

火焰原子吸收光谱法测定三氧化钨中镍量的 不确定度评定

梁仲添¹, 易建波²

1.广州有色金属研究院,广东 广州 510650;2.株洲硬质合金集团有限公司,湖南 株洲 412000

摘要:以测定三氧化钨中的镍含量为例,评定了火焰原子吸收光谱法测定结果的不确定度.建立了数学模型,分析了各不确定度分量,通过不确定度分量的合成,计算出测定结果的扩展不确定度.当镍检测结果为0.048%时,其标准不确定度为0.002%,扩展不确定度为0.004%.不确定度的来源主要为重复性测定和工作曲线引入的不确定度.

关键词:原子吸收光谱法;三氧化钨;镍量;不确定度

中图分类号:0657.3

文献标识码:A

测量不确定度是定量说明测量结果质量好坏的一个参数,是对测量结果的定量表征,测量结果有时必须附有不确定度说明才是完整的.任何检测结果都有不确定度,如何识别影响不确定度的主要因素,并对其进行控制,对提高测量的准确性有着重大的意义^[1-4],本文按照国家标准 GB/T4324.8-2008 对三氧化钨中的镍含量进行测定^[5],并对测量结果进行不确定度评定^[6-7].

1 实验部分

1.1 主要仪器

电子天平;原子吸收分光光度计.

1.2 测量方法

称取 0.2500 g 三氧化钨于 200 mL 烧杯中,加入 30 mL 氨水(1+1),盖上表面皿,低温加热至试样溶解,取下.加入 1 mL 过氧化氢($\rho=1.10$ g/L),1 mL 柠檬酸溶液(500g/L),加热煮沸,取下稍冷.加入 6 mL 盐酸(1+1),低温加热煮沸 5~10 min,取下稍冷.加入 25 mL 氨水(1+1),低温加热煮沸约 5 min,取

下.加入 1mL 柠檬酸溶液(500 g/L),加热煮沸至试液清亮,取下冷却.将试液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀.使用空气-乙炔火焰,以水调零,在原子吸收分光光度计上,于波长 Ni 232.0 nm 处,测定试液及空白溶液的吸光度.用工作曲线计算经空白校正的镍的质量浓度.

2 数学模型

用火焰原子吸收光谱法测定三氧化钨中镍含量的结果,可表示为式(1)数学模型:

$$w(\text{Ni}) = \frac{\rho \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\%. \quad (1)$$

式(1)中: $w(\text{Ni})$ ——镍的质量分数,%; ρ ——试液中镍的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V ——试液定容体积,mL; m ——称取三氧化钨的质量,g.

3 不确定度主要来源

从测量方法和数学模型可以看出,影响三氧化

钨中镍量测定的不确定度分量主要有:重复性测定引入的不确定度、天平称量引入的不确定度、试液定容体积引入的不确定度、镍标准溶液引入的不确定度和工作曲线线性引入的不确定度。

4 不确定度分量评定

4.1 重复性测定引入的不确定度 $u(1)$

按 GB/T4324.8-2008 国家标准方法^[5]对同一编号的三氧化钨样品进行 11 次测量,采用 A 类方法评定^[6],试验结果见表 1。

表 1 重复性试验结果

Table 1 The repeatability of experimental results

序号	测量结果 $w(\text{Ni})/\%$	$\bar{w}/\%$	$s/\%$
1	0.047		
2	0.048		
3	0.052		
4	0.048		
5	0.050		
6	0.049	0.048	0.0022
7	0.046		
8	0.044		
9	0.047		
10	0.045		
11	0.049		

根据表 1 计算重复性测定引入的不确定度 $u(1)$, 如式(1)

$$u(1) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0022}{\sqrt{11}} = 6.63 \times 10^{-4}, \quad (2)$$

相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(1) = \frac{6.63 \times 10^{-4}}{0.048} = 0.014. \quad (3)$$

4.2 天平称量引入的不确定度 $u(2)$

电子天平是由电子元件组成的较为精密的称量仪器,其示值的准确性受到如环境温度、大气压力、重力加速度、电源电压及电流的变化和不完全线性等诸多因素的影响。研究表明,天平的示值误差就是上述各因素的综合体现。因此,本文仅考虑天平的示

值误差引入的不确定度。

使用的电子天平经校准,其扩展不确定度 $U=0.3 \text{ mg}$,包含因子 $k=2.05$,置信水平为 95%,则

$$u(2) = \frac{U}{k} = \frac{0.33 \times 10^{-3}}{2.05} = 1.46 \times 10^{-4} \text{ g}, \quad (4)$$

相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(2) = \frac{1.46 \times 10^{-4}}{m} = \frac{1.46 \times 10^{-4}}{0.25} = 5.84 \times 10^{-4}. \quad (5)$$

式(5)中 m 为称取三氧化钨样品的质量, g。

4.3 试液定容体积引入的不确定度 $u(3)$

4.3.1 容量瓶容量允差引入的不确定度分量 $u(3.1)$

按照国家计量检定标准^[8],100 mL 容量瓶的容量允差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$ (A 级),半宽度 $a=0.10 \text{ mL}$,按三角形分布考虑, $k=\sqrt{6}$, 则

$$u(3.1) = \frac{a}{k} = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.041 \text{ mL}. \quad (6)$$

4.3.2 定容读数引入的不确定度分量 $u(3.2)$

该不确定度通过称量容量瓶中水样质量的重复性实验来评估,连续 10 次向 100 mL 容量瓶中加入纯水,定容至刻度,称量。实验测定结果的标准偏差 $s=0.029 \text{ mL}$, 即 $u(3.2)=0.029 \text{ mL}$ 。

4.3.3 温度变化引入的不确定度分量 $u(3.3)$

玻璃的体积膨胀系数为 $9.75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 在正常的实验温度变化范围内,玻璃器皿的容积随温度变化而发生的变化太小,可以忽略。假定实验室内的温度变化与校准温度波动范围为 $-5 \sim 5 \text{ } ^\circ\text{C}$ (置信水平为 95%),水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 则温差引入的标准不确定度为:

$$u(3.3) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 100}{1.96} = 0.054 \text{ mL}. \quad (7)$$

因此,试液定容体积引入的不确定度为:

$$\begin{aligned} u(3) &= \sqrt{u^2(3.1) + u^2(3.2) + u^2(3.3)} \\ &= \sqrt{0.041^2 + 0.029^2 + 0.054^2} \\ &= 0.074 \text{ mL}. \end{aligned} \quad (8)$$

相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(3) = \frac{0.074}{100} = 7.4 \times 10^{-4}. \quad (9)$$

4.4 镍标准贮存溶液引入的不确定度 $u(4)$

由于原子吸收光谱法每次测量都要建立标准工作曲线,建立标准工作曲线所用的标准工作溶液是由镍标准贮存溶液稀释而成,标准溶液稀释时所引入的不确定度与配制标准溶液过程中引入的不确定

度相比,可以忽略;镍标准贮存溶液由高纯金属镍配制,同时镍相对原子量引入的不确定度也可以忽略不计。

称取 1.0000 g 金属镍于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(1+1),加热溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

镍标准贮存溶液的浓度按公式(10)计算:

$$\rho(\text{Ni}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (10)$$

式(10)中: $\rho(\text{Ni})$ —镍标准贮存溶液的浓度,mg/mL; m —金属镍的质量,g; V —1000 mL 容量瓶体积。

4.4.1 天平称量引入的不确定度 $u(4.1)$

按前面 4.2 节的天平称量引入的不确定度分析,则 $u(4.1) = 1.46 \times 10^{-4}$ g

相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(4.1) = \frac{1.46 \times 10^{-4}}{1.0000} = 1.46 \times 10^{-4} \quad (11)$$

4.4.2 金属镍纯度引入的不确定度 $u(4.2)$

供应商提供的金属镍纯度为 99.99%,假设为矩形分布,则

$$u(4.2) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.77 \times 10^{-5} \quad (12)$$

$$u_{\text{rel}}(4.2) = \frac{5.77 \times 10^{-5}}{0.9999} = 5.77 \times 10^{-5} \quad (13)$$

4.4.3 1000mL 容量瓶引入的不确定度 $u(4.3)$

4.4.3.1 容量瓶容量允差引入的不确定度分量 $u(4.3.1)$

按照国家计量检定标准,1000 mL 容量瓶的容量允差为 ± 0.40 mL(A 级)^[8],半宽度 $a = 0.40$ mL,按三角形分布考虑, $k = \sqrt{6}$,则

$$u(4.3.1) = \frac{a}{k} = \frac{0.40}{\sqrt{6}} = 0.16 \text{ mL} \quad (14)$$

4.4.3.2 定容读数引入的不确定度分量 $u(4.3.2)$

连续 10 次向 1000 mL 容量瓶中加入纯水,定容至刻度,称量,实验测定结果 $s = 0.025$ mL,即

$$u(4.3.2) = 0.025 \text{ mL}$$

4.4.3.3 温度变化引入的不确定度分量 $u(4.3.3)$

按前面 4.3.3 节的温度变化引入的不确定度分量分析,则

$$u(4.3.3) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 1000}{1.96} = 0.54 \text{ mL} \quad (15)$$

1000 mL 容量瓶引入的不确定度为:

$$u(4.3) = \sqrt{u^2(4.3.1) + u^2(4.3.2) + u^2(4.3.3)} \\ = \sqrt{0.16^2 + 0.025^2 + 0.54^2}$$

$$= 0.56 \text{ mL}, \quad (16)$$

$$u_{\text{rel}}(4.3) = \frac{0.56}{1000} = 5.6 \times 10^{-4} \quad (17)$$

上述不确定度不相关,则

$$u_{\text{rel}}(4) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(4.1) + u_{\text{rel}}^2(4.2) + u_{\text{rel}}^2(4.3)} \\ = \sqrt{(1.46 \times 10^{-4})^2 + (5.77 \times 10^{-5})^2 + (5.6 \times 10^{-4})^2} \\ = 5.82 \times 10^{-4} \quad (18)$$

4.5 工作曲线线性引入的不确定度 $u(5)$

使用线性最小二乘法拟合曲线的前提是假定横坐标量的不确定度远小于纵坐标量的不确定度,通常质量浓度 ρ 不确定度的计算仅与吸光度不确定度有关,而与标准溶液的不确定度无关,也不与同一溶液逐级稀释时带来的不确定度产生必然的相关性^[1]。因此,标准溶液稀释时所产生的不确定度对于拟合曲线求质量浓度 ρ 的不确定度而言,完全可以忽略不计。

用 1.0000 mg/mL 镍标准贮存溶液配制四种标准级差溶液,其质量浓度分别为 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $\mu\text{g/mL}$,每种质量浓度标准溶液的吸光度分别测量 3 次,测量结果列于表 2 中。

表 2 标准溶液的吸光度

Table 2 The absorbance of standard solution

质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	吸光度 A
1.0	0.054, 0.055, 0.060
2.0	0.107, 0.106, 0.106
3.0	0.158, 0.156, 0.161
4.0	0.215, 0.218, 0.213

$$\text{拟合作业曲线为: } A = a + b\rho \quad (19)$$

式(19)中: A —溶液的吸光度; ρ —溶液的质量浓度。

由线性最小二乘法求得一元线性回归系数 a 和 b 。

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i = 0.134, \quad (20)$$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_i = 2.5, \quad (21)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})(A_i - \bar{A}) = 0.7935, \quad (22)$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = 0.0529, \quad (24)$$

$$a = \bar{A} - b \times \bar{\rho} = 0.0018, \quad (25)$$

式中 n 为总测量次数, $n=12$.

由此得到工作曲线: $A=0.0018+0.0529\rho$, 相关系数 $r=0.999$.

残余标准偏差 s 为

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (a + b\rho)]^2}{n-2}} = 0.002913. \quad (26)$$

对试液的吸光度测量 2 次, 由测得的吸光度平均值, 再利用标准曲线方程求得 $\rho=1.2 \mu\text{g/mL}$, 则标准曲线拟合引入的不确定度为:

$$u(5) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{S_{xx}}} \\ = \frac{0.002913}{0.0529} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{12} + \frac{(1.2 - 2.5)^2}{15}} \\ = 0.046 (\mu\text{g/mL}) \quad (27)$$

相对不确定度为:

$$u_{rel}(5) = \frac{0.046}{1.2} = 0.038. \quad (28)$$

5 合成标准不确定度

分析测试中常用相对不确定度分量来计算合成相对不确定度, 然后再计算合成标准不确定度. 表 3 列出了本试验中各个不确定度的来源及数值.

表 3 不确定度分量一览表
Table 3 The uncertainty component list

不确定度来源	数值	不确定度 u	相对不确定度 u_{rel}
重复性测定	0.048%	6.63×10^{-4}	0.014
天平称量	0.25g	1.46×10^{-4}	5.84×10^{-4}
定容体积	100mL	0.074	7.4×10^{-4}
镍标准溶液	1.0mg/mL	5.82×10^{-4}	5.82×10^{-4}
工作曲线线性	1.2 $\mu\text{g/mL}$	0.046	0.038

根据表 3 的数据, 火焰原子吸收光谱法测定三氧化钨中镍量的相对不确定度为:

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel}^2(1) + u_{rel}^2(2) + u_{rel}^2(3) + u_{rel}^2(4) + u_{rel}^2(5)} \\ = \sqrt{0.014^2 + (5.84 \times 10^{-4})^2 + (7.4 \times 10^{-4})^2 + (5.82 \times 10^{-4})^2 + 0.038^2} \\ = 0.040. \quad (29)$$

试验中测得三氧化钨中镍的质量分数为 0.048%, 则标准不确定度为:

$$u(\text{Ni}) = w(\text{Ni}) \times 0.040 = 0.048\% \times 0.040 = 0.002\%. \quad (30)$$

6 扩展不确定度

对于检测实验, 一般取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度 $U(\text{Ni})$ 为:

$$U(\text{Ni}) = 0.002\% \times 2 = 0.004\%. \quad (31)$$

7 测量结果

采用 GB/T4324.8-2008 检测方法测定三氧化钨中的镍含量, 测定结果为 0.048%, 其扩展不确定度为 0.004%. 本试验中三氧化钨样品中镍的质量分数 $w(\text{Ni}) = (0.048 \pm 0.004)\%$, $k=2$.

8 结论

采用火焰原子吸收光谱法测定三氧化钨中的镍含量, 其不确定度来源主要为重复性测定和工作曲线引入的不确定度. 当镍检测结果为 0.048% 时, 其标准不确定度为 0.002%, 扩展不确定度为 0.004%. 因此, 在日常测定过程中, 应保持仪器的最佳工作状态和工作曲线的良好线性, 以减小此项不确定度分量, 提高检测的准确度.

参考文献:

- [1] 中国实验室国家认可委员会编.化学分析中不确定度的评估指南[M].北京:中国计量出版社,2002.
- [2] 韩永志.化学测量不确定度的评估和表示(上)[J].化工标准·计量·质量,2010(1):32-34.
- [3] 曹红燕.分析测试中测量不确定度及评定:第一部分 测量不确定度概述[J].冶金分析,2005,25(1):79-80.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.1-2012 中华人民共和国国家计量技术规范 测量不确定度评定与表示 [S].北京:中国计量出版社,2013.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.中国国家标准化管理委员会.GB/T4324.8-2008 钨化学分析方法:镍量的测定—火焰原子吸收光谱法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [6] 中国金属学会分析测试分会.原子吸收光谱法测量结果不确定度评定规范[M].北京:中国标准出版社,2006:1-12.
- [7] 龚思维,楚民生,沈泽敏.分光光度法测定磷量的测量不确定度的评定[J].化学分析计量,2004,13(6):18-22.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程[M].北京:中国计量出版社,2007.

Uncertainty evaluation of determination of nickel content in tungsten oxide by atomic absorption spectrometry

LIANG Zhongtian¹, YI Jianbo²

1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. Zhuzhou Cemented Carbide Group Ltd., Zhuzhou 412000, China

Abstract: In this paper, Uncertainty of the determination of nickel content in tungsten oxide by atomic absorption spectrometry was evaluated. The mathematical model was established, and uncertainty sources were analyzed, The uncertainty component was calculated and synthesized, expansion uncertainty of measured value were discussed. When the nickel content was 0.048%, the standard uncertainty and extended uncertainty are 0.002% and 0.004%, respectively. The main source of uncertainty was caused by the repeatability and working curve during the tests.

Key words: atomic absorption spectrometry; tungsten oxide; nickel content; uncertainty