

水质分析中总氮测定的不确定度评定

郭立军, 李世荣, 文新宇

(株洲市环境监测中心站, 湖南 株洲 412000)

摘要: 详细分析了总氮分析过程中可能出现的不确定度, 并做了量化, 找出了不确定度的主要分量, 对提高总氮分析精度提出了具体的解决方法。

关键词: 总氮测定; 不确定度评定; 水质分析

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)03-0086-03

Uncertainty Evaluation of Total Nitrogen Determination in Water Quality Analysis

Guo Lijun, Li Shirong, Wen Xinyu

(Zhuzhou Environmental Monitoring Center, Zhuzhou Hunan 412000, China)

Abstract: Analyses in detail the uncertainty of total nitrogen determination, quantizes its amount and identifies the major sources. Presents the solving methods to improve the accuracy of total nitrogen analysis.

Keywords: total nitrogen determination; uncertainty evaluation; water quality analysis

我国很多化学分析实验室正在按ISO/IEC17025《校准和检测实验室能力的通用要求》的规定进行规范^[1], 不确定度分析是其中一项很重要的工作, 能实现检测结果的标准化, 使实验结果具有可比性。环境监测分析中, 总氮分析是环境监测常规分析项目之一, 由于测量中的干扰因素较多, 测量结果容易产生偏差, 因此, 有必要对总氮测量不确定度进行分析。本文根据文献[2-5]的研究结果, 通过具体实验来确定偏差的大小, 找出不确定度中影响最大的因素, 并提出相应的解决方法, 以减少各干扰因素带来的影响。

1 总氮测定原理

根据已有资料, 在120~124℃的碱性介质条件下, 用过硫酸钾作氧化剂, 可将水中的氨氮和亚硝酸盐氧化为硝酸盐, 同时还可将水样中大部分的有机氮化合物氧化为硝酸盐, 再用紫外分光光度法分别于波长220 nm和275 nm处测定其吸光度, 按 $A=A_{220}-2A_{275}$ 计算

硝酸盐氮的吸光度值, 从而计算出氮的总含量。

2 实验试剂和仪器

实验试剂 新鲜去离子水(自制); 过硫酸钾(优级纯, 天津市光复科技发展有限公司), 用于制备碱性过硫酸钾溶液, 具体制备方法为: 称取4.0 g过硫酸钾, 1.5 g氢氧化钠(优级纯, 天津市大茂化学试剂厂), 溶于40 mL无氨水中, 并稀释至100 mL; (1+9)盐酸(优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 50.0 mg/L硝酸钾标准溶液(超纯, 广州化学试剂厂)。

实验仪器 TU-1901双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); 压力锅(威达医疗器械厂), 25 mL具塞玻璃磨口比色管, 吸量管。

3 总氮测定步骤

总氮测定步骤为: 1)分别吸取0, 0.20, 0.40, 1.20, 2.00, 2.80, 4.00 mL硝酸钾标准液, 置于50 mL比色管中, 用无

收稿日期: 2010-03-18

通信作者: 文新宇(1970-), 男, 湖南醴陵人, 株洲市环境监测中心站高级工程师, 主要从事环境监测方面的工作与科研,

E-mail: wenxinyu1@163.com

氨水稀释至 25 mL; 2) 加入 10 mL 碱性过硫酸钾溶液, 塞紧磨口塞, 用纱布及纱绳裹紧管塞, 以防迸溅出; 3) 将比色管置于压力锅中, 加热至顶压阀吹气开始时, 使比色管在过热水蒸汽中加热 0.5 h, 然后自然冷却至室温; 4) 加入 (1+9) 盐酸 2 mL, 把各溶液转移至 50 ml 容量瓶中, 用无氨水稀释至 50 mL; 5) 在 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计上, 以无氨水作参比, 用 10 mm 厚石英比色皿在主波长 200 nm, 基线波长 275 nm 处同时测定其吸光度, 计算硝酸盐氮的吸光度值, 并用校正的吸光度值绘制校准曲线。

取适量水样 (使其中的氮质量为 20 ~ 80 μg), 按校准曲线绘制步骤 2) ~ 5) 操作, 按校正的吸光度值在校准曲线上查出相应总氮质量, 再计算总氮含量。

4 总氮计算模型

综合考虑稀释倍数、波长及重复性的影响, 得到修正后总氮含量的计算公式^[2]为: $C = \frac{m}{v} \cdot d \cdot f_{wave} \cdot f_{cap}$,

式中: C 为水样中总氮质量浓度, 单位为 mg/L; m 为从校准曲线上查得的总氮质量, 单位为 μg; v 为取样体积, 单位为 mL; d 为稀释系数, 本文中涉及的样品不需要稀释, 故为 1, 所以不考虑; f_{wave} 为仪器波长的影响; f_{reap} 为重复性影响。

计算相对合成标准不确定度公式为:

$$\frac{u_c(C)}{C} = \left[\left[\frac{u(m)}{m} \right]^2 + \left[\frac{u(v)}{v} \right]^2 + \left[\frac{u(f_{dil})}{f_{dil}} \right]^2 + \left[\frac{u(f_{acid})}{f_{acid}} \right]^2 + \left[\frac{u(f_{wave})}{f_{wave}} \right]^2 + \left[\frac{u(f_{reap})}{f_{reap}} \right]^2 \right]^{1/2}$$

式中: u_c 为合成标准不确定度; u 为标准不确定度; 其它变量意义同前。

不确定度的来源的确定及分析如图 1 所示。

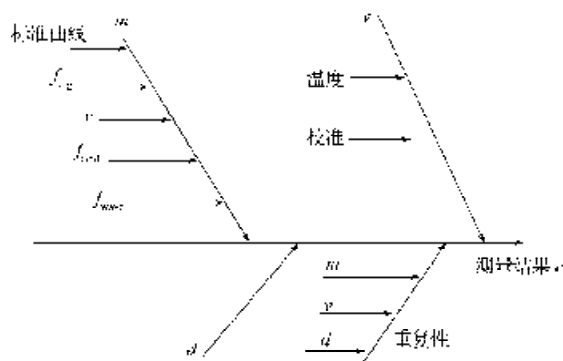


图 1 总氮测定的不确定度来源

Fig. 1 The sources of uncertainty in total nitrogen determination

5 不确定度来源与评价

5.1 溶液体积的影响

影响溶液体积的因素主要为校准精度、温度变化和样品的量取。

校准 用 50 mL 的 A 级容量瓶定容样品, 经检定合格, 依据 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》, 最大允差为 0.05 mL, 设为均匀分布, $K=\sqrt{3}$, 50 mL 体积的不确定度为 $0.05 \div \sqrt{3}=0.029$ mL。

温度变化 实验室冬夏温度变化为 $20 \pm 10^\circ\text{C}$, 设定该温度范围导致总体积测量的不确定度为均匀分布, $K=\sqrt{3}$, 则 50 mL 溶液体积的不确定度为:

$$2.1 \times 10^{-4} \times 10 \times 50 \div \sqrt{3}=0.061 \text{ mL};$$

25 mL 溶液的体积的不确定度为:

$$u(v)=\sqrt{0.029^2+0.061^2}=0.068 \text{ mL};$$

其相对标准不确定度为:

$$u_{rel} = \frac{u(v)}{v_1} = \frac{0.068}{50} = 1.36 \times 10^{-3}$$

样品的量取 用 20 mL A 级单标线吸管移取样品, 经检定合格, 依据 JJG196-2006, 其最大允差为 0.030 mL, 设为均匀分布, $K=\sqrt{3}$, 20 mL 体积的不确定度为 $0.030 \div \sqrt{3}=0.017$ mL。则取样过程给总氮含量带来的相对不确定度为:

$$u_{rel} = \frac{u(v_2)}{v_2} = \frac{0.017}{20} = 8.5 \times 10^{-4}$$

由溶液体积带来的相对不确定度为:

$$u_{rel} = \sqrt{(1.36 \times 10^{-3})^2 - (8.5 \times 10^{-4})^2} = 1.60 \times 10^{-3}$$

5.2 总氮标准曲线的影响

消解后氮的质量为 m , 做 5 次总氮标准曲线测定, 计算所得总氮含量见表 1。

表 1 总氮标准曲线

Table 1 Standard curve of total nitrogen analysis

次数	总氮质量 / μg						
	0	10	20	60	100	140	200
1	0	0.055	0.109	0.315	0.531	0.729	1.040
2	0	0.057	0.110	0.314	0.535	0.730	1.038
3	0	0.056	0.112	0.312	0.533	0.728	1.040
4	0	0.055	0.108	0.315	0.529	0.731	1.041
5	0	0.058	0.110	0.311	0.530	0.729	1.039
平均	0	0.056	0.110	0.313	0.532	0.729	1.040

校准曲线为: $A_j = m_i B_1 + B_0$,

式中: A_j 为第 i 个校准溶液的第 j 次吸光度, 单位为 mau; m_i 为第 i 个校准溶液的总氮质量, 单位为 μg; B_1 为斜率; B_0 为截距。

线性最小二乘法拟合结果如表 1 所示, 相关系数为 0.999 94, 斜率为 0.005 19, 截距为 4.01×10^{-3} 。

残差标准偏差含 $S(A_i), S_{xy}, u(B_0), u(B_1), u(m_0)$ 和 $u_{rel}(m_0)$ 。本实验中残差标准偏差为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [A_i - (B_0 + B_1 m_i)]^2}{N-2}} = 0.004978,$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N (m_i - \bar{m})^2 = 1.678 \times 10^5,$$

式中: N 为测量校准溶液的总次数, 本实验中 $N=mn=7 \times 5=35$; i 为校准溶液的序数, $i=1,2,3,4,5$; m 为5次校准溶液的总氮质量的平均值, m_i 为第 i 个校准溶液的总氮质量, 单位均为 μg 。

用 TU-1901 紫外可见双光束分光光度计测量处理后的样品 3 次, 既进行 3 次重复性实验, 得到其平均质量浓度 c_0 为 59.0 mg/L, 而相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(c_0) = \frac{u(c_0)}{c} = \frac{s}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(c_0 - c)^2}{S_{xx}}} / c =$$

$$\frac{0.004978}{0.00519} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{35} + \frac{(59.0 - 75.71)^2}{1.678 \times 10^5}} / 59.0 = 9.80 \times 10^{-3}.$$

5.3 重复性的影响

用 TU-1901 紫外可见双光束分光光度计测量处理后的样品 5 次, 得到其质量浓度结果见表 2, 由表 2 数据可计算得样品的平均质量浓度为 1.76 mg/L。

表 2 样品重复性实验结果表

Table 2 The results of repeated experiments

测量次数	1	2	3	4	5
质量浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.77	1.75	1.76	1.78	1.75

用贝赛尔公式计算单次测量的标准差:

$$S(f_{\text{rep}}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} = 0.0130,$$

平均值的标准偏差: $u(f_{\text{rep}}) = \frac{S(f_{\text{rep}})}{\sqrt{n}} = 5.83 \times 10^{-3}$,

计算相对标准不确定度:

$$u_{rel} = \frac{u(f_{\text{rep}})}{\bar{r}} = \frac{5.83 \times 10^{-3}}{1.78} = 3.31 \times 10^{-3}.$$

5.4 仪器波长的影响

根据 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计的检定证书, 其波长准确度为 0.3 nm, 按矩形分布处理, 其不确定度为 $0.3 \div \sqrt{3} = 0.173$ nm, 双波长带来的不确定度

$$\text{为 } u_{rel} = \sqrt{\left(\frac{0.173}{220}\right)^2 + \left(\frac{0.173}{275}\right)^2} = 1.01 \times 10^{-3}.$$

则 $U_{rel}(X) =$

$$\sqrt{0.00160^2 + 0.0098^2 + 0.00782^2 + 0.00101^2} = 0.0127;$$

$$U(X) = 1.78 \times 0.0127 = 0.02.$$

故仪器波长造成的不确定度可表示为 1.78 ± 0.02 mg/L。

5.5 不确定度影响评价

综上所述, 各影响因素的不确定度对总氮测定的影响程度见表 3。从表 3 中可看出, 影响水中总氮测定的不确定度因素主要为校准曲线和重复测定次数。

表 3 不确定度的影响程度表

Table 3 The impact of uncertainty

项目	影响因素			
	体积	标准曲线	重复性	波长
U_{rel}^2	2.56×10^{-6}	9.58×10^{-5}	1.10×10^{-5}	1.01×10^{-6}
所占比例 / %	2.3	86.8	9.97	0.92

6 结论

从以上实验和计算结果可得出如下结论: 为了提高水中总氮测定的准确度, 可从提高过硫酸钾的纯度、选用新鲜的去离子水和适当延长消解时间入手, 且有必要对样品进行较多次数的测定, 每次测定都要用新鲜去离子水冲洗干净比色皿, 并甩干里面的水分, 以减少不同样品带来的误差。

参考文献:

- [1] ISO/IEC17025-1999, General Requirement for the Competence of Calibration and Testing Laboratories[S].
- [2] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2001. China National Accreditation Board for Laboratories. Guide of Uncertainty Evaluation in Chemical Analysis[M]. Beijing: China Metrology Public House, 2001.
- [3] 李志梅, 刘晓棠, 刘亦峰, 等. 水中总有机碳及总氮测量不确定度的评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2009(3): 24-27. Li Zhimei, Liu Xiaotang, Liu Yifeng, et al. Uncertainty Evaluation of TOC and Total Nitrogen Determination in Water [J]. Modern Measurement and Lab Management, 2009(3): 24-27.
- [4] 李子江. 尿素中总氮含量测定的不确定度评定[J]. 化学工程师, 2008(6): 55-64. Li Zijiang. Uncertainty Evaluation on Total Nitrogen in Urea [J]. Chemical Engineer, 2008(6): 55-64.
- [5] Buzoianu M. Measurement Uncertainty and Its Meaning in Legal Metrology of Environmental Chemistry and Public Health[C]//Accreditation and Quality Assurance. Heidelberg: Springer, 1996: 102-126.

(责任编辑: 廖友媛)