

火焰原子吸收光谱法测定铜合金中铅含量的不确定度评估

陶美娟, 陈忠颖, 鄢国强

(上海材料研究所检测中心, 上海 200437)

摘要: 分析了用火焰原子吸收光谱法测定铜合金中铅的不确定度的评估, 其不确定度来源于样品中铅的含量、样品溶解后的体积及样品质量。通过对各个不确定度的计算, 最后计算出合成标准不确定度和扩展不确定度。

关键词: 不确定度, 铅, 火焰原子吸收光谱法

EVALUATION OF THE UNCERTAINTY FOR THE DETERMINATION OF LEAD IN COPPER ALLOY BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

TAO Mei-juan, CHEN Zhong-ying, YAN Guo-qiang

(Testing Center, Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437)

Abstract: The uncertainty for the determination of lead in copper alloy by flame-atomic absorption spectrometry was evaluated. The sources of the uncertainty resulted from the determination of lead, the volume of the solution and the weight of the sample were discussed and calculated. The combined standard uncertainty and the expanded uncertainty were reported.

Keywords: Uncertainty, Lead, Atomic absorption spectrometry

根据 ISO/IEC 17025-2005《检测和校准实验室能力的通用要求》的有关规定, 检测实验室必须具备对测量不确定度进行评估的能力。测量不确定度定义为表征合理地赋予被测量之值的分散性, 是判定测量结果质量的依据, 一切测量结果都不可避免地具有不确定度。本文采用火焰原子吸收光谱法测定铜合金中铅, 对样品中铅含量不确定度来源进行分析, 找出影响不确定度的因素。通过对各个不确定度的计算, 最后计算出合成标准不确定度和扩展不确定度。

1. 分析方法和测量参数概述

1.1 主要仪器

电子天平: AE163, 瑞士 Mettler 公司;

原子吸收光谱仪: SOLAAR M6, 美国热电公司。

1.2 方法步骤

铜合金中铅的含量采用 GB/T5121.3-1996 方法检测, 整个方法的测量过程如图 1 所示。

称取 0.1000g 试样于 150mL 烧杯中, 加入 5mL 混合酸 (560mL 水中加入 320mL 硝酸和 120mL 盐酸), 加热至完全溶解, 煮沸, 冷却。移入 50mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。于原子吸收光谱仪 217.0nm 波长处测量铅的吸光度。在与试样测定相同条件下, 测量标准溶液的吸光度, 绘制工作曲线, 从工作曲线上查得相应的铅的质量分数分别为: 1.054%, 1.037%, 1.037%, 1.062%, 1.057%, 1.066%, 1.068%, 1.050%, 1.042%。

标准溶液制备: 称取 1.0000g 高纯铅 (99.999%) 于 250mL 烧杯中, 加入 20mL 硝酸 (1+1) 溶解, 稀释至 1000mL 级容量瓶中。此溶液 1mL 含 1.00mg 铅。

工作曲线按以下操作绘制, 称取 0.1000g 纯铜 6 份, 分别置于 150mL 烧杯中, 同试样一样溶解, 移入 50mL 容量瓶中, 分别加入 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50mL 铅标准溶液 (1mg/mL), 用水稀释至刻度, 混匀, 测量吸光度。

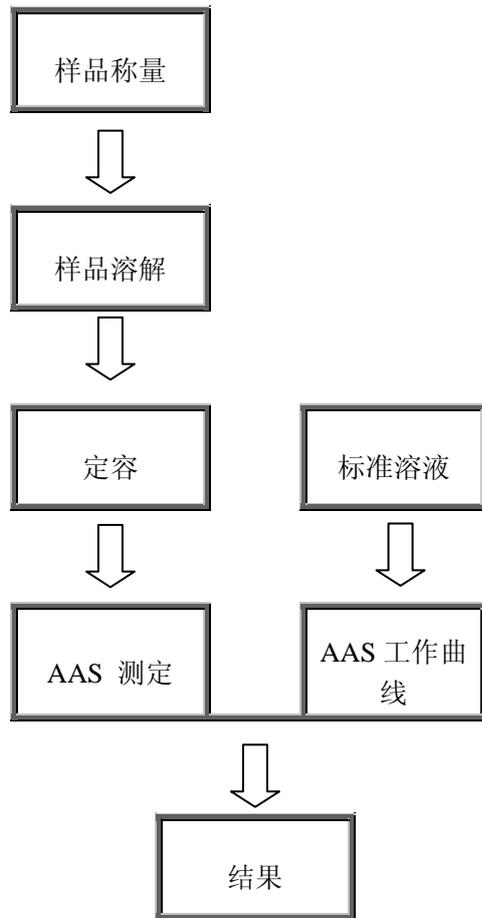


图 1 铜合金中铅测定程序

2. 被测量 w_{pb} 输入量的函数关系(数学模型)

$$w_{pb} = \frac{c \times V}{m \times 10^6} \times 100$$

式中:

w_{pb} — 铅的质量分数, %;

V — 试样溶液体积, mL;

m — 试样的质量, g;

c — 从工作曲线上查得的铅的浓度, $\mu\text{g/mL}$ 。

3. 不确定度来源分析

铜合金中铅测量过程中的不确定度的影响因素主要为以下的几个方面: 制样过程、样品溶液制备、天平称量与校正、标准溶液制备、仪器自身的 B 类不确定度以及仪器测定过程中的各种随机波动带来的线性拟合的不确定度。

4. 不确定度分量的评定

4.1 测量重复性引入的不确定度

对样品进行了 10 次重复测定，测定结果的平均值 $\bar{x}=1.051\%$ ，标准偏差 $s=0.0122\%$ 。
其标准不确定度及相对标准不确定度分别为：

$$u(s) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.0039\%$$

$$u_{rel}(s) = \frac{u(s)}{x} = 0.0037$$

4.2 试样质量引入的不确定度

称取 0.1000g 样品用万分之一天平，其允许差为 $\pm 0.1\text{mg}$ ，需称量两次，按均匀分布处理，

$$u(m) = \frac{0.1 \times \sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 0.082\text{mg}$$

$$u_{rel}(m) = \frac{0.082}{100} = 8.2 \times 10^{-4}$$

4.3 试样体积引入的不确定度

4.3.1 容量瓶校准时引入的不确定度

20℃时 50mL 容量瓶（A 级）的容量允差为 $\pm 0.05\text{mL}$ ，按三角形分布，则其标准不确定度为 $\frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.02\text{mL}$ 。

4.3.2 温度变化引入的不确定度

由于校准和使用时的温度不同所引起的体积不确定度,视为相差 5℃，水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ ，则体积变化为 $(50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5) = 0.0525\text{mL}$ ，95% 置信概率下，标准差为 $\frac{0.0525}{1.96} = 0.027\text{mL}$ 。

以上两个不确定度分量合成得到体积的标准不确定度 $u(V)$ ：

$$u(V) = \sqrt{0.02^2 + 0.027^2} = 0.034\text{mL}$$

$$u_{rel}(V) = \frac{0.034}{50} = 0.00068$$

4.4 标准曲线拟合求得 c 时引入的不确定度

用原子吸收光谱仪分别测定铅标准系列溶液的吸光度，标准系列溶液的浓度及对应的吸光度数据见表 1。用最小二乘法对表 1 中的数据进行拟合，得到线性方程 $y = 0.00666c + 0.0031$ ， $b=0.00066$ ， $a=0.0031$ ， $r=0.9997$ 。

表 1. 铅标准溶液的浓度和吸光度

Tab. 1 The concentration and absorbency of the standard solution (lead)

浓度 c, $\mu\text{g/mL}$	吸光度 y_i
0	0.0003
10.00	0.0709
20.00	0.1382

30.00	0.2045
40.00	0.2697
50.00	0.3338

样品平行测定 10 次，由直线方程求得平均浓度 $c_{\text{样}} = 21.19 \mu\text{g} / \text{mL}$ ，则 $c_{\text{样}}$ 的标准不确定度为：

$$u(c_{\text{样}}) = \frac{s(y)}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_{\text{样}} - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}$$

称取 10 份样品， $p=10$ ， n 为标准溶液的测量次数， $n=6$

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

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bc_i)]^2 = 20.78 \times 10^{-6}$$

$$s(y) = \sqrt{\frac{20.78 \times 10^{-6}}{4}} = 0.00228 \mu\text{g} / \text{mL}$$

\bar{c} 为标准溶液的平均浓度， $\bar{c} = 35.00 \mu\text{g} / \text{mL}$

$$\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2 = 2350$$

$$u(c_{\text{样}}) = \frac{0.00228}{0.00666} \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{6} + \frac{(21.19 - 35.00)^2}{2350}} = 0.202 \mu\text{g} / \text{mL}$$

$$u_{\text{rel}}(c_{\text{样}}) = \frac{0.202}{21.19} = 0.0095$$

4.5 标准溶液浓度引入的不确定度

4.5.1 标准溶液配置的不确定度分量

4.5.1.1 由天平称样引入的不确定度分量

$$u(m_{\text{铅}}) = \frac{0.1 \times \sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 0.082 \text{mg}$$

$$u_{\text{rel}}(m_{\text{铅}}) = \frac{0.082}{1000} = 8.2 \times 10^{-5}$$

4.5.1.2 配置 1mg/mL 铅标准溶液使用 1000mLA 级容量瓶，根据 GB/T12806 《实验室玻璃仪器单线容量瓶》，1000 mL 级容量瓶的允许差为 $\pm 0.40 \text{mL}$ ，按三角形分布处理，

$u(V_{1000})_1 = \frac{0.40}{\sqrt{6}} = 0.1633 \text{mL}$ ，容量瓶稀释的重复性约 0.10mL，按均匀分布计算

$$u(V_{1000})_2 = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mL}。$$

$$u(V_{1000}) = \sqrt{0.163^2 + 0.058^2} = 0.17 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V_{1000}) = \frac{0.17}{1000} = 1.7 \times 10^{-4}$$

4.5.1.3 由铅的纯度引入的不确定度分量

所用铅的纯度为 99.999%，其不确定度可视为 0.001%，符合正态分布，一般取置信概率 95%，包含因子 k 为 1.96，由此引入的相对不确定度分量为：

$$u_{rel}(p) = \frac{u(p)}{k \times p} = \frac{0.001\%}{1.96 \times 99.999\%} = 5.1 \times 10^{-6}$$

$$u_{rel}(c_{\text{标}1}) = \sqrt{(8.2 \times 10^{-5})^2 + (1.7 \times 10^{-4})^2 + (5.1 \times 10^{-6})^2} = 0.00019$$

4.5.2 分取标准溶液体积不确定度分量

制备工作曲线校准溶液时采用 5mL 移液管分别移取 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50mL 铅标准溶液 (1mg/mL)，按 GB/T12807 《实验室玻璃仪器分度吸量瓶》，其分取量的体积误差分别为：0, ±0.010, ±0.015, ±0.025, ±0.025, ±0.050mL，以三角形分布处理，标准不确定度为 0, 0.0041, 0.0061, 0.0102, 0.0102, 0.0204 mL，相对不确定度为 0, 0.0082, 0.0061, 0.0068, 0.0051, 0.0082。

按均方根计算分取标准溶液体积的相对标准不确定度：

$$u_{rel}(c_{\text{标}2}) = \sqrt{\frac{0.0082^2 + 0.0061^2 + 0.0068^2 + 0.0051^2 + 0.0082^2}{6}} = 0.0064$$

因此工作曲线标准溶液引入的不确定度为：

$$u_{rel}(c_{\text{标}}) = \sqrt{0.00019^2 + 0.0064^2} = 0.0064$$

5. 合成标准不确定度评定

$$\begin{aligned} u_{c,rel}(w_{Pb}) &= \sqrt{u_{rel}^2(s) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(c_{\text{样}}) + u_{rel}^2(c_{\text{标}})} \\ &= \sqrt{0.0037^2 + 0.00082^2 + 0.00068^2 + 0.0095^2 + 0.0064^2} \\ &= 0.012 \end{aligned}$$

$$u_c(w_{Pb}) = 1.051\% \times 0.012 = 0.013\%$$

6. 扩展不确定度评定

取包含因子 k=2, U=0.013% × 2=0.026%

7. 测量结果的表示

$$w_{Pb} = (1.051 \pm 0.026)\%, k = 2$$

参考文献：

- [1]. 中国实验室国家认可委员会. 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]. 中国金属学会推荐技术和方法. 原子吸收光谱法测量结果不确定度评定规范，中国金属学会分析测试分会 [Z]. 2006-04： 1-12

- [3]. 白燕, 李蕊, 周艳晖, 梁丽红, 原子吸收光谱法测定结果不确定度的评定, 理化检验-化学分册[J]. 2006, 42(6): 451-454