

矿泉水中硝酸盐测定的不确定评定

陈田银

湛江市质量计量监督检测所, 广东湛江 524000

【摘要】建立紫外光谱法测定矿泉水中硝酸盐含量的测定的不确定度的评价方法。依据 GB8538—2016 (40.3 紫外光谱法) 操作, 测定矿泉水中硝酸盐含量。建立数学模型, 分析利用回归方程进行定量的不确定度评定的方法。计算各分量的不确定度, 由各分量不确定度计算合成标准不确定度, 最终得出测定结果的扩展不确定度。

【关键词】矿泉水; 硝酸盐; 不确定度; 评定

【中图分类号】TS275 **【文献标识码】**A **【DOI】**10.12325/j.issn.1672-5336.2022.04.015

在我国科技发展的过程中, 采用的各项技术越来越先进, 测量结果也应该具有更高的准确性。而要想实现准确性的提高, 就应该对测量结果中存在的因素作出具体说明, 只有说明了不确定的因素, 才可以增加测量结果的可信度。那么本文基于不确定度层面, 对测量结果进行相关的评定, 最终可以对测量结果做出相关评价, 分析其置信度和准确性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本次实验需要用到的仪器是型号为 TU-1901 的双光束紫外可见分光光度计; 厂家: 北京普析通用仪器有限责任公司; 波长 (190 ~ 900) nm; 离子色谱仪器, 还有硝酸盐标准溶液, 1000mg/ml。

1.2 仪器与设备

本次实验运用的淋洗液是每升 3.5 毫摩尔, 碳酸钠溶液是每升一毫摩尔, 其流速为每分钟 1.2 毫升。

1.3 实验方法

先从矿泉水中取出一定量的液体, 然后用 0.45 微米的滤膜进行过滤操作。之后, 在测定样品的同时, 还需要再测定标准系列和加标样品。以峰面积和硝酸盐浓度绘制标准曲线, 从标准曲线上求得样品溶液的浓度, 按公式计算水样中硝酸盐的含量及其回收率。

2 测量方法

(1) 标准曲线的配制: 用 10ml 单标线移液管吸取 1000mg/L 的硝酸盐标准储备液, 用超纯水定容至 100ml

容量瓶中配成 100mg/L 的标准液。用 1ml 移液管分别吸取 0.1ml、0.5ml、1.0ml 100mg/L 的硝酸盐标准液, 用超纯水定容至 100ml 容量瓶中配成 0.1、0.5、1.0mg/L 的标准液; 用 5ml 移液管分别吸取 2.0ml、4.0ml 100mg/L 的硝酸盐标准液用超纯水定容至 100ml 容量瓶中, 配成 2.0、4.0mg/L 的标准液。用离子色谱进行测定。(2) 样品溶液的稀释: 对某水样进行 3 次测定, 采用 10.0ml 单标移液管移取水样, 于 100ml 容量瓶中用超纯水定容到刻度后进样分析。(3) 测量硝酸盐含量的回收率: 用 10.0ml 单标移液管移取水样于 100ml 容量瓶中, 加入 1mg/L 硝酸盐标准溶液, 用超纯水定容到刻度, 进行回收率实验。

按照 GB8538—2016 (40.3 紫外光谱法) 操作。

操作步骤:

水样预处理: 吸取 50.0mL 水样于 50mL 比色管中 (浑浊的水样先用滤膜除去浑浊物质), 加 1mL 盐酸溶液 (1+11) 酸化。

标准系列制备: 分别吸取硝酸盐标准使用溶液 0mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL、20.00mL、30.00mL、35.00mL 于比色管中, 配成 0~7mg/L 硝酸盐标准系列, 用水稀释至 50mL, 各加 1mL 盐酸溶液 (1+11) 酸化^[1]。

测定: 以水作参比调零, 分别在 220nm 各 275nm 波长测定吸光度。

2.1 硝酸盐标准系列溶液配制

硝酸盐 NO_3^- 标准溶液 (国家有色金属及电子材料

作者简介: 陈田银 (1985—), 女, 广东湛江人, 本科, 助理工程师, 研究方向: 食品质量与检测。

分析测试中心)：硝酸盐 NO₃⁻—GSB04-1772-2004 批号 203010-1, 1000 μg/mL (K=2, 相对扩展不确定度 0.7%)。

稀释液：超纯水。

2.2 测定仪器紫外分光光度计

(1) 标准系列溶液浓度 (μg/mL) = $\frac{\text{待稀释的标准溶液浓度} (\mu\text{g/mL}) \times \text{移取待稀释标准溶液的量} (\text{mL})}{\text{定容体积} (\text{mL})}$

(2) 标准曲线 $y = bx + a$ 。

(3) 样液含量 $X_x = \frac{(y-a)}{b}$ 。

式中：y—吸光度；x—标准溶液浓度；a—截距；b—斜率^[2]。

4 不确定度分量评定

4.1 标准溶液配制引起的相对不确定度

(1) 相对标准不确定度

硝酸盐 NO₃⁻ 标准溶液，由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供，证书给出的相对不确定度为 0.7%，K=2，则硝酸盐 NO₃⁻ 标准溶液的相对标准不确定度为：

$$U_b = \frac{0.7\%}{2} = 0.0035。$$

(2) 2.5mL 移液管产生的不确定度：校准、温度。

校准：JJG646—2006《移液器》规定，20℃时 2.5mL 移液管的容量允差为 ±0.5%，按矩形分布，取 $k = \sqrt{3}$ 。

则 2.5mL 移液管的标准不确定度为：

$$U_1 = \frac{0.5\%}{\sqrt{3}} = 0.0029\text{mL}。$$

温度：设实验室的温度范围为 (20±3)℃，查手册水的膨胀系数 $\alpha = 2.1 \times 10^{-4} \text{mL}/^\circ\text{C}$ ，按矩形分布，取 $k = \sqrt{3}$ 。

则水的温差效应引入的标准不确定度：

$$U_2 = \frac{2.5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.0009\text{mL}。$$

2.5mL 移液管的合成标准不确定度：

$$U_{v2.5} = \sqrt{0.0029^2 + 0.0009^2} = 0.0030\text{mL}。$$

(3) 250mL 容量瓶定容体积产生的不确定度：校准、重复性、温度。

校准：JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》^[3] 规定，20℃时 250mL 容量瓶 (A 级) 的容量允差为 ±0.15mL，按矩形分布，取 $k = \sqrt{3}$ 。

则 250mL 容量瓶的标准不确定度为：

$$U_1 = \frac{0.15\text{mL}}{\sqrt{3}} = 0.087\text{mL}。$$

取 50mL 的测水样滴入 1.0mL 显色剂，静置两个小时之后，处于 540nm 的波长环境下，用 10nm 的比色皿，将纯净水做参照物，测定样品的浓度。

3 数学模型

重复性：对 250mL 容量瓶 (A 级) 重复测量 10 次，水温为 25℃，K(t) 值为 1.00389。

其标准不确定度以标准偏差表示：

$$U_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.038\text{mL}。$$

温度：设实验室的温度范围为 (20±3)℃，查手册水的膨胀系数 $\alpha = 2.1 \times 10^{-4} \text{mL}/^\circ\text{C}$ ，按矩形分布，取 $k = \sqrt{3}$ ^[4]。

则水的温差效应引入的标准不确定度：

$$U_3 = \frac{250 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.091\text{mL}。$$

250mL 容量瓶的合成标准不确定度：

$$U_{v250} = \sqrt{0.087^2 + 0.038^2 + 0.091^2} = 0.132\text{mL}。$$

(4) 硝酸盐 NO₃⁻ 标准溶液配制引起的相对不确定度

$U_{rel(1)}$ 为：

$$U_{rel(1)} = \sqrt{U_b^2 + \left(\frac{U_{v1}}{2.5}\right)^2 + \left(\frac{U_{v250}}{250}\right)^2} = \sqrt{1.2 \times 10^{-5} + 1.4 \times 10^{-6} + 2.8 \times 10^{-7}} = 0.0037。$$

4.2 工作曲线拟合产生的不确定分量 $U_{rel(2)}$ 的评定

用紫外光谱法对标准溶液系列测定的数据 (n=7)，结果见表 1。

表 1 紫外光谱法对标准溶液系列测定数据

浓度 / (mg/L)	吸光度 (A _{220nm})	吸光度 (A _{275nm})	吸光度 (A _r)
0.00	0.000	0.000	0.000
0.20	0.013	0.001	0.011
1.00	0.064	0.001	0.062
2.00	0.114	0.002	0.110
4.00	0.232	0.001	0.230
6.00	0.343	0.001	0.341
7.00	0.412	0.002	0.408

由表 1 中数据进行数据拟合得如下直线方程：

$$y = 0.0577x - 0.0004; a = -0.0004; b = 0.0577$$

不同标准溶液浓度的平均值： $\bar{C} = (0.00 + 0.20 + 1.00 + 2.00 + 4.00 + 6.00 + 7.00) / 7 = 2.9 (\mu\text{g/mL})$

残余标准偏差 S_r 为：

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [y_j - (bx_j + a)]^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^7 [y_j - (0.0577x_j - 0.0004)]^2}{7-2}} = 0.0043$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 47.75'$$

测量样液浓度 9 次, 平均浓度 \bar{C}_o 为 4.847mg/L, 则线性最小二乘法拟合曲线产生的不确定度 $U_{rel(2)}$ 为:

$$U_{rel(2)} = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_o - \bar{C})^2}{S_{xx}}} = \frac{0.0043}{0.0577} \sqrt{\frac{1}{9} + \frac{1}{7} + \frac{(4.847 - 2.9)^2}{47.75}} = 0.0762$$

4.3 样品重复性测定产生的相对不确定分量 $U_{rel(3)}$ 的评定

对水中硝酸盐含量进行重复测定 (N=9), 结果见表 2。

表 2 样品 9 次重复测定结果

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸光度 (Ar)	0.279	0.281	0.278	0.278	0.278	0.278	0.280	0.278	0.282
代入回归方程结果 (mg/L)	4.846	4.880	4.828	4.828	4.828	4.828	4.863	4.828	4.898

$$\bar{X} = 4.847 \text{mg/L}; s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.027 \text{ml}$$

重复性条件下的相对不确定度 $U_{rel(3)}$ 为:

$$U_{rel(3)} = \frac{S_x}{\bar{X}} = \frac{0.027}{4.847} = 0.0056$$

4.4 样品取样量引起的不确定度的评定

试验使用 50.0mL 移液器管的不确定度: 校准、温度。

校准: JJG646—2006《移液器》规定, 20℃ 时 50.0mL 量程的容量允差为 $\pm 3.0\%$, 按矩形分布, 取 $k = \sqrt{3}$ 。

则 50.0mL 移液管的标准不确定度为:

$$U_1 = \frac{3.0\%}{\sqrt{3}} = 0.0017 \text{mL}$$

水的温差效应引入的标准不确定度:

$$U_2 = \frac{50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.0181 \text{mL}$$

50.0mL 移液管的合成标准不确定度 (即是样品移液不确定度):

$$U_{rel(4)} = \sqrt{0.0017^2 + 0.0181^2} = 0.0182 \text{mL}^{[5]}$$

4.5 相对不确定度分量

合成相对不确定度:

$$U_{rel} = \sqrt{U_{rel(1)}^2 + U_{rel(2)}^2 + U_{rel(3)}^2 + U_{rel(4)}^2} = \sqrt{0.0037^2 + 0.0762^2 + 0.0056^2 + 0.0182^2} = 0.079$$

4.6 扩展不确定度计算

取包含因子 $k=2$, 置信水平约为 95%, 扩展不确定度:

$$U_{rel} = 0.079 \times 2 = 0.158 (K=2)$$

4.7 结果报出 (表 3)

矿泉水中硝酸盐含量:

$$C = X_x \pm U(NO_3^-) = (4.847 \pm 0.158) \text{mg/L} (K=2)$$

表 3 不确定度分量一览表^[6]

不确定度分量	不确定度来源	相对不确定度 (%)
Urel (CS)	硝酸盐标准溶液的不确定度	0.58
U1rel (C0)	精密度的不确定度	0.092
U2rel (C0)	曲线拟合的不确定度	3.8
Urel (V)	玻璃仪器的不确定度	0.84
Urel (Rec)	回收率的不确定度	1.2

5 结论

综上所述, 本文采用紫外光谱法进行实验, 从标准溶液配制引起的相对不确定度、硝酸盐 NO₃⁻ 标准溶液配制引起的相对不确定度、工作曲线拟合产生的不确定分量 $U_{rel(2)}$ 的评定、样品重复性测定产生的相对不确定分量、样品取样量引起的不确定度的评定、相对不确定度分量等方面进行了分析和研究, 由计算结果可看出对合格的玻璃器皿、有证标准溶液、标准曲线、测量重复性和回收率等分量进行不确定度评定, 其中曲线拟合和回收率是该方法不确定度的主要来源。

参考文献:

- [1] JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示 [Z]. 2012-12-03.
- [2] JJF1135-2005 化学分析测量不确定度评定 [Z]. 2005-09-05.
- [3] CNAS-GL05:2011 测量不确定度要求的实施指南 [Z]. 2011-02-15.
- [4] CNAS-CL07:2011 测量不确定度的要求 [Z]. 2011-02-15.
- [5] 陈远萍, 米建萍. 饮用水中亚硝酸盐离子色谱法和光度法测定结果的比较分析 [J]. 质量与安全检验检测, 2021, 31(4): 9-11.
- [6] 洪徐华. 饮用水生产过程中亚硝酸盐浓度的影响因素及其变化规律的研究 [D]. 浙江大学, 2019.