

原子吸收光谱法测定铍中铜含量的不确定度评定

王佳丽, 白英丽, 孙洪涛

(西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏 石嘴山市 753000)

摘要: 采用原子吸收光谱法对铍中铜元素含量进行测定, 分析了影响测量不确定度的主要因素, 通过建立测量过程中各分量不确定度评价的数学模型, 对试料称量、溶解、萃取、标准溶液配制、工作曲线拟合、样品重复性测量等影响不确定度的分量进行分析, 最终合成得到了测量结果的扩展不确定度。结果表明, 样品重复性测量、工作曲线拟合是影响原子吸收光谱法不确定度的主要因素, 从而为采用原子吸收光谱法测定铍中铜含量的检测质量控制提供理论基础。

关键词: 原子吸收光谱法; 铍; 铜; 测量不确定度

中图分类号: TG146.24; O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)07-0548-05

Evaluation of Uncertainty in Determination of Copper in Beryllium by Atomic Absorption Spectroscopy

WANG Jiali, BAI Yingli, SUN Hongtao

(State Key Laboratory of Special Rare Metal Materials, Northwest Rare Metal Materials Research Institute Ningxia Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

Abstract: The content of copper element in beryllium is measured by atomic absorption spectroscopy, the main sources that affect the uncertainty of measurement are analyzed, by establishing a mathematical model of each component in the measurement process. Uncertainty components including the sample weighing, dissolution, extraction, preparation of standard solution, work curve fitting and sample repeat determination are analyzed, the expanded uncertainty is got. The results show that the sample repeat determination and work curve are the main factors affecting the uncertainty of the method, which provides a theoretical basis for the determination quality control of copper content in beryllium by atomic absorption spectroscopy method.

Key words: atomic absorption spectroscopy; beryllium; copper; measurement uncertainty

1 前言

铍具有质量轻、弹性模量高和热稳定性好等优点, 是一种很好的制造惯性导航系统的材料, 被广泛应用于武器系统、航空航天、通信、核能等多个领域^[1-3], 也可作原子反应堆中的减速剂和反射剂。铍中各种杂质元素对产品工艺性能均有关联影响, 铜为监控重点, 不同铍产品对其含量均有严格限制。为了使铍中铜含量的测量结果准确可靠, 表达完整、有意义, 实验室对检测过程中不确定度的评定是必不可少的。

测量不确定度简称不确定度, 是根据所用到的信息表征赋予被测量值分散性的非负参数。不确定度评定, 能给

出测量结果的置信度和置信区间, 是测量结果产生可能误差的一种直观表示形式。在分析实验室中, 主要用来表示被测量值的分散性。不确定度评价在定量工作中有重要意义, 一个完整可靠的检测结果必须包含与其相关的测量不确定度^[4, 5]。

本实验以铍为试料, 采用原子吸收光谱法测定铍中铜含量, 根据《化学分析中不确定度的评估指南》(GNAS—GL06: 2006)^[6]和《原子吸收光谱法测量结果不确定度评定规范》(CMS 01 01 01 03—2006)^[7, 8], 进行原子吸收光谱法测定铍中铜含量的不确定度评定, 为规范实验操作和获得更准确的检测结果提供参考。

2 实验

2.1 主要仪器和试剂

原子吸收光谱仪: iCE 3500型, 美国赛默飞世尔公司; 电子天平: XS104型, 美国梅特勒-托利多公司。除非另有说明, 所用试剂均为优级纯和实验室二级水。铜

收稿日期: 2020-04-03 修回日期: 2020-05-22

第一作者: 王佳丽, 女, 1986年生, 助理工程师

通讯作者: 白英丽, 女, 1976年生, 工程师, Email:

baiyingli1976@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202004001

标准溶液: 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 国家标准溶液; 盐酸, 密度为 1.19 g/cm^3 ; 氨水, 密度为 0.80 g/cm^3 ; 乙酰丙酮, 密度为 0.973 g/cm^3 ; 三氯甲烷, 密度为 1.474 g/cm^3 ; 乙二胺四乙酸溶液, 浓度为 10 g/L ; 氯化钙溶液, 浓度为 20 g/L 。试料: 碎屑状或粉状, 屑样单片尺寸不大于 5 mm×5 mm。

2.2 分析方法

2.2.1 样品处理

准确称取 1.000 g 试料置于 250 mL 烧杯中, 用水润湿, 盖上表面皿, 缓慢地分次加入 18 mL 盐酸, 待剧烈反应停止后, 加热至完全溶解, 冷却。移入 100 mL 容量瓶中, 稀释至容量瓶刻度, 混匀。分取 25.00 mL 溶液于 200 mL 烧杯中, 加入 5 mL 浓度为 10 g/L 的乙二胺四乙酸溶液, 加热煮沸 3 min, 冷却。将溶液移入 100 mL 带刻度分液漏斗中, 加入少量水, 控制溶液体积约 40 mL, 加入 10 mL 乙酰丙酮, 振荡 30 s。用氨水调节溶液 pH 值为 2~5, 加入 10 mL 三氯甲烷萃取 1 min, 分层后弃去有机相, 剩余水相再用 10 mL 三氯甲烷萃取 1 min, 弃去有机相。将水相移入 50 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 浓度为 20 g/L 的氯化钙溶液、0.5 mL 盐酸, 稀释至容量瓶刻

度, 混匀。原子吸收光谱仪波长采用 324.8 nm, 以试剂空白校正零点, 测量溶液中铜吸光度, 从工作曲线得出对应铜的浓度。

2.2.2 工作曲线拟合

标准溶液配制: 移取 10.00 mL 铜标准溶液 (1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 于 100 mL 容量瓶中, 稀释至容量瓶刻度, 混匀, 此铜标准溶液浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。用 2 mL 移液管分别移取 0, 0.20, 0.40, 1.00, 2.00 mL 铜标准溶液 (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 于 100 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 浓度为 20 g/L 的氯化钙溶液、0.5 mL 盐酸, 稀释定容, 混匀。用原子吸收光谱仪测量铜吸光度。以铜浓度为横坐标, 相应吸光度为纵坐标, 拟合工作曲线。

用原子吸收光谱仪测量容量瓶中的待测溶液的吸光度, 在工作曲线中查出铜的浓度, 测试 3 次, 得出铜浓度的平均值。

2.2.3 仪器分析条件

用原子吸收光谱法测定样品溶液的吸光度时, 采用的仪器条件列于表 1。

表 1 原子吸收光谱法测定铜含量的仪器条件

Table 1 Instrument conditions for determination of copper by atomic absorption spectrometry

Wavelength /nm	Background correction	Measuring time/s	Spectral passband/nm	Lamp current/%	Gas flow / (L/min)	Burner height/mm	Flame type
324.8	D ₂	4.0	0.2	75	1.1	7.0	Air-C ₂ H ₂

3 不确定度评定

3.1 铍中铜含量计算的数学模型

计算铍中铜含量的数学模型为:

$$w_{\text{Cu}} = \frac{c \times V \times V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \times V_1} \times 100\%$$

其中: w_{Cu} —铜元素的质量分数, %;

c —测量溶液中铜元素的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V —测量溶液体积, mL;

V_0 —试料溶液定容体积, mL;

V_1 —分取试料溶液的体积, mL;

m_0 —试料的质量, g;

3.2 不确定度分量的评定

对以上铍中铜含量测量过程和计算的数学模型分析可知, 铜含量的测量不确定度来源于试料称量、溶解、萃取、标准溶液配制、工作曲线拟合、仪器测量重复性等。

3.2.1 试料称量引入的不确定度 $u(m)$

天平计量证书标明其质量误差为 ± 0.1 mg, 得半宽度值为 0.1 mg, 考虑到服从均匀分布, 则:

$$u(m) = \frac{0.1 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mg}$$

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{u(m)}{\text{称样量平均值}} = \frac{0.058 \text{ mg}}{1000 \text{ mg}} = 5.8 \times 10^{-5}$$

3.2.2 溶解过程中定容体积引入的不确定度 $u(V)$

查找《常用玻璃量器检定规程》JJG196-2006, 可知 100 mL 容量瓶的允许误差是 ± 0.10 mL, 得半宽度值为 0.10 mL, 考虑到服从均匀分布, 则:

$$u(V) = \frac{0.10 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{u(V)}{100 \text{ mL}} = \frac{0.058 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 5.8 \times 10^{-4}$$

3.2.3 萃取过程引入的不确定度 $u(A)$

查找《常用玻璃量器检定规程》JJG196-2006, 对 25 mL 移液管和 50 mL 容量瓶的允许误差列于表 2。要求实验在 (20 ± 3) °C 进行, 因为液体体积膨胀系数远大于玻璃器皿, 因此只考虑液体膨胀系数, 水的膨胀系数: $2.1 \times 10^{-4}/\text{°C}$ 。计算得到两种容量器具引入的不确定度, 见表 2。

表 2 萃取过程中两种容量器具引入的不确定度

Table 2 Uncertainty introduced by two capacity appliances in extraction process

Item	Appliances	
	25 mL pipette	50 mL volumetric flask
Class A allowable error	± 0.030 mL	± 0.050 mL
K value(Uniform distribution)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
Volume standard uncertainty	$0.030/\sqrt{3} = 0.017$ mL	$0.050/\sqrt{3} = 0.028$ mL
Standard uncertainty caused by temperature difference from calibration	$\frac{25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.0091$ mL	$\frac{50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.018$ mL
Relative uncertainty	$\frac{\sqrt{0.017^2 + 0.0091^2}}{25} = 7.7 \times 10^{-4}$	$\frac{\sqrt{0.028^2 + 0.018^2}}{50} = 6.6 \times 10^{-4}$

萃取过程引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(A) = \sqrt{0.00077^2 + 0.00066^2} = 1.0 \times 10^{-3}$$

3.2.4 标准工作溶液配制引入的不确定度 $u(c_B)_1$

(1) 标准溶液浓度的不确定度分量 $u(c_B)_1$

查铜标准溶液的标准物质证书, 标准溶液的浓度为 $1000 \mu\text{g/mL}$, 其本身的不确定度为 $4 \mu\text{g/mL}$, 给出的不确定度包含因子 $k=2$, 则:

$$u(c_B)_1 = 2 \mu\text{g/mL}$$

$$u_{\text{rel}}(c_B)_1 = \frac{2 \mu\text{g/mL}}{1000 \mu\text{g/mL}} = 2.0 \times 10^{-3}$$

(2) 标准溶液第一次稀释引入的不确定度 $u(c_B)_2$

以浓度为 $1000 \mu\text{g/mL}$ 的铜标准溶液, 配制成浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$ 的铜标准溶液, 采用 A 级 10 mL 单标线移液管和 A 级 100 mL 容量瓶完成第一次稀释。查找《常用玻璃量器检定规程》JJG196-2006, 测量时温度不同引起的不确定度同 3.2.3, 计算得到两种容量器具引入的不确定度, 见表 3。

表 3 标准溶液第一次稀释过程中两种容量器具引入的不确定度

Table 3 Uncertainty introduced by two capacity appliances in the first dilution of standard solution

Item	Appliances	
	10 mL pipette	100 mL volumetric flask
Class A allowable error	± 0.020 mL	± 0.10 mL
K value(Uniform distribution)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
Volume standard uncertainty	$0.020/\sqrt{3} = 0.012$ mL	$0.10/\sqrt{3} = 0.058$ mL
Standard uncertainty caused by temperature difference from calibration	$\frac{10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.0036$ mL	$\frac{100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.036$ mL
Relative uncertainty	$\frac{\sqrt{0.012^2 + 0.0036^2}}{10} = 1.3 \times 10^{-3}$	$\frac{\sqrt{0.058^2 + 0.036^2}}{100} = 6.8 \times 10^{-4}$

标准溶液第一次稀释过程引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_B)_2 = \sqrt{0.0013^2 + 0.00068^2} = 1.5 \times 10^{-3}$$

(3) 标准溶液第二次稀释引入的不确定度 $u(c_B)_3$

将浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$ 的铜标准溶液稀释为 $0, 0.2, 0.4, 1, 2 \mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液, 采用 A 级 2 mL 移液管和 A 级 100 mL 容量瓶完成第二次稀释。查找《常用玻璃量器检定规程》JJG196—2006, 测量时温度不同引起的不确定度同 3.2.3, 计算得到两种容量器具引入的不确定度, 见表 4。

标准溶液第二次稀释过程引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_B)_3 = \sqrt{0.0034^2 + 0.00068^2} = 3.5 \times 10^{-3}$$

标准工作溶液配制过程引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_B) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_B)_1 + u_{\text{rel}}^2(c_B)_2 + u_{\text{rel}}^2(c_B)_3} \\ = \sqrt{0.002^2 + 0.0015^2 + 0.0035^2} = 4.3 \times 10^{-3}$$

3.2.5 工作曲线变动性的不确定度分量 $u(c)$

工作溶液浓度及相应吸光度见表 5, 设工作曲线回归方程为: $A = a + bc$, 拟合得出曲线斜率 b 为 0.204 , 截距 a 为 0.0042 , 相关系数 $r = 0.9998$ 。对样品溶液吸光度进行 9 次独立平行测定, 结果见表 6。

表 4 标准溶液第二次稀释过程中两种容量器具引入的不确定度

Table 4 Uncertainty introduced by two capacity appliances in the second dilution of standard solution

Item	Appliances	
	2 mL pipette	100 mL volumetric flask
Class A allowable error	±0.012 mL	±0.10 mL
K value(Uniform distribution)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
Volume standard uncertainty	$0.012/\sqrt{3}=0.0069$ mL	$0.10/\sqrt{3}=0.058$ mL
Standard uncertainty caused by temperature difference from calibration	$\frac{2 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}}=0.00073$ mL	$\frac{100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}}=0.036$ mL
Relative uncertainty	$\frac{\sqrt{0.0069^2+0.00073^2}}{2}=3.4 \times 10^{-3}$	$\frac{\sqrt{0.058^2+0.036^2}}{100}=6.8 \times 10^{-4}$

表 5 工作溶液浓度及相应吸光度

Table 5 Solution concentration and relative absorbance

Copper standard solution concentration/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Absorbance(A)	Fitting curve
0	0.0025	$A=0.204c+0.0042$
0.2	0.0452	
0.4	0.0866	
1	0.2101	
2	0.4115	

则由工作曲线变动性引起浓度 c 的不确定度分量 $u(c)$ 为:

$$u(c) = \frac{s_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c}_B)^2}{\sum_{i=1}^n (c_{Bi} - \bar{c}_B)^2}}$$

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (a + bc_{Bi})]^2}{n - 2}}$$

$$\bar{c}_B = \frac{\sum_{i=1}^n c_{Bi}}{n}$$

其中, s_R 为工作曲线变动性标准差, 计算得 0.00077; P 为被测样品溶液的测定次数(同一样品独立测量 9 次, 每个样品溶液测试 3 次, 则 $P=9 \times 3=27$); n 为工作曲线的校准溶液测量次数(工作曲线有 5 个校准点, 每点测量 3 次, 则 $n=5 \times 3=15$); c 为测量溶液中铜的平均浓度, 计算得 $0.156 \mu\text{g}/\text{mL}$; \bar{c}_B 为工作曲线各校准点浓度的平均值; c_{Bi} 为工作曲线各校准点的浓度。计算得工作曲线变动性引起浓度 c 的不确定度为 $u(c)=0.0018 \mu\text{g}/\text{mL}$, 相对不确定度为:

$$u_{rel}(c) = \frac{0.0018 \mu\text{g}/\text{mL}}{0.156 \mu\text{g}/\text{mL}} = 0.012$$

3.2.6 测量重复性的不确定度分量 $u(s_c)$

对同一试样进行 9 次独立重复测定(即下式 $N=9$), 测定结果见表 7。

表 6 样品溶液的吸光度重复测量结果

Table 6 Repeated absorbance measurements of sample solution

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbance	0.0355	0.0357	0.0362	0.0360	0.0363	0.0358	0.0354	0.0365	0.0364

表 7 样品溶液铜浓度的重复测量结果

Table 7 Repeated copper concentration measurements of sample solution

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	\bar{c}
Concentration/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.153	0.154	0.157	0.156	0.157	0.155	0.153	0.158	0.158	0.156

应用贝赛尔公式计算单次测量的标准差为:

$$s_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (c_i - \bar{c})^2}{N - 1}} = 2.0 \times 10^{-3}$$

重复试验的标准不确定度为:

$$u(s_c) = \frac{s_c}{N} = 2.2 \times 10^{-4}$$

重复试验的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(s_c) = \frac{u(s_c)}{\bar{c}} = 1.4 \times 10^{-3}$$

3.3 镀中铜含量测定的合成不确定度

$$\begin{aligned} u_{\text{crel}}(w_{\text{Cu}}) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(A) + u_{\text{rel}}^2(c_B) + u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(s_c)} \\ &= \sqrt{0.000058^2 + 0.00058^2 + 0.001^2 + 0.0043^2 + 0.012^2 + 0.0014^2} \\ &= 0.013 \end{aligned}$$

根据 3.1 数学模型计算, 得:

$$w_{\text{Cu}} = 0.0031\%$$

$$\text{则: } u_c(w_{\text{Cu}}) = 0.0031\% \times 0.013 = 0.000040\%$$

3.4 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 铜含量测量结果的扩展不确定度为:

$$U = 0.000040\% \times 2 = 0.000080\%$$

3.5 镀中铜含量测量结果及不确定度报告

镀中铜含量测量结果为 0.0031%, 测量结果的不确定度报告为:

$$w_{\text{Cu}} = (0.0031 \pm 0.00008)\%, k=2$$

4 不确定度评定的分析

通过评定可以看出, 工作曲线拟合和样品重复测量对结果的不确定度影响最大, 试料称量、溶解、萃取对结果的不确定度影响比较小, 几乎可以忽略^[9]。因此, 若要最大程度地减少镀中铜含量测定结果的不确定度, 必须特别注意标准溶液配制和工作曲线的拟合过程, 严格控制好样品的重复性测量。

5 结论

通过对原子吸收光谱法测定镀中铜含量的不确定度的影响分量进行分析, 得到了铜含量测量结果的扩展不确定度为 $U=0.000040\% \times 2 \approx 0.000080\%$, 最终得到镀中铜含量测量结果的不确定度报告为 $w_{\text{Cu}} = (0.0031 \pm 0.00008)\%$, $k=2$ 。

通过对比各不确定度分量大小可以看出, 影响测量不确定度的主要因素是标准溶液配制、工作曲线拟合和样品重复性测量。在试验中, 对于标准溶液配制和工作曲线拟合不确定度分量, 可通过增加样品溶液测量次数 P , 增加标准溶液校准点的测量次数 n , 设计工作曲线使样品溶液浓度位于工作曲线浓度范围的中点附近^[10], 根据样品溶液浓度调整工作曲线的浓度范围等来减小工作

曲线拟合产生的不确定度。对样品重复性测量不确定度分量, 可通过增加测定次数, 保证仪器在最佳状态运行以及严格遵守操作规程等措施, 降低相关不确定度的影响, 提高检测结果的可靠性和准确性。

参考文献 References

- [1] 许德美, 秦高梧, 李峰. 中国有色金属学报[J], 2014, 24(5): 1212-1214.
XU D M, QIN G W, LI F. The Chinese Journal of Nonferrous Metals [J], 2014, 24(5): 1212-1214.
- [2] 钟景明, 许德美, 李春光. 中国材料进展[J], 2014, 33(9/10): 568-570.
ZHONG J M, XU D M, LI C G. Materials China [J], 2014, 33(9/10): 568-570.
- [3] Roskill Information Services Ltd. The Economics of Beryllium[M]. London: Roskill Information Services Ltd. Press. 2001.
- [4] 藏慕文. 分析试验室[J], 2005, 24(11): 74-79.
ZANG M W. Chinese Journal of Analysis Laboratory [J], 2005, 24(11): 74-79.
- [5] 藏慕文. 分析试验室[J], 2005, 24(12): 85-90.
ZANG M W. Chinese Journal of Analysis Laboratory [J], 2005, 24(11): 85-90.
- [6] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL006[S]. 2018.
China National Accreditation Service for Conformity Assessment. Guidance on Quantifying Uncertainty in Chemical Analysis: CNAS-GL006 [S]. 2018.
- [7] 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: CMS 01 01 01 03-2006[S]. 2006.
Branch of Analysis and Testing of the Chinese Society for Metals. Specification for Evaluation of Uncertainty of Measurement Results by Atomic Absorption Spectroscopy: CMS 01 01 01 03-2006[S]. 2006.
- [8] 李海星, 段亚军, 马海军, 等. 食品安全质量检测学报[J], 2007, 8(1): 286-289.
LI H X, DUAN Y J, MA H J, et al. Journal of Food Safety & Quality [J], 2007, 8(1): 286-289.
- [9] 李宗扬. 计量技术基础[M]. 北京: 原子能出版社, 2002.
LI Z Y. Fundamentals of Metrology Technology [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2002.
- [10] 曹宏燕. 分析测试统计方法和质量控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 193-197.
CAO H Y. Statistical Methods and Quality Control of Analysis and Testing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 193-197.

(编辑 惠琼)