

气相分子吸收光谱法测定水中总氮浓度不确定度评定

刘丰奎¹ 郝俊¹ 刘盼西¹ 孙璐¹ 曾祥丽¹ 刘剑萍¹ 陆耀¹ 汪雨^{2*}

(1. 上海安杰环保科技股份有限公司, 上海 201906; 2. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089)

摘要: 采用气相分子吸收光谱仪测定水样中总氮的浓度, 对其不确定度来源进行分析、评估, 结果表明, 当水样浓度为 0.9787 mg/L 时, 考虑测定过程的标准溶液的配制、曲线拟合、仪器测量重复性等因素对测定结果造成影响, 测得总氮的相对合成标准不确定度为 0.0084 mg/L, 其中最主要的分量是由总氮标准溶液引起的测量不确定度。

关键词: 总氮 测量不确定度 评定 气相分子吸收光谱仪

DOI: 10.3969/j.issn.1001-232x.2018.05.027

Uncertainty evaluation for determination of total nitrogen in water by gas-phase molecular absorption spectrometry. Liu Fengkui¹, Hao Jun¹, Liu Panxi¹, Sun Lu¹, Zeng Xiangli¹, Liu Jianping¹, Lu Yao¹, Wang Yu^{2*} (1. Shanghai AnJie Environmental Protection Science & Technology Co., Ltd., Shanghai 201906, China; 2. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

Abstract: The concentrations of total nitrogen in the water samples were measured by the gas-phase molecular absorption spectrometry. Furthermore, the major sources of the measurement uncertainty were discussed and evaluated. Uncertainty components were analyzed and synthesized, including the standard curve fitting, the preparation of standard solutions and the measurement repeatability. The results showed that the total combined standard uncertainty was 0.0084 mg/L when the concentration of total nitrogen was 0.9787 mg/L. The standard solution of total nitrogen was the main source of uncertainty among these components.

Key words: Total nitrogen; Uncertainty of measurement; Evaluation; Gas-phase molecular absorption spectrometry

1 引言

水中的总氮含量是衡量水质的重要指标之一, 其测定有助于评价水体被污染和自净状况。利用气相分子吸收光谱仪对水中总氮浓度进行测定具有不受水体浊度、色度、金属离子干扰等影响, 能够快速、准确地测定等特点^[1], 气相分子吸收光谱仪作为一种新型水质分析检测仪器, 已经在各级环境监测机构逐步开始推广使用, 已经有较多的应用研究成果, 但相关基础研究工作较少。本文针对气相分子吸收光谱仪总氮测量过程中各种因素对测定结果不确定度的影响, 对测定结果进行不确定度评定, 为方法及仪器的可靠性提供一个参考依据。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

气相分子吸收光谱仪: 型号为 AJ-3000 Plus(上

海安杰环保科技股份有限公司)。

总氮标准溶液: 编号 GSB 04-2837-2011(b), 国家有色有色金属及电子材料分析测试中心。

碱性过硫酸钾、三氯化钛: 分析纯。

实验用水: 无氨水。

水样: 浓度为 1.00 mg/L(由标准溶液配制所得)。

2.2 方法依据及原理

方法依据: 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ/T199—2005。

方法原理: 在 120℃~124℃ 碱性介质中, 加入过硫酸钾氧化剂, 将水样中的含氮化合物氧化成硝酸盐后, 在 70±2℃ 温度下, 三氯化钛可将硝酸盐氮迅速还原分解, 产生的一氧化氮用载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中, 在 214.4 nm 波长处测得的吸光度与总氮浓度符合朗伯-比尔定律。

2.3 实验步骤

标准曲线绘制:配置浓度为 0.00、0.20、0.40、0.80、2.00、4.00 总氮标准系列溶液,放置于自动进样器相应的位置上,设置软件后测定。

水样的测定:取配置好的水样,重复 6 次测定。

2.4 数学模型

标准曲线回归方程: $y = bx + a$ (1)

水样中的总氮浓度: $C = \frac{C_V}{V} \times N$ (2)

式(1)中: y :吸光度, x :浓度值(mg/L), b :斜率, a :截距。

式(2)中: C :水样中总氮浓度(mg/L), C_V :回归方程理论值(mg/L), V :取样体积(mL), N :水样稀释倍数。

3 结果与分析

3.1 水中总氮浓度的不确定度分量来源分析

测量不确定度来源有以下几个方面:①总氮标准溶液引入的不确定度 U_1 ;②稀释配置标准溶液引入的不确定度 U_2 ;③回归直线拟合引入的不确定度 U_3 ;④因气相分子吸收光谱仪的性能而产生的不确定度 U_4 。

3.2 水中总氮浓度的不确定度分量评估

气相分子吸收光谱法测定水样中总氮的标准曲线测定值见表 1。浓度为 1.00mg/L 的水样(由标准溶液配制所得)重复测定 6 次,测定数据见表 2。

表 1 总氮标准曲线测定结果

序号	1	2	3	4	5	6
总氮浓度(mg/L)	0.00	0.20	0.40	0.80	2.00	4.00
吸光度	0.0000	0.0095	0.0195	0.0383	0.0959	0.1916

表 2 水样重复测定结果

序号	1	2	3	4	5	6	均值
吸光度	0.0465	0.0470	0.0472	0.0469	0.0469	0.0472	0.0470
浓度(mg/L)	0.9687	0.9791	0.9833	0.9790	0.9790	0.9833	0.9787

3.2.1 总氮标准溶液引入的不确定度

总氮标准储备液(1000mg/L),证书给出的相对不确定度为 0.7%,属正态分布。取 $k = 2$,其相对不确定度为 $U_1 = 0.7\% / 2 = 0.35\%$ 。

3.2.2 稀释配置标准溶液引入的不确定度

配制总氮标准使用液时,首先吸取 10mL 总氮标准溶液(浓度为 1000mg/L)至 1000mL 容量瓶

中,再用无氨水稀释定容摇匀,此时即得 10mg/L 总氮标准使用液。其不确定度由量器示值允差和实验时温度差异两方面引入,移液管及容量瓶的不确定度见表 3。

$$U_2 = \sqrt{u_{10}^2 + u_{1000}^2} \\ = \sqrt{(0.120\%)^2 + (0.032\%)^2} = 0.12\%$$

表 3 移液管及容量瓶的不确定度

规格	单标单标容器允差 ($k = \sqrt{3}$, mL)	温度差异($\pm 2^\circ\text{C}$) ($k = \sqrt{3}$, mL)	合成 μ	相对 U_i (%)
10 mL 单标移液管	$0.020/\sqrt{3} = 0.012$	$(2.1 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-5}) \times 10 \times 2/\sqrt{3} = 2.24 \times 10^{-3}$	0.012	0.120
1000mL 容量瓶	$0.40/\sqrt{3} = 0.231$	$(2.1 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-5}) \times 1000 \times 2/\sqrt{3} = 0.224$	0.322	0.032

备注:水的温度膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$,玻璃的膨胀系数为 $1.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。

3.2.3 回归直线拟合引入的不确定度

根据表 1 数据, 回归方程: $y = 0.0479x + 0.0001$, 相关系数 $r = 1.0000$, $a = +0.0001$, $b = 0.0479$ 。根据化学分析中不确定度的评估指南^[2], 回归直线的实验标准偏差由下式计算:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{n - 2}}$$

式中 y_i : 各浓度点测得的吸光度, x_i : 标准系列各点的浓度值 (mg/L), n : 回归直线浓度点总数 ($n=6$)。

将各数值代入上式算得: $s = 0.0000067$

回归直线拟合的不确定度为:

$$u = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

式中: p —样品测定次数 ($p = 6$), x_0 —测试水样中亚硝酸盐氮浓度 (mg/L), \bar{x} —回归直线各浓度点的均值 (mg/L)。

将各数值代入上式算得: $u = 0.00026$ 。

回顾直线引入的相对标准不确定度为 $U_3 = U/x_0 = 0.000262/0.9787 \times 100\% = 0.027\%$

3.2.4 因气相分子吸收光谱仪的性能而产生的不确定度

评定的方式可实地进行测量, 求出测量仪器重复性的标准不确定度^[3,4]。浓度为 1.00mg/L 的测试水样经气相分子吸收光谱仪重复测定 6 次, 其相对偏差:

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=6} [c_i - \bar{c}]^2}{n - 1}} \times \frac{1}{\bar{c}} \times 100\% = 0.55\%$$

重复测定水中总氮引入的标准不确定度为:

$$U_4 = RSD / \sqrt{6} = 0.22\%$$

3.3 合成标准不确定度

上述测定水中亚硝酸盐氮含量的各不确定度

分量相互独立, 则相对合成标准不确定度为:

$$U = \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + U_4^2} \\ = \sqrt{(0.35\%)^2 + (0.12\%)^2 + (0.27\%)^2 + (0.22\%)^2} \\ = 0.43\%$$

则合成标准不确定度为: $U_c = 0.43\% \times 0.9787 \text{ mg/L} = 0.0042 \text{ mg/L}$ 。

3.4 扩展不确定度

测量结果相对扩展不确定度 $\mu = k \times U_c$, 取包含因子 $k = 2$ 。 $\mu = 0.0084 \text{ mg/L}$ 。

因此, 测定结果表示为: $C = (0.9787 \pm 0.0084) \text{ mg/L}$ 。

4 结果与讨论

通过以上计算分析过程可知: 利用气相分子吸收光谱法测定水中总氮浓度时, 总氮标准溶液引入的不确定度是主要的不确定度来源, 因气相分子吸收光谱仪的性能而产生的不确定度次之。为了尽可能降低测量不确定度的值, 应做到: 在分析检测过程中严格按照实验室操作规范, 实验室中使用的各种仪器和量器须经检定或校正合格并在有效期内, 制备标准使用液的过程中, 要规范操作, 准确量取。

参考文献

- [1] 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法 HJ/T199-2005 [S].
- [2] 国家质量技术监督局计量司组编. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000.
- [3] 但德忠. 环境监测中仪器分析方法不确定度的评估(1) [J]. 四川环境, 2007, 26(2): 42-48.
- [4] 但德忠, 沈璐, 祝艳涛. 环境试样分析[J]. 分析实验室, 2006, 25(6): 96-122.

收稿日期: 2018-08-31

作者简介: 刘丰奎, 男, 1984 年生, 高级工程师, 理学学士, 主要从事分析设备技术开发, E-mail: 182376777@163.com。

通讯作者: E-mail: wyrain68@163.com。