

Uncertainty Evaluation of Measuring Results of Chromium Content in Coal

Jinlan An

Shaanxi Energy Quality Supervision and Inspection Institute, Xi'an, Shaanxi, 710065, China

Abstract

This study establishes a measurement model for determining chromium content in coal using flame atomic absorption spectrophotometry (FAS). The uncertainty sources in FAS measurements are analyzed from five aspects: measurement repeatability, sample weighing, standard curve, standard solution, and volumetric volume. The evaluated chromium content in coal samples, determined by the method described in this paper, is $C_{rad} = (62 \pm 6) \mu\text{g/g}$ with a k value of 2 (where k represents the 95% confidence interval). Among the components of measurement uncertainty, repeatability and standard curve have the most significant impacts. In daily testing, strict control of repeatability conditions and the use of precision instruments for standard curve preparation are essential. Additionally, improving laboratory operational environments and continuously enhancing the professional competence of laboratory personnel are crucial to enhance measurement precision and accuracy.

Keywords

coal; chromium content; measurement result; measurement uncertainty; uncertainty component; evaluation

煤中铬含量测量结果的不确定度评定

安金兰

陕西省能源质量监督检验所, 中国·陕西 西安 710065

摘要

基于火焰原子吸收分光光度计测定煤中铬含量的方法建立测量模型, 从测量重复性、试样称量、标准曲线、标准溶液、定容体积, 五个方面分析火焰原子吸收法测定煤中铬含量时其测量结果的不确定度来源; 所测试样按照文中方法评定的煤中铬含量测量结果为 $C_{rad} = (62 \pm 6) \mu\text{g/g}$; $k=2$ 。(k为95%概率下的包含因子); 在煤中铬含量的测量不确定度各分量中, 测量重复性和标准曲线这两个分量的影响最大, 在日常检测中, 应严格控制重复性测定条件和配置标准曲线时选用精度良好的量具, 同时, 尽可能完善实验室的操作环境和不断提高实验操作人员的业务综合素质, 以提高测量结果的精密度及准确度。

关键词

煤; 铬含量; 测量结果; 测量不确定度; 不确定度分量; 评定

1 引言

测量不确定度是根据所用到的信息, 表征赋予被测量分散性的非负参数^[1]。对煤中铬的测量结果而言, 其不确定度越小, 测量结果的质量就越高, 使用价值也越高, 反之就越低。此外, 对测量结果的不确定度评定, 可识别出检测过程中影响实验结果的关键不确定度因素^[2-4]。

2 实验过程

2.1 试剂与仪器设备

本方法所用试剂均为优级纯, 所用水为去离子水; 氢氟酸 40% 以上; 高氯酸 70% 以上; 硝酸溶液体积比

(1+1); 硝酸溶液体积比 (1+99); 火焰原子吸收分光光度计 PinAAcle 900F; 铬元素空心阴极灯; 感量 0.1mg 分析天平; 温度可调电热板; 马弗炉; 聚四氟乙烯坩埚 30mL。

2.2 实验步骤

煤样灰分不小于 30%, 称取 1.0000g 煤样于灰皿中, 摇匀放入马弗炉中, 由室温缓慢加热到 500℃, 灼烧 4 小时至无含碳物为止, 将灰样转入聚四氟乙烯坩埚中, 用少量水润湿, 加高氯酸 4mL, 氢氟酸 10mL, 摇匀于电热板上缓慢加热至近干, 取下坩埚稍冷, 用少量水冲洗坩埚内壁, 再加氢氟酸 10mL, 继续在电热板上加热至白烟冒尽。取下坩埚稍冷加硝酸溶液体积比 (1+1) 10mL, 水 10mL, 加热至近沸保持 1min, 取下坩埚, 用热水将坩埚中的液体转入 100mL 容量瓶, 冷至室温, 加水稀释至刻度, 摇匀, 采用火焰原子吸收分光光度计进行测定^[5]。

【作者简介】安金兰 (1983-), 女, 中国陕西宝鸡人, 本科, 助理工程师, 从事化学工程与工艺研究。

3 不确定度来源

3.1 测量模型

按照 GB/T 16658 的计算公式建立测量模型^[5]。

$$Cr_{ad} = \frac{200\rho}{m}$$

式中： Cr_{ad} 为铬含量的质量分数 ($\mu\text{g/g}$)； ρ 为在标准曲线上查得的待测元素的质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)； m 为煤样质量 (g)

3.2 不确定度来源

测量煤中铬含量不确定度来源主要有：①测量重复性 rep ；②试样称量 m ；③标准曲线；④标准溶液 ρ ；⑤定容体积 v 。

4 测量不确定度分量的评定

4.1 测量重复性的标准不确定度 $u(rep)$

样品从灼烧、酸溶、定容到测量，存在一些重复性误差，本次测量对一煤样进行了 7 次，测量结果见下表 1。

表 1 煤样 7 次测量结果

序号	煤样质量 g	浓度 $\mu\text{g/mL}$	铬含量 $\mu\text{g/g}$
1	1.0001	0.315	63
2	1.0000	0.315	63
3	1.0001	0.312	62
4	1.0000	0.319	64
5	0.9999	0.303	61
6	1.0000	0.316	63
7	1.0000	0.306	61
平均值	/	0.312	62

用贝塞尔公式计算其单次测量结果的标准不确定度

$$u(rep)_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Cr_{ad} - \overline{Cr_{ad}})^2}{n-1}} \approx 1.200 \mu\text{g/g}$$

在实际检测中，同一煤样一般进行 2 次重复测定，故：

$$u(rep) = \frac{u(rep)_i}{\sqrt{2}} = \frac{1.200}{\sqrt{2}} \approx 0.849 \mu\text{g/g}$$

$$u_{rel}(rep) = \frac{0.849}{62} = 0.0137$$

其中“ u_{rel} ”为相对不确定度，以下同。

4.2 试样质量称量的标准不确定度 $u(m)$

称量用天平的检定证书示值误差为 $\pm 0.0001\text{g}$ 。假设为均匀分布，则：

$$u(m) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} \approx 5.77 \times 10^{-5} \text{g}$$

$$u_{rel}(m) = \frac{5.77 \times 10^{-5}}{1.0000} = 5.77 \times 10^{-5}$$

4.3 标准曲线拟合产生的标准不确定 $u(\rho)$

将配置好的标准曲线溶液在最佳的仪器条件下，测量

结果见下表 2。

表 2 铬标准系列溶液质量浓度及相应的吸光度值

序号	浓度	测量的吸光度值			平均值
	$\mu\text{g/mL}$	1	2	3	
1	0.0	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000
2	0.2	0.0086	0.0079	0.0081	0.0082
3	0.4	0.0156	0.0158	0.0157	0.0157
4	0.6	0.0217	0.0210	0.0216	0.0214
5	0.8	0.0288	0.0286	0.0286	0.0287
6	1.0	0.0368	0.0360	0.0362	0.0363
7	1.5	0.0546	0.0545	0.0545	0.0545

采用最小二乘法拟合标准曲线方程： $y=0.0359x+0.0005$ ； $r=0.999$ (y 表示吸光度 A ， x 表示浓度 ρ ， 0.0359 为斜率 B ， 0.0005 为截距 B_0)，测量样品溶液中两次得铬的浓度 0.315mg/L ，按照贝塞尔公式^[6-7]，由标准曲线拟合产生的标准不确定度

$$u(\rho) = \frac{S}{B} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \overline{\rho})^2}{\sum_{j=1}^n (\rho_j - \overline{\rho})^2}} = \frac{0.0004589}{0.0359} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{18} + \frac{(0.315 - 0.75)^2}{1.08}} = 0.014$$

残差标准偏差 S 为：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (B_0 + B_1 x_i)]^2}{n-2}} = 0.0004589$$

以及 S_{xx} 为： $S_{xx} = \sum_{j=1}^n (\rho_j - \overline{\rho})^2 = 1.08$

其中： B ：斜率； P ：测试 ρ 的次数； n ：测试标准溶液的次数； ρ ：样品溶液中铬的浓度； $\overline{\rho}$ ：不同标准溶液的平均值 (n 次测试)； i ：表示标准溶液编号的下标； j ：表示获得标准曲线的测量次数的下标。

$$u_{rel}(\rho) = \frac{0.014}{0.315} = 0.0444$$

4.4 标准溶液引入的不确定度 $u(\text{标液})$

市售铬标准溶液浓度为 $1000\mu\text{g/mL}$ ，证书上相对扩展不确定度为 1% ， $k=2$ ，故相对标准不确定度为： $0.01/2=0.005$ 。

用 2mL 单标计吸量管移取铬标液 2mL 于 100mL 容量瓶中定容至刻度，制得 $20\mu\text{g/mL}$ 的铬标准使用液，查得 A 级 2mL 单标线吸量管检定规程^[3] 20°C 时，容量允差 $\pm 0.010\text{mL}$ ，按均匀分布，标准不确定度为： $0.010/\sqrt{3} = 5.77 \times 10^{-3}$ ；再用 5mL 带刻度吸量管分别移取 $0-5\mu\text{g/mL}$ 铬标准使用液配置标准系列溶液于 100mL 容量瓶配置标准系列溶液，A 级 5mL 带刻度吸量管流出式 20°C 时，容量允差为 $\pm 0.025\text{mL}$ ，按均匀分布，标准不确定度为： $0.025/\sqrt{3} = 0.0144$ 。

A级100mL容量瓶20℃时,容量允差为 $\pm 0.10\text{mL}$,按均匀分布,标准不确定度为: $0.1/\sqrt{3}=0.577$ 。

$$\text{则, } u_{rel}(\text{标液}) = \sqrt{0.005^2 + \left(\frac{5.77 \times 10^{-3}}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.0144}{5}\right)^2 + \left(\frac{0.577}{100}\right)^2} \\ = 8.18 \times 10^{-3}$$

4.5 定容体积引入的不确定度 $u(v)$

用25mL单标线吸量管移取样品溶液25mL于50mL容量瓶中定容至刻度,查得A级25mL单标线吸量管检定规程^[8]20℃时,容量允差 $\pm 0.030\text{mL}$,按均匀分布,标准不确定度为: $0.030/\sqrt{3}=0.0173$ 。

A级50mL容量瓶20℃时,容量允差为 $\pm 0.05\text{mL}$,按均匀分布,标准不确定度为: $0.05/\sqrt{3}=0.0289$ 。

$$\text{则, } u_{rel}(v) = \sqrt{\left(\frac{0.0173}{25}\right)^2 + \left(\frac{0.0289}{50}\right)^2} = 9.02 \times 10^{-4}$$

5 计算铬含量合成标准不确定度

铬含量相对合成标准不确定度 $u_{crel}(\text{Cr}_{ad})$

$$u_{crel}(\text{Cr}_{ad}) = \sqrt{u_{rel}^2(rep) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(\rho) + u_{rel}^2(\text{标液}) + u_{rel}^2(v)} \\ = \sqrt{(0.0137)^2 + (5.77 \times 10^{-5})^2 + (0.0444)^2 + (8.18 \times 10^{-3})^2 + (9.02 \times 10^{-4})^2} \\ = 0.0472$$

铬含量合成标准不确定度 $u_c(\text{Cr}_{ad})$

$$u_c(\text{Cr}_{ad}) = \text{Cr}_{ad} \times u_{crel}(\text{Cr}_{ad}) = 62 \times 0.0472 = 2.93 \mu\text{g/g}$$

6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则: $U(\text{Cr}_{ad}) = 2 \times 2.93 = 6 \mu\text{g/g}$

7 测量结果报告

该煤样铬含量测量结果为: $\text{Cr}_{ad} = (62 \pm 6) \mu\text{g/g}$; $k=2$ 。

8 结论

采用火焰原子吸收分光光度法测煤中铬含量,其测量结果不确定度主要由以下2个分量构成:(1)测量重复性;(2)标准曲线。

在煤中铬含量日常检测中,测量结果不确定度最主要来源是测量重复性和标准曲线,所以为了确保检测结果质量,应注意以下两点:一是严格控制重复性测定条件;二是配置标准曲线时选用精度良好的量具。同时,尽可能完善实验室操作环境和不断提高实验操作人员的业务综合素质,以提高测量结果的精密性及准确度。

参考文献

- [1] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].2012
- [2] 吕丽丽.火焰原子吸收法测定沉积物中铬含量的不确定度评定[J].新疆有色金属,2020,43(03):13-14.DOI:10.16206/j.cnki.65-1136/tg.2020.03.007.
- [3] 谭梦玲.火焰原子吸收法测定油漆涂层可溶出铅、镉、铬含量的不确定度评定[J].山西化工,2024,44(02):58-64.DOI:10.16525/j.cnki.cn14-1109/tq.2024.02.022.
- [4] 姜欣,任莉慧,蒋卓亚.火焰原子吸收分光光度法测定土壤样品中铜、锌、铅、镍、铬的不确定度评定[J].化学分析计量,2023,32(03):94-98.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 16658-2007 煤中铬、镉、铅的测定方法[S].2008
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].2007
- [7] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[S]. CNAS-GL006
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 33303-2016 煤质分析中测量不确定度评定指南[S].2017