

火焰原子吸收光谱法测定氧化铝催化剂中钯的不确定度评定

林海山

(广州有色金属研究院 分析测试中心, 广州 510650)

摘 要: 对火焰原子吸收光谱法测定氧化铝催化剂中钯含量的不确定度进行了评定。对称重、消解、定容、标准工作溶液、标准曲线拟合等引入的不确定度来源进行了分析, 并对各不确定度分量进行了量化和合成, 得出消解过程和拟合校准标准曲线引入的相对不确定度分量是影响钯不确定度的主要分量, 求得合成标准不确定度和扩展不确定度分别是 21 g/t 和 42 g/t, 并给出了测试结果: $w_{\text{Pd}} \pm U(\text{Pd}) = (3021 \pm 42) \text{ g/t}$ 。

关键词: 分析化学; 不确定度评定; 火焰原子吸收光谱法; 钯; 氧化铝载体催化剂

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0064-04

Evaluation of Uncertainty for Determination of Pd in Aluminum Oxide Catalyst by FAAS

LIN Haishan

(Analysis and Testing Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The uncertainty for determination of Pd in aluminum oxide catalyst by FAAS was evaluated. The main influential factors of the uncertainty were determined, such as sample weighting, process of digestion, volume of test solution, standard solution, standard curve fitting. Each partial uncertainty of measurement was calculated and combined. It was indicated that the main source of uncertainty comes from the process of digestion and standard curve fitting. The standard uncertainty of 21 g/t and the extended uncertainty of 42 g/t were obtained, and the measurement result of $w_{\text{Pd}} \pm U(\text{Pd}) = (3028 \pm 42) \text{ g/t}$ was given.

Key words: analytical chemistry; evaluation of uncertainty; FAAS; palladium; aluminum oxide catalyst

不确定度是对测量结果质量和水平的定量表征, 是衡量测定结果置信度的重要手段, 附有不确定度说明的测量结果才是完整的^[1]。文献报道了火焰原子吸收光谱法测定载金炭中的金^[2]、铜精矿中的银^[3]的不确定度评定, 但火焰原子吸收光谱法测定钯的不确定度评定未见报道。火焰原子吸收光谱法测定钯具有快速、灵敏、准确、选择性好和操作简便等优点, 广泛应用于催化剂中钯的测定^[4-6]。本文对火焰原子吸收光谱法测定氧化铝催化剂中钯可能引入的各种不确定度来源进行分析和评定, 用 Excel 电子表格简化计算, 为结果的准确度分析研究提供理论与数据支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WFX-130 原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司); MDS-2002A 型压力自控密闭微波溶样系统(上海新仪微波化学科技有限公司)。

钯标准溶液: 称取 0.1000 g 光谱纯钯片于 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL 王水, 于低温电热板上加热溶解, 加入 3 滴氯化钠溶液, 水浴加热蒸干, 用 HCl 赶硝 3 次, 加 10 mL 浓 HCl 溶解, 然后转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 mL 含钯为 1 mg。

HCl、HNO₃、H₂O₂: 除非另有说明, 所用试剂均为分析纯, 用水为二级去离子水。器皿均为A级且已校准。

1.2 实验方法

称取 0.1000 g 含钨氧化铝催化剂样品于聚四氟乙烯溶样杯中, 加入 5 mL HCl 和 1 mL H₂O₂, 摇匀, 封盖。放入高压罐内, 置于微波溶样系统内, 进行微波消解, 微波溶样条件如下: 单罐消解, 压力 1.5 MPa, 时间 10 min, 功率 400 W。冷却后转入 100 mL 容量瓶, 定容摇匀。按下述仪器条件测定钨吸光度, 用工作曲线法计算钨含量。

原子吸收光谱仪测定钨的仪器条件: 空气-乙炔火焰, 分析线波长 247.6 nm, 灯电流 3 mA, 狭缝宽度 0.4 nm, 燃烧器高度 7 mm, 乙炔燃料流量 0.5 L/min, 空气流量 4 L/min。

1.3 数学模型

通过标准曲线来计算待测溶液的质量浓度, 所以其数学模型为:

$$w(\text{Pd}) = \frac{\rho_0 \times V}{m \times 10^6} \quad (1)$$

式中: ρ_0 —待测溶液中被测元素的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V —待测溶液的定容体积, mL; m —样品的称样量, g。

2 结果与讨论

2.1 不确定度的来源

通过分析方法的测定原理和过程, 可以确定火焰原子吸收法测定钨的不确定度的来源主要有: ① 样品称重过程引入的不确定度分量; ② 样品消解过程引入的不确定度分量; ③ 定容过程引入的不确定度分量; ④ 标准工作溶液引入的不确定度分量; ⑤ 拟合标准曲线过程引入的不确定度分量。

2.2 不确定度分量的量化

2.2.1 样品称重过程引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

准确称取混合均匀样品 0.1000 g, 使用的天平的最小分度为 0.1 mg。按 JJG539-1997《数字指示秤》规定, 该准确级的天平最大允许误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$, 按均匀分布计算标准不确定度为:

$$u(m_1) = 0.1/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mg} \quad (2)$$

查检定证书, 本天平的重复性为 0.1 mg, 由天平的重复性误差导致的样品质量不确定度按均匀分布计算, 则:

$$u(m_2) = 0.1/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mg} \quad (3)$$

$$u(m) = \sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_2)} = 0.082 \text{ mg} \quad (4)$$

$$u_{\text{rel}}(m) = u(m)/m = 0.082\% \quad (5)$$

2.2.2 样品消解过程引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(A)$

样品在消解过程中存在被测元素分解不完全或被污染的可能, 消解过程的不确定度按 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》^[7]5.8 节计算。采用国际催化剂样品[推荐值 $w(\text{Pd})=170 \text{ g/t}$]平行测定 6 次, 测得值(g/t): 169.5、168.7、169.4、170.7、168.3、169.2, 计算标准样品回收率(R)分别为: 99.71%、99.24%、99.65%、100.41%、99.00%、99.53%, 平均值 $R=99.59\%$ 。

$$u(A) = \sqrt{\frac{(b_+ + b_-)^2}{12}} = 0.497\% \quad (6)$$

式中: $b_+ = R_{\text{max}} - 100\%$, $b_- = 100\% - R_{\text{min}}$

$$u_{\text{rel}}(A) = u(A)/R = 0.408 \quad (7)$$

2.2.3 定容过程引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

定容过程是将消解冷却后的溶液转入 100 mL 容量瓶, 摇匀, 定容, 此过程引入的不确定度由以下三部分组成:

(1) MPE 导致的不确定分量。 MPE ^[8]是指液体体积测量器在标准温度(20℃)时与标称容量的最大误差。如按三角分布估计, MPE 导致的不确定度分量, 采用转换因子 $b=1/\sqrt{6}$, 则:

$$u(\Delta V) = \frac{MPE}{\sqrt{6}} = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.04082 \text{ mL} \quad (8)$$

(2) 由环境温度差导致的不确定度分量。实验时环境温度在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 范围内随机变化。玻璃的膨胀系数远远小于水的膨胀系数, 因此, 温度对玻璃的影响可忽略, 只按水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 进行评定, 按矩形分布乘以转换因子 $b=0.6$, 则:

$$u(V, t) = 2.1 \times 10^{-4} \times 2 \times 0.6 = 0.0252 \text{ mL} \quad (9)$$

(3) 定容时, 每次的实际体积总不可能完全一致, 存在一定的偏差。通过重复测量并统计其标准偏差, 得出体积测量的重复性不确定度为:

$$u(V, s) = 0.04 \text{ mL} \quad (10)$$

合成体积的不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{u^2(\Delta V) + u^2(V, t) + u^2(V, s)} = 0.0624 \text{ mL} \quad (11)$$

体积的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V) = u(V)/V = 0.062\% \quad (12)$$

2.2.4 标准工作溶液引入的不确定度分量 $u_{\text{rel}}(B)$

2.2.4.1 配制标准贮存溶液过程引入的不确定度分量
在钨标准溶液配制过程引入的不确定度主要是钨的纯度、称量、定容引入的不确定度。

金属钨的纯度为 $(99.99 \pm 0.01)\%$, 按均匀分布计

算, 钯的纯度引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(P)=0.01/(\sqrt{3} \times 99.99\%)=0.000058 \quad (13)$$

根据 2.2.1 计算:

$$u_{\text{rel}}(m_{\text{标准}})=u(m_{\text{标准}})/m_{\text{标准}}=0.00082 \quad (14)$$

根据 2.2.3, $u_{\text{rel}}(V_{100})=0.00062$, 则:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\text{贮存溶液}) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{标准}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{100})} \\ &= 0.00103 \end{aligned} \quad (15)$$

2.2.4.2 配制标准溶液过程引入的不确定度分量

移取 10.00 mL 贮存溶液置于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 盐酸, 用水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液 1 mL 含 100 μg 。

根据 2.2.3, 计算移取 10.00 mL 溶液过程引入的不确定度分量: $u_{\text{rel}}(V_{10})=0.00132$ 。

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\text{标准溶液}) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{10}) + u_{\text{rel}}^2(V_{100}) + u_{\text{rel}}^2(\text{贮存溶液})} \\ &= 0.00179 \end{aligned} \quad (16)$$

2.2.4.3 配制标准工作溶液过程引入的不确定度分量

分别移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 钯标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于各含 10 mL 盐酸的 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 得到系列标准工作溶液。以 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作溶液为例, 来计算标准工作溶液引入不确定度分量 $u_{\text{rel}}(B)^{[9]}$ 。

根据 2.2.3, 计算移取 5.00 mL 溶液过程引入的不确定度分量: $u_{\text{rel}}(V_5)=0.00236$ 。

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\text{工作溶液}_5) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_5) + u_{\text{rel}}^2(V_{100}) + u_{\text{rel}}^2(\text{标准溶液})} \\ &= 0.00303 \end{aligned} \quad (17)$$

$$u_{\text{rel}}(B) \approx u_{\text{rel}}(\text{工作溶液}_5)/n = 0.0605\% \quad (n=5) \quad (18)$$

2.2.5 拟合校准标准曲线引入的不确定度分量

$$u_{\text{rel}}(\rho_0)$$

拟合校准曲线方程为:

$$A_j = B_0 + B_1 \rho_j \quad (19)$$

$$B_1 = \frac{\sum_{j=1}^n (\rho_j - \bar{\rho})(A_j - \bar{A})}{\sum_{j=1}^n (\rho_j - \bar{\rho})^2} \quad (20)$$

$$B_0 = A - B_1 \bar{\rho} \quad (21)$$

对样品进行测定 P 次, 则不确定度 $u(\rho_0)$ 为:

$$u(\rho_0) = \frac{s_r}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_0 - \bar{\rho})^2}{\sum_{j=1}^n (\rho_j - \bar{\rho})^2}} \quad (22)$$

$$\text{式中: } s_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \rho_j)]^2}{n-2}}; \quad P=2(\text{对 } \rho_0 \text{ 进行}$$

2 次测定); $n=15$ (每个标准浓度进行 3 次测定, 共 15 次)。

$$u_{\text{rel}}(\rho_0) = u(\rho_0)/\rho_0 \quad (23)$$

标准溶液不同质量浓度分别平行测定 3 次的吸光度值列于表 1。把以上公式制成 Excel 计算表格, 直接算出结果, 详细计算过程列于表 1。

2.3 合成标准不确定度

火焰原子吸收光谱法测定氧化铝催化剂中钯量的 5 个不确定度分量是相互独立的, 因此:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\text{Pd}) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V_{100}) + u_{\text{rel}}^2(A) + u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(B)} \\ &= 0.695\% \end{aligned} \quad (24)$$

合成标准不确定度为:

$$u(\text{Pd}) = u_{\text{rel}}(\text{Pd}) \times \bar{w}_{\text{Pd}} = 0.00695 \times 3021 = 21 \text{ g/t} \quad (25)$$

2.4 扩展不确定度及测试结果

扩展不确定度是由合成标准不确定度 u_c 乘以包含因子 k 得到。本方法采用的置信概率为 95%, 其对应的包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为:

$$U(\text{Pd}) = u(\text{Pd}) \times k = 21 \times 2 \text{ g/t} = 42 \text{ g/t} \quad (26)$$

本实验 Pd 的测试结果为:

$$w(\text{Pd}) = \frac{\rho_0 \times V}{m \times 10^6} = \frac{3.0208 \times 100}{0.1000 \times 10^6} = 3021 \text{ g/t} \quad (27)$$

$$w(\text{Pd}) \pm U(\text{Pd}) = (3028 \pm 42) \text{ g/t} \quad (k=2) \quad (28)$$

用条形图对各相对不确定度分量进行比较, 结果见图 1。

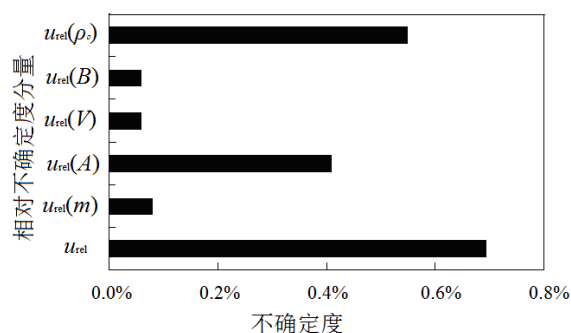


图 1 不确定度分量条形图

Fig.1 The bar graph of uncertainty

从图 1 和综合计算结果可以看出, 火焰原子吸收光谱法测定钯的不确定度来源主要是消解过程和拟合校准标准曲线过程引入的不确定度。

表 1 最小二乘法拟合校准标准曲线引入的不确定度的 Excel 计算表格

Table 1 Excel calculation for uncertainty of calibration curve fitted by least squares method

项目	ρ_j	A_j	$B_0+B_1\rho_j$	$[A_j-(B_0+B_1\rho_j)]^2$	$\rho_j-\bar{\rho}$	$(\rho_j-\bar{\rho})^2$	$(A_j-\bar{A})(\rho_j-\bar{\rho})$
	1.00	0.0602	0.0605	1.07×10^{-7}	-2	4.0000	2.36×10^{-1}
	1.00	0.0607	0.0605	3.00×10^{-8}	-2	4.0000	2.35×10^{-1}
	1.00	0.0592	0.0605	1.76×10^{-6}	-2	4.0000	2.38×10^{-1}
	2.00	0.1183	0.1194	1.21×10^{-6}	-1	1.0000	6.00×10^{-2}
	2.00	0.1204	0.1194	1.00×10^{-6}	-1	1.0000	5.79×10^{-2}
	2.00	0.1218	0.1194	5.76×10^{-6}	-1	1.0000	5.65×10^{-2}
	3.00	0.1772	0.1783	1.15×10^{-6}	0	0.0000	0.00
	3.00	0.1796	0.1783	1.76×10^{-6}	0	0.0000	0.00
	3.00	0.1788	0.1783	2.77×10^{-6}	0	0.0000	0.00
	4.00	0.2361	0.2371	1.10×10^{-6}	1	1.0000	5.78×10^{-2}
	4.00	0.2375	0.2371	1.25×10^{-6}	1	1.0000	5.92×10^{-2}
	4.00	0.2353	0.2371	3.41×10^{-6}	1	1.0000	5.70×10^{-2}
	5.00	0.2951	0.2960	8.46×10^{-7}	2	4.0000	2.34×10^{-1}
	5.00	0.2978	0.2960	3.17×10^{-6}	2	4.0000	2.39×10^{-1}
	5.00	0.2961	0.2960	6.40×10^{-9}	2	4.0000	2.36×10^{-1}
Σ	45	2.6741		2.17×10^{-5}		30	1.77
$\bar{A}=0.1783$		$\bar{\rho}=3$		$n=15$		$P=2$	
$B_1=0.0589$		$B_0=0.00165$					
$A_0=0.1795$		$\rho_0=3.02084$		$s_R=0.0013$			
$u(\rho_0)=0.0165$		$u_{rel}(\rho_0)=0.55\%$					

3 结论

从上述讨论可以看出，火焰原子吸收光谱法测定钯的不确定度来源主要是消解过程和拟合校准标准曲线过程引入的不确定度。因此，在实际工作中，应该注意以下几点：1) 消解过程要选择合适溶剂确保样品中钯消解完全和防止样品污染；2) 确保测定样品时仪器处于最佳状态；3) 提高仪器性能和操作者的素质。

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，2004.

[2] 赵峰，李瑞仙，巨力佩，等. 火焰原子吸收法测定载金炭中金的不确定度评定[J]. 黄金，2010，31(6)：60-63.

[3] 王巧玲，于玥，朱明达，等. 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[J]. 岩矿测试，2007，12(6)：477-480.

[4] 国家石油和化学工业局. SH/T 0684-1999 分子筛和氧化铝基催化剂中钯含量测定法(原子吸收光谱法)[S]. 北京：中国标准出版社，2000.

[5] 魏笑峰，蔡国辉，肖益鸿，等. 火焰原子吸收光谱法测定汽车尾气催化剂中 Pd 的研究[J]. 光谱学与光谱分析，2009，29(12)：3409-3411.

[6] 林海山. 微波消解-原子吸收法测定氧化铝为载体的钯催化剂中钯[J]. 分析试验室，2006，25(6)：75-77.

[7] 国家质量技术监督局. JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京：中国标准出版社，1999.

[8] 李慎安，王玉莲，范巧成，等. 化学实验室测量不确定度[M]. 北京：化学工业出版社，2008.

[9] 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.