

原子吸收分光光度计测定土壤镍含量的不确定度评定

雷荣荣

新疆天熙环保科技有限公司

DOI:10.32629/eep.v3i3.711

[摘要] 本文以原子吸收分光光度计测定土壤中镍含量为例,讨论了样品称量、样品消解定容体积、测量样品浓度、仪器重复测量和样品消解等因素对镍含量不确定度的影响,评估了各参数的标准不确定度、镍含量的合成标准不确定度和扩展不确定度。

[关键词] 原子吸收分光光度计; 镍; 不确定度

镍污染主要是由镍和镍化合物引起的环境污染,镍可在土壤中富集,对植物的生长有很大的危害,研究准确测定土壤中的镍含量是非常重要的工作。本文以具体的实验来进行阐述测定镍的含量不确定度评定过程。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

(1) 原子吸收分光光度计AA-6880F, 镍空心阴极灯, 测定波长: 232nm; 等电流: 12mA; 载气流量: 1.6L/min; 狭缝宽度: 0.2nm; 燃烧器高度: 7mm;

(2) 电子天平, 感量为0.1mg;

(3) 镍标准溶液: $\rho(1000 \pm 1) \text{mg/L}$, $\Phi=5\%$ 的HNN03介质实验用玻璃仪器要求;

(4) 电热消解装置;

(5) 超纯水 (18.25 Ω);

(6) 盐酸: $\rho(\text{HCL})=1.19 \text{g/mL}$;

(7) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{g/mL}$;

(8) 氢氟酸 $\rho(\text{HF})=1.49 \text{g/mL}$;

(9) 高氯酸 $\rho(\text{HCLO}_4)=1.68 \text{g/mL}$;

(10) 实验室常用的器皿。

1.2 消解过程

用电子天平准确称取试样0.2500g于聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿。加入10mLHCl在电热板上低温加热,当溶液蒸发至2-3mL时,取下冷却,然后加入5mLHNO₃、3mLHF、2mLHClO₄后于电热板上中温加热1h左右,继续加热至HClO₄冒烟尽,取下冷却。用水冲洗坩埚内壁并加入(1+1)王水溶液3mL温溶解残渣,冷却,然后将溶液转移至25mL容量瓶中定容。待分析检测。

2 测量结果计算公式

原子吸收光谱法的测量原理是通过测定已知浓度的标准系列溶液的吸光度,建立浓度吸光度工作曲线,从工作曲线上可得到被测定溶液的吸光度所对应的浓度,再将被测溶液浓度转换成样品中镍的含量(以质量分数表示)。

测定土壤样品中镍含量 W 的定量数学模型为:

$$W_i (\text{mg/kg}) = \frac{(\rho_i - \rho_{oi}) \times V}{m \times W_{dm}}$$

式中: W_i : 土壤中元素的质量分数, mg/kg;

ρ_i : 试样中元素的质量浓度, mg/L;

ρ_{oi} : 空白试样中元素的质量浓度, mg/L;

V : 消解后试样的定容体积, mL;

m : 土壤样品的称样量, g;

W_{dm} : 土壤样品干物质含量。

3 A类不确定度评定

镍的测定值为: 25、24、26、25、24、26mg/kg, 标准偏差(SD)为0.89mg/kg,

平均值: 25mg/kg。

A类不确定度:

$$u_{(A)} = \frac{SD}{\sqrt{n}} = \frac{0.89}{\sqrt{6}} = 0.36$$

相对不确定度:

$$u_{rel(A)} = \frac{u_A}{25} = \frac{0.36}{25} = 0.014\%$$

4 不确定度来源的识别

根据测量结果计算公式中所包含的各个参数及影响量,识别不确定度来源因果。包括: ①样品称量; ②样品消解; ③样品定容; ④仪器测量; ⑤测试样品浓度。

5 不确定度的量化-B类不确定度来源

5.1 样品质量

5.1.1 天平称量引入的不确定度

天平的称量是由精密度引起的不确定度,属于B类评定,天平的检定证书标明天平扩展不确定度为0.0001g,包含因子 $K=2$,所以天平的称量的标准不确定度为:

$$u_{1a} = \frac{0.0001}{2} = 0.000050 \text{g}$$

5.1.2 天平重复称量引起的不确定度

天平的重复称量是引起的不确定度,属于A类评定,应用极差法进行评定。重复称量2次,极差 $R=0.0001$, $K=2.97$,所以天平重复称量的标准不确定度为:

$$u_{2a} = \frac{0.0001}{\sqrt{2} \times 2.97} = 0.024 \text{mg}$$

两个分量合成标准不确定度为:

$$u_{rel1m} = \sqrt{0.000050^2 + 0.000024^2} = 0.025 \text{mg}$$

天平称量引起的合成不确定度为 $u_m=0.025\%$

5.2 样品消解引入的不确定度

样品消解过程,主要是考察样品的准确度和精密度来体现,采用B类评定方法。见表1-1:

$$u_{rel}(x) = \sqrt{u_r^2(\text{精密度}) + u_r^2(\text{准确度})} = 0.031\%$$

表1-1 测量镍元素结果

元素	采用方法	试验数据	重复次数	平均值	相对标准偏差	相对误差
Ni	GB/T17139-1997	25.32	2	25.30	2.82%	1.2%
		25.28				

5.3 样品定容体积时引入的不确定度

影响定容体积主要有3个影响因素: 校准、重复性和温度。

(1) 校准

生产商提供的数值(±1ml)近似于三角分布, $K=\sqrt{6}$, 则25mlA级比色

管的允许误差引起的标准不确定度为: $u_1(V_{25}) = \frac{1}{\sqrt{6}} = 0.41\text{mL}$ 。

(2) 温度

该影响引起的不确定度可通过估算该温度范围和水膨胀体积系数来计算。根据生产商提供的信息, 容量瓶在20℃校准, 实验室的温度在±2℃变动。水的系数为 2.1×10^{-4} 。假设温度的变化是矩形分布, $K=\sqrt{3}$, 由温度引起的标准不确定度为:

$$u_2(V_{25}) = \frac{10 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0024\text{mL}$$

两种分量合成得到体积的标准不确定度为:

$$u(V_{25}) = \sqrt{u_1^2(V_{25}) + u_2^2(V_{25})} = 0.4129\text{mL}$$

$$u_{rel}(V_{25}) = \frac{0.4129}{25} = 1.65\%$$

5.4 仪器测量时产生的不确定度

原子吸收对土壤中的镍进行2次测量时, 吸光度产生的相对不确定度为: u_{rel}

(a) = 0.01%

如表1-2所示:

表1-2 原子吸收检测镍的吸光度

10ug/mL吸光度	0.0214	0.0212	0.0213	0.0216	0.0214	0.0215
平均值	0.0214		相对标准偏差		0.01%	

5.5 测量消解样品中镍的质量浓度 ρ 产生的不确定度 $u_r(\rho)$

用镍标准溶液 $\rho(1000 \pm 1)\text{mg/L}$, 配置5种不同的质量浓度的标准溶液, 分别为0.1, 0.5, 1, 3, 5mg/L, 用原子吸收光谱测量上述5种标准溶液, 每种标准溶液测量3次, 其测定结果见下表1-3

表1-3 镍标准工作溶液的吸光度

浓度 (mg/L)	0.10	0.50	1.00	3.00	5.00
吸光度	0.0090	0.0487	0.1026	0.2899	0.5114
	0.0089	0.0488	0.1024	0.2901	0.5113
	0.0094	0.0491	0.1025	0.2900	0.5115
平均吸光度	0.0091	0.0489	0.1025	0.2900	0.5114
标准曲线	$y=ax+b=0.10135\rho - 0.0019365$				
	$r=0.9995$				

ρ 的不确定度主要由以下构成

(1) 由标准溶液配制成5种不同工作液产生的相对不确定度

以1mg/L为例, 将 $\rho(1000 \pm 1)\text{mg/L}$, 按照1: 100, 5: 50进行2次稀释得到1mg/L。其中分别用1mL, 5mL移液管各1次。

$$\rho_1 = \frac{\rho_s}{f_1 \times f_2}$$

ρ_s : 镍的标准溶液质量浓度mg/L;

ρ_1 : 镍标准工作液质量浓度mg/L;

f_1, f_2 : 稀释因子。

分别对1mL, 5mL移液管和100mL容量瓶的溶进行不确定度评估。

(1) 移液管允许差

A级1mL移液管20℃时测标准允许差为0.01mL, 按B类评定, 均匀分布,

$$u_1 = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0060\text{mL}$$

(2) 移液管刻度线引入的不确定度

表1-4 1mL移液管不确定度 单位: mL

0.998	0.997	0.997	0.998	0.997
平均值	0.997	标准偏差	0.055	相对标准偏差 0.055

(3) 温度引起的不确定度

$$u_2 = \frac{1 \times 5 \times 2 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00060\text{mL}$$

所以1mL移液管产生的合成不确定度为

$$U_{1rel} = \sqrt{0.0060^2 + 0.00060^2 + 0.055^2} = 0.055\%$$

则5mL的移液管产生的标准不确定度为: $U_{5rel}=0.045\%$

则100mL容量瓶产生的标准不确定度为: $U_{100rel}=0.035\%$

则50mL容量瓶产生的标准不确定度为: $U_{50rel}=0.057\%$

$$u_r(f_1) = \sqrt{u_1^2(V_1) + u_1^2(V_{100})} = 0.065\%$$

$$u_r(f_2) = \sqrt{u_1^2(V_5) + u_1^2(V_{50})} = 0.073\%$$

标准溶液的质量浓度的不确定度按照B类不确定度进行评定, 以均匀

分布计算, 则 $K=\sqrt{3}$, 则 $u_{\rho_s} = \frac{3}{\sqrt{3}} = 1.73\text{mg/L}$, $u_r(\rho_s) = 0.173\%$

$$u_{rel}(\rho) = \sqrt{u_r^2(f_1) + u_r^2(f_2) + u_r^2(\rho_s)} = 0.185\%$$

(4) 标准曲线拟合产生的不确定度

根据检定证书, 原子吸收分光光度计引入的扩展不确定度为12%, 置信度为95%, 所以标准不确定度为 $u=0.12/2=6 \times 10^{-2}$ 。

采用5个不同浓度镍标准溶液,分别测定得到相应的计数率,用最小二乘法拟合,得到直线方程 $y=ax+b=0.10135\rho-0.0019365$,本试验对样品进行了3次测量,求得平均质量浓度为 $\rho=0.2615\text{mg/L}$,则理论测得质量浓度

$$\text{与实际测量浓度的残差的标准差表示为: } S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n u_i^2}{n-2}}, S_R=1.1 \times 10^{-4}$$

则因此由标准曲线拟合带来的不确定度可由下式表示:

$$u_r(\rho) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}}$$

式中 b —斜率

S_R —回归曲线的剩余标准差(残差的标准差)

p —待测样品的重复测定次数($p=3$)

n —回归曲线的点数 $n=15$ (每个标准溶液的浓度进行3次测量供15次)

ρ —待测样品浓度的平均值

$\bar{\rho}$ —回归曲线各点浓度平均值

$$u_r(\rho) = 0.002\text{mg/L}$$

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \frac{0.002}{0.2615} = 0.765\%$$

B类不确定度为:

$$= 1.660\% u_{rB} = \sqrt{u_r^2(m) + u_r^2(x) + u_r^2(V) + u_r^2(a) + u_r^2(\rho)}$$

合成不确定度

$$U = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = 1.661\%$$

$$\text{所以 } w = \frac{0.2615 \times 25}{0.2500 \times 99.8\%} = 26\text{mg/kg}, u = 26 \times 1.660\% = 0.43\text{mg/kg}$$

5.6扩展不确定度

土壤中镍含量的检测结果为:

当 $k=2$ 时,得到的镍扩展不确定为: $0.43 \times 2 = 0.86\text{mg/kg}$,因此土壤镍的质量分数为 $(26 \pm 0.86)\text{mg/kg}$ 。

[参考文献]

[1] JJG 1059.1-2012 中华人民共和国国家计量技术规范(JJF 1058-1998) 商品房销售面积测量与计算(国家质量技术监督局1998年12月22日批准实施)[J]. 中外房地产导报,1999(04):52-54.

[2] 李慧敏. 常用玻璃量器容量测量结果的不确定度评定[J]. 中国计量, 2019(01):104-107.

[3] 张瑞, 刘卓钦. 原子吸收分光光度法测镍释放量的检出限测量不确定度评定[J]. 科技资讯, 2009(34):97-98.