

水质汞含量测定的不确定度评定

吴晓君 (河北绿环环境科技有限公司, 河北 石家庄 050001)

摘要: 依据《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》HJ 694-2014 方法标准对原子荧光光度法测定水中汞的不确定度的影响因素进行分析确定, 并对由此引起的不确定度进行评定。

关键词: 水质汞; 原子荧光光度法; 不确定度

0 引言

本文探讨原子荧光光度法测定地表水中汞的不确定度评定方法, 确定引入测量不确定度的主要来源, 获得不确定度评定结果。

1 实验准备

汞标准中间液 (10 μg/mL): 取 1mL 汞标准贮备液 (1000 μg/mL) 于 100mL 容量瓶中, 加入 5mL 盐酸, 用汞标准固定液定容。汞标准使用液 (0.1 μg/mL): 取 1mL 汞标准中间液 (10 μg/mL) 于 100mL 容量瓶中, 加入 5mL 盐酸, 用汞标准固定液定容。然后用 5mL 分度吸量管分别取 0、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL 汞标准使用液至 100mL 容量瓶中, 加入 5mL 盐酸, 用超纯水定容。用原子荧光光度计测量标准溶液系列的荧光强度, 绘制校准曲线。在相同条件下, 取 5mL 样品于 10mL 比色管中, 加入 0.5mL 盐酸, 用超纯水定容, 测量样品的荧光强度, 在校准曲线上查得样品中汞的含量。

2 数学模型

$$C = \frac{A - a}{b}$$

式中, C- 样品中汞的浓度, μg/L; A- 样品荧光强度; a- 标准曲线截距; b- 标准曲线斜率。

3 确定不确定度的来源

按函数关系式, 汞含量测定的不确定度来源于测量样品的重复性、标准溶液的配制、校准曲线拟合引入的不确定度。汞含量不确定度来源见图 1。

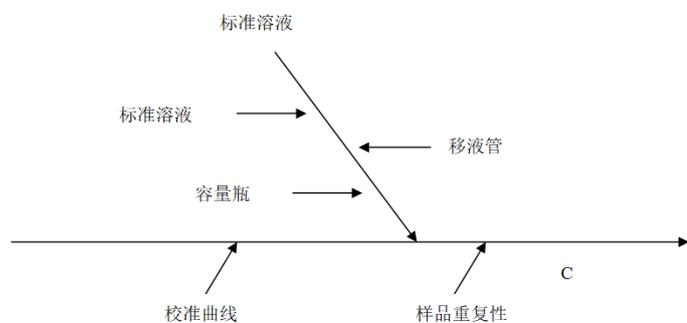


图 1 汞含量不确定度来源图

4 不确定度分量的评定

4.1 测量样品重复性引入的不确定度

对某样品中汞含量重复检测 10 次, 所测结果见表

1。

表 1 某样品重复测量 10 次数据

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量结果 (μg/L)	1.09	1.11	1.10	1.11	1.08	1.10	1.08	1.07	1.08	1.11
\bar{x} (μg/L)	1.09									
s (x)	0.0153									

日常检测, 对样品中汞含量进行两次平行测定, 检测的平均值为 1.10 μg/L, 则测量重复性引入的标准不确定度为:

$$u_1 = \frac{s(x)}{\sqrt{2}} = 0.0108 \mu\text{g/L}$$

相对标准不确定度为:

$$u_{rel(1)} = \frac{u_1}{1.10} = 9.82 \times 10^{-3}$$

4.2 标准溶液配制引入的不确定度

4.2.1 标准溶液纯度引入的不确定度

汞标准储备液的浓度为 1000 μg/mL, 相对扩展不确定度 0.7%, 服从正态分布, k=2, 则相对标准不确定度为:

$$u_{rel(21)} = \frac{0.007}{2} = 0.0035$$

4.2.2 标准溶液移取体积引入的不确定度

校准: 1mL 单标线吸量管的最大允许误差为 ±0.007mL, 视为均匀分布, 其标准不确定度为:

$$0.007\text{mL} / \sqrt{3} = 4.04 \times 10^{-3}\text{mL}$$

温度: 实验室温度波动范围在 ±2℃, 玻璃的膨胀系数为 $2.5 \times 10^{-5}/\text{℃}$, 水的膨胀系数为 $2.08 \times 10^{-4}/\text{℃}$, 则:

$$\Delta V = (2.08 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-5}) \times 2 \times 1 = 3.66 \times 10^{-4}\text{mL}$$

按均匀分布, 温度引起的标准不确定度为:

$$3.66 \times 10^{-4}\text{mL} / \sqrt{3} = 2.11 \times 10^{-4}\text{mL}$$

重复性: 重复性相对偏差忽略不计。

则标准溶液两次移取体积引入的标准不确定度均为:

$$u_{22-1} = \sqrt{(4.04 \times 10^{-3})^2 + (2.11 \times 10^{-4})^2} = 4.05 \times 10^{-3}\text{mL}$$

相对标准不确定度均为:

$$u_{rel(22-1)} = \frac{u_{22-1}}{V_{22-1}} = \frac{4.05 \times 10^{-3}}{1} = 4.05 \times 10^{-3}$$

标准溶液移取体积引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel(22)} = \sqrt{2 \times (4.05 \times 10^{-3})^2} = 5.73 \times 10^{-3}$$

4.2.3 标准溶液定容体积引入的不确定度

校准：100mL 容量瓶的最大允许误差为 $\pm 0.10\text{mL}$ ，视为均匀分布，其标准不确定度为：

$$0.10\text{mL} / \sqrt{3} = 5.77 \times 10^{-2}\text{mL}$$

温度：实验室温度波动范围在 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，玻璃的膨胀系数为 $2.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ，水的膨胀系数为 $2.08 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ，则：

$$\Delta V = (2.08 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-5}) \times 2 \times 100 = 3.66 \times 10^{-2}\text{mL}$$

温度引起的不确定度为：

$$3.66 \times 10^{-2}\text{mL} / \sqrt{3} = 2.11 \times 10^{-2}\text{mL}$$

重复性：重复性相对偏差忽略不计。

则两次标准溶液定容体积引入的标准不确定度均为：

$$u_{23-1} = \sqrt{0.0577^2 + 0.0211^2} = 0.0614\text{mL}$$

相对标准不确定度均为：

$$u_{rel(23-1)} = \frac{u_{23-1}}{V_{23}} = \frac{0.0614}{100} = 6.14 \times 10^{-4}$$

标准溶液定容体积引入的相对标准不确定度为：

$$u_{rel(23)} = \sqrt{2 \times (6.14 \times 10^{-4})^2} = 1.23 \times 10^{-3}$$

4.2.4 标准系列溶液配制引入的不确定度

校准：5mL 分度吸量管的最大允许误差为 $\pm 0.015\text{mL}$ ，视为均匀分布，其标准不确定度为：

$$0.015\text{mL} / \sqrt{3} = 8.66 \times 10^{-3}\text{mL}$$

100mL 容量瓶的最大允许误差为 $\pm 0.10\text{mL}$ ，视为均匀分布，其标准不确定度为：

$$0.10\text{mL} / \sqrt{3} = 0.0577\text{mL}$$

温度：实验室温度波动范围在 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，玻璃的膨胀系数为 $2.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ，水的膨胀系数为 $2.08 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ，温度对移取标准溶液引起的不确定度可忽略不计。则：

$$\Delta V = (2.08 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-5}) \times 2 \times 100 = 0.0366\text{mL}$$

按均匀分布，温度对标准系列溶液配制引起的不确定度为：

$$0.0366\text{mL} / \sqrt{3} = 0.0211\text{mL}$$

重复性：重复性相对偏差忽略不计。

则标准系列溶液引入的标准不确定度分别为：

$$8.66 \times 10^{-3}\text{mL} \text{ 和 } \sqrt{0.0577^2 + 0.0211^2} \text{ mL}$$

相对不确定度分别为：

$$8.66 \times 10^{-3}, 8.66 \times 10^{-3}/2 = 4.33 \times 10^{-3},$$

$$8.66 \times 10^{-3}/3 = 2.89 \times 10^{-3}, 8.66 \times 10^{-3}/4 = 2.17 \times 10^{-3},$$

$$8.66 \times 10^{-3}/5 = 1.73 \times 10^{-3}, 6.14 \times 10^{-2}/100 = 6.14 \times 10^{-4}$$

标准系列溶液配制引入的相对标准不确定度为：

$$u_{rel(24)} = \sqrt{(8.66 \times 10^{-3})^2 + (4.33 \times 10^{-3})^2 + (2.89 \times 10^{-3})^2 + (2.17 \times 10^{-3})^2 + (1.73 \times 10^{-3})^2 + 6 \times (6.14 \times 10^{-4})^2} = 0.0106$$

标准溶液配制引入的相对标准不确定度为：

$$u_{rel(2)} = \sqrt{u_{rel(21)}^2 + u_{rel(22)}^2 + u_{rel(23)}^2 + u_{rel(24)}^2} = 0.0126$$

4.3 校准曲线拟合引入的不确定度

对 6 个不同浓度的标准溶液分别测定 3 次，拟合的

线性方程为： $y=253.256x-1.461$ ， $r=0.9999$ ，校准曲线的计算结果见表 2。

表 2 校准曲线计算结果

浓度 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000
y	0.000	264.330	502.523	758.143	1005.867	1276.745
y'	-1.461	251.795	505.051	758.307	1011.563	1264.819
y-y'	-1.461	12.535	-2.528	-0.164	-5.696	11.926
(y-y') ²	2	157	6	0	32	142

\bar{x} ：不同标准溶液浓度的平均值， $2.50 \mu\text{g/L}$ ； \bar{x} ：样品中汞含量， $1.10 \mu\text{g/L}$ ；n：标准溶液的测量次数；N：样品溶液的测量次数。

$$s(\text{XX}) = \sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2 = 17.5$$

$$s(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (y_i - y')^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{339}{4}} = 9.21$$

校准曲线拟合引入的标准不确定度：

$$u_3 = \frac{s(y)}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{x} - \bar{x})^2}{s(\text{XX})}} = \frac{9.21}{253.256} \times \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{2} + \frac{(2.50 - 1.10)^2}{17.5}} = 0.0321 \mu\text{g/L}$$

标准曲线拟合引入的相对标准不确定度：

$$u_{rel(3)} = \frac{u_3}{x} = \frac{0.0321}{1.10} = 0.0292$$

5 计算合成标准不确定度

合成各相对标准不确定度分量：

$$u_{rel(x)} = \sqrt{u_{rel(1)}^2 + u_{rel(2)}^2 + u_{rel(3)}^2} = 0.0333$$

合成标准不确定度为：

$$u(x) = x \times u_{rel(x)} = 1.10 \times 0.0333 = 0.037 \mu\text{g/L}$$

6 计算扩展不确定度

取置信概率 95%，按正态分布考虑，包含因子 $k=2$ ，计算扩展不确定度为：

$$U(x) = k \times u(x) = 2 \times 0.037 = 0.07 \mu\text{g/L}$$

7 结束语

综上所述，用扩展不确定度报告水质汞含量测定的不确定度：试样中汞的浓度为 $1.10 \pm 0.07 \mu\text{g/L}$ 。

参考文献：

- [1] 李奋强. 污水处理厂进出水中的汞含量分析 [J]. 山西化工, 2019, 39(04): 22-23+41.
- [2] 李悦, 窦璇, 冉珊珊, 杨子良, 丁玉松. 石河子市北湖铅、汞、砷含量检测分析 [J]. 农垦医学, 2018, 40(03): 257-261.
- [3] 吴阿宾. 近岸海域水质中悬浮物含量测定的误差影响因素及其不确定度评定 [J]. 福建分析测试, 2018, 27(02): 32-35.
- [4] 赵艳. 试论原子荧光法测定饮用水源地水质中汞的含量 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019, 39(8): 43-44.
- [5] 刘景龙, 罗守娟. 不同工作温度下原子荧光法测定水质中汞含量 [J]. 广州化学, 2018, 43(2): 76-79.
- [6] 叶燕. 原子荧光法测定饮用水源地水质中汞含量 [J]. 广州化工, 2016, 44(8): 141-142, 170.