

分光光度法测定甲醛吸收液中二氧化硫的不确定度评定

曹慧*

(乌鲁木齐市米东区疾病预防控制中心, 乌鲁木齐 831400)

摘要: 目的 评定分光光度法测定甲醛吸收液中二氧化硫的不确定度。**方法** 依照 JJF 1059-2012《测量不确定度评定与表示》, 建立数学模型, 计算各不确定度分量和合成不确定度。**结果** 样品重复测量引入的不确定度 0.27%; 标准曲线配制过程中引入的不确定度 0.40%; 标准曲线的绘制及拟合引入的不确定度 0.20%; 仪器设备测量中引入的不确定度 0.35%; 合成相对标准不确定度为 0.63%, 扩展不确定度为 0.008 mg/L。**结论** 分光光度法测定甲醛吸收液中二氧化硫含量结果的不确定度主要来源为标准曲线配制过程中引入的不确定度。

关键词: 分光光度法; 二氧化硫; 不确定度

Uncertainty assessment of sulfur dioxide in formaldehyde absorption solution by spectrophotometry

CAO Hui*

(Urumqi Midong District Center for Disease Control and Prevention, Urumqi 831400, China)

ABSTRACT: Objective To establish a spectrophotometric evaluation method for determining sulfur dioxide uncertainty in formaldehyde absorption fluid. **Methods** According to JJF 1059—2012, Evaluation and representation of measurement Uncertainty, establish a mathematical model to calculate each uncertainty component and synthetic uncertainty. **Results** The uncertainty introduced by repeated measurement is 0.27%; the standard curve preparation is 0.40%; the standard curve drawing and fitting is 0.20%; the instrument measurement is 0.35%; the synthetic relative standard uncertainty is 0.63%, and the extended uncertainty is 0.008 mg/L. **Conclusion** This method is suitable for measuring the uncertainty assessment of sulfur dioxide in formaldehyde absorption fluid.

KEY WORDS: spectrophotometric method; sulfur dioxide; uncertainty

0 引言

国家计量技术规范^[1]中指出检测结果的完整报告应包含测量不确定度, 定量地说明检测结果的质量。检验实验室应按自

身的工作特点, 制定相关的测定不确定度程序, 适用于本实验室的检测工作, 在有必要时给出不确定度^[2]。测量不确定度评定, 是验证量值溯源和检测校准方法是否符合《检验实验室和校准实验室能力认可准则》要求主要因素^[3]。测量不确定度按评定

* 通信作者: 曹慧, 副主任技师, 干部, 研究方向为卫生检验。E-mail: 1176220554@qq.com

*Corresponding author: CAO Hui, Associate Senior Technician, Cadre, Center for Disease Control and Prevention, No.238, East Lane, Sandaoba South Road, East District, Urumqi 831400, China. E-mail: 1176220554@qq.com

方法主要分 A、B 两种类别^[4]。A 类评定是用观测列进行统计的分析方法,是传统的随机误差;B 类评定是用不同于对观测列,不相应于传统的系统误差,其表示方式有 3 种:标准不确定度、合成标准不确定度和扩展不确定度,扩展不确定度较为广泛,它是指合理赋予被测量之值,分布的大部分可望含于此区间,合成标准不确定度扩展了 k 倍^[5]。本文对甲醛吸收液中二氧化硫的不确定度进行了评定,该不确定度评定对实际工作具有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

仪器:紫外可见分光光度计(型号 L4,上海仪器仪表有限公司);试剂:甲醛法测定二氧化硫配套试剂/HJ 482,二氧化硫标准溶液 100 mg/L,(标准物质代号 BW901042);样品为考核样,编号为 038C2。

1.2 方法依据

GBZ/T 160.33-2004 二氧化硫的甲醛缓冲液-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫,依据 JJF 1059-2012《测定不确定度的评定与表示》对二氧化硫值进行不确定度评定。

1.3 原理

空气中二氧化硫用甲醛缓冲液采集,生成稳定的羟甲基磺酸,加氢氧化钠后释放出二氧化硫,与盐酸副玫瑰苯胺反应生成红色化合物于 575 nm 波长下测量吸光度,进行定量^[6]。

2 结果与分析

2.1 建立数学模型

吸收液中二氧化硫质量浓度的计算公式:

$$\rho = \frac{A_s - A_b - a}{b} \times K$$

式中: ρ 为吸收液中二氧化硫的质量浓度(以 N 计),mg/L; A_s 为吸收液中二氧化硫的样品吸光度; A_b 为二氧化硫的空白吸光度; a 为二氧化硫回归标准曲线的截距; b 为二氧化硫回归标准曲线的斜率; K 为试料稀释倍数。

2.2 测量不确定度的来源

(1) A 类不确定度:样品重复性测量的不确定度。

(2) B 类不确定度:

①标准曲线配制过程中引入的不确定度:

(a) 二氧化硫标准物质本身引入的不确定度 $u_{rel}(c)$; (b) 50 mL A 级单标线容量瓶校准引入的不确定度 $u_{rel}1(50)$; (c) 50 mL A 级单标线容量瓶溶液温度不一致引入的不确定度 $u_{rel}2(50)$; (d) 2.00 mL A 级无分度单标移液管校准引入的不确定度 $u_{rel}3$; (e) 2.00 mL A 级无分度单标移液管溶液温度不一致引入的不确定度 $u_{rel}4(2)$; (f) 10 mL A 级单标线容量瓶校准引入的

不确定度 $u_{rel}5(10)$; (g) 10 mL A 级单标线容量瓶溶液温度不一致引入的不确定度 $u_{rel}6(10)$ ^[7]。

②标准曲线的绘制及拟合引入的不确定度 $u_{rel}(E)$ 。

③仪器设备测量中引入的不确定度 $u_{rel}(D)$ 。

2.3 A 类不确定度量化

对考核样的二氧化硫含量重复测定 6 次,测定结果见表 1。

表 1 考核样重复测定 6 次结果
Table 1 The results were repeated 6 times

序号	1	2	3	4	5	6
样品吸光度 A	0.190	0.191	0.189	0.189	0.190	0.192
质量浓度 (mg/L)	0.642	0.645	0.638	0.638	0.642	0.649
平均质量浓度 (mg/L)	0.642					

由表 2 数据,计算结果如下。

单次测量的标准偏差:

$$P=6$$

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}{p-1}} = 4.23 \times 10^{-3}$$

$$u(\rho) = \frac{S(x)}{\sqrt{p}} = 1.73 \times 10^{-3}$$

$$u_{rel}(\rho) = \frac{u(\rho)}{\bar{x}} = 2.69 \times 10^{-3} = 0.27\%$$

2.4 B 类不确定度量化

2.4.1 标准曲线配制过程中引入的不确定度

用 A 级 2.00 mL 无分度单标移液管向 50 mL A 级单标线容量瓶中,加入二氧化硫浓度为 100 mg/L 标准溶液 2.00 mL,用甲醛吸收液稀释至刻度,该使用溶液二氧化硫浓度为 4.00 mg/L;

(a) 标准物质本身的不确定度

查阅二氧化硫标准物质证书,标准值为 100 mg/L,其相对扩展不确定度为 2%,参照标准物质不确定度的相关评定规则(k 取 2),从而得出相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(c) = 2\%/2 = 2.50 \times 10^{-3}$$

(b) 50 mL A 级单标线容量瓶校准引入的不确定度

查阅《常用玻璃量器》JJG 196-2006,50 mL A 级容量瓶的容量允差为 ± 0.05 mL^[8],按照其均分布考虑,取 $k = \sqrt{3}$,则其引入的标准不确定度为:

$$u1(50) = 0.05/\sqrt{3} = 2.89 \times 10^{-2}$$

其相对标准不确定度为:

$$u_{rel}1(50) = 2.89 \times 10^{-2}/50 = 5.77 \times 10^{-4}$$

(c) 50 mL A 级单标线容量瓶溶液温度不一致而引入的不确定度

通过体积膨胀系数和温度的变化范围来计算溶液温度不一致引起的不确定度。因为单标线容量瓶本身为玻璃材质的膨胀系数小于液体体积的膨胀系数,所以我们只需考虑后者即可^[9]。

实验室本身温度变化在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 范围内，以及水膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$ ，由此得出体积变化为 $50 \text{ mL} \times 2^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ，考虑服从均匀分布 ($k=\sqrt{3}$)。得标准不确定度：

$$u_2(50) = 50 \text{ mL} \times 2^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}/\sqrt{3} = 1.21 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}2(50) = 1.21 \times 10^{-2} / 50 = 2.42 \times 10^{-4}$$

(d) A 级 2.00 mL 单标线吸量管校准引入的不确定度

根据《常用玻璃量器》JJG 196-2006，A 级 2.00 mL 单标线吸量管容量允差为 $\pm 0.010 \text{ mL}$ ，按照其均分布考虑，取 $k=\sqrt{3}$ ，则其引人的标准不确定度为：

$$u_3(2) = 0.01/\sqrt{3} = 5.77 \times 10^{-3}$$

其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}3(2) = 5.77 \times 10^{-3} / 2 = 2.89 \times 10^{-3}$$

(e) A 级 2.00 mL 单标线吸量管溶液温度不一致而引入的不确定度同 2.4.1(c)。其标准不确定度为：

$$u_4(2) = 2 \text{ mL} \times 2^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}/\sqrt{3} = 4.85 \times 10^{-4} \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}4(50) = 4.85 \times 10^{-4} / 2 = 2.42 \times 10^{-4}$$

(f) 10.00 mL 单标线容量瓶校准引入的不确定度

根据《常用玻璃量器》JJG 196-2006，10.00 mL A 级单标线容量瓶的容量允差 2 为 $\pm 0.020 \text{ mL}$ ，按照其均分布考虑，取 $k=\sqrt{3}$ ，则其引人的标准不确定度为：

$$u_5(10) = 0.02/\sqrt{3} = 1.15 \times 10^{-2}$$

其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}5(10) = 1.15 \times 10^{-2} / 10 = 1.15 \times 10^{-3}$$

(g) 10.00 mL 单标线容量瓶溶液温度不一致而引入的不确定度同 2.4.1(c)。其标准不确定度为：

$$u_6(10) = 10 \text{ mL} \times 2^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}/\sqrt{3} = 2.42 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}6(10) = 2.42 \times 10^{-3} / 10 = 2.42 \times 10^{-4}$$

综上所述，标准曲线配制过程中引入的相对不确定度 $u_{rel}(N)$ ：

$$u_{rel}(N) = [(2.50 \times 10^{-3})^2 + (5.77 \times 10^{-4})^2 + (2.42 \times 10^{-4})^2 + (2.89 \times 10^{-3})^2 + (2.42 \times 10^{-4})^2 + (1.15 \times 10^{-3})^2 + (2.42 \times 10^{-4})^2]^{1/2} = 4.05 \times 10^{-3} = 0.40\%$$

2.4.2 标准曲线的绘制及拟合引入的不确定度

4.0 mg/L 二氧化硫标准工作液：用 A 级 2 mL 的单标线移液管移取 2 mL 100 mg/L 的二氧化硫标准溶液于 50 mL 的单标线容量瓶中，用甲醛吸收液稀释至标线，摇匀。

分别取二氧化硫标准工作溶液 0.00、1.00、1.50、2.00、2.50、4.00 mL 于 6 个 10 mL 比色管中，其所对应的二氧化硫质量浓度分别为 0.00、0.40、0.60、0.80、1.00、1.60 mg/L，加吸收液至标线。向各标准管加入 1.0 mL 氨基磺酸溶液，摇匀，放置 10 min。加 1.0 mL 氢氧化钠溶液。迅速将此溶液倒入装有 3 mL 盐酸副玫瑰苯胺溶液的具塞比色管中，塞好塞子，混匀。在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴中反应 15 min。取出，于 575 nm 波长下，以水作参比，测定吸光度。以二氧化硫质量浓度 (mg/L) 为横坐标 x ，吸光度 A 为纵坐标 y ，绘制标准曲线。曲线重复制作 3 次，试验结果如表 2 所示。

表 2 标准曲线测定值

Table 2 The standard curve determination value

二氧化硫质量浓度 (mg/L)	0	0.40	0.60	0.80	1.00	1.60
标准曲线 1 吸光度 A	0.000	0.116	0.180	0.239	0.296	0.472
标准曲线 2 吸光度 A	0.000	0.117	0.177	0.237	0.296	0.471
标准曲线 3 吸光度 A	0.000	0.116	0.179	0.237	0.299	0.473
平均吸光度	0.000	0.116	0.179	0.238	0.297	0.472
$[y_i - (bx_i + a)]^2$	9.00×10^{-8}	6.45×10^{-6}	1.80×10^{-6}	1.49×10^{-6}	1.21×10^{-6}	1.59×10^{-6}

由表 2 中标准曲线测定值可见，以扣除空白后的溶液吸光度与对应的二氧化硫含量回归方程 $y = bx + a$ 的标准曲线， $r = 0.9998$ 为相关系数， $b = 0.2956$ 为斜率， $a = 0.0003$ 为截距。

标准曲线中二氧化硫质量浓度总点数 n 为 18， $\bar{x} = (0.00 + 0.40 + 0.60 + 0.80 + 1.00 + 1.60) / 6 = 0.73 \text{ (mg/L)}$ 。

参考贝塞尔公式得出标准曲线中的剩余标准差为：

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^n [y_j - (bx_j + a)]^2}}{\sqrt{n-2}} = 8.87 \times 10^{-4}$$

标准曲线中标准不确定度为：

斜率 b 为 0.2956，样品重复测量次数 $p = 6$ ，标准曲线中二

氧化硫含量总点数 $n = 18$ ，考核样中的二氧化硫含量平均值 $\bar{x}' = 0.642 \text{ mg/L}$ ， $\bar{x} = 0.73 \text{ mg/L}$ ，则标准曲线的相对标准不确定度：

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 = 1.4934$$

$$u_{rel}(E) = \frac{s}{\bar{x}b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{x}' - \bar{x})^2}{S_{xx}}} = 1.96 \times 10^{-3} = 0.20\%$$

2.4.3 仪器设备测量中引入的不确定度

仪器设备测量样品吸光度而引入的不确定度

本次实验所使用仪器设备为紫外可见分光光度计，型号为 L4，检定证书给出仪器示值误差为 0.6%，按均匀分布 $k = \sqrt{3}$ ，

则仪器引入的不确定度为:

$$u_{rel}(D)=0.6\%/\sqrt{3}=3.46\times 10^{-3}$$

2.5 合成不确定度

合成标准不确定度:

$$u_{c,rel}=\sqrt{u_{rel}^2(E)+u_{rel}^2(\rho)+u_{rel}^2(N)+u_{rel}^2(D)}=6.28\times 10^{-3}=0.63\%$$

$$u_c(c)=\bar{x}u_{rel}(H)=4.03\times 10^{-3}$$

2.6 扩展不确定度

参照约为 95% 置信概率, k 取 2, 则扩展不确定度为:

$$U=k\times u_c(c)=0.008\text{ mg/L}$$

测定结果: $(0.642\pm 0.008)\text{ mg/L}$; $k=2$

3 讨论与结论

不确定度是反映测量结果不能够确定的程度, 但不确定结果较小时, 说明实验测量的数值相对准确, 反之, 则说明实验测量的结果准确度不高^[10]。通过以上不确定度分析看出, 分光光度法测定甲醛吸收液中二氧化硫含量结果的不确定度主要来源为标准曲线配制过程中引入的相对不确定度最大。提示标准系列配制过程中, 选用较高等级的玻璃量器, 减少稀释步骤, 选用有证标物或者纯度高的基准试剂, 以降低该环节的不确定度。在测定过程中, 应严格按照标准规范制作工作曲线, 尽量保持室内温度恒定, 使用经过检定合格的仪器设备、选用合适浓度的标准物质和适当增加样品的测量次数, 最大限度地降低不确定度, 保证检测结果的准确可靠。

参考文献

[1] 国家质量监督检验检疫总局. JF 1059.1-2012 测量不确定度

评定与表示 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2013.

- [2] ISO/IEC 17025:2005 检测和校准实验室能力认可准则 [S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2006.
- [3] 赖煜东. 实验室认可中测量不确定度的评定 [J]. 计量与测试技术, 2015, (06): 71-72.
- [4] 唐中奎. 关于测量不确定度及其 A 类与 B 类评定 [J]. 现代测量与实验室管理, 2013, (02): 36-38.
- [5] 崔丽, 董丽. 评定扩展不确定度时包含因子 k 的计算方法 [J]. 科技传播, 2014, (03): 223-229.
- [6] GBZ/T 160.33-2004 工作场所空气有毒物质测定 硫化物 二氧化硫的甲醛缓冲液-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法 [S]. 北京: 国家卫计委, 2004.
- [7] 中国合格评定国家认可委员会. NAS-GL 006: 2019 化学分析中不确定度的评估指南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2019.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006 常用玻璃量器 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [9] 卢秋彤, 李顺泉. 水中氨氮纳氏试剂分光光度法的不确定度评定 [J]. 云南化工, 2021, 48(11): 72-74, 77.
- [10] 李娜. 纳氏试剂分光光度法测水质氨氮不确定度影响因素分析 [J]. 科技展望, 2016, 26(36): 67.

作者简介



曹慧, 副主任技师, 干部, 研究方向为卫生检验。