

火焰原子吸收光谱法测定磷矿中氧化镁不确定度

周玉翔

(云南磷化集团海口磷矿分公司,云南 昆明 650113)

摘 要:对磷矿石中氧化镁含量测定过程中的不确定度来源进行了辨别,并在此基础上评定了分析结果的不确定度.测量不确定度主要来源于试样称量、标准溶液配制、工作曲线拟合、各种玻璃量具的使用及测量重复性.根据测量不确定度评定的步骤,分析和计算出各分量标准不确定度及合成标准不确定度.

关键词:火焰原子吸收光谱法(FAAS);氧化镁;磷矿石;不确定度;评定

中图分类号:O657.3 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.02.017

0 引 言

测量不确定度是目前对误差分析中的最新理解和阐述,用来表征合理赋予被测量之值的分散性,是与测量结果相联系的参数.藏慕文^[1]对不确定度概念的来历和意义,基本术语,误差与不确定度的区别,化学分析测量不确定度的来源及评定步骤作了详述.其中分析检测类标准^[2]已引入了不确定度评定和应用.磷矿石中氧化镁的测定已有国家标准分析方法^[3],但因标龄太长,至今尚未修订,笔者按照玻璃量具^[4]和测量不确定度评定^[5]的步骤,评定了“火焰原子吸收光谱法测定磷矿石中氧化镁含量”的测量不确定度,分析了实验过程引入的不确定度来源,对测定过程中产生的不确定度分量进行评估,计算出合成标准不确定度.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GGX-9 型原子吸收分光光度计(北京海光仪器公司),AS-1 型 MgO 空心阴极灯(北京有色金属研究总院).

MgO 标准储备液:0.5 mg/mL; 6 mol/L HCl、100 g/L SrCl₂·6H₂O 溶液的配制及要求见文献^[3].

1.2 测定方法

本实验用 GBW07211 磷矿石标准物质作为测定试样,直接称取约 0.1 g 试样分解后,定容于 100 mL(A 级)容量瓶,分取两次(20、10 mL)试样溶液稀释定容测定.

2 数学模型

2.1 磷矿石中 MgO 含量的计算表述

$$w(\times 10^{-2}) = \frac{c \times 100 \times 10^{-6}}{m} \times 100$$

式中: w 为样品中氧化镁的质量分数; c 为从工作曲线上查得的氧化镁质量浓度($\mu\text{g/mL}$); m 为吸取试样溶液相当于试样的质量(g).

2.2 不确定度分量的主要来源

由测定过程和数学模型分析,可知不确定的来源为:**a.** 天平称量试样质量 m 产生的不确定度 $u(m)$;**b.** MgO 标准溶液浓度 c 的不确定度 $u(c)$,主要包括标准溶液配制时引入的不确定度 $u_1(c)$ 、工作曲线和拟合时所引入的不确定度 $u_2(c)$;**c.** 试样溶液及标准级差溶液定容体积 v 的不确定度 $u(v)$;**d.** 重复性试验引入的不确定度 $u(\text{rep})$.

3 各标准不确定度分量的评定

3.1 天平称取试样量 m 产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

根据天平检定证书,称量范围 $0 \leq m(\text{g}) \leq 50$ 的最大允许差为 $\pm 0.5 \text{ mg}$,按均匀分布评定 $k = \sqrt{3}$,则称量的标准不确定度为:

$$u(m) = (0.5 / \sqrt{3})^{1/2} = 0.29 \text{ mg}.$$

实际称取试样 0.100 8 g,则相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(m) = 0.29 \text{ mg} / 100.8 \text{ mg} = 2.9 \times 10^{-3}$.

3.2 标准溶液 MgO 的质量浓度的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(c)$

3.2.1 标准 MgO 储备溶液配制过程中引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_1)$ **a.** 测量使用的 MgO

储备溶液用基准 MgO 配制,其含量范围 $\text{MgO}(\times 10^{-2}):99.9 \sim 100.1$,即置信区间 $P=0.999 \pm 0.001$;设 P 在此区间内各点出现的机会相等而且此区间外不出现,按均匀分布,则标准不确定度及相对标准不确定度: $u(p)=0.001/\sqrt{3}=5.8 \times 10^{-4}$, $u_{\text{rel}}(p)=0.000\ 58/0.999=5.8 \times 10^{-4}$.

b. 实际称取 MgO 基准物质 500.0 mg,则相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(m_j)=0.29\text{ mg}/500.0\text{ mg}=5.8 \times 10^{-4}$.

c. 定容于 1 000 mL 容量瓶(A 级),容量瓶的最大允许差为 $\pm 0.40\text{ mL}$,实验室的温度在 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间变化,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$;则定容引入的标准不确定度: $u(v_r)=\{(0.40/\sqrt{3})^2+(1\ 000 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}/\sqrt{3})^2\}^{1/2}=0.43\text{ mL}$;相对

标准不确定度: $u_{\text{rel}}(v_r)=0.43/1\ 000=4.3 \times 10^{-4}$.则标准 MgO 储备溶液配制过程中引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_1)$.

3.2.2 稀释过程中引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_2)$
a. 一次稀释过程引入的相对标准不确定度.以标准 MgO 储备液 0.5 mg/mL ,配制成 $50\text{ }\mu\text{g/mL}$ MgO 标准储备液,使用 25 mL 单标线移液管(A 级)和 500 mL 容量瓶(A 级)完成,结果见表 1.**b.** 二次稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(c_2)$.以 $50\text{ }\mu\text{g/mL}$ (配制成分别为: 0.0 、 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5 、 $3.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液,用 10 mL 座式滴定管(A 级)和 100 mL 容量瓶(A 级)完成,结果见表 2.

表 1 一次稀释过程中各量具的不确定度

Table 1 Uncertainty of volumetric glassware in one dilution

项目	25 mL 单标线移液管	500 mL 容量瓶
允许差	$\pm 0.030\text{ mL}$	$\pm 0.25\text{ mL}$
k 值(均匀分布)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
体积标准不确定度	$0.030\text{ mL}/\sqrt{3}=0.017\text{ mL}$	$0.025\text{ mL}/\sqrt{3}=0.14\text{ mL}$
与校正时温度不同引起的标准不确定度	$\frac{25\text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1} \times 3\text{ }^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3}}=9.1 \times 10^{-3}\text{ mL}$	$\frac{500\text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1} \times 3\text{ }^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3}}=0.18\text{ mL}$
相对标准不确定度	$\left\{\left(\frac{0.017}{25}\right)^2+\left(\frac{9.1 \times 10^{-3}}{25}\right)^2\right\}^{1/2}=7.7 \times 10^{-4}$	$\left\{\left(\frac{0.14}{500}\right)^2+\left(\frac{0.18}{500}\right)^2\right\}^{1/2}=4.6 \times 10^{-4}$

表 2 第二次稀释中各量具的不确定度

Table 2 Uncertainty of Volumetric glassware in second-time dilution

项目	10 mL 座式滴定管	100 mL 容量瓶
允许差	$\pm 0.025\text{ mL}$	$\pm 0.10\text{ mL}$
k 值(均匀分布)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
体积标准不确定度	$0.025\text{ mL}/\sqrt{3}=0.015\text{ mL}$	$0.10\text{ mL}/\sqrt{3}=0.06\text{ mL}$
与校正时温度不同引起的标准不确定度	$\frac{10\text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1} \times 3\text{ }^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3}}=3.6 \times 10^{-3}\text{ mL}$	$\frac{100\text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1} \times 3\text{ }^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3}}=0.036\text{ mL}$
相对标准不确定度	$\left\{\left(\frac{0.015}{10}\right)^2+\left(\frac{3.6 \times 10^{-3}}{10}\right)^2\right\}^{1/2}=1.5 \times 10^{-3}$	$\left\{\left(\frac{0.06}{100}\right)^2+\left(\frac{0.036}{100}\right)^2\right\}^{1/2}=7.0 \times 10^{-4}$

由以上数据可知,整个标准溶液配制及稀释过程的相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(c) &= \{[u_{\text{rel}}(c_1)]^2 + [u_{\text{rel}}(c_2)]^2\}^{1/2} = \\ &\{[u_{\text{rel}}(c_1)]^2 + [u_{\text{rel}}(c_2)]^2 + [u_{2\text{rel}}(c_2)]^2\}^{1/2} = \\ &\{(9.3 \times 10^{-4})^2 + (7.7 \times 10^{-4})^2 + (4.6 \times 10^{-4})^2 + (1.5 \times 10^{-3})^2 + (7.0 \times 10^{-4})^2\}^{1/2} = \\ &2.1 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

3.2.3 标准曲线拟合产生的相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(c)$
标准系列溶液的质量浓度及相应的吸光度值数据见表 3.

用最小二乘法对 $Y=BX+C$ 回归计算得标准曲线方程为:

$A_{\text{MRO}}=0.173\ 1C_{\text{MGO}}+0.018$,相关系数 $r=0.999\ 8$.

由工作曲线拟合引入的标准溶液质量浓度 c

的标准不确定度由下式计算求得:

表 3 标准系列溶液的质量浓度及相应的吸光度值

Table 3 Mass concentration and absorbance of series of standard solution

序号	质量浓度 $c/(\mu\text{g/mL})$	吸光度值/A	平均计算质量浓度 $(c)/(\mu\text{g/mL})(n=3)$
1	0.0	—0.000 0.000 0.00	—0.014
2	0.5	0.100 0.100 0.099	0.509
3	1.0	0.192 0.200 0.197	1.030
4	1.5	0.276 0.280 0.276	1.483
5	2.0	0.365 0.371 0.363	1.997
6	2.5	0.445 0.445 0.450	2.476
7	3.0	0.536 0.536 0.531	3.019

$$u_2(c) = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{c - \bar{c}}{\sum_{j=1}^{n_2} (c_j - \bar{c})^2}} \tag{1}$$

式中 S 为工作曲线的标准偏差,上式变为:

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_2}[A_j-(B_0+B_1C_j)]^2}{n_2-2}}\tag{2}$$

(1)、(2)式中,配制浓度为 C_j 的标准溶液,测得 m 次吸光度 A_{j1},\cdots,A_{jm} . 拟合时则视为 m 个点 $(C_j,A_{j1}),(C_j,A_{jm})$,所以拟合的总点数为 n_2 .

n_1 —被测定溶液测量次数; n_2 —六个标准溶液总共测量次数;每个标准溶液测量 3 次及零浓度 3 次,共 21 次; C_j —标准质量溶液的质量浓度值; A_j —标准溶液吸光度测定值; \bar{c} —标准溶液质量浓度平均值; B_0 —工作曲线的截距 $B_0=0.018$; B_1 —工作曲线的斜率 $B_1=0.173\text{ L}$.

根据表 3 数据计算求得: $S_{\text{MgO}}=4.7\times10^{-3}$;

由表 6 计算求得: $\bar{c}=1.44\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;

标准溶液质量浓度的平均值

$$c=\sum_{j=1}^{n_2}c_i/n=1.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1};$$

将上述数据带入公式(1)求得:

$$u_2(c)=0.049\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

则相对标准不确定度为:

$$u_{2\text{rel}}(c)0.049\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/1.44\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}=0.034.$$

表 4 一次稀释过程各量具的不确定度

Table 4 Uncertainty of volumetric glassware in one dilution

项目	20 mL 单标线移液管	100 mL 容量瓶
允许差	$\pm0.030\text{ mL}$	$\pm0.10\text{ mL}$
k 值(均匀分布)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
体积标准不确定度	$0.03\text{ mL}/\sqrt{3}=0.017\text{ mL}$	$0.10\text{ mL}/\sqrt{3}=0.058\text{ mL}$
与校正时温度不同引起的标准不确定度	$20\text{ mL}\times2.1\times10^{-4}\times\text{ }^\circ\text{C}^{-1}\times3\text{ }^\circ\text{C}=7.3\times10^{-4}\text{ mL}$ $\sqrt{3}$	$100\text{ mL}\times2.1\times10^{-4}\times\text{ }^\circ\text{C}^{-1}\times3\text{ }^\circ\text{C}=0.038\text{ mL}$ $\sqrt{3}$
相对标准不确定度	$\left\{\left(\frac{0.017}{20}\right)^2+\left(\frac{7.3\times10^{-4}}{20}\right)^2\right\}=6.1\times10^{-3}$	$\left\{\left(\frac{0.058}{100}\right)^2+\left(\frac{0.038}{100}\right)^2\right\}=7.0\times10^{-4}$

$$u_{2s,\text{rel}}(v_2)=\{(6.1\times10^{-3})^2+(7.0\times10^{-4})^2\}^{1/2}=6.1\times10^{-3}$$

c. 吸取第一次稀释溶液进行第二次稀释,使用 10 mL(A 级)单线移液管和 100 mL(A 级)容量瓶完成,其 10 mL 移液管在 20 ℃ 的允许差为 $\pm0.020\text{ mL}$,相对标准不确定度分别为: $1.1\times10^{-3},7.0\times10^{-4}$.

$$u_{3s,\text{rel}}(v)=\{(1.1\times10^{-3})^2+(7.0\times10^{-4})^2\}^{1/2}=1.3\times10^{-3}.$$

整个试样定容及稀释过程的相对标准不确定度为:

$$u_{s,\text{rel}}(v)=\{[u_{1s,\text{rel}}(v_1)]^2+[u_{2s,\text{rel}}(v_2)]^2+[u_{3s,\text{rel}}(v_3)]^2\}^{1/2}=\\ \{(7.0\times10^{-4})^2+(6.1\times10^{-3})^2+(1.3\times10^{-3})^2\}^{1/2}=6.3\times10^{-3}$$

3.2.4 标准溶液质量浓度 c 的合成相对不确定度
综合以上数据按不确定度传播规律,标准溶液质量浓度 c 的合成相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c)=\{(2.1\times10^{-3})^2+(0.034)^2\}^{1/2}=1.2\times10^{-3}$$

3.3 试样溶液制备定容及分取试液过程中引入的相对标准不确定度 $u_{s,\text{rel}}(v)$

a. 称取试样(约 0.1 g)分解后定容于 100 mL(A 级)容量瓶中,其容量瓶在 20 ℃ 的允许差值为 $\pm0.10\text{ mL}$, $k=\sqrt{3}$ (均匀分布),体积标准不确定度为: $0.10\text{ mL}/\sqrt{3}=0.058\text{ mL}$;相对标准不确定度为: $0.058\text{ mL}/100\text{ mL}=5.8\times10^{-4}$.

实验室温度在 $\pm3\text{ }^\circ\text{C}$ 间变化,标准不确定度为 $100\text{ mL}\times2.1\times10^{-4}\times3\text{ }^\circ\text{C}=0.038\text{ mL}$

相对标准不确定度为: $0.038\text{ mL}/100\text{ mL}=3.8\times10^{-4}$

所以试样定容过程的相对标准不确定度为:

b. 吸取试样溶液进行第一次稀释,使用 20 mL(A 级)单标线移液管和 100 mL(A 级)容量瓶完成,结果见表 4.

3.4 重复性试验产生的相对标准不确定度 $u_{\text{r}}(\text{rep})$
结果见表 5.

表 5 磷矿石试样中 MgO 含量测试结果

Table 5 Determination results of MgO in the phosphate of sample

测定值 $c/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	平均值 $\bar{c}/$ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	标准偏差 $s_c/$ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	平均值的标准偏差 $\overline{S_c}/$ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
1.42 1.46	1.44	0.02	0.01
1.42 1.44			

$$u_{\text{MGO}}(\text{rel})=s/\sqrt{n}=0.02/\sqrt{4}=0.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

$$u_{\text{MGO},\text{rel}}(\text{rel})=0.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}/\\ 1.44\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}=0.007$$

4 合成标准不确定度和扩展标准不确定度的计算

结果见表 6.

表 6 各相对标准不确定度分量

Table 6 Uncertainty component of each relative standard

不确定度来源	不确定度分量	量值
天平称取试样质量	$u_{\text{rel}}(\text{m})$	2.9×10^{-3}
标准溶液的质量浓度	$u_{\text{rel}}(\text{c})$	1.2×10^{-3}
试样溶液稀释及定容体积	$u_{\text{rel}}(\text{v})$	6.3×10^{-3}
重复性试验	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$	0.007

$$u_{\text{rel}} = \{ [u_{\text{rel}}(\text{m})]^2 + [u_{\text{rel}}(\text{c})]^2 + [u_{\text{rel}}(\text{v})]^2 + [u_{\text{rel}}(\text{rep})]^2 \}^{\frac{1}{2}} =$$
$$\{ (2.9 \times 10^{-3})^2 + (1.2 \times 10^{-3})^2 + (6.3 \times 10^{-3})^2 + (7.0 \times 10^{-3})^2 \}^{\frac{1}{2}} =$$
$$9.9 \times 10^{-3}$$

将实验数据代入数学模型可计算得：
 $w(\times 10^{-2}) = c \times 100 \times 10^{-6} \times 100 / \text{m} =$
 $(1.44 \times 100 \times 10^{-6} \times 100) /$
 $(0.1008 \times 20 / 100 \times 10 / 100) = 7.14$
则合成标准不确定度为：
 $u = 7.14 \times 9.9 \times 10^{-3} = 0.071.$
取包含因子为 2,则扩展不确定度为：
 $U = 0.071 \times 2 = 0.14$

则磷矿石试样(GBW07211)MgO 的质量百分数为：
 $w(\times 10^{-2}) = 7.14 \pm 0.14, k = 2$ (注：标准定值为 7.12%)。

5 结 语

从表 6 各相对标准不确定度分量可知, $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 、 $u_{\text{rel}}(\text{v})$ 的“贡献”最大. 为降低其测量结果不确定度的范围,应对测量使用的仪器进行定期校准和检定,以及使用的玻璃量具(容量瓶、移液管)进行校准.

参考文献：

[1] 藏慕文. 分析测试不确定度的评定与表示(I)[J]. 分析实验室, 2005(11):79-84.
[2] 化学试剂. GB/T601-2002 标准滴定溶液的制备[S].
[3] 磷矿石和磷精矿中氧化镁含量的测定. GB/T1871.5-1995 火焰原子吸收光谱法和容量法[S].
[4] JJG196-1990 玻璃量器[S].
[5] JJF1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].

Evaluation of uncertainty MgO content in phosphate rock by flame atomic absorption spectrometric(FAAS)

ZHOU Yu-xiang

(Haikou Phosphate Mine of Yunnan Phosphate Chemical Group CO. LTD, Kunming 650113, China)

Abstract: The uncertainty MgO content in the phosphate was evaluated. Uncertainty for measuring Mgo in the phosphate results from sample pretreatment, standard solution, standard curve and the instrument and glassware used in the experiment. According to the evaluation process of the uncertainty of components,the composed uncertainty were analyzed and calculated.

Key words: FAAS; MgO; phosphate rock; uncertainty;evaluation 本文编辑:张瑞

☆

(上接第 60 页)

Technology research and practice of Yichang Zonal Phosphoric

HUANG Qi-sheng , LI Yu-xin

(Yihua Chemical Group Mining Limited Liability Company, Yichang 443000, China)

Abstract: This article briefly introduced the resources and property condition of the Yichang phosphate mining, described the heavy media technological research and production practices results which were applied in the Yichang lower zonal phosphate rock, and the float and heavy process technological research and production practices results were applied in the Yichang middle layer phosphate rock.

Key words: Yichang; phosphate; chose not to mineral; practice 本文编辑:张瑞