

原子吸收光谱法测定卤水中铷的不确定度评定

黄跟平^{1,2}, 高丹丹^{1,2}, 李青海^{1,2}, 董亚萍¹, 李武¹, 李亚红¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:通过对电离缓冲原子吸收光谱法测定卤水中铷含量的过程进行分析,建立了该法的不确定度评价数学模型,系统分析并计算了各不确定度分量、合并不确定度和扩展不确定度。测定结果显示,卤水样品中铷含量为 $170 \pm 3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,由待测溶液浓度引入的不确定度为影响测定结果的最主要因素。

关键词:铷; 卤水; 不确定度; 原子吸收光谱法

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)03-0043-05

1 前言

不确定度是指表征合理地赋予被测量值的分散性,与测量结果相联系的参数,可以表征测量标准或参照标准的校准水平并作为量值溯源的依据,因此在质量控制、质量保证及设备检验等方面是不可缺少的定量评定参数^[1]。评估分析结果的不确定度是化学定量分析的主要任务之一。火焰原子吸收光谱法操作简便,测定精密度高,设备简单,是最为常用的铷分析方法^[2-4]。目前,国内对于原子吸收光谱法不确定度的报道较少,已有工作主要涉及土壤和饲料中的钾^[5]、铜^[6]、镉^[7]、铅^[8];空气中钠^[9]、铜^[10]以及水中铁^[11]、铜^[12]、汞^[13]等的测定,尚

未见工业废水、盐湖卤水等复杂基体中铷元素的测量不确定度的研究报道。本研究按《卤水和盐的分析方法》一书中“电离缓冲原子吸收光谱法测定铷和铯”^[2]的测定方法,从试验流程的角度量化表述并计算了原子吸收光谱法测定卤水中铷含量过程中各个阶段的不确定度分量,合并各分量得到测定过程的合成不确定度及扩展不确定度。

2 实验部分

2.1 仪器工作条件

试验中使用的仪器为 GBC-908 型原子吸收分光光度计(澳大利亚 GBC 公司),仪器的工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Operation parameters of the instrument

元素	分析波长/nm	狭缝宽/度	灯电流/mA	燃烧器高/度	空气流量/(L/min)	乙炔流量/(L/min)
Rb	780.0	0.2	5.0	10	10.0	1.75

收稿日期: 2011-04-06; 修回日期: 2011-04-15

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(2006BAB09B07)和国家自然科学基金项目(41073023)联合资助

作者简介: 黄跟平(1984-),男,博士生,主要研究方向为卤水中稀散元素的分析与分离。

通信作者: 李亚红。E-mail: liyahong@isl.ac.cn。

2.2 标准系列配制

用国家有色金属及电子材料分析测试中心的铷标准溶液(08932,标准值 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)配制含铷 $50\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准操作溶液。取此标准操作溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 分置于 6 个 50 mL 容量瓶中,均加入含 $\text{K}^+ 50\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钾溶液 2.00 mL,用去离子水定容,摇匀,即得 0 ~ 4.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围的标准系列。

2.3 待测铷样品溶液配制

吸取 5.00 mL 卤水样品于 50 mL 容量瓶中,稀释,定容后,再取该溶液 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入含 $\text{K}^+ 50\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钾溶液 2.00 mL,稀释,定容。

2.4 测量方法

按照表 1 中所列原子吸收分光光度计的工作条件,测定标准系列的吸光度值并建立线性方程,然后对待测含铷卤水样品溶液进行测定,通过该线性方程计算样品浓度值,据此得到卤水样品中铷的含量。

2.5 建立数学模型

由铷标准系列回归方程 $A = a + bC_s$, 可得到样品制备液中的铷浓度值,

$$C'_s = (A - a) / b, \quad (1)$$

卤水样品中铷含量的计算公式,

$$C_s = C'_s \times K \quad (2)$$

式中, C_s 为卤水样品中铷的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C'_s 为测量得到的样品制备液中铷的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); A 为吸光度测定值; a 为回归方程的截距; b 为回归方程的斜率; K 为卤水样品溶液稀释倍数。

3 结果与讨论

3.1 标准曲线及待测样品测定结果

铷标准溶液浓度分别为 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸光度 A ($n=3$) 测定值见表 2。标准曲线回归方程的截距 $a=0.013\ 1$, 斜率 $b=0.099\ 6$ 。待测样品制备液 10 次测定结果见表 3。根据公式 (1) 计算得到其浓度平均值为 $C'_s=1.70\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据公式 (2) 可得卤水样品中铷的浓度值为 $C_s=170\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 2 标准曲线吸光度测量结果

Table 2 Concentration and absorbance values of the standard samples

$C_i / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
	0.003 9	0.063 4	0.119 3	0.215 9	0.320 0	0.401 3
A_i	0.004 1	0.063 4	0.119 3	0.215 8	0.320 3	0.402 0
	0.004 1	0.062 3	0.118 3	0.217 5	0.320 8	0.400 8
\bar{A}	0.004 0	0.063 0	0.119 0	0.216 4	0.320 4	0.401 4

表 3 卤水样品测量结果

Table 3 Repeated measurement results of the brine samples

测量序号	A_j	C_j	测量序号	A_j	C_j
1	0.184 8	1.70	6	0.184 2	1.70
2	0.185 4	1.71	7	0.184 4	1.70
3	0.183 8	1.70	8	0.184 2	1.70
4	0.183 3	1.69	9	0.184 7	1.70
5	0.185 8	1.71	10	0.184 9	1.71

3.2 不确定度计算

从试验的操作流程角度量化表述各个步骤的不确定度来源因素,最后计算合成不确定度和扩展不确定度。试验过程中的不确定度来源分析见图1。

1) 待测溶液浓度 C_s 形成的不确定度 $u_e(C_s)$ 待测溶液浓度 C_s 形成的不确定度 $u_e(C_s)$ 由3部分组成:校准曲线拟合的不确定度;标准溶液系列配制产生的不确定度;数据修约引入的不确定度。

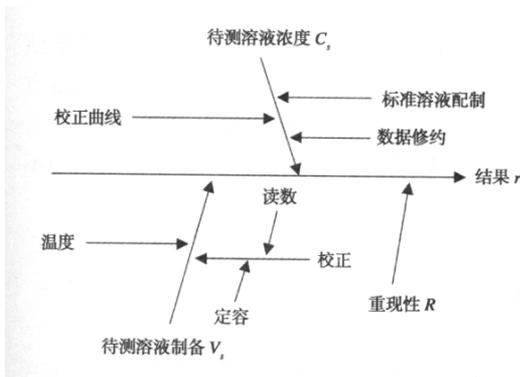


图1 不确定度来源图

Fig.1 Sources of uncertainty

i. 校准曲线拟合的不确定度 $u_1(C)$ 计算方法为^[14]

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n=18} [A_j - (a + bC_j)]^2}{n_j - 2}} = 0.011,$$

$$s_{xx} = \sum_{j=1}^{n=18} (C_j - \bar{C}_e)^2 = 8.20,$$

$$u_1(C) = s \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(C_s - \bar{C}_e)^2}{s_{xx}}} = 0.0071 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

式中 n 为标准曲线法中标准溶液的测定次数 ($n = 18$); j 为系列标准溶液测定次数的编号 ($j = 1, 2, 3, \dots, n$); m 为待测制备试样的测定次数 ($m = 3$); \bar{C}_e 为标准系列溶液浓度的平均值。相对标准不确定度分量 $\frac{u_1(C)}{C} = 0.0071 / 1.70 = 0.0042$ 。

ii. 标准溶液系列配制产生的不确定度 $u_2(C)$ 以 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液为例阐述不确定度的大小。将钾贮备液 ($1000 \pm 0.7\% \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 按 1:25、1:10 分 2 次稀释完成。其

中 1:25 稀释是采用 10 mL 无分度吸管和 250 mL 容量瓶来完成的, $f_{25} = V_{250} / V_{10} = 25$; 1:10 稀释是采用 5 mL 无分度吸管和 50 mL 容量瓶来完成, $f_5 = V_{50} / V_5 = 10$ 。所以

$$C_{4.00} = C_{\text{stock}} / (f_{25} \times f_{10}).$$

式中 $C_{4.00}$ 为 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液浓度; C_{stock} 为贮备液浓度; $f = V_f / V_i$, f 为稀释因子, V_f 为稀释后体积, V_i 为稀释前体积。

标准溶液系列配制产生的相对标准不确定度为

$$\frac{u_2(C)}{C} = \left[\left(\frac{u(C_{\text{stock}})}{C_{\text{stock}}} \right)^2 + \left(\frac{u(V_{10})}{V_{10}} \right)^2 + \left(\frac{u(V_{250})}{V_{250}} \right)^2 + \left(\frac{u(V_5)}{V_5} \right)^2 + \left(\frac{u(V_{50})}{V_{50}} \right)^2 \right]^{-2}.$$

就标准物质引入的不确定度 $u(C_{\text{stock}})$ 来看,标准溶液由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供,包含因子为 2 时其浓度不确定度为 0.7%, 相对标准不确定度分量 $\frac{u(C_{\text{stock}})}{C_{\text{stock}}} = 0.007 / 2 = 0.0035$ 。

10 mL 无分度吸量管的允差为 $\pm 0.020 \text{ mL}$,按照矩形分布计算不确定度是 $0.015 / \sqrt{3} = 0.012 \text{ mL}$; 水的体积膨胀系数 $a = 2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$,假设温差为 $2 ^\circ\text{C}$,采用矩形分布^[5]计算温度产生不确定度, $a \cdot V \times 2 / \sqrt{3} = 0.0024 \text{ mL}$ 。则相对不确定度 $u(V_5) = \sqrt{0.0012^2 + 0.0024^2} = 0.012 \text{ mL}$, $\frac{u(V_{10})}{V_{10}} = \frac{0.012}{10} = 0.0012$ 。

250 mL A 级容量瓶的允差为 $\pm 0.015 \text{ mL}$,按照矩形分布计算不确定度为 $0.015 / \sqrt{3} = 0.0087 \text{ mL}$; 假设温差为 $2 ^\circ\text{C}$,采用矩形分布计算温度产生不确定度, $a \cdot V \times 2 / \sqrt{3} = 0.061 \text{ mL}$ 。则 $u(V_{250}) = \sqrt{0.0087^2 + 0.061^2} = 0.061 \text{ mL}$, 相对不确定度 $\frac{u(V_{250})}{V_{250}} = \frac{0.061}{250} = 0.00025$ 。

5 mL 无分度吸量管的允差为 $\pm 0.015 \text{ mL}$,按照矩形分布计算不确定度为 $0.015 / \sqrt{3} = 0.0087 \text{ mL}$; 假设温差为 $2 ^\circ\text{C}$,采用矩形分布计算温度产生不确定度, $a \cdot V \times 2 / \sqrt{3} = 0.0012$

mL。则 $u(V_5) = \sqrt{0.0087^2 + 0.0012^2} = 0.0088$ mL。相对不确定度 $\frac{u(V_5)}{V_5} = \frac{0.0088}{5} = 0.0018$ 。

50 mL A 级容量瓶的允差为 ± 0.060 mL。按照矩形分布计算不确定度为 $0.060/\sqrt{3} = 0.035$ mL; 假设温差为 2°C 。采用矩形分布计算温度产生不确定度 $a \cdot V \times 2/\sqrt{3} = 0.012$ mL。合并得 $u(V_{100}) = \sqrt{0.035^2 + 0.012^2} = 0.037$ mL; 相对不确定度 $\frac{u(V_{100})}{V_{100}} = \frac{0.037}{100} = 0.00037$ 。

因此, 配制标准溶液系列时产生的相对标准不确定度

$$\frac{u_2(C)}{C} = (0.0035^2 + 0.0012^2 + 0.00025^2 + 0.0018^2 + 0.00037^2)^{-2} = 0.0055。$$

iii. 数据修订引入的不确定度 $u_3(C)$ 。测定结果修订为 3 位有效数字, 故数据修订间隔为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 由修订导致的最大误差为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 按均匀分布 k 值取 $\sqrt{3}$, 得引入的相对标准不确定度分量 $\frac{u_3(C)}{C} = 0.005/\sqrt{3} = 0.0029$ 。

将以上分量合并, 得待测溶液浓度 C_s 形成的相对不确定度为

$$\frac{u(C_s)}{C_s} = \sqrt{\left(\frac{u_1(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_2(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_3(C)}{C}\right)^2} = 0.0075。$$

2) 待测样品溶液制备引入的标准不确定度 $u(V_s)$ 。将卤水采用 5 mL 无分度吸管和 50 mL 容量瓶, 按 1:10、1:10 分 2 次稀释完成。 $f_{10} = V_{50}/V_5 = 10$ 。不确定度各分量的分析参见 3.2 中 1)。

待测样品溶液制备引入的相对标准不确定度为

$$\begin{aligned} \frac{u(V_s)}{V_s} &= \left[\left(\frac{u(V_5)}{V_5}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{50})}{V_{50}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_5)}{V_5}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{50})}{V_{50}}\right)^2 \right]^{-2} \\ &= \sqrt{0.0018^2 + 0.0037^2 + 0.0018^2 + 0.0037^2} \\ &= 0.0058。 \end{aligned}$$

3) 重现性 R 所产生的不确定度 $u(R)$ 。在

实际测量工作中, 由于溶液雾化、原子化、光源不稳定等因素导致仪器的单次测量值往往围绕多次测量平均值而波动。参照 JJG1001-1990 规定的方法, 交替测量浓度为 $1.70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铷样品溶液和空白溶液各 10 次, 记录样品溶液的吸光度, 计算得其相对标准偏差 $s_A = 7.2 \times 10^{-3}$, 即为重现性 R 所产生的不确定度 $u(R)$ 。重现性 R 所产生的相对标准不确定度为

$$u_{rel} = s_A / (\sqrt{n} \times \bar{C}) = 0.0013。$$

3.3 不确定度的合成

由以上分析可见, 样品中铷浓度的测量值具有多个不确定度来源, 为整体评价该测量方法的不确定度, 计算不确定度各分量的方差和, 得到原子吸收法测定铷含量的相对合成标准不确定度为

$$\begin{aligned} \frac{u(C_s)}{C_s} &= \sqrt{\left(\frac{u(C_s)}{C_s}\right)^2 + \left(\frac{u(V_s)}{V_s}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2} \\ &= 0.0096。 \end{aligned}$$

由此, 合成标准不确定度为 $u(C_s) = 0.0096 \times 170 = 1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $P = 95\%$ 。

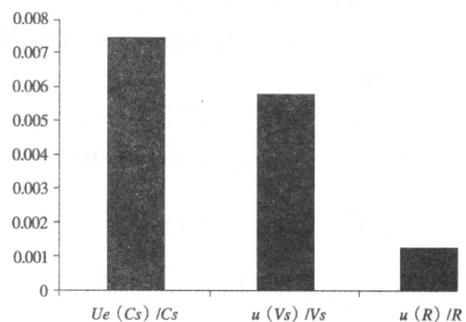


图 2 测定过程不确定度

Fig. 2 Uncertainty contributed

3.4 扩展不确定度分析

为提高置信水平, 计算扩展不确定度 U , 取包含因子 $k = 2$ (约 95% 置信概率), 则扩展不确定度为

$$U = u(C_s) \times k = 1.6 \times 2 = 3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}。$$

该卤水中铷浓度的测量结果为 $C_{(Rb)} = (170 \pm 3.2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 置信概率 $P = 95\%$ 。

各个步骤产生的不确定度对合成不确定度

的贡献大小如图2所示。可见,待测溶液浓度 C_s 形成的不确定度 $u_e(C_s)$ 影响最大,其次为重现实性带来的不确定度 $u(R)$ 。

4 结 论

卤水中铷的测量结果为,某卤水样品中铷的浓度 $C_{(\text{Rb})} = (170 \pm 3.2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,置信概率 $P = 95\%$ 。

由以上评定可见,水样中铷含量的测量不确定度主要来源于待测溶液浓度 C_s 形成的不确定度 $u(C_s)$,其次为样品制备过程引入的不确定度。

参考文献:

- [1] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度评估和报告通用要求 CNAS - CL07[S]. 2006.
- [2] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 第1版. 北京: 科学出版社, 1988: 224 - 236.
- [3] Dash K, Thangavel S, Chaurasia S C *et al.* Determination of traces of rubidium in high purity cesium chloride by electro-thermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) using boric acid as a modifier[J]. *Anal. Chim. Acta* 2007, 584(1): 210 - 214.
- [4] 叶秀深, 张善营, 李海军, 等. 火焰原子吸收光谱法测定氯化物型油田水中的铷和铯[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(3): 833 - 836.
- [5] 陶健. 火焰原子吸收分光光度法测定土壤中钾的不确定度报告[J]. *分析实验室* 2008, 27(增刊): 470 - 473.
- [6] 冯立顺, 刘洪燕. 火焰原子吸收法测定土壤中铜的测量不确定度评定[J]. *分析实验室* 2006, 25(4): 65 - 67.
- [7] 连槿, 陈国基. 原子吸收光谱法测定饲料中铜测量不确定度的评定[J]. *广东饲料* 2007, 16(3): 39 - 42.
- [8] 陈景春, 刘光德, 张丽. 土壤中铅的测量不确定度评定[J]. *化学分析计量* 2005, 14(6): 4 - 6.
- [9] 葛成相, 张霞, 杜姗, 等. 火焰原子吸收光谱法测定车间空气中钠及化合物的不确定度评定[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(4): 1309 - 1313.
- [10] 彭卫芳, 郭永辉, 黄伟. 火焰原子吸收光谱法测定空气中铜的不确定度评定[J]. *光谱实验室* 2010, 27(2): 508 - 511.
- [11] 戚文炜, 姜明华, 孙晓斌. 原子吸收法测定水中铁的不确定度分析[J]. *污染防治技术* 2006, 19(3): 63 - 65.
- [12] 王建华, 沈其萍. 水中铜的火焰原子吸收测定法的不确定度评定[J]. *环境与健康杂事* 2005, 22(6): 475 - 476.
- [13] 刑晓梅. 冷原子吸收法对水中汞溶液浓度测量结果的不确定度评定[J]. *中国环境监测* 2005, 21(6): 27 - 29.
- [14] 杨小宁, 郭靛, 但德忠. 环境监测中仪器分析方法不确定度的评估(II)——原子吸收光谱分析中的测量不确定度[J]. *四川环境* 2007, 26(5): 24 - 29.

Uncertainty Evaluation of Determination of Rubidium in Brine by Flame Atomic Absorption Spectroscopy

HUANG Gen-ping^{1,2}, GAO Dan-dan^{1,2}, LI Qing-hai^{1,2}, DONG Ya-ping¹, LI Wu¹, LI Ya-hong¹
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. The Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The uncertainty for determination of rubidium in brine by FAAS was evaluated. The mathematical model was established and sources of standard uncertainty were analyzed in detail. The combined standard uncertainty and expanded uncertainty were calculated by selecting suitable evaluation methods. The concentration of rubidium in brine was $(170 \pm 3.2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the most primary influential factor for the measurement was the uncertainty produced by the concentration of brine samples.

Key words: Rubidium; Brine; Uncertainty; Flame Atomic Absorption Spectrometry