

氟试剂分光光度法测定水中氟化物的不确定度评定

关键词：分光光度法；氟化物；美析仪器 www.macylab.com；UV-1100;UV-1800A

Evaluation of Uncertainty of Determination Fluoride in Water by Spectrophotometric Method

Abstract: Using the basic method and program about evaluation of uncertainty, analyze every kind effects of evaluation of uncertainty of determination fluoride in water by Spectrophotometry, establish mathematical model, calculate synthetically uncertainty of fluoride.

Key words: Spectrophotometry; Fluoride; Evaluation of uncertainty

1. 水质氟化物测定概述

1.1 原理

氟离子在 pH=4.1 的乙酸盐缓冲介质中，与氟试剂和硝酸镧反应，生成蓝色三元络合物，颜色的强度与氟离子浓度成正比。在 620nm 波长处定量测定氟化物 (F⁻)。

1.2 仪器及试剂

美析 V-1100 型可见分光光度计 (30mm 比色皿)；氟化物标准贮备液 (每毫升含氟 100 μg)；氟化物标准使用液 (每毫升含氟 2.00 μg)；氟试剂溶液 (c=0.001 mol/L)。

1.3 操作流程

1.3.1 绘制校准曲线

于一组 6 个 25mL 容量瓶中，依次加入 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00mL 氟化物标准使用液 (2.00 μg/mL)，再分别用去离子水稀释至标线。通过显色、比色测定出标准系列的吸度。由校准系列所测得的吸光度减去空白吸光度值，绘制吸光度—氟化物含量的曲线。

1.3.2 测定

分取适量水样或馏出液置于 25mL 容量瓶中，准确加入 10.0mL 混合显色剂，用去离子水稀释至标线，摇匀，放置 30min，用 30mm 比色皿于 620nm 波长处，以试剂空白为参比，测定吸光度。根据测得的试样中氟化物的吸光度 (试样的吸光度扣除零空白试验的吸光度) 从校准曲线上查得试样中氟化物的质量 (μg)，再除以试样的体积 (mL)，即得到试样中氟化物的浓度。

2. 建立数学模式

根据《化学分析中不确定度的评估指南》，对于只涉及积或商的模型，例如：C_N=m/v，合成标准不确定度为：

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2}$$

式中,u(C)为质量 m 和体积 v 的合成标准测量不确定度, mg/L; u(m)为质量 m 的标准测量不确定度, μg; u(V)为体积 V 的标准测量不确定度, ml。

2.1 测量 m 的标准不确定度分量

测量 m 的标准不确定度分量由两部分构成，其一是由标准溶液的质量—吸光度拟合的直线求得 m 时所产生

的不确定度，记为 $u_1(m)$ ；其二是由氟化物标准溶液配制成不同浓度的标准溶液系列时所产生的测量不确定度，记为 $u_2(m)$ 。

2.1.1 $u_1(m)$ 的计算

由溶液的质量-吸光值拟合的直线求得 m 时所产生的测量不确定度（即线性最小二乘法校准的不确定度）， $u_1(m)$ ：

$$u_1(m) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(m - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y - (a + bx_i)]^2}{n - 2}}$$

式中， m 为对试样进行多次测量氟化物质量的平均值， μg ； a 为校准曲线的截距； b 为校准曲线的斜率； p 为对试样的测量次数； n 为校准曲线的浓度点数； \bar{x} 为校准曲线各浓度点标准物加入量的平均值， μg ； x_i 为校准曲线各浓度点标准物加入量， μg 。

2.1.2 $u_2(m)$ 的计算

由氟化物标准溶液配制成不同浓度的标准溶液系列所产生的测量不确定度， $u_2(m)$ 。

绘制校准曲线的标准系列，其氟化物的质量可用下式来表示：

$$m_i = C_0 \times V_{i, \text{标}}$$

式中： C_0 为氟化物标准使用液的浓度， $2.00 \mu\text{g/mL}$ ； $V_{i, \text{标}}$ 为校准曲线标准系列中某一浓度点对应的加入氟化物标准使用液的体积， mL ； m_i 为校准曲线标准系列中某一浓度点对应的氟化物的质量， μg 。 $2.00 \mu\text{g/mL}$ 的氟化物标准使用液是由标准贮备液经过稀释得到，直接购买 $500 \mu\text{g/mL}$ 氟化物标准物质作为贮备液，并按 1:250 稀释得到 $2.00 \mu\text{g/mL}$ 氟化物使用液。

则相对标准不确定度计算为：

$$\frac{u_2(m_i)}{m_i} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{\text{贮}})}{C_{\text{贮}}} \right]^2 + \left[\frac{u(V_{i, \text{标}})}{V_{i, \text{标}}} \right]^2 + \left[\frac{u(V_2)}{V_2} \right]^2 + \left[\frac{u(V_{500})}{V_{500}} \right]^2}$$

- (1) $\frac{u(C_{\text{贮}})}{C_{\text{贮}}}$ ，氟化物标准贮备液是购得的标准物质，参照标准物质不确定度量值，按标准的 2% 给定氟化物

标准贮备液质量浓度的测量不确定度，并按正态分布($k=2$)折算成标准不确定度分量；

- (2) $\frac{u(V_{i, \text{标}})}{V_{i, \text{标}}}$ ，配制标准溶液系列的标准不确定度，主要考虑用 5ml、10ml 无分度吸管移取氟化物标准使用液

产生的不确定度分量；

(3) $\frac{u(V_2)}{V_2}$ 、 $\frac{u(V_{500})}{V_{500}}$ 实施有关步骤产生的不确定度分量。

2.2 体积 V 的标准测量不确定度分量

V 的标准测量不确定度分量主要有三部分构成：1) 容器（单标线吸管或单标线容量瓶）体积的不确定度，以制造商给定容器容量允差^[3]，按均匀分布换成标准偏差；2) 充满液体至容器刻度的估读误差，按容器体积的 0.5% 转化成标准偏差，同样按均匀分布计算；3) 容器和溶液温度与校正温度不同引起的的不确定度。

3 分光光度法测定水中氟化物的不确定度

3.1 标准样品测定

按 6 个浓度点，氟化物质量(以 F 计)为 0.00、2.00、4.00、8.00、12.0、16.0 μg ，绘制标准曲线 ($y=0.0798x-0.001$, $r=0.9998$)，对氟化物样品进行 4 次，测定均值为 2.99mg/L。

3.2 相对合成不确定度

将测定值带入相应公式，并计算各相对不确定度分量，计算结果见表 1。

$$\text{则 } \frac{u(C)}{C} = \sqrt{0.018^2 + 0.00411^2} = 0.018, \quad u(C) = 0.018 \times 2.99 = 0.0538 \text{mg/L}$$

3.3 扩展不确定度分析

取包含因子 $k=2$ (置信概率近似 95%)，则： $U = 0.0538 \times 2 = 0.1076 \approx 0.11 \text{(mg/L)}$

3.4 氟化物样品浓度最后结果表示

表 1 相对标准不确定度分量一览表

$\frac{u(m)}{m}$	$\frac{u_1(m)}{m}$		0.0136		0.018
	$\frac{u_2(m)}{m}$	$\frac{u(C_{\text{标}})}{C_{\text{标}}}$	0.010	0.0119	
		$\frac{u(V_{\text{标}})}{V_{\text{标}}}$	0.004		
		$\frac{u(V_2)}{V_2}$	0.004		
		$\frac{u(V_{500})}{V_{500}}$	0.002		
$\frac{u(V)}{V}$		0.00411			

样品中氟化物浓度： $C=C \pm U = 2.99 \pm 0.11 \text{mg/L}$

关键词：分光光度法；氟化物；美析仪器 www.macylab.com；UV-1100;UV-1800A