

生活饮用水中耗氧量检测不确定度的评定

徐陆妹¹, 楼冰冰¹, 章春锋²

(1. 杭州市萧山区疾病预防控制中心, 杭州 311200; 2. 浙江医药高等专科学校应用生物系, 浙江宁波 315100)

[摘要] 目的: 建立简化水中耗氧量检测不确定度评定的方法。方法: 对《生活饮用水标准检验方法》(2006)水中耗氧量的不确定度进行分析评定, 舍去对计算贡献小的分量, 找出引起不确定度产生的主要因素。结果: 舍去小于最大分量 1/20 的不确定度, 引起的误差不会影响不确定度结果。结论: 此方法对简化滴定法产生的不确定度的评定具有指导意义。

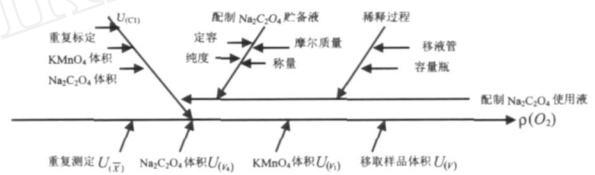
[关键词] 不确定度; 耗氧量

[中图分类号] R123.1

[文献标识码] B

[文章编号] 1004 - 8685 (2008) 01 - 0161 - 03

实验产生的一切测量结果, 都不可避免地具有不确定度, 而不确定度的计算所涉及的步骤繁多, 给实验者带来了大量的工作量。如何简化不确定度计算, 已是目前我们所要考虑的问题。水质中耗氧量的检测涉及到标准溶液的配制、标定, 而且样品前处理较为复杂, 本文根据 JJF1135 - 2005《分析分析测量不确定度评定》^[1]方法对《生活饮用水标准检验方法》(2006)^[2]水中耗氧量的不确定度进行了分析评定, 并简化不确定度来源, 找出引起不确定度产生的主要因素, 为滴定法产生的不确定度的评定提供依据。



3 测量不确定度的评定

3.1 测量重复性引入的不确定度

按标准方法对同一样品进行了 7 次平行测定, 结果见表 1。

表 1 水样中耗氧量测定结果

序号	V ₁ (ml)	X (mg/L)	V ₂ (ml)	C ₁ (mol/L)
1	4.15	3.11	10.20	0.00980
2	3.95	2.95	10.30	0.00971
3	4.20	3.15	10.20	0.00980
4	3.80	2.83	10.10	0.00990
5	4.00	2.99	10.15	0.00985
6	3.95	2.95	10.30	0.00971
7	3.90	2.91	10.10	0.00990
平均值	3.97	2.97	10.19	0.00981
标准偏差 (S)		0.110 (mg/L)		0.00008 (mol/L)

1 测定方法

1.1 测定步骤

按照《生活饮用水标准检验方法》(2006)中耗氧量的酸性 KMnO₄ 滴定法进行测定。吸取水样 100 ml 于三角瓶中, 加入 5 ml 硫酸溶液 (1 + 3), 用滴定管加入 10.00 ml KMnO₄ 标准溶液, 沸水浴 30 min, 趁热加入 10.00 ml Na₂C₂O₄ 标准使用溶液 C(1/2 Na₂C₂O₄) = 0.0100 mol/L, 使红色褪尽, 用 KMnO₄ 标准溶液滴定至溶液呈微红色即为终点, 记录用量 V₁。趁热再向水样中加入 10.00 ml Na₂C₂O₄ 溶液, 用 KMnO₄ 溶液滴定至终点, 记录用量 V₂。实验室室温为 25。

1.2 计算公式

$$(O_2) = \frac{[(10 + V_1) \times 10 / V_2 - V_4] \times C_1 \times 8 \times 1000}{V}$$

式中:

(O₂) — 耗氧量

C₁ — KMnO₄ 浓度

2 识别不确定度来源

测量不确定度来源主要有以下几个方面: 样品重复测定所引入的不确定度 U_(x̄); 标定 KMnO₄ 溶液浓度所引入的不确定度 U_(c₁); 测定过程中加入 KMnO₄ 标准溶液的体积引入的不确定度 U_(v₁); 测定过程中加入 Na₂C₂O₄ 标准溶液的体积引入的不确定度 U_(v₂); 吸取水样的体积引入的不确定度 U_(v₃)。下图为各影响因素的关系图:

样品重复测定结果得到的不确定度为 A 类不确定度。其标准不确定度为 $U_{(x̄)} = \frac{S(x̄)}{\sqrt{n}} = \frac{0.110}{\sqrt{7}} = 0.042 \text{ mg/L}$, 相对不确定度 $\frac{U_{(x̄)}}{X} = 0.042 / 2.97 = 0.014$

3.2 标定 KMnO₄ 标准溶液引入的不确定度

表 2 实验所用到的器具的不确定度

器具	容量最大 允差 (ml)	校准引入的 不确定度 (ml)	温差效应 不确定度 (ml)	合成标准不 确定度 (ml)	相对不 确定度
1000 ml 容量瓶	0.40	0.231	0.606	0.649	0.00065
250 ml 容量瓶	0.15	0.087	0.152	0.175	0.00070
10 ml 移液管	0.02	0.012	0.006	0.013	0.00130
25 ml 移液管	0.03	0.017	0.015	0.023	0.00092
50 ml 移液管	0.05	0.029	0.030	0.042	0.00084
25 ml 滴定管	0.04	0.023			

[作者简介] 徐陆妹 (1972 -), 女, 学士, 副主任技师, 主要从事理化检验工作。

3.2.1 配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准使用溶液引入的不确定度 配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 贮备液引入的不确定度 称量引入的不确定度:称量所用万分之一天平(证书确认)称量重复性为 0.2 mg,天平线性误差为 ± 0.5 mg,属 B 类评定,按均匀分布考虑,天平线性引入的不确定度 $\frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289$ mg,由于要称毛重和净重,线性分量引入两次,故称量引入的不确定度为 $u_1 = \sqrt{0.2^2 + 2 \times 0.289^2} = 0.455$ mg,称量 6.701 g 标准物质,则相对不确定度为 $\frac{U_m}{m} = \frac{0.455}{6701} = 0.00007$

标准物质纯度引入的不确定度:基准 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的纯度 P 为 (100 ± 0.03)%,按均匀分布考虑,标准不确定度 $\frac{0.03\%}{\sqrt{3}} = 0.00017$ mg,相对标准不确定度为 $\frac{U_p}{P} = 0.00017$

摩尔质量 M 的不确定度:草酸钠分子式为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$,各元素原子量和不确定度见表 3,按均匀分布计算不确定度。

表 3 各元素的原子量及不确定度

元素	C	Na	O
原子量	120107	22.98977	15.9994
不确定度	± 0.0008	± 0.0000002	± 0.0003
标准不确定度	0.00046	0.0000012	0.00017

从表得 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的摩尔质量为 133.99854 g/mol,标准不确定度

$$\sqrt{(1.2 \times 10^{-6} \times 2)^2 + (4.6 \times 10^{-4} \times 2)^2 + (1.7 \times 10^{-4} \times 4)^2} = 0.00114 \text{ g/mol}, \text{相对标准不确定度 } \frac{U_M}{M} = 8.5 \times 10^{-6}$$

标准溶液定容体积引入的不确定度见表 2,可得相对不确定度为 0.00065

上述标准不确定度分量 u_m, u_p, u_M, u_{V_3} 相互独立,则配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 贮备溶液引入的相对不确定度

$$\frac{U_{(C)}}{C} = \sqrt{\left(\frac{U_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_p}{P}\right)^2 + \left(\frac{U_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_3}}{V_3}\right)^2} = \sqrt{(7 \times 10^{-5})^2 + (1.7 \times 10^{-4})^2 + (8.5 \times 10^{-6})^2 + (6.5 \times 10^{-4})^2} = 0.00068$$

配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 使用溶液:溶液用 25 ml 移液管移取贮备液于 250 ml 容量瓶中稀释而成,从表 2 可得其体积不确定度为 $\sqrt{0.00092^2 + 0.00070^2} = 0.0012$ ml,相对标准不确定度为 $0.0012/250 = 4.8 \times 10^{-6}$

故配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准使用溶液引入的不确定度 $\frac{U_{(C)}}{C} =$

$$\sqrt{(6.8 \times 10^{-4})^2 + (4.8 \times 10^{-6})^2} = 0.00068$$

3.2.2 重复标定时引入的不确定度 数据见表 1,可知标准偏差为 0.00008 mg/L,重复标定产生的不确定度属于 A 类不确定度,则重复标定引入的标准不确定度为

$$U_{(D)} = \frac{S_{(X)}}{\sqrt{n}} = \frac{0.00008}{\sqrt{7}} = 0.00003 \text{ (ml)}$$

相对不确定度为

$$\frac{U_{(D)}}{I} = \frac{0.00003}{0.00981} = 0.0031$$

3.2.3 标定时量取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液用的是 10 ml 移液管,其体积引入的不确定度见表 2,得 $\frac{U_{(V_3)}}{V_3} = 0.0013$

3.2.4 标定时滴定 KMnO_4 用的是 25 ml 酸式滴定管,校准标准不确定度为 0.023 ml,温差引入的标准不确定度为 $\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 10.19}{\sqrt{3}} = 0.0062$ (ml),合成标准不确定度为

$$\sqrt{0.023^2 + 0.0062^2} = 0.024 \text{ (ml)}, \text{相对标准不确定度为 } \frac{U_{(V_2)}}{V_2} = 0.024/10.19 = 0.0023$$

3.3 测量过程中 KMnO_4 标准溶液体积引入的标准不确定度 测量时用的是 25 ml 酸式滴定管,校准标准不确定度为 0.023 ml,温差引入的标准不确定度为 $\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 13.97}{\sqrt{3}}$

$$= 0.0085 \text{ (ml)}, \text{合成标准不确定度为 } \sqrt{0.023^2 + 0.0085^2} = 0.025 \text{ (ml)}, \text{相对标准不确定度为 } \frac{U_{(V_1)}}{V_1} = 0.025/13.97 = 0.0018$$

3.4 测量过程中加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液的体积引入的不确定度

移取时使用的是 10 ml 移液管,从表 2 可得其相对不确定度为 $\frac{U_{(V_4)}}{V_4} = 0.0013$

3.5 移取样品时引入的不确定度

移取样品时所用的为 50 ml 移液管吸取两次,见表 2,其相对不确定度 $\frac{U_{(V)}}{V} = \frac{\sqrt{2 \times 0.029^2 + 2 \times 0.030^2}}{100} = 0.00059$

4 合成标准不确定度

对各分量作一汇总,舍去小于最大分量 1/20 的不确定度分量,剩下的用于计算,如下表。

表 4 样品中不确定度的各项分量汇总

样品不确定度来源	相对不确定度	用于计算的相对不确定度
测量重复性	0.014	0.014
标定 KMnO_4 使用溶液	称量	0.00007
	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准 贮 备 液 纯度	0.00017
	摩尔质量	0.0000085
	贮备液定容	0.00065
	稀释	0.000048
重复性标定	0.0031	0.0031
标定时 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体积	0.0013	0.0013
标定时 KMnO_4 体积	0.0023	0.0023
测定时 KMnO_4 体积	0.0018	0.0018
测定时 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体积	0.0013	0.0013
移取样品	0.00059	

从表中可得,标定 $KMnO_4$ 引入的相对标准不确定度

$$\frac{U_{(C_2)}}{C_2} = \sqrt{0.0031^2 + 0.0013^2 + 0.0023^2} = 0.0041$$

样品相对标准不确定度为

$$\frac{U_{(X)}}{X} = \sqrt{\left[\frac{U_{(\bar{X})}}{\bar{X}}\right]^2 + \left[\frac{U_{(C_1)}}{C_1}\right]^2 + \left[\frac{U_{(V_1)}}{V_1}\right]^2 + \left[\frac{U_{(V_4)}}{V_4}\right]^2}$$

$$= \sqrt{0.014^2 + 0.0041^2 + 0.0018^2 + 0.0013^2} = 0.015$$

合成标准不确定度: $U_{(X)} = \frac{U_{(X)}}{X} \times \bar{X} = 0.015 \times 2.97 =$

0.044 (mg/L)

扩展不确定度及测定结果表示:取包含因子 $K=2$,则扩展不确定度为 $U = K \times U_{(X)} = 2 \times 0.044 = 0.088$ (mg/L),测定结果表示为 (2.97 ± 0.09) (mg/L)

5 结论

从表 4 可以得出,本次实验中不确定度涉及的有十二个来源,如果将每一个均列入计算,步骤很繁琐,而且,一部分分量对不确定度计算贡献很小。在表 4 中,假设有十一种分量小于最大分量的 1/20,按方法舍去,则计算不确定度时可能引入的最大误差为 1.35%,不影响合成相对不确定度结果;如舍

去最大分量 1/10 的不确定度数据,则可能引入的最大误差为 5.36%,会影响到不确定度结果。故本文引用舍去小于最大分量 1/20 的不确定度。

此次实验,我们要考虑的是:标准标定时的重复性和测定样品时的重复性;标定和测定时加入 $KMnO_4$ 的体积引入的不确定度;标定和测定时加入草酸钠的体积引入的不确定度。而称量,纯度,摩尔质量,稀释,定容,取样体积这些因素可不予考虑。在被考虑的这些因素中,最主要的是重复性引起的不确定度,因此,我们在操作上应严格控制操作条件一致和良好的操作技能,或增加测定次数来减少标准偏差。

不确定度的计算所涉及的步骤繁多,给实验者带来了大量的工作量。舍去对计算结果影响小的因素,简化公式,重点研究不确定度的主要来源,对完善检测方法,提高数据结果的准确性有着指导性意义。

[参考文献]

- [1] JJF1135 - 2005. 化学分析测量不确定度评定 [S].
- [2] 生活饮用水标准检验方法 [S]. 2006.
- [3] 李慎安. 测量不确定度的简化评定 [M]. 北京:中国计量出版社, 2004. 308 - 318.

(收稿日期: 2007 - 08 - 30)

(上接第 107页)

150例 AM I病人 cTnT检测结果

时间 (h)	累加例数	阳性例数	百分率
1	27	0	(0%)
2	41	12	(29.3%)
3	56	34	(60.7%)
4	64	53	(82.8%)
5	98	90	(91.8%)
6	121	119	(98.3%)
7	133	131	(98.5%)
8	138	138	(100%)
>8	150	150	(100%)

3 讨论

AM 的诊断主要根据病史、心电图和酶学检查,其中肌酸激酶同工酶 (CK - MB) 作为诊断 AM I 的常用指标被广泛应用于临床。但 CK - MB 活性很难在极早期 (<4 h) 诊断 AM I, 并且血液中水平会很快恢复正常,一般 3 d 后无法据此指标做出诊断^[1],有碍于临床早期采用介入或溶栓等有效手段进行治疗。心肌肌钙蛋白可作为诊断 AM I 的标志物^[2-4],肌钙蛋白是心肌内特有的一种调节收缩蛋白,具有高度的心肌特异性。它分为 cTnT, cTnI, cTnC 三种亚型。由于 cTnC 与骨骼肌中的肌钙蛋白相似,无心肌特异性,目前临床仅检测 cTnT, cTnI, cTnT 和 cTnI 不相同, cTn 在体循环中更多地以复合物的形式存在,并会被蛋白裂解酶裂解,被氧化和磷酸化。cTnI 存在形式的多态性对其测定及分析结果会产生影响。相对而言, cT-

nT 则以游离态为主,进入人体循环后不发生变化。在心肌细胞中, cTnT 含量约 $(6 \pm 1.1)\%$,以游离形式存在于胞浆中。在心肌细胞膜完整的情况下, cTnT 不能通过细胞膜进入血循环。当心肌细胞膜因缺氧发生变性坏死时, cTnT 可通过破损的细胞膜进入血液。与 CK - MB 相比, cTnT 分子量小,胞浆浓度较高,比 CK - MB 更易通过破损的细胞膜。因此, AM I 时, cTnT 升高时间早于 CK - MB,约在发病后 2 h 开始增高;而 CK - MB 则在 3~4 h 才开始升高^[1]。随着时间的推移, cTnT 血中浓度会成倍增高,可达正常值的 2~55 倍;持续升高时间 7~14 d,使诊断窗口加宽,易于检测。本研究结果表明, cTnT 从 AM I 发病 2 h 开始出现阳性,到 8 h 阳性率达 100%。

cTnT 快速检测法操作方便,快速准确,易于掌握,不需特殊仪器,判断结果只需 15 min, 本法不足之处在于存在少量 (1.7%) 的假阳性率。但根据本研究所示结果, cTnT 检测仍不失为较理想的 AM I 早期临床诊断血清标志物。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国卫生部医政司. 全国临床检验操作规程 [M]. 第 3 版. 南京:东南大学出版社, 2006. 444 - 447.
- [2] 杨振华, 潘柏申, 许俊堂, 等. 中华医学会检验学会文件心肌损伤标志物的应用准则 [J]. 中华医学检验杂志, 2002, 25 (3): 185 - 189.
- [3] 朱伟. 急性心肌梗死诊断的生物化学标志物研究进展 [J]. 国外医学·临床生物化学与检验分册, 2005, 26 (2): 86 - 88.
- [4] Amit G, Glutz H, Zahger D. The use of cardiac troponins in acute coronary syndromes [J]. Harefuah, 2003, 142 (2): 109 - 114, 159, 158.

(收稿日期: 2007 - 07 - 09)