

金精矿中金量和银量的测定活性炭富集一火焰原子吸收光谱法测量不确定度的评估

马 龙 刘 军

新疆维吾尔自治区矿产实验研究所 830000

摘 要: 通过建立数学模型, 对 GB/T 7739.1-2019 金精矿化学分析方法 第 1 部分 金量和银量的测定 新增方法 2: 活性炭富集一火焰原子吸收光谱法的不确定度分析, 找出影响不确定度的因素, 分析不确定度的来源, 给出分析结果的不确定度, 使方法符合测量不确定度指南和客户对检测结果的要求。适用于火焰原子吸收光谱法测定金精矿中金量测定不确定度分析, 可用于实验室火焰原子吸收光谱法测定金精矿金量测定不确定度的参考。

关键词: 金精矿、金量和银量、火焰原子吸收光谱法、测量不确定度

1 评估依据

评价依据 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》、CNAS-GL06《化学分析中不确定度评估指南》

2 测量方法及测量过程

2.1 仪器设备

活性炭吸附抽滤装置, ICE-3300 原子吸收分光光度计。

2.2 测量过程

称取 10g 试样, 分析试样置于瓷舟中, 程序升温至 650℃ 保温 30min ~ 60min, 取出冷却。

试样转入 400mL 烧杯, 水润湿, 加入王水 (1+1) 100mL, 盖上表面皿, 电热板上低温加热 1h, 控制溶液体积不小于 50mL, 取下, 加入 15mL 明胶溶液, 稀释至 100mL, 使可溶性盐类溶解, 搅拌并冷却至 60℃。将试样溶液倾入活性炭吸附抽滤装置抽滤, 待漏斗内全部溶液滤干后, 用 60℃ 盐酸洗涤烧杯 3 次, 洗涤残渣和漏斗 5 次, 取下布氏漏斗, 用氟化氢铵洗涤吸附柱 5 次, 用 60℃ 盐酸 (5+95) 洗涤 5 次, 用 60℃ 水洗涤 5 次, 滤干后停止抽气。

取出活性炭纸浆块, 放入 50mL 瓷坩埚中, 电炉上烘干, 放入马弗炉于 700℃ 灰化完全, 取出冷却。加入 3 滴氯化钠溶液, 2mL 王水, 置于水浴上溶解, 蒸至近干, 取下冷却, 用盐酸溶液 (5+95) 浸出, 用盐酸溶液 (5+95) 定容至 (10~200) mL 容量瓶中, 混匀。待测。

于火焰原子吸收分光光度计波长 242.8nm 处, 分别测量试液及随同试样空白溶液的吸光度。

2.3 数学模型及因果图

2.3.1 数学模型

$$w_{Au} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m_0} \quad (1)$$

式中:

w_{Au} ——试样中 Au 含量 (g/t)

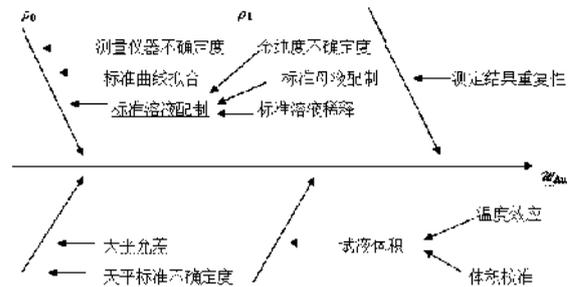
ρ_1 ——从标准曲线上读取供试品溶液中 Au 的浓度 (μg/mL)

ρ_0 ——空白液中 Au 含量 (μg/mL)

V ——试样定容体积 (mL)

m_0 ——试样质量 (g)

2.3.2 因果图



3 不确定度的评定

3.1 不确定度的来源

本实验室不确定度的来源主要为: 样品随机效应; 电子天平校准; 样品定容过程中所用的玻璃器皿体积校准、体积读数; 标准溶液母液的不确定度; 标准溶液稀释过程中所用的玻璃器皿体积校准、体积读数; 工作曲线拟合; 活性炭吸附回收率; 测量仪器。

3.2 A 类标准不确定度的计算

采用 GB/T 7739.1-2019 金精矿化学分析方法 第 1 部分 金量和银量的测定新增方法 2: 活性炭富集一火焰原子吸收光谱法测定 GBW07810 中金含量, 在重复性条件下进行 6 次测量, 结果如表 1。

表 1

序号	1	2	3	4	5	6
测定结果 g/t	91.5	92.5	92.4	91.6	91.4	92.5

平均值: $\bar{X} = 92.0 \text{ g/t}$

实验结果标准偏差:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (N=6)$$

代入数据: $S=0.5348$

重复测量的标准不确定度:

$$U_A = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.5348}{\sqrt{6}} = 0.2183 \text{ g/t}$$

重复测量的相对标准不确定度:

$$u_A = \frac{U_A}{\bar{X}} = \frac{0.2183 \text{ g/t}}{92.0 \text{ g/t}} = 0.00237$$

自由度为 $\nu = n - 1 = 5$

3.3 B 类标准不确定度的计算

本方法中 B 类标准不确定度计算包含样品称样量 m_0 不确定度的

计算、试液体积 V 的不确定度 $U_B(V)$ 的计算、样品溶液浓度 ρ 的不确定度 $U_B(\rho)$ 计算、测量仪器的不确定度等不确定度的计算。样品溶液浓度 ρ 的不确定度 $U_B(\rho)$ 计算又包含标准溶液在配制过程中产生的不确定度 $u_B(\rho)$ 分析、标准曲线拟合引入的不确定度、活性炭富集率引入的不确定度 $u_B(\rho)$ 3、样品溶液浓度 ρ 的不确定度 $u_B(\rho)$ 合成计算等不确定度的计算, 因篇幅关系, 本文着重就样品称样量 m_0 不确定度的计算、试液体积 V 的不确定度 $U_B(V)$ 的计算进行讨论。

3.3.1 样品称样量 m_0 不确定度的计算:

样品称量用百分之一数字天平, 其分辨率为 0.01g, 最大允差为 $\Delta = \pm 0.1g$, 区间半宽度 $a_1 = 0.05g$, m 测量值落在该区间的概率分布为均匀分布, 包含因子 $k_1 = \sqrt{3}$, 则标准不确定度为:

$$U_{Bm1} = 0.05 / \sqrt{3} = 0.0288g$$

天平分辨力引入的标准不确定度分量 u_{Bm2} , 天平分辨力为 0.01g, 区间半宽度 $a_2 = 0.005g$, $k_2 = \sqrt{3}$, 其标准不确定度 u_{Bm2} 为:

$$U_{Bm2} = 0.005 / \sqrt{3} = 0.00289g$$

合成不确定度为:

$$U_B(m_0) = \sqrt{(U_{Bm1})^2 + (U_{Bm2})^2} = \sqrt{(0.0288)^2 + (0.00289)^2} = 0.0289g$$

样品称样量 m_0 相对标准不确定度为:

$$u_B(m_0) = \frac{U_B(m_0)}{m_0} = \frac{0.0289g}{10.00g} = 0.00289$$

自由度为 ∞

3.3.2 试液体积 V 的不确定度 $U_B(V)$ 的计算:

(1) 校准

本次不确定度评定用到的容量瓶为 10 mL。10mL 容量瓶检定级别为 B 级, 容量允差为 $\pm 0.04mL$, 取不确定度近似于三角分布, $k = \sqrt{6}$, 故容量瓶校准产生的标准不确定度为:

$$U_B(V)1 = \frac{0.04}{\sqrt{6}} = 0.0163mL$$

自由度为 ∞

(2) 温度

根据制造商提供的信息, 容量瓶已在 20℃ 校准, 而实验室的温度在 $\pm 5^\circ C$ 变动。该影响引起的不确定度可通过估算该温度范围和体积膨胀系数来计算。水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 钠钙玻璃体积膨胀系数为 $2.6 \times 10^{-5}/^\circ C$, 液体的体积膨胀明显大于容量瓶的体积膨胀, 因此只考虑前者即可。假设温度变化是矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则温度引起的标准不确定度为:

$$U_B(V)2 = \frac{10mL \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00606mL$$

(3) 试液体积的合成

分析考察, 定容体积的主要影响因素: 校准和温度不确定度互不干扰, 则两种分量合成得到定容体积的标准不确定度为:

$$U_B(V) = \sqrt{U_B(V)1^2 + U_B(V)2^2} = \sqrt{0.0163^2 + 0.00606^2} = 0.0174mL$$

试液定容体积相对标准不确定度为:

$$u_B(V) = \frac{U_B(V)}{V} = \frac{0.0174mL}{10mL} = 0.00174$$

自由度为 $v = \infty$

3.3.3 B 类标准不确定度的合成

$$u_B^2 = u_B^2(m_0) + u_B^2(V) + u_B^2(\rho) + u_B^2(Y)$$

代入数据: $u_B = \sqrt{(0.00289)^2 + (0.00174)^2 + (0.0247)^2 + (0.0000278)^2} = 0.0249$

3.4 合成标准不确定度

以上分别评定了 ICE-3300 原子吸收法测定金矿石金量测定结果 A 类和 B 类标准不确定度, 其合成相对标准不确定度由下式计算:

$$u_{Crel}^2 = u_A^2 + u_B^2$$

代入数据: $u_{Crel} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{(0.002373)^2 + (0.0249)^2} = 0.0250$

标准不确定度为:

$$U_{Crel} = u_C \times \bar{X} = 0.0250 \times 92.0g/t = 2.3g/t$$

3.5 不确定度分量汇总

不确定度分量汇总表如表 5

表 5 不确定度分量汇总表

不确定度分量		不确定度主要来源	u_i	自由度
A 类	样品重复性或再现性	样品随机效应	0.00237	5
B 类	样品称量 m	电子天平校准	0.00289	∞
	样品定容体积	样品定容过程中所用的玻璃器皿体积校准、体积读数	0.00174	∞
	标准溶液母液配制	标准溶液母液配制过程的不确定度	0.00139	∞
	标准溶液稀释	稀释过程中所用的玻璃器皿体积校准、体积读数	0.00589	∞
	标准曲线拟合	标准曲线拟合的不确定度	0.0239	4
	活性炭吸附	活性炭吸附回收率不确定度	0.000452	5
	测量仪器	ICE-3300 原子吸收分光光度计校准不确定度	0.0000272	∞

评估结论: 通过不确定度评估, 本方法不确定度主要由标准曲线拟合产生的不确定度贡献, 其次为标准溶液稀释过程、样品重复性、样品称量过程引入的不确定度。

4 扩展不确定度的评定

置信概率为 95% 时, 取包含因子 $K=2$, 则扩展不确定度 U_C 为

$$U_C = 2 \times U_{Crel} = 2 \times 2.3g/t = 4.6g/t$$

本次的测定结果表示为: 金量为 $(92.0 \pm 4.6)g/t$; 即 95% 的可能性金含量在 87.4 ~ 96.6g/t 之间。

5 结果报告

试样中金的质量分数可表示为: $\omega_{Au} \pm U_{Au} = (92.0 \pm 4.6)g/t$ 。在不确定度来源的计算中, 活性炭富集率和测量仪器引入的不确定度可忽略不计。从不确定度的分量来看, 本次分析测试过程的不确定度来源主要为标准曲线拟合, 其次为标准溶液稀释过程、样品重复性、样品称量过程引入的不确定度。因此, 在实际工作中应提高测试人员的技术水平和经验, 对标定标准曲线配制过程中的各种影响因素严格控制, 尽量减小标准曲线配制过程中的不确定度。