

分光光度计测量铁含量不确定度评定

李 凯

(中国石化中原油田分公司技术监测中心)

摘 要 文章根据 GB/T 4348.3—2002《工业用氢氧化钠 铁含量的测定 1,10—菲啰琳分光光度法》,以测试工业用氢氧化钠中铁含量为例,依据 JJF1059—1999《测量不确定度评定与表示》与 CNAS—GL06:2006《化学分析中不确定度的评估指南》对测量过程中不确定来源进行分析,采用 A 类、B 类评定方法对各种因素引起的不确定度分量、合成不确定度、扩展不确定度进行评定,并给出评定结果。对理化分析领域测量不确定度具有借鉴意义。

关键词 不确定度 分光光度法 工业用氢氧化钠 铁含量

中图分类号: X830.5

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2011)03-0013-04

0 引 言

GB/T 15481—2000《检测和校准实验室能力的通用要求》中规定:校准实验室在进行所有校准时都应作测量不确定度的评定程序;检测实验室应具有并应用“测量不确定度的评定程序”,当检测方法妨碍对测量不确定度进行严格统计学上的计算时,实验室至少应努力找出影响不确定度的所有分量并做出合理评估^[1]。

以工业用氢氧化钠中铁含量这个常用的关键技术指标为例,对其检测结果的不确定度进行评定。

1 实 验

采用满足 GB 209—2006《工业用氢氧化钠》要求的试样,用 GB/T 4348.3—2002《工业用氢氧化钠 铁含量的测定 1,10—菲啰琳分光光度法》测量工业用氢氧化钠中铁含量,通过计算合并样本标准差,评定工业用氢氧化钠中铁含量测定结果的不确定度^[2]。

1.1 实验原理

用盐酸羟胺将试样溶液中 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,在缓冲溶液(pH=4.9)体系中 Fe^{2+} 同 1,10—菲啰琳生成桔红色络合物,在波长 510 nm 下测定其吸光度。每个工作曲线溶液测量三次,试液测量五次,由工作曲线查出试液中铁的浓度,计算铁的质量分数。

1.2 实验过程

◆ 用称量瓶称取 15~20 mg 固体,准确至 0.01 g

◆ 空白实验

在 500 mL 烧杯中,分别加入 25 mL 水和盐酸,加入 2~3 滴对硝基酚指示剂溶液,然后用氨水中和至浅黄色,逐滴加入盐酸调至溶液为无色,再过量 2 mL,煮沸 5 min,冷却至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度、摇匀。取 50.00 mL 空白溶液移入 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸羟胺 20 mL 缓冲溶液及 5 mL 的 1,10—菲啰琳溶液,用水稀释至刻度、摇匀,静置 10 min。

◆ 试样溶液的制备

将称取样品移入 500 mL 烧杯中,加水溶解约至 120 mL,加 2~3 滴对硝基酚指示剂溶液,用盐酸中和至黄色消失为止,再过量 2 mL,煮沸 5 min,冷却至室温后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度、摇匀。取 50.00 mL 试样溶液移入 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸羟胺 20 mL 缓冲溶液及 5 mL 的 1,10—菲啰琳溶液,用水稀释至刻度、摇匀,静置 10 min。

◆ 试样吸光度的测定

按所述测定溶液吸光度,测定前用空白实验溶液调整仪器吸光度为零。

2 建立测量的数学模型

铁的质量分数 X ,数值以 mg/g 表示,按下式计算:

$$X = m_1 \times \frac{250}{50} \times \frac{1000}{m_0} = \frac{5000m_1}{m_0} \quad (1)$$

式中： m_1 ——试液吸光度相对应的铁的质量，mg；

m_0 ——试样质量，g。

3 测量不确定度来源的识别

在评估总不确定度时，有必要分析不确定度的每一来源并分别处理，以确定其对总不确定度的贡献，每一个贡献量即为一个不确定度的分量，通过有关不确定度的识别，分光光度计法测定铁含量不确定度来源于以下分量：

- ◆ 样品多次测量，经数理统计求平均值，引入的测量不确定度，A类；
- ◆ 称量试样质量引起的不确定度，B类；
- ◆ 试样吸光度相对应铁的质量不确定度，B类^[3-4]。

4 输入量标准不确定度的评定

4.1 A类标准不确定度的评定

在统计控制状态下，按 GB/T 4348.3—2002《工业用氢氧化钠 铁含量的测定 1,10—菲罗琳分光光度法》进行测量，样品重复测量 8 次，测量平均值 \bar{X} 为 0.00353%，计算测量结果的不确定度，结果见表 1。

表 1 铁含量计算值

测量值 $X/\%$	(测量值—平均值)/%
0.00358	0.000054
0.00359	0.000064
0.00348	-0.000046
0.00351	-0.000016
0.00354	0.000014
0.00349	-0.000036
0.00350	-0.000026
0.00352	-0.000006

样品标准偏差：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.0000407\% \quad (2)$$

式中： n ——样品份数（本例中 $n=8$ ）；

s ——由一个样品的 n 个结果得出的总体标准偏差 σ 的估计值。

测量值的标准不确定度：

$$u(\sigma) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.0000144\% \quad (3)$$

相对不确定度为：

$$u_{rel}(s) = \frac{u(\sigma)}{\bar{X}} = 0.0000144\% \quad (4)$$

4.2 B类标准不确定度的评定

4.2.1 称量试样质量引起的不确定度

干燥器与天平称量仓内均放置硅胶，视为相同湿度，称量时无吸潮；称取试样 15.00 mg。

天平是已经经过校准的，校准操作有两个潜在的不确定来源，即天平的灵敏度及其线性。灵敏度可忽略，因为减量称量是同一架天平在很窄范围内进行的。

电子天平检定证书标出线性分量为 0.15 mg，天平制造商自身的不确定度评价建议采用矩形分布将线性分量转化为标准不确定度。所以假设为矩形分布，故换算成标准不确定度为：

$$u(m) = \frac{\text{线性分量}}{\sqrt{3}} = \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.0866\text{mg} \quad (5)$$

因为称量采用的是减量法，线性分量应重复计算两次，因为每一次称重均为独立的观测结果，两者的线性影响间是不相关的，由此得到称量的合成标准不确定度为 $u_B(m)$ ：

$$\begin{aligned} u_B(m) &= \sqrt{u(m)^2 \times 2} \\ &= \sqrt{2 \times 2.0866^2} = 0.1225\text{mg} \end{aligned} \quad (6)$$

相对不确定度为：

$$u_{rel}(m) = \frac{u_B(m)}{\text{样品质量}} = 0.00817\% \quad (7)$$

4.2.2 试样吸光度相对应的铁的质量的不确定度

测定试样吸光度相对应的铁的质量，主要有三种不确定度来源：

- ◆ 工作曲线的变动性；
- ◆ 标准溶液的不确定度分量；
- ◆ 仪器显示分辨力的不确定度分量。

4.2.2.1 工作曲线的变动性

工作曲线的测量参数列于表 2。

根据测量数据，工作曲线的回归方程为：

$$A_i = 0.0043 + 6.2372 \times m_{1i} \quad (8)$$

相关系数 $r=0.9999$ ；工作曲线有 7 个测量点，对每个标准溶液分别测定 3 次， $n=21$ ；样品重复测量 8 次， $P=8$ ；

表2 工作曲线测量参数

序号	100mL 标准参比 溶液含铁质量 $m_1/(mg/g)$	吸光度, A_i	$A_i - (a + bm_{1i})$	$[A_i - (a + bm_{1i})]^2$
1	0.000	0.000	-0.004300	0.0000184900
2		0.000	-0.004300	0.0000184900
3		0.000	-0.004300	0.0000184900
4	0.020	0.130	0.000956	0.0000009139
5		0.131	0.001956	0.0000038259
6		0.129	-0.000044	0.0000000019
7	0.040	0.262	0.008212	0.0000674369
8		0.260	0.006212	0.0000385889
9		0.258	0.004212	0.0000177409
10	0.060	0.374	-0.004532	0.0000205390
11		0.376	-0.002532	0.0000064110
12		0.375	-0.003532	0.0000124750
13	0.080	0.509	0.005724	0.0000327642
14		0.514	0.010724	0.0001150042
15		0.507	0.003724	0.0000138682
16	0.100	0.618	-0.010020	0.0001004004
17		0.624	-0.004020	0.0000161604
18		0.624	-0.004020	0.0000161604
19	0.150	0.939	-0.000880	0.0000007744
20		0.943	0.003120	0.0000097344
21		0.938	-0.001880	0.0000035344

m_1 ——100 mL 标准参比溶液含铁质量, mg/g;

m_{1i} ——第 i 次测量得到 100 mL 标准参比溶液含铁质量, mg/g;

n ——工作曲线测量点个数与每个标准溶液分别测定次数的积;

P ——样品重复测量次数;

A_i ——第 i 次测量得到 100 mL 标准参比溶液的吸光度;

a ——根据测量数据, 得到工作曲线的回归方程的截距, $a=0.0043$;

b ——根据测量数据, 得到工作曲线的回归方程的斜率, $b=6.2372$ 。

称取 15g 样品, 得吸光度为 0.4718, 根据标准曲线, 溶液含铁质量 m_1 为 0.0749 mg/g, 与工作曲线的测量参数的有关数据与计算见表 3。

$(m_1)'$ 的标准不确定度为:

$$\mu(m_1)' = \frac{\sigma_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(m_1 - \overline{m_1})^2}{\sum_{i=1}^n (m_{1i} - \overline{m_1})^2}} \quad (9)$$

表3 工作曲线测量参数的有关数据与计算

序号	100mL 标准参比溶液 含铁质量 $m_1/(mg/g)$	$(m_{1i} - \overline{m_1})^2$
1	0	0.0041327
2	0.02	0.0019612
3	0.04	0.0005898
4	0.06	0.0000184
5	0.08	0.0002469
6	0.1	0.0012755
7	0.15	0.0073469

注: $\overline{m_1}$ 为 0.0643, $\sum_{i=1}^n (m_{1i} - \overline{m_1})^2$ 为 0.0156, $(m_1 - \overline{m_1})^2$ 为 0.000113

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - (a + bm_{1i}))^2}{n - 2}} \quad (10)$$

经过计算得到 $(m_1)'$ 的标准不确定度为 0.000360 mg/g:

$(m_1)'$ 的相对不确定度为:

$$u_{rel}(m_1)' = \frac{u(m_1)'}{m_1} = 0.00480 \quad (11)$$

4.2.2.2 标准溶液的不确定度分量

◆ 铁标准溶液的浓度

铁标准溶液的浓度为 (0.01 ± 0.000240) mg/mL ($k=2$)。其标准不确定度为 $\mu(c_{21})=0.000240/2=0.000120$ mg/mL, 相对标准不确定度 $\mu_{rel}(c_{21})=0.000120/0.01=0.0120$ 。

◆ 移取标准溶液体积

移取标准溶液用 20 mL 滴定管, 分别移取了: 2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、15.00 mL, 在 2.00~20.00 mL 范围内, 其体积允许差为 ± 0.1 mL, 按三角分布处理。移取标准溶液体积的有关数据与计算见表 4。

表 4 移取标准溶液体积的有关数据与计算

序号	体积/ mL	允许差/ mL	标准不确定度/ mL	相对 不确定度
1	0.00	0.00	0.0000	0.0000
2	2.00	0.10	0.0408	0.02041
3	4.00	0.10	0.0408	0.01021
4	6.00	0.10	0.0408	0.00680
5	8.00	0.10	0.0408	0.00510
6	10.00	0.10	0.0408	0.00408
7	15.00	0.10	0.0408	0.00272

注:合成不确定度为 0.0248

◆ 标准溶液引起的相对标准不确定度

$$u_{rel}(c_{\text{准}}) = \sqrt{0.0120^2 + 0.0248^2} = 0.0276 \quad (12)$$

4.2.2.3 仪器显示分辨力的不确定度分量

测量时仪器显示的最小单位为 0.001(分辨力 δx), 其标准不确定度 $\mu(\delta x)=0.001 \times 0.29=0.00029$ 。标准参比溶液吸光度 A_i 为 0.405。仪器读数的相对不确定度:

$$u_{rel}(\delta x) = \frac{u(\delta x)}{\text{吸光度 } A_i} = 0.000716 \quad (13)$$

4.2.3 试样吸光度相对应的铁质量的合成不确定度

试样吸光度相对应的铁的质量的不确定度的构成是工作曲线的变动性引起的不确定度分量、标准溶液的不确定度分量、仪器显示分辨力的不确定度分量, 其参数各自独立, 所以其合成分量:

$$u_{rel}(m_1) = \sqrt{u_{rel}(m_1)'^2 + u_{rel}(C_{\text{准}})^2 + u_{rel}(\delta x)^2} = 0.0280 \quad (14)$$

4.3 其他相关常数

用 100 mL、250 mL 容量瓶定容, 用移液管吸取试样 50 mL, 可引入重复性中, 其重复性已通过实验合成重复性考虑。

5 合成标准不确定度评定

各不确定度分量不相关, 以各分量的相对不确定度的方根和计算合成相对不确定度:

$$u_{rel}(X_1) = \sqrt{u_{rel}(\sigma)^2 + u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(m_1)^2} = 0.0295 \quad (15)$$

$$u(X_1) = 0.000104\%$$

6 扩展不确定度评定

取 95% 置信水平, 包含因子 $k=2$,

$$U(X_1) = 0.000104\% \times 2 = 0.00021\% \quad (16)$$

7 分析报告

利用 GB/T 4348.3—2002《工业用氢氧化钠 铁含量的测定 1,10—菲啰琳分光光度法》测定铁的分析结果为^[5]:

$$X_1 = (0.00353 \pm 0.00021)\%, k = 2$$

8 结束语

在化学分析中, 评估不确定度时, 要求检测分析人员密切注意产生不确定度的所有可能来源, 不遗漏任何一项不确定度分量, 不重复计算, 集中精力分析主要不确定度分量。加强质量控制, 及时发现和控制影响不确定度的因素, 保证检测数据的准确性。

参考文献

- [1] GB/T15481—2000《检测和校准实验室能力的通用要求》[S].
- [2] GBT 4348.3—2002《工业用氢氧化钠 铁含量的测定 1,10—菲啰琳分光光度法》[S].
- [3] JJF1059—1999《测量不确定度评定与表示》[S].
- [4] CNAS—GL06:2006《化学分析中不确定度的评估指南》[S].
- [5] GB 209—2006《工业用氢氧化钠》[S].

(收稿日期 2010-12-29)

(编辑 李娟)