

气相分子吸收光谱法测定水中硫化物浓度不确定度评定

连正豪

(上海市闵行环境监测一站, 上海 201100)

摘要:采用气相分子吸收光谱仪法测定水样中硫化物的浓度, 对其不确定度来源进行分析、评估。结果表明, 当水样浓度为 3.42mg/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, 测得硫化物的相对合成标准不确定 0.13mg/L, 其中最主要的分量是由硫化物标准溶液引起的测量不确定度。

关键词:硫化物; 测量不确定度; 评定; 气相分子吸收光谱仪

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

文章编号 1007-0370(2013)05-0155-03

The uncertainty evaluation of determination of concentration of sulfur compounds in water by Gas-phase molecular absorption spectrometric

Lian Zhenghao

(Shanghai Minhang Environmental Monitoring Station 1, Shanghai 201100)

Abstract: Analyze and evaluate the sources of uncertainty of the determination of concentration of sulfur compounds in the water sample by Gas-phase molecular absorption spectrometer. The results show that, when the water sample concentration of 3.42mg/L, consider the factors affect the measurement results such as determination of the process of the preparation of the standard solution, curve fitting, and instrument measurement repeatability, the relative combined standard uncertainty is 0.13 mg/L, in which the main component is caused by sulfide standard solution measurement uncertainty.

Key words: Sulfide; Measurement Uncertainty; Evaluation; Gas-phase molecular absorption spectrometer

硫化物是环境水体污染的一项重要指标, 因其对水生生物和人体具有很高的毒性而备受关注。它是水质监测的一个重要参数。水中硫化物的测定通常有亚甲蓝比色法和碘量滴定法, 这些方法操作繁琐, 样品的前处理过程复杂, 耗时费力。利用气相分子吸收光谱仪对水中硫化物浓度进行测定, 样品前处理过程简单, 所需配制的试剂少, 仪器操作过程方便。但由于气相分子吸收光谱仪作为一种新型的国产仪器, 目前使用不是十分普遍, 相关研究工作也不多。本文考虑到测量过程中各种因素对测量结果不确定度的影响, 采用气相分子吸收光谱法对水中硫化物进行测量, 并对测定结果不确定度进行评定, 给方法的可靠性提供一个定量的质量依据。

1 实验材料和方法

1.1 仪器与试剂

AJ-2100 型气相分子吸收光谱仪, 上海安杰环保科技有限公司; 硫化物标准溶液, 编号 104408 (环境保护部标准样品研究所); 磷酸、过氧化氢, 乙酸锌 + 乙酸钠固定液; 实验用水: 电导率 $\leq 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子

水; 碱性除氧去离子水; 所用化学试剂为分析纯。

1.2 方法依据

采用 HJ/T 200—2005 水质硫化物的测定: 气相分子吸收光谱法。

2 测量数学模型

标准曲线回归方程: $y = bx + a$ (1)

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

水样中硫化物的浓度: 硫化物 (以 S 计) 的含量

(mg/L) 按下式计算: 硫化物 $C = \frac{M - M_0}{V}$ (2)

式(2)中: c - 测量水样中硫化物浓度 (mg/L), m - 根据校准曲线计算出水样中硫化物量 (μg); m_0 - 根据校准曲线计算出的空白量 (μg); V - 取样体积 (ml)。

3 水中硫化物浓度的不确定度评估

3.1 水中硫化物浓度的不确定度来源

测量不确定度来源有以下几个方面: ①回归直线拟合引入的不确定度 U_1 ; ②硫化物标准溶液引入的不

确定度 U_2 ；③稀释配制标准使用液引入的不确定度 U_3 ；④气相分子吸收光谱仪性能产生的不确定度 U_4 。

3.2 水中硫化物测定的不确定度分量评估

标准系列测定数据见表 1。
浓度为 3.40mg/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 标准溶液与吸光度数据

分析编号	1	2	3	4	5	6
硫化物质量 ug	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00
原始吸光度 A0	0.0001	0.0441	0.0833	0.1265	0.1651	0.2057
吸光度 A - A0	0.0000	0.0440	0.0832	0.1264	0.1650	0.2056

表 2 水样重复测定结果

次 数 n	1	2	3	4	5	6	均 值
吸光度 A	0.1399	0.1427	0.1405	0.1403	0.1390	0.1387	0.1402
浓度 c (mg/L)	3.41	3.48	3.43	3.42	3.39	3.37	3.42

3.2.1 回归直线拟合的标准不确定度 U_1

根据表 1 数据,回归方程: $y = 0.0410x + 0.0016$,
相关系数 $r = 0.9998$, $b = 0.0410$, $a = 0.0016$ 。根据
化学分析中不确定度的评估指南,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: $S = 1.52 \times 10^{-3}$

回归直线拟合引入的不确定度为:

$$U_1 = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

式中: n - 标准溶液的测量点数目,本实验为 6
; p - 试样的平行测定次数,本实验为 6; x_i - 各点标
准溶液浓度(mg/L); $\bar{x}$ - 回归直线各点浓度的均值
(mg/L); $\bar{c}$ - 测试水样中硫化物浓度的平均值(mg/

L);将各数值代入上式算得: $U_1 = 0.0229 \text{ mg/L}$ 。相对
标准不确定度为: $U_{rel}(1) = U_1 / \bar{c} = 0.0229 / 3.42 = 0.$
67%

3.2.2 硫化物标准溶液引入的不确定度 U_2

硫化物标准溶液浓度为(104408 , $K = 2$) $100 \pm 3 \%$
 $\mu\text{g/mL}$, L),证书给出的相对不确定度为 3%,按均匀分
布转化成标准不确定度, $K = \sqrt{3}$, 其标准不确定度为:
 $U_2 = 3 / \sqrt{3} = 1.732 \mu\text{g/mL}$;

相对标准不确定度为: $U_{rel}(2) = \frac{U_2}{100} = \frac{1.732}{100} = 1.$
70%。

3.2.3 配置硫化物标准使用液引入的不确定度 U^3

5mg/L 硫化物标准使用液: 将 100mg/L 的硫化物
标准溶液用 10mL 单标移液管取 10mL 至 200mL 容量
瓶中定容得到,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,单标移液管及容量瓶的不确定
度见表 3。

表 3

规 格	单标容器允 ($k = \sqrt{3}$, ml)	温度差异($\pm 2^\circ\text{C}$) ($k = \sqrt{3}$, ml)	合成 $U(vi)$	相对 $U_{rel}(vi)$ (%)
10mL A 级单标移液管 (V10)	$0.020 / \sqrt{3} = 0.012$	$(2.1 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-5}) \times 10 \times 2 / \sqrt{3}$	1.22×10^{-2}	0.12
200mL A 级单标容量瓶 (V200)	$0.15 / \sqrt{3} = 0.087$	$(2.1 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-5}) \times 200 \times 2 / \sqrt{3}$	9.79×10^{-2}	0.049

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 $1.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$

相对标准不确定度为: $U_{rel(1)} =$

$$\sqrt{(0.12/100)^2 + (0.049/100)^2} = 0.13\%$$

3.2.4 气相分子吸收光谱仪测量性能(即定量重复性)的不确定度 U_4

评定的方式可实际进行测量,求出测量仪器重复性的标准不确定度 U_4 。浓度为 3.40mg/L 的测试水样经气相分子吸收光谱仪重复测定六次,其相对偏差:

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{c}} \times 100\% = 1.10\%$$

重复测定水中硫化物引入的相对标准不确定度

为:

$$U_{rel(4)} = RSD/\sqrt{6} = 0.45\%$$

4 各相对标准不确定度分量

表4 各相对标准不确定度分量一览表

分量符号	名称	相对标准不确定度%
$U_{rel(1)}$	回归直线拟合的相对标准不确定度	0.67
$U_{rel(2)}$	硫化物标准溶液引入的相对标准不确定度	1.70
$U_{rel(3)}$	配置硫化物标准使用液引入的相对标准不确定度	0.13
$urel(4)$	气相分子吸收光谱仪测量性能(即定量重复性)的相对标准不确定度	0.45
U_{rel}	被测样品溶液相对标准不确定度	1.83

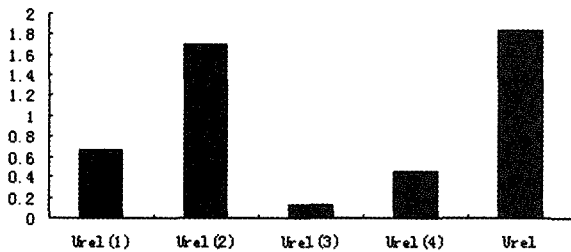


图1 各相对标准不确定度分量直方图

5 合成标准不确定度

上述测定水中硫化物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:

$$U_{rel} = \sqrt{U_{rel(1)}^2 + U_{rel(2)}^2 + U_{rel(3)}^2 + U_{rel(4)}^2} = 1.83\%$$

则合成标准不确定度为: $U_c = 1.83\% \times 3.42\text{mg/L} = 0.063\text{mg/L}$ 。

6 扩展不确定度

测量结果相对扩展不确定度: $U = k \times U_c$, 取包含因子 $k = 2$ 。 $U = k \times u_c = 2 \times 0.063\text{mg/L} = 0.13\text{mg/L}$ 因此,测定结果表示为: $C = (3.42 \pm 0.13)\text{mg/L}$

7 结果讨论

依据 $HJ/T 200-2005$ 水质硫化物的测定气相分子吸收光谱法,测得水样中硫化物浓度为 $(3.42 \pm 0.13)\text{mg/L}$ 。由以上不确定度分量评定的过程可以看出:①利用气相分子吸收光谱法测定水样中硫化物含量,其主要不确定度来源为硫化物标准溶液引入的不

确定度(1.70%),而由标准曲线拟合计算样品浓度所带来的不确定度 μ_{xo} (0.67%)次之。由此可见,利用气相分子吸收光谱法测定水样中硫化物含量方法十分可靠,和常规亚甲蓝比色法或碘量滴定法相比优越性明显,在环境监测实验室值得推广使用。②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,使用标准物质和试剂应符合方法规定要求。綜上述,对测量结果的不确定度评定,有利于实验室的质量控制。

参考文献

- [1]水和废水监测分析方法/国家环境保护总局编,《水和废水监测分析方法》编委会编(第四版)北京:中国环境科学出版社,2002.12
- [2] $HJ/T 200-2005$ 水质硫化物的测定气相分子吸收光谱法。
- [3]中华人民共和国国家标准, $JJF 1059-1999$, 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国计量出版社,1999.
- [4] 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 北京:中国计量出版社,2000.
- [5] $JJG 196-2006$ 常用玻璃量器检定规程。
- [6] $JJF 1135-2005$ 化学分析测量不确定度评定。
- [7] 但德忠. 环境监测中仪器分析方法不确定度的评估(I)[J]. 四川环境,2007,26(2):42~48.

收稿日期:2013-3-2

作者简介:连正豪(1963-),男,工程师,从事环境监测质量控制工作。