

原子吸收光谱法测定氧化锌中氧化铜含量的不确定度评定

岳敏¹, 李亚静², 李海燕¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 济源职业技术学院 基础部理化教研室, 河南 济源 459000)

摘要:采用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定氧化锌中的氧化铜(以铜计)含量。测量不确定度的主要来源包括样品质量、定容体积以及铜的质量浓度。通过不确定度的评定,得出合成相对标准不确定度。原子吸收光谱法测定氧化锌中氧化铜含量不确定度结果表示为: $(0.000\ 01 \pm 0.000\ 001\ 42)$, $k=2$ 。

关键词:原子吸收光谱法; 氧化锌; 氧化铜含量; 不确定度

中图分类号: TQ330.38⁺5; O657.31 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2016)08-0501-03

测量在橡胶检测分析领域是一项十分重要的工作。测量结果会受到人和仪器等各种因素的影响和制约,在一定程度上任何测量值都存在不可信性。因此测量结果不应该只是一个数值,而应该同时给出不确定度。不确定度是对测量结果的定量评定和偏差评估的一个参数。橡胶配合剂氧化锌中氧化铜的含量影响着氧化锌产品的质量。采用火焰原子吸收光谱法(AAS)测定氧化锌中铜含量是一种广泛应用的方法。其不确定度来源于整个测量过程中的因素,包括仪器、人员和样品等。本工作从仪器和样品方面分析,对AAS测定氧化锌中氧化铜含量(以铜计)的测量结果进行不确定度评定。

1 AAS测定氧化锌中氧化铜含量的操作方法

1.1 样品溶液的制备

准确称取10.001 8和10.001 5 g两组平行样品(精确到0.000 1 g),分别置于烧杯中,加入少量水进行润湿,加入10 mL盐酸溶液(盐酸/水体积比为1:1),缓慢加热溶解,过滤至100 mL容量瓶中,定容,摇匀。同时制备空白溶液。

1.2 样品的测定

分别移取0.05, 1, 1.5, 2和2.5 mL质量浓度为100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铜标准储备溶液于100 mL容量

瓶中,加入质量分数为0.10的盐酸溶液定容至刻度,摇匀,得到质量浓度为0, 0.5, 1, 1.5, 2和2.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液。

采用原子吸收光谱仪测定,以铜空心阴极灯为发射光源,选择仪器最佳测试条件:分析线327.4 nm,狭缝0.5 nm,空心阴极灯电流3.0 mA。测定标准溶液的吸光度,仪器自动绘制标准曲线。在同样的条件下测试样品溶液的吸光度,得到样品溶液中铜的浓度,计算得到样品中铜的含量。

2 铜含量测定的数学公式以及测量不确定度的表达式

2.1 AAS测定铜含量的计算公式

样品中Cu质量分数(w)计算如下^[1]:

$$w = \frac{cV}{m} \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中, c 为试样溶液中Cu的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; V 为试样定容体积,mL; m 为试样质量,g。

2.2 测量不确定度的表达式

当函数关系为 $y=x_1^{\pm 1}x_2^{\pm 1}\cdots x_n^{\pm 1}$ 时,其B类不确定度一般采用相对标准不确定度进行合成,即

$$\frac{u_r(w)}{w} = \sqrt{\left[\frac{u_r(c)}{c}\right]^2 + \left[\frac{u_r(V)}{V}\right]^2 + \cdots + \left[\frac{u_r(m)}{m}\right]^2} \quad (2)$$

3 测量不确定度的主要来源及计算

本测量不确定度的主要来源包括样品质量、

作者简介:岳敏(1981—),女,辽宁凌源人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,主要从事化学分析和仪器检测工作。

定容体积和铜的质量浓度^[2]。

3.1 m 测定引入的不确定度

质量的称量使用电子天平, m 的不确定度由天平称量的最大允许误差引起。样品的称量采用差减法, 1次为皮重, 1次为总重。由天平证书可以得到, 天平的最大允许误差为0.5 mg, 该标准不确定度需计算2次, 通过计算可得到天平称量最大允许误差引入的相对标准不确定度 $[u_r(m)]$ 如下^[3]:

$$u_r(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{\sqrt{2}(alk)^2}{m} \quad (3)$$

式中, a 为电子天平的最大允许误差; k 为包含因子, 近似为均匀分布 $k=\sqrt{3}$; 样品平均质量为10.001 6 g。得到天平的扩展不确定度 $u(m)$ 为0.41 mg, 则 $u_r(m)$ 为0.041。

3.2 c 测定引入的不确定度

3.2.1 标准物质(铜标准溶液)引入的不确定度

从铜标准溶液的标准物质证书中得到: 铜标准物质的相对扩展不确定度为0.7% ($k=2$)。因此铜标准物质引入的相对标准不确定度 $u_r(c_1)$ 为0.003 5^[4]。

3.2.2 标准溶液配制的相对标准不确定度

应用最小二乘法拟合曲线程序的前提是假设横坐标的量的不确定度远小于纵坐标的量的不确定度。在实际应用中, 校准标准溶液配制的不确定度足够小, 可以忽略。

3.2.3 样品测量引入的不确定度

对于样品溶液中待测元素质量浓度的测量值, 其由于曲线拟合引起的测量不确定度计算式如下:

$$u(c) = \frac{S_A}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (4)$$

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (a + bc_i)]^2}{n - 2}} \quad (5)$$

式中, S_A 为校准曲线的标准差; \bar{c} 为标准系列溶液的质量浓度 c_i 的平均值; P 为样品溶液重复测定次数, 取值6; n 为标准溶液(含空白溶液)的测定总次数, 取值18; a 为校准曲线的截距, 取值0.006 761; b 为校准曲线的斜率, 取值0.178 8 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; c_i 为铜标准溶液的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; A_i 为单次标准溶液吸光度的测定值。

在采用标准工作曲线校准测量之前, 采用空白标准溶液进行吸光度的调零, 得到校准曲线方程如下: $A = 0.178 8c + 0.006 761$, 相关因数 R 为0.998 7; 两组平行样品重复测量次数分别为3次, 标准工作曲线上各标准点的质量浓度及测得的吸光度见表1, 得到样品溶液中铜的质量浓度为1.232 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 计算得到 S_A 为0.027。

表1 标准工作曲线上各标准点的质量浓度及吸光度

序号	质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	吸光度			
		1	2	3	平均值
1	0.500	0.096	0.097	0.097	0.096
2	1.000	0.195	0.197	0.185	0.192
3	1.500	0.268	0.269	0.269	0.269
4	2.000	0.354	0.355	0.360	0.356
5	2.500	0.458	0.462	0.464	0.461

将样品溶液重复测定6次 ($P=6$), 样品溶液中待测元素的质量浓度分别为1.232, 1.240, 1.240, 1.237, 1.221和1.222 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。计算得到样品测量引入的不确定度 $u(c_2) = 0.070$, $u_r(c_2) = 0.057$ ^[5]。样品溶液的质量浓度以及吸光度见表2。

表2 样品溶液的质量浓度以及吸光度

样品	平均质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)		吸光度			
			1	2	3	平均值
1#	1.232	1.237	0.227	0.229	0.229	0.228
2#	1.232	1.227	0.228	0.225	0.226	0.226

合成计算得到 c 测定引入的相对标准不确定度如下: $u_r(c) = \sqrt{u_r(c_1)^2 + u_r(c_2)^2} = 0.057$

3.3 V 测定引入的不确定度

溶液的体积(适用于容量瓶和移液枪)引入的不确定度主要来源包括由容量瓶、移液枪体积的准确性引起的不确定度以及溶液温度与校准温度不同引起的不确定度。

3.3.1 样品溶液定容到100 mL容量瓶引入的不确定度

(1) 校准。制造商提供的容量瓶在20 $^{\circ}\text{C}$ 时的体积为(100 \pm 0.20) mL, 按三角分布考虑, 计算得标准不确定度^[6]为: $\frac{0.20}{\sqrt{6}} = 0.082$, $u_r(V) = 0.000 82$ 。

(2) 温度。根据制造商提供的信息, 该容量瓶在20 $^{\circ}\text{C}$ 校准, 假设实验室温度在 ± 5 $^{\circ}\text{C}$ 之间变化。水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} $^{\circ}\text{C}^{-1}$, 因此, 体积的变化为

$5 \times 100 \times 2.1 \times 10^{-4} = 1.05$ (mL), 视温度变化为均匀分布, $k=3$, 计算得温差引起的标准不确定度如下:

$$\frac{1.05}{\sqrt{3}} = 0.61 \text{ (mL)}, u_r(V_2) = 0.0061。$$

3.3.2 标准溶液定容到100 mL容量瓶(两次逐级稀释)时引入的不确定度

同3.3.1分析和数据, 可得 $u_r(V_3) = 0.00082$, $u_r(V_4) = 0.0061$ 。

3.3.3 标准溶液稀释(两次逐级稀释)时引入的不确定度

(1) 校准。所使用5 mL移液枪, 经过检定校准

$$u_r(V) = \sqrt{0.00082^2 + 0.0061^2 + 0.00082^2 \times 2 + 0.0061^2 \times 2 + 0.0017^2 \times 2 + 0.00060^2 \times 2} = 0.0110$$

4 合成不确定度

合成不确定度见表3。

表3 合成不确定度

不确定度来源	符号	相对不确定度分量
质量测定	$u_r(m)$	0.041
浓度测定	$u_r(c)$	0.057
体积测定	$u_r(V)$	0.0110

因此, 橡胶配合剂氧化锌中氧化铜含量测定的合成相对标准不确定度^[4]如下:

$$u_r(w) = \sqrt{u_r(m)^2 + u_r(c)^2 + u_r(V)^2} = \sqrt{0.041^2 + 0.057^2 + 0.0110^2} = 0.071$$

计算得到样品中氧化铜质量分数(以铜计) w (Cu) = 0.00001, 因此得到 $u_r(w) = 0.0000071$ 。

5 扩展不确定度的报告形式

取置信概率 $p=95\%$, $k=2$, 则样品的扩展不确

度 $u(V_5) = 0.0084$ mL, 则 $u_r(V_5) = 0.0017$ 。

(2) 温度。容量瓶在20 °C进行校准, 假设实验室温度在±5 °C之间变化。水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 因此, 体积的变化为 $5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.0052$ (mL), 视温度变化为均匀分布, $k=3$, 计算得温差引起的标准不确定度为:

$$\frac{0.0052}{\sqrt{3}} = 0.0030 \text{ (mL)}, u_r(V_6) = 0.00060。$$

本试验中, 对 $u_r(V)$ 进行不确定度分量合成, 得到合成相对标准不确定度为:

度为: $U(w) = u_r(w) \cdot k = 0.00000142$ 。

AAS测定氧化锌中氧化铜质量分数不确定度结果表示为: (0.00001 ± 0.00000142) , $k=2$ 。

参考文献:

- [1] GB/T 9723—2007, 化学试剂 火焰原子吸收光谱法通则[S].
- [2] 汪素芳, 赵岚. 火焰原子吸收法测定奶粉中钙含量的不确定度评定报告[J]. 中国科技博览, 2011(4): 27-28.
- [3] 张萍, 郭明才. 原子吸收光谱分析中测量不确定度的评定[J]. 计量与测试技术, 2006, 33(7): 37-38.
- [4] 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.
- [5] Neha S Mahajan, Nitin K Mandavgade, Jaju S B. Analysis of Uncertainty Measurement in Atomic Absorption Spectrophotometer[J]. International Journal of Engineering Science and Technology, 2012, 4(4): 2139-2145.
- [6] Nahar Singh, Ojha V N, Nijhuma Kayal, et al. Quantifying Uncertainty in the Measurement of Arsenic in Suspended Particulate Matter by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generator[J]. Chemistry Central Journal, 2011, 5(5): 17.

2014年国际橡胶会议(北京)论文

一种降低轮胎部件气孔率的橡胶配方及其制备方法

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

由江苏通用科技股份有限公司申请的专利(公开号 CN 105482173A, 公开日期 2016-04-13)“一种降低轮胎部件气孔率的橡胶配方及其制备方法”, 涉及的降低轮胎部件气孔率的胶料配方为: 橡胶 100, 炭黑 40~60, 白炭黑 3~7, 偶联剂Si69 0~1, 氧化锌 2~4, 硬脂酸 1~3, 防老剂 1~4, 增塑剂 1~4, 防焦剂CTP

0~0.3, 硫黄 1~5, 促进剂 1~3。胶料采用两段工艺混炼: 一段混炼在密炼机中进行, 橡胶与氧化锌、硬脂酸、防老剂、增塑剂、炭黑、白炭黑、偶联剂Si69混合并分散得到一段混炼胶; 二段混炼在开炼机上进行, 将一段混炼胶和硫黄、促进剂、防焦剂混合。本发明在原配方中加入一定量的白炭黑, 在几乎不影响硫化胶物理性能的前提下, 显著降低了混炼胶气孔率, 延长了混炼胶停放时间, 为企业节约了大量人力、物力成本。

(本刊编辑部 马晓)