

3 实验步骤

以分析水中氰化物(CN)为例,介绍该仪器的主要性能与技术指标: 配制一系列工作曲线,1.00、2.00、5.00、10.00、25.00和50.00 μg/ml。因每次开机后环境条件、仪器性能等影响,每次均需重新制备曲线; 把标准和样品按一定顺序排列在指定的样品架上; 开启仪器数据转换器、光度计和计算机。进入Flow Access操作系统; 择定CN项目,设定分析进样时间、冲洗时间、浓度曲线,制定分析流程表格,进入曲线观察界面; 按好流动蠕和空气泵,让试剂管走水,检查各管道和回路是否漏水,观察管道溶液是否平稳流动,基线是否平稳。再用各试剂管道插入相应的试剂溶液中,保证各管道充满溶液,待试剂平稳流动; 试剂基线平稳后,启动分析,Skalar进入全自动分析直至分析结束。

4 结果

本仪器测定CN最低检测限为0.001 mg/L,相关系数为0.999以上,检测范围0.001~0.05 μg/ml,各项指标均达到《生活饮用水检验规范》的要求。

Skalar仪器检测样品有极强的重复性,又有良好的精密度与准确度。见表1~3。

5 小结

预计间隔流动注射分析在检验中必将逐步得到推广。保证各试剂泵抽取试剂,样品管有足够的水样,以免抽空,产生气泡。不用做空白实验,每次取样后用水冲洗管道,基线就是空白值。每隔几个样品插入同一标准进行空白 Wash基线和高浓度 Drift漂移校正。用FA法测定,适用于纯净水、生活饮用水及比较干净的水,对于有沉淀较浑浊的水样,应通过过滤做前处理。由于水样中可能含有氨氮磷等营养物质,容易长菌,

因此要特别注意管道清洗,每次测量完毕及时用水冲洗,赶走空气,不能让水样和试剂残留,定期用冲洗液冲洗,保证管道清洁。

表1 方法的精密度测定结果

加入量	n	范围 (mg/ml)	$\bar{x} \pm s$ (mg/ml)	RSD (%)
2	6	1.89~2.07	2.01 ± 0.094	0.047
10	6	9.47~10.85	10.03 ± 0.45	0.045

表2 方法的加标回收实验 (μg/ml)

样品编号	本底值	加标量	测得值	回收率 (%)
1	2.07	1.0	3.015	94.5
2	1.89	1.0	2.812	92.2
3	2.00	1.0	3.12	112.0
4	10.01	5.0	14.98	99.4
5	9.47	5.0	14.21	94.8
6	9.92	5.0	15.13	104.2

表3 两种方法测定水中氰化物结果比较 (μg/ml, n=6)

方法	样品			
	1	2	3	4
Skalar仪器法	2.16	1.95	9.84	10.85
国标法	2.14	1.96	9.84	10.86

6 参考文献

[1] 陈亚妍. 生活饮用水检验规范注释. 北京: 科学技术文献出版社, 2001: 155 - 156.

(收稿: 2006 - 09 - 30)

(本文编辑: 张军)

过氧乙酸含量测定的不确定度分析

【实验·监测与检验】

孟海群

关键词 过氧乙酸; 不确定度; 数学模型

中国图书资料分类号: R115

文献标识码: B

文章编号: 1004 - 1257(2007)10 - 0809 - 02

过氧乙酸是一种较常使用的消毒剂,过氧乙酸消毒剂的含量与其消毒效果直接相关。过氧乙酸在贮存过程中易分解而降低含量。因此,过氧乙酸含量的测定对使用过氧乙酸消毒的工作有指导意义。一切测量结果都不可避免地具有不确定度^[1]。笔者根据《消毒技术规范》2002测定过氧乙酸的含量,以JF 1059 - 1999《测定不确定度评定与表示》分析其测量不确定度。

1 方法的原理及操作流程

1.1 原理 本法属于修改的碘还原滴定法。在酸性溶液中,用高锰酸钾将混于过氧乙酸溶液中的过氧化氢氧化分解;再以碘还原滴定法测定过氧乙酸的含量。

1.2 操作流程^[2] 用5 ml刻度吸管吸取4.00 ml样品,使其相当于过氧乙酸约0.7 g(市售过氧乙酸含量一般为14%~

23%),于100 ml容量瓶中用蒸馏水稀释至刻度,混匀。向100 ml碘量瓶中加入2 mol/L硫酸5 ml,100 g/L硫酸锰3滴,精确加入混匀的过氧乙酸稀释液5.00 ml,摇匀并用0.01 mol/L高锰酸钾溶液滴定至呈粉红色。随即加100 g/L碘化钾溶液10 ml与30 g/L钼酸铵3滴(溶液立即变蓝色),继续用硫代硫酸钠滴定至蓝色消失,记录硫代硫酸钠滴定液的总用量。

2 建立数学模型

$$X(\text{g/L}) = \frac{c \times V_{st} \times 0.03803}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中: X—为过氧乙酸含量, g/L;

c—硫代硫酸钠滴定液的浓度, mol/L;

V_{st}—滴定中用去的硫代硫酸钠滴定溶液体积, ml;

V—碘量瓶中所含过氧乙酸样液体积, ml;

作者简介: 孟海群,男,主管检验师,主要从事理化检验工作。

作者单位: 江苏省无锡市惠山区疾病预防控制中心, 214171

0.038 03—与 1 mol/L 硫代硫酸钠 1 ml 相当的过氧乙酸的质量, g
由于各分量相互独立,由(1)式得 X 的相对合成标准不确定度的估算为:

$$\frac{u_c(X)}{X} = \frac{1}{\sqrt{u_{\text{相}}^2(\text{rep}) + u_{\text{相}}^2(c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) + u_{\text{相}}^2(V_{\text{硫}}) + u_{\text{相}}^2(V_4) + u_{\text{相}}^2(V_5) + u_{\text{相}}^2(V_{100})}} \quad (2)$$

式中: $u_c(X)$ — X 的合成标准不确定度, g/L;

$u_{\text{相}}(\text{rep})$ —重复实验相对标准不确定度, %;

$u_{\text{相}}(c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})$ —硫代硫酸钠滴定液浓度的相对标准不确定度, %;

$u_{\text{相}}(V_{\text{硫}})$ —测定样品时消耗硫代硫酸钠滴定液带来的相对标准不确定度, %;

$u_{\text{相}}(V_4)$ —用 5.0 ml A 级刻度吸管吸取 4.0 ml 样品带来的相对标准不确定度, %;

$u_{\text{相}}(V_5)$ —用 5.0 ml A 级单标移液管吸取样品稀释液带来的相对标准不确定度, %;

$u_{\text{相}}(V_{100})$ —用 100 ml A 级容量瓶定容带来的相对标准不确定度, %。

3 测量不确定度来源

从检测过程和数学模型分析,过氧乙酸含量的测定不确定度主要来源有 3 个: 测量的重复性(A 类不确定度); 硫代硫酸钠滴定液的浓度; 测量使用的量具。

4 不确定度分量的评定

4.1 重复实验的相对标准不确定度 为获得过氧乙酸重复测量的不确定度,重复 8 次测定过氧乙酸含量。此标准不确定度主要考虑 A 类不确定度。重复测定结果(单位 g/L): 184, 184, 187, 185, 184, 183, 186, 186; 均值(\bar{x})为 185 g/L, 根据贝赛尔公式计算得样品标准差 $s(X_k)$ 1.55 g/L, 平均消耗硫代硫酸钠滴定液 V_{st} 17.91 ml, $u(\text{rep}) = S(X_k) / \sqrt{8} = 0.548$ g/L, $u_{\text{相}}(\text{rep}) = u(\text{rep}) / \bar{X} = 0.548 / 185 = 0.296\%$ 。

4.2 硫代硫酸钠滴定液浓度的相对标准不确定度 按 GB/T 601-2002 标定硫代硫酸钠滴定液浓度, 8 个平行样标定得均值 $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 为 0.054 3 mol/L, 标准差 s : 0.000 114 mol/L。按《标定硫代硫酸钠标准滴定溶液的不确定度评定》^[3] 计算得

$$u_{\text{相}}(c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) = 0.174\%$$

4.3 样品消耗硫代硫酸钠滴定液带来的相对标准不确定度

4.3.1 使用滴定管的不确定度来源 滴定管的不确定度: 25 ml 酸式滴定管(A 级), 按检定规程, 其容量充差为 ± 0.04 ml, 相对允许误差为 $\pm 0.16\%$, 按矩形分布, 则: $u_{\text{相}}(V_{\text{硫校}}) = 0.16\% / \sqrt{3} = 0.0923\%$ 。温度因素带来的不确定度: 按检验规范要求, 容量分析实验室工作温度应控制在 20~25^[2], 因液体的膨胀系数明显大于玻璃膨胀系数, 故仅考虑液体的膨胀因素。水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / (\text{因 } c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \text{ 为 } 0.0543 \text{ mol/L, 视同水的膨胀系数})$, 按矩形分布温度因素带来的不确定度 $u_{\text{相}}(V_{\text{硫终}}) = 17.91 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / (17.91 \times \sqrt{3}) = 0.0606\%$ 。滴定终点的判断: 终点时的误差 ± 0.025 ml(半滴的体积), 两点分布, 现由终点分布判断 $u_{\text{相}}(V_{\text{硫终}}) = 0.025 / 17.91 = 0.140\%$ 。

4.3.2 样品消耗硫代硫酸钠滴定液相对标准不确定度

$$u_{\text{相}}(V_{\text{硫}}) = \sqrt{u_{\text{相}}^2(V_{\text{硫校}}) + u_{\text{相}}^2(V_{\text{硫终}}) + u_{\text{相}}^2(V_{\text{硫终}})} \\ = \sqrt{0.0923^2 + 0.0606^2 + 0.140^2} = 0.178\%$$

4.4 5.0 ml A 级刻度吸管吸取 4.0 ml 样品带来的相对标准不确定度

$$u_{\text{相}}^2(V_{\text{校}}) = 0.025 \times 4 / (5 \times 4 \times \sqrt{3}) = 0.289\%$$

$$u_{\text{相}}(V_{4T}) = 4 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / (4 \times \sqrt{3}) = 0.0606\%$$

$$u_{\text{相}}(V_4) = \sqrt{u_{\text{相}}^2(V_{\text{校}}) + u_{\text{相}}^2(V_{4T})} = \sqrt{0.289^2 + 0.0606^2} \\ = 0.295\%$$

4.5 用 5.0 ml A 级单标移液管吸取样品稀释液带来的相对标准不确定度

$$u_{\text{相}}(V_{\text{校}}) = 0.015 / (5 \times \sqrt{3}) = 0.173\%$$

$$u_{\text{相}}(V_{5T}) = 5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / (5 \times \sqrt{3}) = 0.0606\%$$

$$u_{\text{相}}(V_5) = \sqrt{u_{\text{相}}^2(V_{\text{校}}) + u_{\text{相}}^2(V_{5T})} = \sqrt{0.173^2 + 0.0606^2} \\ = 0.183\%$$

4.6 用 100 ml A 级容量瓶定容带来的相对标准不确定度

$$u_{\text{相}}(V_{100\text{校}}) = 0.1 / (100 \times \sqrt{3}) = 0.0577\%$$

$$u_{\text{相}}(V_{100T}) = 5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / (5 \times \sqrt{3}) = 0.0606\%$$

$$u_{\text{相}}(V_{100}) = \sqrt{u_{\text{相}}^2(V_{100\text{校}}) + u_{\text{相}}^2(V_{100T})} = \sqrt{0.0577^2 + 0.0606^2} \\ = 0.0837\%$$

5 合成标准不确定度

将各不确定度分量代入公式(2), 得

$$\frac{u_c(X)}{X} = \sqrt{0.296^2 + 0.174^2 + 0.178^2 + 0.295^2 + 0.183^2 + 0.0837^2} \\ = 0.526\%$$

6 扩展不确定度

实验测得过氧乙酸含量为 185 g/L, 则测量结果的合成标准不确定度 $u_c(X) = 185$ g/L $\times 0.526\% = 0.973$ g/L。若取包含因子 $K=2$, 得测量结果的扩展不确定度 $U = 2 u_c(X) = 2$ g/L。

7 测量结果的表示

过氧乙酸含量为 $[(185 \pm 2) \text{ g/L}, K=2]$

8 讨论

从各分量可见, 重复实验的相对标准不确定度和用 5.0 ml A 级刻度吸管吸取 4.0 ml 样品带来的相对标准不确定度对测定过氧乙酸含量结果影响最大。重复实验的相对标准不确定度为 A 类不确定度, 是全过程各重复性分量的总和, 涉及到取样、稀释定容、再取稀释液、滴定等环节, 因此, 在测定中要注意每个环节中的各种影响因素, 以降低不确定度。因滴定范围的因素用 5.0 ml A 级刻度吸管取样, 提高了不确定度, 如过氧乙酸含量低, 建议使用 5 ml 移液管取样。

9 参考文献

- [1] 国家质量技术监督局. 测量不确定度评定与表示. JF 1059-1999. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [2] 中华人民共和国卫生部. 消毒技术规范. 2002.
- [3] 刘小伏, 王炳留. 标定硫代硫酸钠标准滴定溶液的不确定度评定. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(5): 117-118.

(收稿: 2006-09-30)

(本文编辑: 张军)