

DPD 分光光度法测定水中游离氯的不确定度评定

赵剑超, 李艳苹, 刘昱, 潘献辉 (国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要 [目的]建立分光光度法测定水中游离氯的不确定度评定方法。[方法]根据 HJ 586—2010 规定的检测方法,对 DPD 分光光度法测定水中游离氯进行了不确定度评定。对测量不确定度分量的来源,包括标准物质、标准溶液配制和稀释过程、测量重复性、标准曲线线性拟合等进行分析。最后计算了合成不确定度和扩展不确定度。[结果]曲线线性拟合引入的不确定度对合成不确定度贡献最大,其次为测量重复性和标准系列溶液配制引入的不确定度,标准贮备液引入的不确定度分量贡献最小,可忽略不计。[结论]该研究可为准确测定水中游离氯含量提供理论支持。

关键词 DPD 分光光度法;游离氯;不确定度评定

中图分类号 X832 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)25-0080-03

Uncertainty Evaluation of Measuring Free Chlorine in Water by DPD Spectrophotometry

ZHAO Jian-chao, LI Yan-ping, LIU Yu et al (The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, SOA(Tianjin), Tianjin 300192)

Abstract [Objective] To establish an evaluation method for uncertainty in spectrophotometry determination of free chlorine in water. [Method] Based on the detection method of HJ 586—2010, the uncertainty of free chlorine measuring in water by DPD spectrophotometry was evaluated. The main sources of uncertainty including preparation of standard solution, repetition of measurement, and linear fitting of standard curve were analyzed. Finally, the combined and expanded uncertainty was calculated. [Result] The results showed that linear fitting of standard curve had the maximum contribution to the uncertainty, the repetition of measurement and preparation of standard solution was following, the standard stock solution had the minimum contribution and can be neglected. [Conclusion] The study can provide theoretical support for accuracy determination free chlorine in water.

Key words DPD spectrophotometry; Free chlorine; Uncertainty evaluation

游离氯是各用水行业衡量消毒效果的重要水质指标,检测频率极高。DPD(N,N-二乙基-1,4-苯二胺)分光光度法是测定水中游离氯的常用方法,在多个标准中都有应用^[1-3]。因此,正确评定分光光度法,测定水中游离氯的不确定度具有重要意义。笔者依据 HJ 586—2010《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》^[4] 和 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》^[5] 对 DPD 分光光度法测定水中游离氯的不确定度进行了分析和评定,旨在为准确测定水中游离氯含量提供理论支持。

1 原理与方法

1.1 原理 在 pH 为 6.2~6.5 条件下,游离氯直接与 DPD 发生反应,生成红色化合物,于 515 nm 处测定吸光度。由于游离氯标准溶液不稳定且不易获得,方法中以碘分子或代替游离氯绘制校准曲线。以碘酸钾为基准,在酸性条件下与碘化钾发生反应,生成的碘分子或与 DPD 发生显色反应,碘分子与氯分子物质的量比例关系为 1:1。

1.2 仪器设备 T6 新悦可见分光光度计(北京普析通用有限责任公司),赛多利斯 CP124S 型电子天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]。A 级容量瓶(100、1 000 mL),A 级单标线吸量管(10 mL),A 级分度吸量管(10 mL)。

1.3 标准溶液的配制 碘酸钾标准贮备溶液: $\rho(\text{KIO}_3) = 1.006 \text{ g/L}$ 。称取碘酸钾标物 1.006 g 溶解于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。

碘酸钾标准使用溶液: $\rho(\text{KIO}_3) = 10.06 \text{ mg/L}$ 。吸取 10 mL 碘酸钾贮备液于 1 000 mL 棕色容量瓶中,加入约 1 g 碘化钾,加水至标线,混匀,临用现配。

1.4 校准曲线的绘制 HJ 586—2010 标准中,将校准曲线分为高浓度和低浓度 2 条曲线。以高浓度曲线为例进行评定,分别吸取 0、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00 和 15.00 mL 碘酸钾标准使用溶液于 100 mL 容量瓶中,向各容量瓶中加入 1.00 mL 硫酸溶液。1 min 后,向各容量瓶中加入 1.00 mL 氢氧化钠溶液,用水稀释至标线。各容量瓶中氯质量浓度 $\rho(\text{Cl}_2)$ 分别为 0、0.10、0.20、0.30、0.50、1.00 和 1.50 mg/L。在 250 mL 锥形瓶中分别加入 15.00 mL 磷酸盐缓冲溶液和 5.00 mL DPD 溶液混匀,于 1 min 内将上述标准系列溶液加入锥形瓶中,混匀后,于波长 515 nm 处用 10 mm 比色皿测定各溶液的吸光度,于 60 min 内完成比色分析。以零浓度校正吸光度值为纵坐标,以其对应的氯质量浓度 $\rho(\text{Cl}_2)$ 为横坐标,绘制校准曲线。

1.5 水中游离氯的测定 取 100 mL 水样于容量瓶中,在与绘制校准曲线相同条件下测定吸光度,代入校准曲线计算浓度值。

2 不确定度的评定

2.1 数学模型 分光光度法是根据待测组分的吸光度值来计算浓度的,吸光度 y 与浓度 $x(\text{mg/L})$ 的数学模型是

$$A = a + bx$$

式中, x 为待测组分浓度(mg/L); A 为待测组分吸光度; a 为截距; b 为斜率。

2.2 不确定度来源 不确定度来源根据国家计量技术规范 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》进行分析。游离氯的测量不确定度来源主要有标准贮备溶液引入的不确

基金项目 国家海洋局业务支撑项目(YWZC 2016-12)。

作者简介 赵剑超(1987—),女,山西忻州人,助理工程师,硕士,从事水质检测工作。

收稿日期 2017-05-31

定度(u_{1rel}),标准系列溶液配置过程引入的不确定度(u_{2rel}),测量结果重复性引入的不确定度(u_{3rel}),最小二乘法拟合标准工作曲线引入的不确定度(u_{4rel})。

2.3 不确定度分量评定

2.3.1 标准贮备液引入的相对不确定度分量 u_{1rel}

2.3.1.1 碘酸钾纯度引入的不确定度分量。碘酸钾标准贮备液采用中国计量科学研究院生产的碘酸钾固体标准物质,编号 GBW06110,根据标物证书,相对扩展不确定度($k=2$)为 0.03%,除以 2 即为相对不确定度:

$$u_{rel}(P) = \frac{0.03\%}{2} = 0.00015$$

2.3.1.2 称量碘酸钾质量 m 引入的标准不确定度分量。称量过程中引入的不确定度主要考虑电子天平的检定校准和称量重复性 2 方面引入的不确定度^[5]。

(1)天平校准引入的不确定度 $u(m_1)$:称量使用万分之一的赛多利斯 CP124S 型电子天平,0~50 g 最大允许误差为 ± 0.1 mg,按均值分布考虑,取包含因子 $k=\sqrt{3}$,由电子天平校准产生的不确定度为

$$u(m_{11}) = a/k = 0.1/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mg}$$

称量物质时需要二次独立称量操作,即一次为空重,另一次为毛重,假设空重与毛重称量的标准不确定度分别为 $u(m_{11})$ 和 $u(m_{22})$,则天平校准引入的不确定度为

$$u(m_1) = \sqrt{u^2(m_{11}) + u^2(m_{22})} = \sqrt{0.058^2 + 0.058^2} = 0.082 \text{ mg}$$

(2)称量重复性引入的标准不确定度 $u(m_2)$:称量使用万分之一的赛多利斯 CP124S 型电子天平,根据检定证书,称量重复性标准偏差为 0.1 mg,即不确定度为

$$u(m_2) = 0.1 \text{ mg}$$

合成以上 2 个不确定度分量,得到称量过程中引入的不确定度 $u(m)$:

$$u(m) = \sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_2)} = \sqrt{0.082^2 + 0.100^2} = 0.13 \text{ mg}$$

称量样品质量为 1.006 0 g,则碘酸钾质量 m 引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(m)$:

$$u_{rel}(m) = u(m)/m = 0.13 \text{ mg}/1.0060 \text{ g} = 1.29 \times 10^{-4}$$

2.3.1.3 配制碘酸钾标准溶液体积 V 引入的不确定度分量。定容时使用 1 000 mL(A 级)容量瓶,其不确定度分别由量器体积误差、试验时温度差异及定容时估读误差 3 方面引入。

(1)体积容量允差引入的不确定度:1 000 mL(A 级)单标线容量瓶的容量允差为 ± 0.40 mL,按均匀分布考虑,包含因子 $k=\sqrt{3}$,则

$$u_1(V_{1000}) = 0.40 \text{ mL}/\sqrt{3} = 2.31 \times 10^{-1} \text{ mL}$$

(2)溶液温度与校正时的温度不同引入的标准不确定度:设溶液温度为 $(20 \pm 4)^\circ\text{C}$,水体膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$,按均匀分布考虑^[6],包含因子 $k=\sqrt{3}$,则

$$u_1(d) = 2.1 \times 10^{-4} \times 4 \times 1000 \text{ mL}/\sqrt{3} = 4.85 \times 10^{-1}$$

(3)定容时引入的标准不确定度:1 000 mL(A 级)单标线容量瓶刻度估读误差限估计为 0.10 mL,按均匀分布考虑,包含因子 $k=\sqrt{3}$,则

$$u_1(S_{1000}) = 0.10 \text{ mL}/\sqrt{3} = 5.77 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

配制碘酸钾贮备液体积 V 引入的不确定度分量的合成:

$$u(V_{1000}) = \sqrt{u_1^2(V_{1000}) + u_1^2(S)} = \sqrt{0.231^2 + 0.485^2 + 0.0577^2} = 0.540 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_{1000}) = u(V)/V_{1000} = 0.540 \text{ mL}/1000 \text{ mL} = 5.40 \times 10^{-4}$$

2.3.1.4 配制标准贮备溶液浓度引入的不确定度各分量的合成。

$$u_{1rel} = \sqrt{u_{rel}^2(P) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(V)} = \sqrt{0.00015^2 + 0.000129^2 + 0.000540^2} = 5.75 \times 10^{-4}$$

2.3.2 标准系列溶液配制引入的相对不确定度 u_{2rel} 。标准系列溶液在配制过程中主要的不确定度来源有标准使用溶液稀释引入、移液管体积、容量瓶定容体积、读数和溶液温度波动等。

2.3.2.1 碘酸钾标准使用溶液稀释引入的不确定度 u_{21rel} 。

(1)校准引入的不确定度:10 mL A 级移液管的最大允差为 ± 0.020 mL,按均匀分布,包含因子 $k=\sqrt{3}$,则

$$u_{rel}(V_{10}) = \frac{0.020}{\sqrt{3} \times 10} = 1.15 \times 10^{-3}$$

(2)1 000 mL 容量瓶体积、读数、温度引入的不确定度同“2.3.1.3”。

$$u_{21rel} = \sqrt{u_{rel}^2(V_{10}) + u_{rel}^2(V_{1000})} = \sqrt{0.00115^2 + 0.00054^2} = 1.27 \times 10^{-3}$$

2.3.2.2 分取标准溶液的体积引入的不确定度分量 u_{22rel} 。绘制校准曲线时采用 10 mL 分度移液管分别移取 0、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00 和 15.00 mL 标准溶液至 7 个 A 级 100 mL 容量瓶中,10 mL 分度移液管经校准的扩展标准不确定度($k=2$)为 0.010 mL,因此相对标准不确定度分别为 0、0.005/1、0.005/2、0.005/3、0.005/5、0.005/10、0.005/15。

按均方根计算分取标准溶液体积的相对标准不确定度:

$$u_{22rel} = \sqrt{\frac{0 + 0.005^2 + 0.0025^2 + 0.0017^2 + 0.010^2 + 0.0005^2 + 0.0003^2}{6}} = 2.25 \times 10^{-3}$$

标准系列溶液配制引入的相对不确定度 u_{2rel}

$$u_{2rel} = \sqrt{u_{21rel}^2 + u_{22rel}^2} = \sqrt{0.00127^2 + 0.00225^2} = 2.58 \times 10^{-3}$$

2.3.3 测量结果重复性偏差引入的不确定度分量 u_{3rel} 。重复测定水样 10 次,测量结果为 0.634、0.628、0.630、0.630、0.625、0.632、0.634、0.629、0.635、0.626 mg/L,计算标准差

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.00343$$

样品测定2次,则其标准不确定度

$$u(s) = s/\sqrt{2} = 0.00175 \text{ mg/L}$$

相对标准不确定度

$$u_{3\text{rel}} = u(s)/x = 0.00175/0.630 = 0.0028$$

2.3.4 校准曲线线性拟合的不确定度分量 $u_{4\text{rel}}$ 。将标准系列溶液分别测定3次,取平均值,用最小二乘法拟合浓度-峰面积的标准工作曲线,结果见表1。

表1 标准系列溶液测定结果

Table 1 Determination results of standard solution

余氯浓度 Residual chlorine concentration//mg/L	吸光度 Absorbance	$a+bx$ 拟合值 $a+bx$ Fitted values	$A_i -$ $(a+bx_i)$	$x_i - \bar{x}$
0	0	0.0032	-0.0032	-0.51
0.10	0.022	0.0247	-0.0027	-0.41
0.20	0.045	0.0462	-0.0012	-0.31
0.30	0.070	0.0677	-0.0023	-0.21
0.50	0.116	0.1108	0.0052	-0.01
1.00	0.223	0.2183	0.0047	0.49
1.50	0.321	0.3258	0.0048	0.99

拟合得到的校准曲线为 $A = 0.0032 + 0.2151x$, $a = 0.0032$, $b = 0.2151$, 相关系数(r) = 0.9993。

校准曲线线性拟合对水样余氯测定产生的标准不确定度分量 $u(x)$ 为

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

式中 S_R 为残余标准差, $S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (a + bx_i)]^2}{n-2}}$; \bar{x} 为标准工作曲线各点浓度的平均值; n 为标准曲线中各浓度点的测量次数, 如曲线共7个点, 每个点测量3次, 则 $n = 21$; p 为被测样品的测量次数, 如被测样品测量2次, 则 $p = 2$ 。

由表1数据可计算出

$$S_R = 2.25 \times 10^{-3}$$

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

(上接第76页)

- [8] WESTOBY M, WALKER B, NOY - MEIR I. Opportunistic management for rangelands not at equilibrium[J]. Journal of range management, 1989, 42(4): 266-274.
- [9] Task Group on Unity in Concepts and Terminology. New concepts for assessment of rangeland condition[J]. Journal of range management, 1995, 48(3): 271-282.
- [10] National Research Council Committee on Rangeland Classification. Rangeland health: New methods to classify, inventory and monitor rangelands [M]. Washington, DC, USA: National Academy Press, 1994: 180.
- [11] 红梅, 郑淑华, 高安社, 等. 锡林河流域草地地境的划分及特征[J]. 干旱

$$= \frac{2.25 \times 10^{-3}}{0.2151} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{21} + \frac{(0.630 - 0.510)^2}{1.7887}}$$

$$= 7.80 \times 10^{-3}$$

相对标准不确定度分量

$$u_{4\text{rel}} = u(x)/x = 0.00780/0.630 = 0.012$$

2.4 相对合成不确定度 以上各分量互不相关, 则合成标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(x) = \sqrt{u_{1\text{rel}}^2 + u_{2\text{rel}}^2 + u_{3\text{rel}}^2 + u_{4\text{rel}}^2} =$$

$$\sqrt{(0.000575)^2 + (0.00258)^2 + (0.00280)^2 + (0.01200)^2}$$

$$= 0.013 \text{ mg/L}$$

2.5 扩展不确定度和结果表示 按正态分布, 以95%的置信概率为最佳区间, 取包含因子 $k = 2$, 则扩展不确定度为

$$U = u(x) \times 2 = 0.026 \text{ mg/L}$$

被测样品中游离氯的浓度表示为

$$X = \bar{x} \pm U = 0.630 \pm 0.026 \text{ mg/L}, k = 2$$

3 结论

从评定结果可以看出, 曲线线性拟合引入的不确定度对合成不确定度贡献最大, 可通过严格控制3条标准曲线绘制过程的一致性来降低; 其次为测量重复性和标准系列溶液配制引入的不确定度, 由于游离氯和碘分子在水溶液中不稳定, 试验过程中要控制标准溶液配制分取环节, 统一显色反应时间, 及时检测, 以提高测量结果的准确性; 标准贮备液引入的不确定度分量贡献最小, 可忽略不计。

参考文献

- [1] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所. 生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标: GB/T 5750.11—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 天津化工研究设计院. 工业循环冷却水中余氯的测定: GB/T 14424—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 大连市环境监测中心. 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法: HJ 586—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [4] 江苏省计量科学研究院. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [5] 河南省计量科学研究院. 常用玻璃量器检定规程: JJG 196—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [6] 艾合买提, 李世迁, 周培疆. 硝酸银滴定法测量水中氯化物含量的不确定度评定[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 161-166.

旱区资源与环境, 2006, 20(1): 171-177.

- [12] 常骏. 呼伦贝尔草地利用单元划分与生态系统健康评价[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2010.
- [13] 乌兰. 基于高分辨率遥感影像的家庭牧场草地利用单元划分及状态-转换模型的建立[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2014.
- [14] 王新忠. 从畜牧业发展状况探讨新疆优质牧草产业化[J]. 草业科学, 2004, 21(3): 46-47.
- [15] 李霞. 北疆地区草地上生物量遥感监测研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [16] 吐尔逊娜依·热依木. 牧民定居现状分析与发展对策研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2004.