

## 邻二氮菲分光光度法测定水样中铁的不确定度评定

王春燕<sup>1</sup>, 刘逸<sup>2</sup>, 杨胜园<sup>3</sup>, 袁雪峰<sup>3</sup>

(1. 南华大学 医学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 衡阳县人民医院, 湖南 衡阳 421200;  
3. 南华大学 公共卫生学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:**对邻二氮菲分光光度法测水中铁的不确定度来源进行分析、计算和合成, 实验结果为邻二氮菲分光光度法测水中铁的不确定度为  $\pm 0.327$  mg/L. 影响不确定度测定结果的因素主要来源于水样的重复测定和标准曲线的拟合.

**关键词:**铁; 分光光度法; 不确定度; 评定

**中图分类号:** O657.3      **文献标识码:** A

## Evaluation of Uncertainty of Measuring Ferrum in Water by Ferrosin Spectrophotometry

WANG Chun-yan<sup>1</sup>, LIU Yi<sup>2</sup>, YANG Shen-yuan<sup>3</sup>, YUAN Xue-feng<sup>3</sup>

(1. Medicine College, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;

2. Hengyang County People's Hospital, Hengyang, Hunan 421200, China;

3. School of Public Health, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** The main source of the uncertainty of measuring ferrum with ferrosin spectrophotometric method is analyzed, calculated and synthesized. The uncertainty in detecting ferrum by ferrosin spectrophotometric is  $\pm 0.327$  mg/L. The main source of uncertainty in detecting ferrum by ferrosin spectrophotometric arise from repeated measurement of the sample and the combination of standard curve.

**Key words:** ferrum; spectrophotometric; uncertainty; evaluate

不确定度是对检测结果真实值的估计, 是表征合理地赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数, 是对测量结果质量的定量表征<sup>[1]</sup>. 随着社会的发展, 对测试结果的准确性要求不断提高, 因此, 对检测结果的不确定度评定日益重要. 1999年国家质量技术监督局对国家认可实验室提出了测定结果必须进行不确定度评定和表示

的要求<sup>[1]</sup>.

铁作为水体中的常见元素, 主要来源于电镀、冶金和化学工业等企业的废水排放. 邻二氮菲分光光度法测定铁是环境监测常用的方法之一. 本文按照 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》原理, 对邻二氮菲分光光度法测定铁的不确定度进行评定.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

723-B型分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);

0.15% 邻二氮菲水溶液;10% 盐酸羟胺溶液;1 mol/L 醋酸钠溶液.

所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水.

### 1.2 实验方法

取6只50 mL的容量瓶,分别加入0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL 0.1 mg/mL 铁标准溶液,1 mL 10% 盐酸羟胺,2 mL 0.15% 邻二氮菲和5 mL 1 mol/mL 的醋酸钠,蒸馏水定容,摇匀,配置标准系列溶液.静置30 min后,在510 nm波长下,用1 cm的吸收池,以试剂空白为参比液,测定溶液的吸光度,建立线性回归方程.用同样的方法测量水样,根据吸光度值及回归方程计算出水样中铁的含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不确定度因素主要来源

根据标准溶液所测得的吸光度,用最小二乘法拟合标准曲线,表示标准溶液浓度和吸光度的各点不在直线上,拟合过程只能使各点尽可能分布于直线的两侧,因此标准曲线拟合过程会产生不确定度<sup>[2]</sup>.为了保证结果的精确性,对样品进行重复测量,测量结果的差异会引入不确定度<sup>[3]</sup>.测试过程中所使用的玻璃仪器是在20℃校准,玻璃仪器在制造过程中理论体积与实际体积存在一定的差异,水溶液具有一定的膨胀系数等都是引入不确定度的因素<sup>[4]</sup>.

### 2.2 相对标准不确定度的计算

#### 2.2.1 最小二乘法拟合标准曲线引入的相对标准不确定度 $u_{rel(x1)}$ 的计算

对每个浓度的标准溶液测量2次得到相应的

吸光度值  $A_{ij}$ ,由最小二乘法计算得到回归曲线  $y = 0.1965x + 0.0066$ ,相关系数  $r = 0.999$ .由线性回归方程计算出每个标准溶液的拟合值  $A_i$ .  $A_{ij}$  值和  $A_i$  值如表1所示.线性回归方程的标准偏差  $u_{(y)}$ .由公式(1)求得:

$$u_{(y)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_{ij} - A_i)^2}{m \times n - 2}} = 5.2 \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中,  $A_{ij}$  为标准溶液的测定吸光度值;  $A_i$  为由线性回归方程计算的吸光度值;  $n$  为标准溶液的个数;  $m$  为标准溶液重复测量的次数.

表1 标准溶液的吸光度值

Table 1 The absorbency of standard solution

标准浓度 /(mg · L <sup>-1</sup> )	吸光度 $A_{ij}$		回归计算值 $A_i$
0.4	0.080	0.084	0.085
0.8	0.164	0.165	0.164
1.2	0.244	0.243	0.242
1.6	0.327	0.329	0.321
2.0	0.394	0.393	0.400

5次测量水样,其平均值为9.915 mg/L.回归直线拟合引入的标准不确定度由公式(2)求得:

$$u_{(x1)} = \frac{u_{(y)}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{m \times n} + \frac{(X - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} = 1.87 \times 10^{-2} \quad (2)$$

式中,  $b$  - 为标准曲线方程的斜率;  $p$  - 为样品重复测定次数;  $X$  - 样品测定结果平均值;  $\bar{X}$  - 为标准溶液浓度平均值 mg/L;  $X_i$  - 标准溶液的浓度 mg/L;

相对标准不确定度  $u_{rel(x1)}$  分别为:

$$u_{rel(x1)} = 0.0187/9.915 = 1.89 \times 10^{-3} \quad (3)$$

#### 2.2.2 样品重复测定引入的相对标准不确定度 $u_{rel(x2)}$ 的计算

表2 样品重复测定结果

Table 2 The result of repeated measurement of sample

测定次数	1	2	3	4	5	平均值
样品中铁的含量/(mg · L <sup>-1</sup> )	9.483	9.660	10.425	9.978	10.031	9.915

水样重复5次测量,测定结果引入的标准不确定度  $u_{(x2)}$  由公式(2)得出:

$$u_{(x2)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = 0.3636 \quad (4)$$

则样品重复测量引入的相对不确定度<sup>[5]</sup> $u_{\text{rel}(x_2)}$ 为:

$$u_{\text{rel}(x_2)} = \frac{u_{x(2)}}{\sqrt{n} \times \bar{x}} = 1.6 \times 10^{-2} \quad (5)$$

2.2.3 标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}(x_3)}$

2.2.3.1 标准物质称量引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}(x_3)}$

分析天平准确称取 0.215 3 g 标准物质铁铵矾,分析天平的精度为 0.1 mg,最大允许误差为  $\pm 0.1$  mg,按均匀分布  $k = \sqrt{3}$ ,天平带来的标准不确定度  $u_{(x_3)}$  为:

$$u_{(x_3)} = 0.1/\sqrt{3} = 5.8 \times 10^{-2} \quad (6)$$

由天平称量引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}(x_3)}$  为:

$$u_{\text{rel}(x_3)} = 5.8 \times 10^{-2}/0.2153 = 0.27 \quad (7)$$

2.2.3.2 250 mL 容量瓶引入的不确定度  $u_{\text{rel}(x_3)}$

据 JJG1996 - 1990《常用玻璃量器》,20℃ 250 mL 容量瓶(A级)容量允许误差为 0.15 mL,体积误差按均匀分布取  $k = \sqrt{3}$ ,引入的标准不确定度  $u_{(x_{31})}$  为:

$$u_{(x_{31})} = 0.15/\sqrt{3} = 8.6 \times 10^{-2} \text{ (mL)} \quad (8)$$

通常容量瓶在 20℃ 时校准,而实验室的温度是变化的,假设实验室温度在  $\pm 5$ ℃ 变化,水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ ,玻璃的膨胀系数为  $9.7 \times 10^{-6}/\text{℃}$  相对于水的膨胀系数可以忽略,按均匀分布  $k = \sqrt{3}$ ,温度变化引入的标准不确定度  $u_{(x_{32})}$  为:

$$u_{(x_{32})} = 250 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5/\sqrt{3} = 0.15 \text{ (mL)} \quad (9)$$

经合成,容量瓶体积和温度变化带来的标准不确定度  $u_{(x_3)}$  为:

$$u_{(x_3)} = \sqrt{u_{v(31)}^2 + u_{v(32)}^2} = 0.17 \text{ (mL)} \quad (10)$$

250 mL 容量瓶体积误差带来的相对标准不确定度为  $u_{\text{rel}(x_3)}$  为:

$$u_{\text{rel}(x_3)} = 0.17/250 = 6.8 \times 10^{-4} \quad (11)$$

将分析天平称量及容量瓶带来的不确定度进行合成得到标准溶液带来的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}(x_3)}$  为:

$$u_{\text{rel}(x_3)} = \sqrt{u_{\text{rel}(x_3)}^2 + u_{\text{rel}(x_3)}^2} = 7.1 \times 10^{-4} \quad (12)$$

2.2.4 5 mL 移液管引入的相对标准不确定度

$u_{\text{rel}(x_4)}$

根据 JJG196 - 1990《常用玻璃量器》规定,

20℃ 时 5 mL 移液管(A级)容量误差为  $\pm 0.025$  mL,按均匀分布取  $k = \sqrt{3}$ ,体积变化引入的标准不确定度  $u_{(x_4)}$  为:

$$u_{(x_4)} = 0.025/\sqrt{3} = 0.014 \text{ (mL)} \quad (13)$$

通常玻璃仪器是在 20℃ 时校准,而实验室的温度是变化的,假设实验室环境温度是在  $\pm 5$ ℃ 变化,水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ ,玻璃的膨胀系数为  $9.7 \times 10^{-6}/\text{℃}$  相对于水的膨胀系数可以忽略,按均匀分布取  $k = \sqrt{3}$ ,温度变化引入的相对标准不确定度  $u_{(x_{42})}$  为:

$$u_{(x_{42})} = 5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5/\sqrt{3} = 0.003 \text{ (mL)} \quad (14)$$

将体积变化和温度变化带来的不确定度合成得到移液管引入的标准不确定度  $u_{(x_4)}$  为:

$$u_{(x_4)} = \sqrt{u_{v(41)}^2 + u_{v(42)}^2} = 0.014 \text{ (mL)} \quad (15)$$

5 mL 移液管引入的标准不确定度  $u_{\text{rel}(x_4)}$  为:

$$u_{\text{rel}(x_4)} = 0.014/5 = 2.8 \times 10^{-3} \quad (16)$$

2.2.5 50 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}(x_5)}$

根据 JJG196 - 1990《常用玻璃仪器》规定,20℃ 50 mL 容量瓶(A级)容量误差为  $\pm 0.1$  mL,按均匀分布  $k = \sqrt{3}$ ,体积变化引入的标准不确定度  $u_{(x_{51})}$  为:

$$u_{(x_{51})} = 0.1/\sqrt{3} = 0.06 \quad (17)$$

通常容量瓶在 20℃ 时校准,假设实验室温度在  $\pm 5$ ℃ 变化,水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ ,玻璃的膨胀系数为  $9.7 \times 10^{-6}/\text{℃}$  相对于水的膨胀系数可以忽略,按均匀分布取  $k = \sqrt{3}$ ,则温度变化引入的标准不确定度  $u_{(x_{52})}$  为:

$$u_{(x_{52})} = 50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5/\sqrt{3} = 0.03 \text{ (mL)} \quad (18)$$

将体积变化和温度变化带来的不确定度合成得到容量瓶体积变化带来的标准不确定度  $u_{(x_5)}$  为:

$$u_{(x_5)} = \sqrt{u_{v(51)}^2 + u_{v(52)}^2} = 0.07 \text{ (mL)} \quad (19)$$

50 mL 容量瓶带来的相对标准不确定度为  $u_{\text{rel}(x_5)}$  为:

$$u_{\text{rel}(x_5)} = 0.07/50 = 1.4 \times 10^{-3} \quad (20)$$

2.3 合成相对标准不确定度  $u_{\text{rel}(x)}$

将上述分别计算得到的相对标准不确定度进行合成得到整个测试过程带来的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}(x)}$  为:

(下转第 87 页)

分子 PGA 的复合混凝剂,并体现出优良的除藻去浊性能,结果如下:

1) 同等混凝剂投加量下,复合混凝剂对于高浊度原水的去除效果明显好于低浊度原水. 以 O/A 比值为 0.05 的 CPAC 混凝剂为例,在混凝剂投加量为 4.5 mg/L 时,随着原水浊度的上升,其浊度去除率相应的由 81% 提高到 98.2%. 而且试验过程中明显观察到高浊度原水处理后形成的矾花大而密实,沉降速度快. 此外,CPAC 去浊效果优于单独的无机混凝剂 PAC. 以去除浊度 100NTU 的原水为例,当混凝剂投加量为 4.5 mg/L 时,PAC 的浊度去除率为 84.3%,而 CPAC 的浊度去除率达到了 93.1%.

2) 混凝剂投加量是影响混凝过程的重要因素,随着混凝剂投加量的增加,浊度、叶绿素 a 的去除率均呈现出先增加再降低的趋势. 当混凝剂的投加量在 4~7 mg/L 范围内时,浊度和叶绿素 a 的去除效果较好,在混凝剂投加量为 4.5 mg/L 时,浊度和叶绿素 a 的去除率达到最高,分别为 93.1% 和 82.5%. 混凝剂投加量大时形成的絮体密实且沉降速度快,故去除效果增强. 但是过量的投加量可能导致絮体的反稳,从而降低混凝效果.

(3) 在 pH = 5.0 ~ 9.0 范围内,CPAC 对浊度

和叶绿素 a 的去除效果相对稳定,效果比较好. 但在 pH 值为 6~8 范围内时,去除效果最好. 可见 CPAC 适用范围较宽,实际应用时大多数情况下无需对原水的 pH 值进行调整.

#### 参考文献:

- [1] 石颖,马军,蔡伟民. 湖泊、水库水的强化混凝除藻的试验研究[J]. 环境科学学报,2001,21(2):251-253.
- [2] 张跃军,李潇潇,赵晓蕾,等. PAC/PDM 复合混凝剂用于夏季太湖水混凝脱浊研究[J]. 环境科学,2008,29(8):2195-2199.
- [3] 田秉晖,葛小鹏,潘纲. PDADMAC 强化混凝去除腐殖质类天然有机污染物的研究[J]. 环境化学,2007,26(1):92-97.
- [4] 谢磊,胡勇. 聚合铝与有机高分子复合混凝剂水解-聚合历程及结构形貌研究[J]. 环境化学,2007,26(1):39-41.
- [5] 王东升,刘海龙,晏明全. 强化混凝与优化混凝:必要性、研究进展和发展方向[J]. 环境科学学报,2006,26(4):544-551.
- [6] Jarvis P, Jefferson B, Parsons S. Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source [J]. Water Research, 2006,40(14):2727-2737.

(上接第 67 页)

$$u_{rel(x)} = \sqrt{u_{rel(x1)}^2 + u_{rel(x2)}^2 + u_{rel(x3)}^2 + u_{rel(x4)}^2 + u_{rel(x5)}^2} \\ = 1.65 \times 10^{-2} \quad (21)$$

#### 2.4 扩展不确定度 U

在无特殊置信水平要求情况下,测量结果的扩展不确定度包含因子 K 取 2(95%),则扩展不确定度 U 为:

$$U = 9.915 \times 2 \times u_{rel(x)} = 0.327 \text{ (mg/L)}$$

### 3 结论

通过邻二氮菲分光光度法测水中铁的不确定度评定,得出扩展不确定度的结果为  $\pm 0.327$  mg/L. 从不确定度的评定过程来看,影响测量结果的不确定度因素有很多,主要来自于水样的重复测量和标准曲线拟合,前者产生主要影响. 选择精度高的容量仪器,称量仪器,以及规范操作对测量结果的

准确性也具有很重要的意义.

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 龚思维,楚民生,沈泽敏. 分光光度法测定磷的测量不确定度的评定[J]. 化学分析计量,2004,13(6):18-22.
- [3] 倪育才. 实用测量不确定评定[M]. 北京:中国计量出版社,2000.
- [4] 宋姐音,徐建平. 化学检测实验室线性最小二乘校准的不确定度评定[J]. 环境监测管理与技术,2003,15(6):32-33.
- [5] 孔和云. 水质铜的不确定度评定[J]. 污染防治技术,2006,19(6):55-57.