通常认为沸点在 230℃以下的酚类为挥发酚, 一般为一元酚; 沸点在 230℃以上为不挥发酚。挥发酚类已被定为饮用水水质标准的常规指标之一。

测定水中挥发酚的方法较多, 蒸馏后, 通常采用

4-氨基安替吡啉分光光度法、溴化容量法及红外光谱法、紫外光谱法、气相色谱法等^[1]进行测定。目前最经典的检测方法是 4-氨基安替吡啉分光光度法。当水样中挥发酚浓度低于 0.5mg/L 时采用 4-氨基安替吡啉萃取光度法, 浓度高于 0.5mg/L 时采用 4-氨基安替吡啉直接光度法。该法已被各国普遍采用, 并被国际标准化组织颁布为测酚方法。

收稿日期: 2011-01-04; 修订日期: 2012-02-29

资助项目: 国土资源部公益性行业科研专项《三江源土壤成分标准物质研制》(编号: 200911044-02-1)

作者简介: 张喜友 (1956-), 男, 高级工程师, 从事分析测试工作和环境地球化学研究。E-mail: hsiyou@163.com

测量结果的可用性很大程度上取决于其测量不确定度的大小。测量结果表述必须同时包含被测量的值及与该值相关的测量不确定度,才是完整并有意义的。已有许多研究者先后采用 4-氨基安替吡啉光度法测定了水中挥发酚的浓度,并对测量的不确定度进行了评定^[2-8]。本文在前人研究的基础上,按照 GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法——感官性状和物理指标》^[9]的测定方法,对地下水中挥发酚的含量进行测量,并采用不确定度连续传递模型^[10-11]对其测量不确定度进行了评定,在对标准曲线拟合这一步骤上,采用 x 、 y 相对差的双误差回归方法,对标准曲线进行双误差回归拟合。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酚标准储备溶液:GBW(E)081620,浓度 ρ_0 (C_6H_5OH)=1000mg/L, $u=1\%$ (u 表示不确定度)。其它试剂与实验所用仪器见文献[9]。

1.2 分析步骤

(1) 配制酚标准使用液 ρ (C_6H_5OH)=1 μ g/mL

临用时,用 5mL 单标线移液管(A 级)移取酚标准储备溶液 5mL 于 500mL 容量瓶(A 级)中,稀释至刻度,得到浓度为 10 μ g/mL 的酚标准中间溶液。

用 10mL 单标线移液管(A 级)移取 10 μ g/mL 的酚标准中间溶液 10mL,用水定容至 100mL 容量瓶(A 级),得到浓度为 1 μ g/mL 的酚标准使用溶液。

(2) 标准曲线的绘制

准确移取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00(mL) 苯酚标准使用溶液分别置于预先盛有 100mL 纯水的分液漏斗中,补加纯水至 250mL。向各分液漏斗内加入 2mL 氨水-氯化铵缓冲溶液,混匀。再各加入 1.5mL 4-氨基安替吡啉溶液,混匀,最后加入 1.5mL 铁氰化钾溶液,充分混匀,静置 10min。用 10mL 单标线移液管(A 级)加入 10mL 三氯甲烷,振荡 2min,静置分层。在分液漏斗颈部塞入滤纸卷,将三氯甲烷萃取溶液放入 10mL 干燥的比色管中。于波长 460nm 处,用 2cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测定吸光度,扣除空白值,绘制校准曲线。

(3) 水样处理

量取 250mL 水样,置于 500mL 全玻璃蒸馏瓶中。以甲基橙为指示剂,用硫酸溶液调 pH 至 4.0 以下,水样由橘黄色变为橙色,加入 5mL 硫酸铜溶液,

加热蒸馏,用 250mL 容量瓶收集馏出液。待蒸馏出总体积的 90%左右,停止蒸馏。稍冷,向蒸馏瓶内加入 25mL 纯水,继续蒸馏,直到收集 250mL 蒸馏液为止。将 250mL 蒸馏液转移至 500mL 分液漏斗中,以下操作步骤同第 1.2 节(2)。

2 数学模型和测量不确定度的来源

水中挥发酚浓度(以苯酚计, μ g/mL)的计算公式为:

$$\rho_0 = \rho_1 \times V/V_{250}$$

式中: ρ_0 —水样中的挥发酚的质量浓度(μ g/mL); ρ_1 —馏出液萃取剂(10mL 三氯甲烷)中挥发酚的质量浓度,可由标准曲线直接查得(μ g/mL); V —萃取剂三氯甲烷的体积(10mL); V_{250} —取馏出液的体积(mL)。

测量不确定度的主要来源分为 5 部分:①标准溶液配制引入的不确定度(含萃取剂三氯甲烷体积引入的不确定度);②重复性测量过程中引入的不确定度;③曲线拟合产生的不确定度;④水样在预蒸馏、萃取等前处理过程中产生的不确定度;⑤量取原水样体积引入的不确定度。

3 不确定度传递模型的建立

3.1 标准系列溶液的配制和不确定度

3.1.1 标准使用溶液的配制和不确定度

按第 1.2 节(1)的操作步骤配制酚标准使用溶液。其不确定度评价如下。

数学模型为: $\rho_0 V_0 = \rho_1 V_1$,

所以 $\rho_1 = \rho_0 V_0 / V_1$,

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_1) = u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_0)$$

其中, ρ_0 —标准储备溶液的浓度(μ g/mL); V_0 —移取标准储备溶液的体积(mL); V_1 —标准中间溶液定容的体积(mL); ρ_1 —标准中间溶液的浓度(μ g/mL)。

(1) 标准储备溶液浓度 ρ_0 的不确定度

酚标准储备溶液: $\rho_0 = (1000 \pm 10) \mu\text{g/mL}$, $k=2$; 所以 $u_{\text{rel}}(\rho_0) = 5/1000 = 0.0050$ 。

(2) 移取标准储备溶液的体积 V_0 的不确定度

据经验可知,5mL 单标线移液管的重复性标准不确定度为: $u(V_{0-1}) = 0.010\text{mL}$;按 JJG196-1990^[12]规定,20℃时其示值允值为 $\pm 0.015\text{mL}$,假设为三角形分布, $u(V_{0-2}) = 0.015/\sqrt{6} = 0.0061\text{mL}$;温度误差引起的不确定度:容量器皿出厂时的校准温度为

20℃,实验室的温度在±5℃变化,液体体积的膨胀系数(水, $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)显著大于容量器皿的体积膨胀系数(硼硅酸盐玻璃, $1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)。所以在统计时一般只考虑温度对液体体积的影响,忽略温度对器皿本身体积的影响。温度误差引起的不确定度: $\Delta V_0 = 2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 5 = 0.00525 \text{ mL}$, 假设为均匀分布, $u(V_{0-3}) = 0.00525 / \sqrt{3} = 0.0030 \text{ mL}$ 。所以,

$$u(V_0) = \sqrt{0.0030^2 + 0.0061^2 + 0.010^2} = 0.0121 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_0) = 0.0121 / 5 = 0.0024$$

(3) 标准中间溶液定容体积 V_1 的不确定度

据经验可知,500mL 容量瓶(A 级)重复性标准不确定度: $u(V_{1-1}) = 0.05 \text{ mL}$; 按 JJG196-1990^[12]规定,20℃时其示值允差为±0.25mL,假设为三角形分布, $u(V_{1-2}) = 0.25 / \sqrt{6} = 0.1021 \text{ mL}$; 温度误差引起的不确定度: $\Delta V_1 = 2.1 \times 10^{-4} \times 500 \times 5 = 0.5250 \text{ mL}$, 假设为均匀分布: $u(V_{1-3}) = 0.5250 / \sqrt{3} = 0.3031$ 。所以,

$$u(V_1) = \sqrt{0.1021^2 + 0.3031^2 + 0.05^2} = 0.3237 \text{ mL},$$

$$u_{\text{rel}}(V_1) = 0.3237 / 500 = 0.00065,$$

$$u_{\text{rel}}(\rho_1) = \sqrt{0.0050^2 + 0.0024^2 + 0.00065^2} = 0.0056,$$

$$u(\rho_1) = 0.0056 \times 10 = 0.056 \mu\text{g/mL}$$

则酚标准中间溶液的浓度 $\rho_1 = (10.00 \pm 0.11) \mu\text{g/mL}$ ($k=2$)。同理,标准使用溶液不确定度评价数学模型为: $\rho_1 V_3 = \rho_2 V_2$, 所以,

$$\rho_2 = \rho_1 V_3 / V_2$$

其中, ρ_2 —标准使用溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_2 —标准使用溶液定容的体积 (mL); ρ_1 —标准中间溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_3 —移取标准中间溶液的体积 (mL)。

(1) 标准使用溶液定容体积 V_2 的不确定度

据经验可知,100mL 容量瓶(A 级)重复性标准不确定度: $u(V_{2-1}) = 0.012 \text{ mL}$; 按 JJG196-1990^[12]规定,20℃时其示值允差为±0.10mL,假设为三角形分布, $u(V_{2-2}) = 0.10 / \sqrt{6} = 0.041 \text{ mL}$; 温度误差引起的不确定度: $\Delta V_2 = 2.1 \times 10^{-4} \times 100 \times 5 = 0.1050 \text{ mL}$, 假设为矩形分布, $u(V_{2-3}) = 0.105 / \sqrt{3} = 0.0606 \text{ mL}$ 。所以,

$$u(V_2) = \sqrt{0.041^2 + 0.0606^2 + 0.012^2} = 0.0741 \text{ mL},$$

$$u_{\text{rel}}(V_2) = 0.0741 / 100 = 0.00074$$

(2) 移取标准中间溶液的体积 V_3 的不确定度

据经验可知,10mL 单标线移液管的重复性标

准不确定度: $u(V_{3-1}) = 0.010 \text{ mL}$; 按 JJG196-1990^[12]规定,20℃时其示值允差为±0.020mL,假设为三角形分布, $u(V_{3-2}) = 0.020 / \sqrt{6} = 0.0082 \text{ mL}$; 温度误差引起的不确定度: $\Delta V_3 = 2.1 \times 10^{-4} \times 10 \times 5 = 0.0105 \text{ mL}$, 假设为矩形分布, 那么 $u(V_{3-3}) = 0.0105 / \sqrt{3} = 0.0061 \text{ mL}$ 。所以,

$$u(V_3) = \sqrt{0.010^2 + 0.0061^2 + 0.0082^2} = 0.0143 \text{ mL},$$

$$u_{\text{rel}}(V_3) = 0.0143 / 10 = 0.0014,$$

$$u_{\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{0.0056^2 + 0.0014^2 + 0.00074^2} = 0.0058,$$

$$u(\rho_2) = 0.0058 \times 1 = 0.0058 \mu\text{g/mL}$$

标准使用溶液的浓度 $\rho_2 = (1.00 \pm 0.012) \mu\text{g/mL}$ ($k=2$)。

3.1.2 标准系列溶液的不确定度

按第 1.2 节(2)的步骤配制标准系列溶液,浓度均表示为 10mL 三氯甲烷萃取剂中的浓度。其中 0.5mL、1.0mL 用 1mL 移液器,3mL、5mL 用 5mL 移液器,10mL 用 10mL 单标线移液管(A 级)移取。

数学模型为: $\rho_i = \rho_2 V_i / V$,

不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_i) = u_{\text{rel}}^2(\rho_2) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(V_i)$$

式中: ρ_i —该标准溶液的浓度 (ng/mL); V —该标准溶液的定容体积 (mL); ρ_2 —标准使用溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_i —各标准点移取标准使用溶液的体积 (mL)。

其中标准使用溶液 $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.0058$; 10mL 三氯甲烷萃取剂体积的不确定度 $u_{\text{rel}}(V) = 0.0014$ 。所用移液器的重复性不确定度和示值允差按 JJG 646-2006^[13]的规定。其不确定度如表 1 所示。

3.2 重复性测量的不确定度

采用分光光度计对第 1.2 节配制的样品和标准溶液进行测定。于波长 460nm 处,用 2cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测定吸光度,分别测定 5 次。测定结果如表 2 所示。其不确定度评定属于 A 类评定^[14],是从重复测量的分散性实验估计得到的不确定度分量, y_i 是多次测量结果的平均值,平均值的标准不确定度 dy_i 采用平均值的标准偏差。

3.3 标准曲线拟合产生的不确定度

采用不确定度传递模型^[11]对 x_i 、 dx_i 、 y_i 、 dy_i 四组数据进行双误差曲线回归,得到曲线方程 $y = 0.0069 + 0.4333x$, 相关系数 $r = 0.9993$, 其中 $a = 0.0069 \pm 0.0016$, $b = 0.4333 \pm 0.0019$ 。而对于任一标准点系列的测量值 y_i ,可以通过回归曲线方程,得到各

表 1 标准系列溶液的不确定度
Table 1 Uncertainty evaluation of standard solutions

标准系列 x_i $/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	重复性 不确定度 $/\text{mL}$	移取标准使用溶液体积 V_i 的不确定度 示值允差 (三角形分布) $/\text{mL}$	温度引起的不确定度 (矩形分布) $/\text{mL}$	相对合成 不确定度	相对合成不 确定度 (总)	合成不 确定度 (总) $\text{d}x_i$ $/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
0.05	0.0025	$0.005/\sqrt{6}=0.0020$	$2.1\times 10^{-4}\times 0.5\times 5/\sqrt{3}=0.0003$	0.0064	0.0088	0.00044
0.1	0.005	$0.010/\sqrt{6}=0.0041$	$2.1\times 10^{-4}\times 1\times 5/\sqrt{3}=0.0006$	0.0065	0.0088	0.0088
0.3	0.006	$0.015/\sqrt{6}=0.0061$	$2.1\times 10^{-4}\times 3\times 5/\sqrt{3}=0.0018$	0.0029	0.0066	0.0020
0.5	0.010	$0.030/\sqrt{6}=0.012$	$2.1\times 10^{-4}\times 5\times 5/\sqrt{3}=0.0030$	0.0032	0.0068	0.0034
1.0	0.010	$0.020/\sqrt{6}=0.0082$	$2.1\times 10^{-4}\times 10\times 5/\sqrt{3}=0.0061$	0.0014	0.0061	0.0061

注:标准系列溶液各浓度的不确定度具体计算过程参见第 3.1.1 节

表 2 标准溶液的吸光度值 y_i 及其不确定度 $\text{d}y_i$
Table 2 Absorbance and uncertainty of standard solutions

浓度 x_i $/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	吸光度					平均值 y_i 的标准 偏差 $\text{d}y_i$
	1	2	3	4	5	
0.05	0.015	0.014	0.013	0.012	0.011	0.013 0.000707
0.1	0.047	0.047	0.046	0.046	0.045	0.046 0.000374
0.3	0.14	0.139	0.138	0.137	0.136	0.138 0.000707
0.5	0.226	0.225	0.224	0.223	0.223	0.224 0.000583
1.0	0.442	0.441	0.44	0.439	0.438	0.44 0.000707

表 3 标准点在拟合曲线上的回归值 x_c 和回归残差 $\text{d}x_c$
Table 3 Regression value and deviation of standard solutions

x_i $/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\text{d}x_i$	y_i	$\text{d}y_i$	x_c	$\text{d}x_c$	对总不确定度的贡献率/%		
						$\text{d}x_c$	$\text{d}x_i$	$\text{d}y_i$
0.05	0.00044	0.013	0.000707	0.0142	0.0368	99.94	0.01	0.04
0.1	0.00088	0.046	0.000374	0.0903	0.00705	97.69	1.24	1.06
0.3	0.0020	0.138	0.000707	0.3027	0.00483	78.29	13.65	8.05
0.5	0.0034	0.224	0.000583	0.5012	0.00315	42.65	50.01	7.33
1.0	0.0061	0.440	0.000707	0.9997	0.00267	15.21	79.29	5.50

点的回归值 x_c 和曲线拟合过程中引入的标准不确定度即回归残差 $\text{d}x_c$ 。见表 3。

其中标准曲线范围内的任意点 x , 由曲线拟合过程带来的标准不确定度 $\sigma_x=\text{d}x_c$, 计算公式详见文献[10]。

3.4 合成标准的不确定度

对于每一测量点, 其标准不确定度的估计值可由公式计算, 详见文献[10]。拟合曲线各标准点的合成不确定度如表 4 所示。

4 样品的测定及其不确定度的评定

4.1 不确定度传递模型中考虑到的不确定度

依照第 1.2 节第(3)的步骤对水样进行处理、测定, 吸光度为 0.104、0.104、0.105、0.107、0.106。可计算出平均值 $y=0.105$, 通过曲线回归拟合得到 $x_c=0.227$, 回归残差 $\text{d}x_c=0.00541$ 。用插值法算得标准溶液引入的标准不确定度 $\text{d}x_i=0.00159$, 吸光度标准不确定度 $\text{d}y_i=0.000588$ 。则由标准溶液、曲线拟合和测

表 4 各标准点的合成不确定度($k \cdot dx$)

Table 4 Combined uncertainty ($k \cdot dx$) of every standard solution

x_i / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	y_i	x_c / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$k \cdot dx$ / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	相对误差 $RE/\%$
0.05	0.013	0.0142	0.0736	518.31
0.1	0.046	0.0903	0.0143	15.84
0.3	0.138	0.3027	0.0109	3.60
0.5	0.224	0.5012	0.0096	1.92
1.0	0.440	0.9997	0.0137	1.37

注:此处相对误差为总不确定度占实测值的百分比,即误差
 $RE=k \cdot dx/x_c \times 100\%$

量过程等引入的不确定度分量得到的相对合成不确定度为:

$$\begin{aligned} &\sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2 + \left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2 + \left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{0.00159}{0.277}\right)^2 + \left(\frac{0.000588}{0.105}\right)^2 + \left(\frac{0.00541}{0.277}\right)^2} \\ &= 0.0211 \end{aligned}$$

4.2 水样在预蒸馏、萃取等前处理过程中产生的不确定度

样品前处理包括样品预蒸馏、接收蒸馏液、三氯甲烷萃取、转移等过程,由于实验操作复杂,各环节引入的不确定度分量难于量化。根据历史数据和经验^[6-7],估计样品前处理过程中产生的误差不超过测量结果的 5%,按均匀分布考虑,包含因子 $k=\sqrt{3}$,则转换计算相对标准不确定度为:5%/ $\sqrt{3}$ 。

另外,在实验过程中,还进行了加标回收实验。随机抽取 3 个水样各取 250mL,分别加入 5.0mL 标准使用液,则萃取后 10mL 三氯甲烷中挥发酚的浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。加标回收率数据如表 5 所示。

回收率的不确定度^[15]按 JJF 1059-1999《测量不确定度评定与表示》^[16]中第 5.8 节计算: $u^2(Rec)=\frac{(b_++b_-)^2}{12}$,其中 $b_+=92\%-100.0\%=-8.0\%$, $b_-=100.0\%-82.0\%=18.0\%$,则 $u_{rel}(Rec)=u(Rec)=0.029$ 。

回收率的不确定度包含了对水样进行预蒸馏、萃取等前处理时引入的不确定度,所测结果与历史数据和经验估算结果相一致。因此在本实验中,水样在预蒸馏、萃取等前处理过程中产

生的不确定度估算为 0.029。

4.3 量取原水样体积引入的不确定度

据经验可知,250mL 容量瓶(A 级)重复性标准不确定度: $u(V_{250-1})=0.02\text{mL}$;按 JJG196-1990^[12]规定,20℃时其示值允差为 $\pm 0.15\text{mL}$,假设为三角形分布, $u(V_{250-2})=0.15/\sqrt{6}=0.061\text{mL}$;温度误差引起的不确定度: $\Delta V_{250}=2.1 \times 10^{-4} \times 250 \times 5=0.263\text{mL}$,假设为矩形分布, $u(V_{250-3})=0.263/\sqrt{3}=0.152\text{mL}$ 。所以,

$$\begin{aligned} u(V_{250}) &= \sqrt{0.02^2 + 0.061^2 + 0.15^2} = 0.165\text{mL}, \\ u_{rel}(V_{250}) &= 0.165/250 = 0.00066 \end{aligned}$$

4.4 合成标准的不确定度

原水样中挥发酚测定的不确定度来源主要包括标准系列溶液配制、标准曲线拟合、重复性测量、水样预蒸馏、萃取等前处理过程中和原水样的量取 5 部分产生的不确定度。根据公式

$$\begin{aligned} \frac{dx}{x} &= \sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2 + \left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2 + \left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2 + 0.029^2 + 0.00066^2} \\ &= 0.036 \end{aligned}$$

相对合成标准的不确定度

$$dx/x = \sqrt{0.0211^2 + 0.029^2 + 0.00066^2} = 0.036。$$

由标准曲线拟合回归得到的 x 为萃取后三氯甲烷中挥发酚的浓度,则

$$\rho_{\text{水}} = \rho_{\text{CHCl}_3} \times \frac{V}{V_{250}}$$

式中: ρ_{CHCl_3} —萃取后三氯甲烷中挥发酚的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$); $\rho_{\text{水}}$ —原水样中挥发酚的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$); V —三氯甲烷萃取液的体积(10mL); V_{250} —量取原水样的体积(250mL)。

已知 $\rho_{\text{水}-1}=x=0.227\mu\text{g}/\text{mL}$,得 $\rho_{\text{水}-0}=0.227 \times 10/250=0.0091\mu\text{g}/\text{mL}$,则 $dx_1=0.036 \times 0.0091=0.00033\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.5 测量结果不确定度报告

取 95%的置信水平,包含因子 $k=2$,所测水样中挥发酚的含量为 $(0.0091 \pm 0.0007)\mu\text{g}/\text{mL}$,允许相对差为 7.69%。

表 5 加标回收率测定结果

Table 5 Results of recovery determination

编号	蒸馏水空白	吸光度	原样浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	加标后浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	加标回收率/%
水样 1	0.081	0.287	<0.002	0.46	92.0
水样 2	0.081	0.268	<0.002	0.42	84.0
水样 3	0.081	0.266	<0.002	0.41	82.0

5 结 论

(1) 本文依据 GB/T 5750.4-2006 4-氨基安替吡啉三氯甲烷萃取分光光度法测定了地下水中挥发酚的含量, 并采用不确定度连续传递模型对其测量的不确定度进行了评定, 使繁琐的不确定度评定过程变得更加简练、清晰、易懂。

(2) 有的文献考虑了检测仪器分光光度计引入的不确定度^[5-6]。由于其影响很小, 本文予以忽略。而对标准溶液配制引入的不确定度、重复性测量过程引入的不确定度、曲线拟合产生的不确定度、水样在预蒸馏及萃取等前处理过程中产生的不确定度、原水样的量取体积引入的不确定度等几个主要不确定度的来源进行了分析评定。

(3) 对于所测低浓度的样品, 曲线拟合、样品前处理过程产生的不确定度所占比例较大, 在实际操作时应给予足够的重视, 以获得较小的测量不确定度, 使测量的精度较高, 从而提高其使用价值。另外, 在实际实验过程中, 也可依照相关文献提出的几点建议严格操作, 将会提高测量结果的准确度和可信度^[1, 17-19]。

参考文献

[1] 韩伟, 杨红, 王宝书. 测定水中挥发酚的几点体会[J]. 黑龙江环境通报, 2003, 27(4): 34-36.
[2] 邹云娣. 水中挥发酚的测量不确定度评定[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 30-32.
[3] 杨立武. 水中挥发酚测定的不确定度分析[J]. 安徽预防医学杂志, 2005, 11(6): 352-353.

[4] 杨敏国. 4-氨基安替比林直接光度法测定水中挥发酚含量的不确定度评定[J]. 福建分析测试, 2007, 16(3): 79-83.
[5] 冯立顺, 刘洪燕. 4-氨基安替比林分光光度法测定水中挥发酚的不确定度评定[J]. 冶金分析, 2007, 27(7): 76-78.
[6] 康来钧. 测定水中挥发酚的测量不确定度评定[J]. 环境研究与监测, 2008, 21(4): 13-17.
[7] 王明璐. 4-氨基安替比林萃取光度法测定水中挥发酚的不确定度评定[J]. 环境科技, 2009, 22(增刊 1): 34-35.
[8] 李秀珍, 李斌莲, 李巨峰, 等. 水样品中挥发酚的测量不确定度的评定方法[J]. 油气田环境保护, 2009, 19(3): 48-50.
[9] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全研究所等单位起草. 生活饮用水标准检验方法——感官性状和物理指标 (GB/T 5750.4-2006) [S]. 2006.
[10] 刘建坤, 朱家平, 郑荣华. 分光光度法测定地下水中亚硝酸根的不确定度评定[J]. 分析试验室, 2009, 28(B05): 113-117.
[11] 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.
[12] 杜书立, 张志清, 等(起草). 中华人民共和国国家计量检定规程——常用玻璃量器 (JJG 196-1990) [S]. 1990.
[13] 中华人民共和国国家计量检定规程——移液器 (JJG 646-2006) [S]. 2006.
[14] 张珑, 佟林, 暴雪松, 等. 化学分析测量不确定度评定 (JJF 1135-2005) [S]. 2005.
[15] 蔡玉曼. 硅钼蓝分光光度法测定钛铁矿中二氧化硅不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 123-126.
[16] 国家质量技术监督局. 测量不确定度评定与表示 (JJF 1059-1999) [S]. 1999.
[17] 邓晓江. 浅谈用 4-PAA 法测定挥发酚的几点体会[J]. 人民珠江, 2002, 2: 52-54.
[18] 金中华. 用 4-PAA 萃取光度法测定挥发酚的几点体会[J]. 甘肃环境研究与检测, 2001, 14(4): 219-220.
[19] 高明勇. 4-氨基安替比林分光光度法测定水中挥发酚常见问题探讨[J]. 滁州职业技术学院学报, 2009, 8(2): 53-54.