

文章编号: 0254-5357(2007)06-0477-04

## 火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中 银含量的测量不确定度评定

王巧玲, 于 玥, 朱明达, 耿刚强, 宁国东  
(二连浩特出入境检验检疫局, 内蒙古 二连浩特 011100)

**摘要:** 采用《测量不确定度评定与表示指南》, 以火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中的银含量为例, 对测量结果进行不确定度评定。分析了不确定度的重要来源, 包括称样质量、标准工作溶液、工作曲线拟合、试液定容体积及测量重复性等引入的不确定度分量组成。对各不确定度分量进行分析计算, 求得标准不确定度为 1.56, 扩展不确定度为 3.12。

**关键词:** 不确定度评定; 火焰原子吸收光谱法; 铜精矿; 银  
中图分类号: O213.1; O657.31 文献标识码: A

## Uncertainty Evaluation on Measurement Results for the Determination of Silver in Copper Concentrates by Flame Atomic Absorption Spectrometry

WANG Qiao-ling, YU Yue, ZHU Ming-da, GENG Gang-qiang, NING Guo-dong  
(Erlianhot Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Erlianhot 011100, China)

**Abstract:** Based on <The Guidebook of Uncertainty Evaluation and Denotation of the Measurement Results>, the measurement data of silver in copper concentrates by flame atomic absorption spectrometry were collected and the measurement uncertainty was evaluated. The results show that the main sources of the total uncertainty consist of partial uncertainties which come from weighing mass of the sample, calibration solution of silver, fitting of the calibration curves, volume of the sample solution, reproducibility of the measurements and etc.. Each partial uncertainty of measurement was analyzed and calculated and the standard uncertainty of 1.56 and the expanded uncertainty of 3.12 were obtained.

**Key words:** uncertainty evaluation; flame atomic absorption spectrometry; copper concentrates; silver

测量不确定度是评价检测结果可信性、可比性和可接受性的重要指标, 对检测结果进行测量不确定度评定是中国实验室国家认可委员会(CNAL)认可准则对实验室的要求<sup>[1]</sup>。随着国际贸易的不断发展, 在测量领域与国际接轨中不确定度已越来越显示出其重要性。因此, 开展实验室检测结果的不确定度评定意义重大。目前已发表了较多的介绍

和研究不确定度评定的文献<sup>[2-3]</sup>, 但有关对火焰原子吸收光谱法测定结果进行不确定度评定的文献较少<sup>[4-6]</sup>。本文依据《测量不确定度评定与表示》<sup>[7]</sup>, 以火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中的银含量为例, 对分析测试过程中称样质量、标准工作溶液、工作曲线拟合、试液定容体积及测量重复性等不确定度的重要来源进行了评定。

收稿日期: 2007-04-03; 修订日期: 2007-07-12

作者简介: 王巧玲(1978-), 女, 内蒙古二连浩特人, 助理工程师, 主要从事进出口化工矿产品检验工作。

E-mail: wangqlxx@yahoo.com.cn.

## 1 测量方法

### 1.1 仪器与主要试剂

AA100 原子吸收光谱仪(美国 Varian 公司);  
A120 型电子天平(德国 Startorius 公司)。

银标准储备液:1000 μg/mL,国家标准物质研究中心提供。

HCl、HNO<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub>:优级纯;实验室用水:二级蒸馏水。

### 1.2 实验方法

铜精矿中的银含量采用国家标准 GB/T 3884.2—2000<sup>[8]</sup>检测。具体操作步骤是:称取 0.5000 g 试样置于 250 mL 烧杯中,加入少量水润湿,加入 15 mL HNO<sub>3</sub>,盖上表面皿,加热溶解并不断摇动,溶至小体积加 5 mL HClO<sub>4</sub>,溶至无黑渣,稍冷再加入 5 mL HCl。继续加热至 HClO<sub>4</sub> 冒白烟,蒸至湿盐状冷却。加入 5 mL HCl,加热使盐类溶解,冷却,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,干过滤。使用原子吸收光谱仪检测(空气-乙炔火焰法,检测波长 328.1 nm)。

## 2 数学模型

火焰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,从工作曲线上可以查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银的含量(以质量分数  $w$  表示)。

测定铜精矿中的 Ag 含量  $w$  (μg/g) 计算模型如式(1):

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \quad (1)$$

式(1)中  $\rho$  为从工作曲线上查得的银的质量浓度(μg/mL); $V$  为试样溶液的定容体积(mL); $m$  为试样的质量(g)。

## 3 测量不确定度来源分析

影响铜精矿中银含量测量不确定度的来源有以下三种:

(1) 样品称量质量  $m$  产生的标准不确定度:包括天平示值误差产生的标准不确定度和重复测量产生的标准不确定度;

(2) 待测溶液中银的浓度  $\rho$  产生的标准不确定度:包括标准溶液配制时引入的标准不确定度、标准曲线拟合时所产生的标准不确定度和待测溶液重复测量所产生的标准不确定度;

(3) 待测溶液的定容体积  $V$  产生的标准不确定度:包括容量瓶校准时产生的标准不确定度和温度变化产生的标准不确定度。

### 3.1 样品称量质量 $m$ 产生的标准不确定度

#### 3.1.1 天平读数产生的标准不确定度 $u_1(m)$

根据仪器检定证书,天平的最大允许差为  $\pm 0.5$  mg,按均匀分布评定<sup>[7]</sup>  $k = \sqrt{3}$  则:

$$u_1(m) = 0.5 / \sqrt{3} = 0.289 \text{ mg}$$

#### 3.1.2 天平分辨率产生的标准不确定度 $u_2(m)$

天平分辨率为  $\pm 0.1$  mg,则由天平分辨率引入的标准不确定度为<sup>[7]</sup>:

$$u_2(m) = 0.29 \times 0.1 = 0.029 \text{ mg}$$

#### 3.1.3 重复测量产生的标准不确定度 $u_3(m)$

在电子天平上称取 0.5000 g 试样,进行  $n = 9$  次重复称量,质量平均值为 0.5001 g,用贝塞尔公式计算可得标准偏差  $s$ :

$$s(m) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = 0.12 \text{ mg}$$

质量平均值的标准不确定度为:

$$u_3(m) = s(m) / \sqrt{n} = 0.12 / \sqrt{9} = 0.04 \text{ mg}$$

实际进行两次称量,一次是空盘,一次是毛重,重复计算两次。因此,样品称量质量  $m$  产生的标准不确定度合成为:

$$u(m) = \sqrt{2 \times [u_1^2(m) + u_2^2(m) + u_3^2(m)]} = 0.41 \text{ mg}$$

### 3.2 待测溶液中银的浓度 $\rho$ 产生的标准不确定度

用 1000 μg/mL 银标准储备液配制成 20 μg/mL 银标准溶液,再配制成系列标准溶液,其浓度分别为 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/mL,每种浓度的标准溶液测定 3 次,测定结果见表 1。

表 1 银标准溶液的浓度与吸光度  
Table 1 Concentration and absorption of Ag in standard solutions

浓度 $\rho$ (Ag)/ (μg · mL <sup>-1</sup> )	吸光度 $A$			
	分次测定值			平均值
0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.2	0.1747	0.1740	0.1750	0.1746
0.4	0.3295	0.3290	0.3305	0.3297
0.6	0.4976	0.4970	0.4981	0.4976
0.8	0.6602	0.6607	0.6607	0.6605
1.0	0.8296	0.8307	0.8310	0.8304

#### 3.2.1 标准溶液配制时产生的标准不确定度 $u_1(\rho_1)$

(1) 测量所使用的银标准储备液由钢铁研究院国家钢铁材料测试中心提供,浓度为 1000

$\mu\text{g/mL}$  标准证书给出不确定度为 0.3%。按均匀分布考虑  $k = \sqrt{3}$  则标准不确定度为：

$$u_1(\rho_1) = 3/k = 1.73 \mu\text{g/mL}$$

(2) 一次稀释过程引入的标准不确定度。以银标准储备液 1000  $\mu\text{g/mL}$  配置成 20  $\mu\text{g/mL}$  银标准溶液,采用 10 mL 单标线移液管(A 级)和 500 mL 容量瓶(A 级)完成,其不确定度见表 2。

表 2 一次稀释中各量器的不确定度

Table 2 Uncertainty of different vessels in the first dilution

项目	10 mL 单标线移液管	500 mL 容量瓶
允许差 ( $V/\text{mL}$ )	$\pm 0.020$	$\pm 0.20$
$k$ 值(均匀分布)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
标称容量不确定度 $u(V_{01})$	0.012	0.12

按不确定度传播规律,则:

$$\begin{aligned} \frac{u_1(\rho_2)}{\rho_2} &= \sqrt{\left[\frac{u(V_{10})}{10}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{500})}{500}\right]^2} \\ &= \sqrt{\left[\frac{0.012}{10}\right]^2 + \left[\frac{0.12}{500}\right]^2} = 0.0012 \mu\text{g/mL} \end{aligned}$$

(3) 二次稀释过程引入的标准不确定度。以银标准溶液 20  $\mu\text{g/mL}$  配制成浓度分别为 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0  $\mu\text{g/mL}$  的系列标准溶液,采用 5 mL 分度吸管(A 级)和 50 mL 容量瓶(A 级)完成,其不确定度见表 3。

表 3 二次稀释中各量器的不确定度

Table 3 Uncertainty of different vessels in the second dilution

项目	5 mL 分度吸管	50 mL 容量瓶
允许差 ( $V/\text{mL}$ )	$\pm 0.015$	$\pm 0.10$
$k$ 值(均匀分布)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$
标称容量不确定度 $u(V_{01})$	0.0087	0.058

按不确定度传播规律,则:

$$\begin{aligned} \frac{u_1(\rho_3)}{\rho_3} &= \sqrt{\left[\frac{u(V_5)}{5}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{50})}{50}\right]^2} \\ &= \sqrt{\left[\frac{0.0087}{5}\right]^2 + \left[\frac{0.058}{50}\right]^2} = 0.0021 \mu\text{g/mL} \end{aligned}$$

(4) 由标准储备液配制标准溶液所产生的标准不确定度。以 1.0  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液为例,经过二次稀释后,以上各不确定度相互独立。则:

$$\begin{aligned} \frac{u_1(\rho_{1.0})}{\rho_{1.0}} &= \sqrt{\left[\frac{u_1(\rho_1)}{\rho_1}\right]^2 + \left[\frac{u_1(\rho_2)}{\rho_2}\right]^2 + \left[\frac{u_1(\rho_3)}{\rho_3}\right]^2} \\ &= \sqrt{\left[\frac{1.73}{1000}\right]^2 + 0.0012^2 + 0.0021^2} \\ &= 0.0030 \mu\text{g/mL} \end{aligned}$$

则  $u_1(\rho_{1.0}) = 0.0030 \mu\text{g/mL}$ ,由  $\rho_{1.0}$  引起  $\rho$  的标准不确定度近似值<sup>[9]</sup>为:

$$u_1(\rho) \approx u_1(\rho_{1.0})/5 = 0.00060 \mu\text{g/mL}$$

### 3.2.2 标准曲线拟合时产生的标准不确定度 $u_2(\rho)$

根据表 1 数据,由标准溶液的吸光度  $A$  与浓度  $\rho$  用最小二乘法拟合标准曲线方程,得  $A = a + b\rho = 0.825\rho + 0.00278$ ,相关系数 0.9999,说明标准曲线线性良好。

根据标准溶液的浓度  $\rho$ ,利用标准曲线求得吸光度的理论值,计算实际吸光度  $A_i$  与理论值的残差  $u_i = A_i - (a + b\rho_i)$ 。每份溶液测定 3 次,包括空白在内共 6 份溶液  $n = 3 \times 6 = 18$ ,按贝塞尔公式,计算求得残差  $u_i$  的标准偏差  $s$ :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n u_i^2} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n [A_i - (a + b\rho_i)]^2} = 0.0222$$

对样品溶液中银的含量平行测量 6 次,  $P = 6$ ,测定结果见表 4。

表 4 样品溶液中 Ag 的测定

Table 4 Determination results of Ag in sample solution

测量次数	吸光度 $A$	$\rho(\text{Ag})/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	测量次数	吸光度 $A$	$\rho(\text{Ag})/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
1	0.6372	0.769	4	0.6339	0.765
2	0.6438	0.777	5	0.6405	0.773
3	0.6314	0.762	6	0.6356	0.767

根据测得的样品吸光度平均值,利用标准曲线求得  $\rho_{\text{样}} = 0.769 \mu\text{g/mL}$ 。标准曲线拟合引入的标准不确定度为:

$$u(\rho) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_{\text{样}} - \bar{\rho})^2}{S_{cc}}} \quad (2)$$

式(2)中  $s$  为标准溶液吸光值的残差的标准偏差;

$\bar{\rho}$  为标准溶液的平均浓度  $\bar{\rho} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i}{n} = 0.5 \mu\text{g/mL}$ ;

$S_{cc}$  为标准溶液浓度残差的平方和  $S_{cc} = \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2 = 0.7$   $n$  为标准溶液的测量次数  $n = 18$ ;  $P$  为样品的测量次数  $P = 6$ 。

代入数据,得  $u(\rho) = 0.0154 \mu\text{g/mL}$ 。

### 3.2.3 样品测量重复性产生的标准不确定度 $u_3(\rho)$

样品重复测量 6 次,  $P = 6$ ,测量结果见表 4,6 次测量结果的标准偏差为:

$$s(\rho) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^P (\rho_i - \bar{\rho})^2}{P-1}} \quad u_3(\rho) = s(\rho) \sqrt{P} \quad (3)$$

式(3)中  $\rho_i$  为样品的浓度  $\bar{\rho}$  为样品的平均浓度。

代入数据,得  $u(\rho) = 0.00546 \mu\text{g/mL}$   $u_3(\rho) = 0.00223 \mu\text{g/mL}$ 。

将  $\rho$  的 3 个标准不确定度分量合成,得:

$$u(\rho) = \sqrt{u_1^2(\rho) + u_2^2(\rho) + u_3^2(\rho)} \\ = 0.0156 \mu\text{g/mL}$$

### 3.3 待测溶液定容体积 $V$ 的标准不确定度

#### 3.3.1 容量瓶校准时产生的标准不确定度 $u_1(V)$

样品经消化后,将溶液移入经鉴定为 A 级的 50 mL 容量瓶中,容器允许差为  $\pm 0.05$  mL,容量瓶不确定度按照矩形分布估算  $k = \sqrt{3}$ ,则:

$$u_1(V) = 0.05/k = 0.029$$

#### 3.3.2 温度变化产生的标准不确定度 $u_2(V)$

该容量瓶已在  $20^\circ\text{C}$  校准,而实验室的温度在  $\pm 5^\circ\text{C}$  变动。温度变化引入的不确定度可通过温度偏差和体积膨胀系数来进行计算。液体的体积膨胀明显大于容量瓶的体积膨胀,因此只需考虑前者即可。水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。据此求出产生的体积变化为  $\pm(50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.053$  mL。假设温度变化是矩形分布,则  $k = \sqrt{3}$   $u_2(V) = 0.053/k = 0.031$  mL。

待测溶液定容体积  $V$  的合成标准不确定度  $u(V)$  为:

$$u(V) = \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(V)} = 0.0421 \text{ mL}$$

## 4 样品中银含量的合成标准不确定度

将各标准不确定度分量列于表 5 中。

表 5 标准不确定度分量

Table 5 Description of standard uncertainty for each parameter

不确定度来源	不确定度分量	数值
天平称量	$u(m)$	0.41 mg
待测溶液中银的浓度	$u(\rho)$	0.0156 $\mu\text{g/mL}$
待测溶液的定容体积	$u(V)$	0.0421 mL

以上各不确定度分量彼此独立不相关,则银含量的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(w)}{w} = \sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(\rho)}{\rho}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2} \\ = \sqrt{\left[\frac{0.41}{500}\right]^2 + \left[\frac{0.0156}{76.9}\right]^2 + \left[\frac{0.0421}{50}\right]^2} = 0.0203 \\ w = \frac{\rho \times V}{m} = \frac{0.769 \times 50.00}{0.5000} = 76.90 \mu\text{g/g}$$

则  $u(w) = 1.56 \mu\text{g/g}$

## 5 扩展不确定度

取包含因子  $k = 2$ ,则银含量的扩展不确定度为:

$$U = k \times u(w) = 2 \times 1.56 = 3.12 \mu\text{g/g}$$

## 6 银分析结果报告

铜矿粉中银的分析结果为:

$$u(\text{Ag}) = (76.90 \pm 3.12) \mu\text{g/g}$$

## 7 结语

通过比较各不确定度分量对测量不确定度贡献的大小可以看出,火焰原子吸收光谱法测定铜矿粉中的银时,影响银含量测量不确定度的主要因素是待测液中银的浓度产生的不确定度。因此,在日常检测工作中,必须调整仪器使其达到最佳状态,以减少此项不确定度分量,从而提高样品检测的准确度。

## 8 参考文献

- [1] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000: 89.
- [2] 吴葆存, 王焯, 王苏明. 电感耦合等离子体光谱法测定农业地质调查土壤样品中铈的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 269-272.
- [3] 孙爱琴, 王焯, 王苏明, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定农业地质调查土壤样品中镉的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 51-54.
- [4] 王焯, 陈爱平. 火焰原子吸收分光光度法测定矿石样品中银的不确定度评定[J]. 黄金, 2006, 27(6): 44-46.
- [5] 陈少鸿, 朱丽辉. 原子吸收光谱法测定水溶液中银不确定度的评定[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(6): 385-387.
- [6] 薛平, 宋欢, 鄢郢祁, 等. 原子吸收光谱法测量不确定度的评定与应用[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(6): 420-422.
- [7] 国家质量技术监督局. JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].
- [8] GB/T 3884.2—2000, 铜精矿化学分析方法, 金和银量的测定[S].
- [9] 孙锡丽, 葛晓鸣, 应海松. 火焰原子吸收光谱法测定铁矿石中铜含量不确定的分析[J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 69-72.