

1, 10-菲罗啉分光光度法测定 二乙二醇中铁含量的测量不确定度评定

窦富建

中沙(天津)石化有限公司 天津 300271

摘要: 本文以1, 10-菲罗啉分光光度法测定二乙二醇中铁含量为例, 对测量过程中不确定度来源进行分析, 并利用A、B类评定方法对各因素引入的不确定度做出评定, 得出了影响测定结果不确定度的重要因素有校准曲线变动性、测量重复性、标准物质及分光光度计等。

关键词: 二乙二醇; 铁; 不确定度; 评定

Spectrophotometric Determination of 1,10-Phenanthroline Evaluation of measurement uncertainty of iron content in diethylene glycol

Fujian Dou

China sand (Tianjin) Petrochemical Co., Ltd. Tianjin 300271

Abstract: Taking the determination of iron in diethylene glycol by 1,10-phenanthroline spectrophotometry as an example, this paper analyzes the source of uncertainty in the measurement process and evaluates the uncertainty introduced by various factors by using class A and B evaluation methods. It is concluded that the important factors affecting the uncertainty of the measurement results are the variability of the calibration curve, measurement repeatability, reference materials, and spectrophotometer.

Keywords: diethylene glycol; Iron; Uncertainty; evaluation

测量不确定度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^[1]。在实际分析工作中, 测量结果的不确定度可能有很多来源, 合理评定分析结果的不确定度, 可以更充分的反应分析结果的准确性及可靠性。结合工作实例, 本文对1, 10-菲罗啉分光光度法测定二乙二醇中铁含量此分析项目进行了不确定度评定。

1 检测过程简述

1.1 配制铁标准溶液

称取1.7254g十二水硫酸铁铵, 精确至0.0001g, 用约200ml水溶解, 定量转移至1000mL容量瓶中, 加20mL (1+1) 硫酸溶液, 稀释至1L且摇匀。此溶液为A液, 每升含铁0.1998g。

用移液管移取溶液A 25.00mL于500mL容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。此溶液为B液, 每毫升含

铁9.99 μ g, 在每次使用前配制。

1.2 配制显色溶液

分别取B液0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00至100mL容量瓶中, 加水稀释至约60mL, 用盐酸溶液(180g/L)调至PH为2, 用精密PH试纸检查。加1mL抗坏血酸溶液(100g/L), 20mL缓冲溶液(PH=4.5), 10mL邻菲罗啉溶液(1g/L), 用水稀释至刻度, 充分混匀。

1.3 绘制标准曲线

使用分光光度计测定吸光度, 波长510nm, 比色皿5cm, 带宽1nm。以铁的质量为横坐标, 相应吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.4 试样测定

取60mL样品, 称重, 精确到0.01g, 置于100mL容量瓶中。用盐酸溶液(180g/L)调整溶液的pH值为2, 加1mL抗坏血酸溶液(100g/L), 20mL缓冲溶液

(pH=4.5), 10mL 邻菲罗啉溶液 (1g/L), 用水稀释至刻度, 充分混匀。静置 15 分钟, 以空白作参比, 于 510nm 处测定其吸光度。仪器自动通过内存的标准曲线计算出铁含量^[2]。

2 建立数学模型

$$\omega = \frac{m \times 10^{-4}}{m_0}$$

式中:

ω —样品中的铁含量, %;

m —通过标准曲线查得的铁含量, μg ;

m_0 —样品质量, g。

3 不确定度的评定

影响测量不确定度的分量包括: 工作曲线变动、铁标准曲线配制、样品分析误差引入的测量不确定度, 其中铁标准曲线配制分量包括硫酸高铁铵纯度、天平称量硫酸高铁铵误差、玻璃器皿体积误差引入的测量不确定度, 样品分析误差分量包括随机因素、称量样品误差、容量瓶体积误差、分光光度计测量误差引入的测量不确定度。

被测样品测量次数 (p)	工作曲线校准点次数 (n)	残差标准偏差 (s)	工作曲线浓度差的平方和 (S_{xx})	工作曲线斜率 (b)	被测样品中铁的含量 (x_0)	工作曲线各校准点浓度的平均值 (\bar{x})
2	7	0.00053	2088.8	0.010243	4.7638	22.1207

3.1 由工作曲线变动引入的测量不确定度 (采用 A 类方法评定)

根据标准曲线绘制方程 $y = 0.010243x + 0.000177$, 以及样品平行测试数据, 得到计算不确定度的各参数, 则:

由工作曲线变动性引入的标准不确定度

$$u_{11} = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}}} = 0.046$$

由工作曲线变动性引入的相对不确定度

$$u_{rel11} = \frac{0.046}{4.7638} = 0.010$$

3.2 由铁标准曲线配制引入的测量不确定度

3.2.1 由硫酸高铁铵纯度引入的测量不确定度 (采用 B 类方法评定)

硫酸高铁铵的纯度为不少于 99.0%, 考虑均匀分布 (矩形分布), 包含因子为 $k = \sqrt{3}$, 则:

由硫酸高铁铵纯度引入的标准不确定度

$$u_{21} = \frac{1.0\%}{k} = \frac{1.0\%}{\sqrt{3}} = 5.77 \times 10^{-3}$$

由硫酸高铁铵纯度引入的相对不确定度

$$u_{rel21} = \frac{5.77 \times 10^{-3}}{100\%} = 5.8 \times 10^{-3}$$

3.2.2 由天平称量硫酸高铁铵误差引入的测量不确定度 (采用 B 类方法评定)

查找资料天平检定证书称量范围在 0-50mg 时, 得半宽度值为 0.1mg, 考虑到服从均匀分布 (矩形分布), 则:

$$u_{22}' = \frac{0.10}{k} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058\text{mg}$$

通常称取物质时经过二次独立测量, 则:

由天平称量硫酸高铁铵误差引入的标准不确定度

$$u_{22} = \sqrt{0.058^2 \times 2} = 0.082\text{mg}$$

由天平称量硫酸高铁铵误差引入的相对不确定度

$$u_{rel22} = \frac{0.082\text{mg}}{1.7254\text{g}} = 0.000048$$

3.2.3 由 1000mL 容量瓶体积误差引入的测量不确定度 (采用 B 类方法评定)

其容积误差可认为呈三角形分布, 取 $k = \sqrt{6}$, 查 1000mL 容量瓶的检定证书, 允差为 0.40mL, 则:

由 1000mL 容量瓶体积误差引入的标准不确定度

$$u_{23} = \frac{0.40}{k} = \frac{0.40}{\sqrt{6}} = 0.16\text{mL}$$

由 1000mL 容量瓶体积误差引入的相对不确定度

$$u_{rel23} = \frac{0.16\text{mL}}{1000\text{mL}} = 0.00016$$

3.2.4 由 25mL 移液管体积误差引入的测量不确定度 (采用 B 类方法评定)

其容积误差可认为呈三角形分布, 取 $k = \sqrt{6}$, 查 25mL 移液管的检定证书, 允差为 0.030mL, 则:

由 25mL 移液管体积误差引入的标准不确定度

$$u_{24} = \frac{0.030}{k} = \frac{0.030}{\sqrt{6}} = 0.012\text{mL}$$

由 25mL 移液管体积误差引入的相对不确定度

$$u_{rel24} = \frac{0.012\text{mL}}{25\text{mL}} = 0.00048$$

3.2.5 由 500mL 容量瓶体积误差引入的测量不确定度 (采用 B 类方法评定)

其容积误差可认为呈三角形分布, 取 $k = \sqrt{6}$, 查 500mL 容量瓶的检定证书, 允差为 0.25mL, 则:

由 500mL 容量瓶体积误差引入的标准不确定度

$$u_{25} = \frac{0.25}{k} = \frac{0.25}{\sqrt{6}} = 0.10\text{mL}$$

由 500mL 容量瓶体积误差引入的相对不确定度

$$u_{rel25} = \frac{0.10\text{mL}}{500\text{mL}} = 0.0002$$

3.2.6 由 5mL 分度吸管体积误差引入的测量不确定度

(采用B类方法评定)

其容积误差可认为呈三角形分布, 取 $k = \sqrt{6}$, 查 5mL 分度吸管的检定证书, 允差为 0.025mL, 则:

由 5mL 分度吸管体积误差引入的标准不确定度

$$u_{26} = \frac{0.025}{k} = \frac{0.025}{\sqrt{6}} = 0.010\text{mL}$$

由 5mL 分度吸管体积误差引入的相对不确定度

$$u_{rel26} = \frac{0.010\text{mL}}{5\text{mL}} = 0.002$$

3.3 由样品分析误差引入的测量不确定度

3.3.1 由随机因素引入的测量不确定度 (采用A类方法评定)

日常检测中采用两次测量结果的平均值作为报告结果, 其结果平均值 $\bar{Y} = 0.0000074\%$, 引入 $m=2, n=10$, 则:

由随机因素引入的标准不确定度

$$u_{31} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (Y_k - \bar{Y})^2}{m(n-1)}} = 3.6 \times 10^{-7}$$

由随机因素引入的相对不确定度

$$u_{rel31} = \frac{3.6 \times 10^{-7}}{0.0000074} = 0.049$$

3.3.2 由称量样品误差引入的测量不确定度 (采用B类方法评定)

查找资料天平检定证书称量范围在 50-200mg 时, 得半宽度值为 0.3mg, 考虑到服从均匀分布, 则:

$$u_{32}' = \frac{0.30}{k} = \frac{0.30}{\sqrt{3}} = 0.17\text{mg}$$

通常称取物质时经过二次独立测量, 则:

由称量样品误差引入的标准不确定度

$$u_{32} = \sqrt{0.17^2 \times 2} = 0.24\text{mg}$$

由称量样品误差引入的相对不确定度

$$u_{rel32} = \frac{0.24\text{mg}}{64\text{g}} = 0.0000038$$

3.3.3 由 100mL 容量瓶体积误差引入的测量不确定度 (采用B类方法评定)

其容积误差可认为呈三角形分布, 取 $k = \sqrt{6}$, 查 100mL 容量瓶的检定证书, 允差为 0.10mL, 则:

由 100mL 容量瓶体积误差引入的标准不确定度

$$u_{33} = \frac{0.10}{k} = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.041\text{mL}$$

由 100mL 容量瓶体积误差引入的相对不确定度

$$u_{rel33} = \frac{0.041\text{mL}}{100\text{mL}} = 0.00041$$

3.3.4 由分光光度计测量误差引入的测量不确定度 (采用B类方法评定)

查找资料分光光度计检定证书, 透射比示值误差 A 段: $\pm 0.5\%$, 得半宽度值为 0.5%, 考虑到服从均匀分布, 则:

由分光光度计测量误差引入的标准不确定度

$$u_{34} = \frac{0.5\%}{k} = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.0029$$

由分光光度计测量误差引入的相对不确定度

$$u_{rel34} = \frac{0.0029}{89.1\%} = 0.0033$$

3.4 合成不确定度

$$u_c = \sqrt{u_{rel11}^2 + u_{rel21}^2 + \dots + u_{rel26}^2 + u_{rel31}^2 + \dots + u_{rel34}^2}$$

$$= 0.0000074\% \times 0.050 = 0.00000037\%$$

3.5 扩展不确定度 U

包含因子 $k=2$, $U = k \times u_c = 0.00000037\% \times 2 = 0.00000074\%$

由于该方法规定修约至 0.000001%, 因此 $Y = 0.000007\%$, $U = \pm 0.000001\%$ 。

3.6 测定结果表示

乙二醇中铁含量测定结果表示为: $(0.000007 \pm 0.000001)\%$, $k=2$ 。

4 结论

通过上述对该方法各分量不确定度评定, 可以得出, 测量结果的扩展不确定度为 0.000001%, 对分析结果不确定度贡献最大的是 A 类不确定度, 包括工作曲线变动性及测量重复性, 其次是分析仪器、玻璃器皿、标准物质、校准曲线引入的不确定度。因此, 在日常分析工作中, 尽量减少工作曲线的变更, 选用计量等级较高的仪器及玻璃器皿, 并提高检验人员的操作水平, 确保数据的稳定性, 可靠性。

参考文献:

- [1]JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京国家质量技术监督局, 1999.
- [2]GB/T 3049-2006 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1, 10-菲啉分光光度法[S].
- [3]李凯. 分光光度计测量铁含量不确定度评定[J]. 油气田环境保护, 2011, 6(21): 13-16.