

文章编号: 0254-5357(2009)06-0583-04

土壤中三氧化二铝测定结果的不确定度评定

陈志清¹, 曹 静², 梅祖明²

(1. 福建省地矿局闽东南实验室, 福建 泉州 362011; 2. 上海市岩土工程检测中心, 上海 2000072)

摘要: 讨论了影响三氧化二铝测定结果不确定度的各种因素, 并评定了土壤样品中测定三氧化二铝结果的不确定度。采用 EDTA 络合、氟化钾置换、乙酸锌溶液滴定的测定方法, 当三氧化二铝的含量为 15.03% 时, 其扩展不确定度 $U=0.20\%$ ($U_{rel}=1.4\%$, $k=2$)。

关键词: 不确定度评定; 三氧化二铝; 土壤

中图分类号: O213.1; O614.31 **文献标识码:** B

Uncertainty Evaluation for the Determination Results of Aluminum Oxide in Soil Samples

CHEN Zhi-qing¹, CAO Jing², MEI Zu-ming²

(1. Quanzhou Laboratory, The Bureau of Geology and Mineral Resources of Fujian Province, Quanzhou 362011, China; 2. Detecting Centre of Shanghai Geotechnical Engineering, Shanghai 200072, China)

Abstract: The impacting factors on the uncertainty in measurement results of Al_2O_3 in soil samples were discussed and the uncertainty was evaluated. EDTA complex-KI replacement-Zn(Ac)₂ titration method was used for sample pretreatment and determination of Al_2O_3 in soil samples. When concentration of Al_2O_3 is 15.03%, the expanded uncertainty is 0.20% ($U_{rel}=1.4\%$, $k=2$).

Key words: uncertainty evaluation; aluminum oxide; soil

Al_2O_3 是土壤等硅酸盐类样品全分析的最重要的参数之一。容量法测定土壤中 Al_2O_3 , 不仅操作手续繁琐, 而且测定的准确度要求很高, 掌握分析技术的难度很大。涉及地质样品分析不确定度评定的文献较多^[1-10]; 但尚未见硅酸盐类样品中 Al_2O_3 的不确定度评定的报道。本文针对采用 EDTA 络合、KF 置换、Zn(Ac)₂ 溶液滴定的测定土壤样品中 Al_2O_3 的方法, 评定了测量 Al_2O_3 的不确定度。

1 实验部分

1.1 主要试剂

Al_2O_3 标准溶液 [$\rho(Al_2O_3)=1.000\text{ g/L}$]: 称取

0.5293 g (m_1) 高纯金属铝片 (纯度 $P=99.99\% \pm 0.01\%$), 用 20 mL 6 mol/L HCl 溶解, 移入 1000 mL (V_1) 容量瓶中, 冷却后用纯水稀释至刻度, 摇匀。

Zn(Ac)₂ 标准滴定溶液 (0.01 mol/L, pH = 5.7)。

Zn(Ac)₂ 标准滴定溶液的标定: 吸取 Al_2O_3 标准溶液 10.00 mL (V_2), 按 Al、Ti 含量的测定方法操作, 并记下 Zn(Ac)₂ 标准溶液的第 2 次滴定体积 (V_3)。Zn(Ac)₂ 标准滴定溶液的物质的量浓度 (c_1 , mol/L) 按下式计算:

$$c_1 = \frac{\rho(Al_2O_3) \times V_2}{V_3 \times M(\frac{1}{2}Al_2O_3)}$$

收稿日期: 2008-09-02; 修订日期: 2008-11-15

作者简介: 陈志清 (1963-), 男, 福建泉州惠安人, 工程师, 长期从事岩矿、水质和土壤样品分析。E-mail: sg1700424@126.com。

式中, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ — Al_2O_3 标准溶液的质量浓度,

$$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times P \times M(\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3)}{V_1 \times M(\text{Al})};$$

$M(\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3)$ — $\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔质量(mg/mol);

$M(\text{Al})$ —Al 的摩尔质量(mg/mol);

钛标准溶液 [$\rho(\text{Ti}) = (100.0 \pm 0.1) \text{mg/L}$].

1.2 测定步骤

1.2.1 铝、钛含量的测定

称取 0.5000 g (m_s) 样品,按文献[11]第一篇文章中的方法测定 SiO_2 后,将滤液和沉淀处理液合并定容于 250 mL (V_s) 容量瓶中,摇匀。吸取该分离 SiO_2 后的试液^[2] 25.00 mL (V_4),于 250 mL 烧杯中加 15 mL 0.03 mol/L EDTA 二钠盐溶液,加 1~2 滴 5 g/L 二甲酚橙指示剂,滴加 $\varphi = 50\%$ (体积分数,下同)的氨水至指示剂刚变红,加 12 mL HAc-NH₄Ac 缓冲溶液(pH=6),加纯水至 150 mL 左右,盖上表面皿,加热煮沸并保持 10 min,冷却后补加 1~2 滴 5 g/L 二甲酚橙指示剂,用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液滴定至指示剂变色,不计读数。加 10 mL 100 g/L KF 溶液,盖上表面皿,加热煮沸并保持 3 min,冷却后补加 1~2 滴 5 g/L 二甲酚橙指示剂,用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液滴定至指示剂变色,记下滴定体积 V_5 (样品)和 V_0 (空白)。

1.2.2 二氧化钛的测定

吸取分离 SiO_2 后的试液^[11] 25.00 mL (V_6),于 250 mL 烧杯中加 2.5 mL 浓 H_2SO_4 ($\rho = 1.84 \text{g/mL}$)、2.0 mL 浓 HNO_3 ($\rho = 1.84 \text{g/mL}$),加热煮沸至刚冒白烟,取下冷却,转移至 50 mL 容量瓶中,加 3.0 mL 8.7 mol/L H_3PO_4 ,加 3.0 mL H_2O_2 ,加纯水至刻度摇匀,用 3 cm 比色皿,在波长 420 nm 处测量吸光度 (A),用线性回归法计算 TiO_2 的含量。

分别吸取标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00 mL,加 2.5 mL 浓 H_2SO_4 ($\rho = 1.84 \text{g/mL}$)、3.0 mL H_3PO_4 (8.7 mol/L)、3.0 mL H_2O_2 ,加纯水至刻度摇匀,用 3 cm 比色皿,在波长 420 nm 处测量吸光度,并计算回归方程。

2 数学模型

2.1 二氧化钛含量的计算

TiO_2 含量 (w_{TiO_2} , 质量分数) 的计算公式为:

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{(m_{\text{Ti}} - m_0) \times V_s}{m_s \times V_6} \times \frac{M(\text{TiO}_2)}{M(\text{Ti})}$$

式中, m_{Ti} —通过标准曲线的线性回归得到的样品中的 TiO_2 量; m_0 —通过标准曲线的线性回归得到的空白样品中的 TiO_2 量; m_s —称取样品质量; V_s —滤液定容体积; V_6 —滤液分取体积; $M(\text{TiO}_2)$ 、 $M(\text{Ti})$ — TiO_2 、Ti 的摩尔质量(g/mol)。

2.2 三氧化二铝含量的计算

Al_2O_3 含量 ($w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, 质量分数) 的计算公式为:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = w_{\text{Al+Ti}} - w_{\text{TiO}_2} \times \frac{M(\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{TiO}_2)}$$

$$\text{式中, } w_{\text{Al+Ti}} = \frac{(V_5 - V_0) \times c_1 \times M(\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3) \times V_s}{m_s \times V_4}$$

3 不确定度来源分析

根据 Al_2O_3 的数学模型和测定过程,可以确定测定 Al_2O_3 的主要不确定度来源有:称取样品量 m_s 、滤液定容体积 V_s 、分取滤液体积 V_4 、样品消耗的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液的体积 V_5 、空白样品消耗的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液的体积 V_0 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液的浓度 c_1 、 Al_2O_3 的摩尔质量 $M(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 TiO_2 的质量分数 w_{TiO_2} 、 TiO_2 的摩尔质量 $M(\text{TiO}_2)$ 和重复性等。根据以往的分析^[12],摩尔质量的不确定度一般很小,可忽略,本文不予考虑。重复性在滴定体积和 TiO_2 测定结果的不确定度中体现,不单独讨论,以免重复。

4 不确定度的量化

4.1 各溶液体积用量的不确定度

参照文献[12]中对吸取溶液体积、定容体积和滴定体积不确定度的评定方法,对 V_s 、 V_4 、 V_5 、 V_0 ,以及构成 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液浓度不确定度的 V_1 、 V_2 、 V_3 进行了评定,结果汇总于表 1。

表 1 各溶液体积的不确定度^①

Table 1 Uncertainties from solution volumes

量符号	量值/mL	相对标准不确定度分量			合成不确定度	
		标称值	温度变化	重复性	u/mL	u_{rel}
V_s	250.00	0.00016	0.0005	0.00006	0.13	0.00053
V_1	1000.00	0.00016	0.0005	0.00003	0.53	0.00053
V_2	10.00	0.00082	0.0005	0.00019	0.0098	0.00098
V_3	19.176	0.0011	0.0005	0.0014	0.035	0.0018
V_4	25.00	0.00049	0.0005	0.00026	0.019	0.00075
V_5	14.95	0.0014	0.0005	0.0055	0.085	0.0057
V_0	0.016	1.6	0.0005	0.81	0.029	1.8

① V_s 、 V_0 重复次数均为 20,其余为 10 次; u 为标准不确定度; u_{rel} 为相对标准不确定度。

4.2 不确定度的计算

4.2.1 ($V_5 - V_0$)的不确定度

$$V_5 - V_0 = 14.93 \text{ mL}$$

$$u(V_5 - V_0) = \sqrt{u^2(V_5) + u^2(V_0)} \\ = \sqrt{0.085^2 + 0.022^2} = 0.088 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_5 - V_0) = \frac{u(V_5 - V_0)}{V_5 - V_0} \\ = 0.088/14.93 = 0.0059$$

4.2.2 乙酸锌标准溶液物质的量浓度(c_1)的不确定度

Zn(Ac)₂标准溶液的物质的量浓度(c_1)量值为0.01023 mol/L。根据计算公式,其不确定度 $u(c_1)$ 由 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 V_2 和 V_3 等不确定度分量组成。

4.2.2.1 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的不确定度

$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的不确定度由 m_1 、 P 、 V_1 的不确定度分量合成。

① m_1 的不确定度

高纯金属铝片称取质量 m_1 的量值为0.5293 g,用万分之一天平称量,其不确定度为:

$$u(m_1) = 0.000058 \text{ g} \quad u_{\text{rel}}(m_1) = 0.00011$$

② P 的不确定度

高纯金属铝片的纯度 $P = 0.9999$,其扩展不确定度 $U = 0.0001$,设其包含因子为2,则 $u(P) = 0.00005$, $u_{\text{rel}}(P) = 0.00005$ 。

③ V_1 的不确定度

V_1 的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1) = 0.00053$ (见表1)。

$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的不确定度为:

$$u_{\text{rel}}[\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)] = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_1) + u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(V_1)} \\ = \sqrt{0.00011^2 + 0.00005^2 + 0.00053^2} = 0.00054$$

4.2.2.2 c_1 的不确定度

Zn(Ac)₂标准溶液的物质的量浓度 $c_1 = 0.01023$ mol/L。则:

$$u_{\text{rel}}(c_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2[\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)] + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_3)} \\ = \sqrt{0.00054^2 + 0.00098^2 + 0.0019^2} = 0.0022$$

$$u(c_1) = u_{\text{rel}}(c_1) \times c_1 = 0.0022 \times 0.01023 \\ = 0.000022 \text{ mol/L}$$

4.3 铝和钛含量质量分数的不确定度

$w_{\text{Al+Ti}}$ 的量值为:

$$w_{\text{Al+Ti}} = \frac{(V_5 - V_0) \times c_1 \times M\left(\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3\right) \times V_S}{m_S \times V_4} \\ = \frac{14.93 \times 0.01023 \times 50.9807 \times 250}{0.5000 \times 25}$$

$$= 15.57\%$$

$w_{\text{Al+Ti}}$ 的不确定度包括 $V_5 - V_0$ 、 c_1 、 V_S 、 m_S 和 V_4 等不确定度分量。

样品称取的质量 m_S 量值为0.5000 g,用万分之一天平称量,则其不确定度为:

$$u(m_S) = 0.000058 \text{ g}$$

$$u_{\text{rel}}(m_S) = 0.00012$$

因此 $w_{\text{Al+Ti}}$ 的不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(w_{\text{Al+Ti}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_5 - V_0) + u_{\text{rel}}^2(c_1) + u_{\text{rel}}^2(V_S) + u_{\text{rel}}^2(m_S) + u_{\text{rel}}^2(V_4)} \\ = \sqrt{0.0059^2 + 0.0022^2 + 0.00053^2 + 0.00012^2 + 0.00075^2} \\ = 0.0064$$

$$u(w_{\text{Al+Ti}}) = u_{\text{rel}}(w_{\text{Al+Ti}}) \times w_{\text{Al+Ti}} \\ = 0.0064 \times 15.57\% = 0.10\%$$

4.4 二氧化钛质量分数的不确定度

TiO₂的质量分数 $w_{\text{TiO}_2} = 0.845\%$ ($n = 10$)。 w_{TiO_2} 的不确定度由称取样品量 m_S 、滤液定容体积 V_S 、分取体积(V_6)、钛标准溶液的浓度 $\rho(\text{Ti})$ 、样品及空白试液中测得的钛的量 m_{Ti} 和 m_0 、摩尔质量 $M(\text{TiO}_2)$ 和 $M(\text{Ti})$ 以及重复性等不确定度分量组成,其中因 $M(\text{TiO}_2)$ 和 $M(\text{Ti})$ 很小而忽略。

4.4.1 V_6 的不确定度

V_6 的量值和不确定度均与 V_4 相等,即 $u(V_6) = 0.019$ mL, $u_{\text{rel}}(V_6) = 0.00075$ 。

4.4.2 $\rho(\text{Ti})$ 的不确定度

$\rho(\text{Ti}) = 100.0$ mg/L,则扩展不确定度 $U[\rho(\text{Ti})]$ 为0.1 mg/L。设其包含因子 $k = 2$,则 $u[\rho(\text{Ti})] = 0.05$ mg/L, $u_{\text{rel}}[\rho(\text{Ti})] = 0.0005$ 。

4.4.3 $m_{\text{Ti}} - m_0$ 的不确定度

Ti标准系列的含量分别为0、50、100、200、300、400、600 μg ,测得的吸光度分别为0.000、0.051、0.101、0.203、0.306、0.404、0.611,回归方程截距 $a = 0.2632$,斜率 $b = 983.4$,相关系数为 $r = 0.99998$ 。

m_{Ti} 和 m_0 的不确定度(只考虑回归带来不确定度,重复性不确定度另考虑)分别为:

$$u(m_{\text{Ti}}) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(m_{\text{Ti}} - m)^2}{s_{\text{cc}}}}$$

$$u(m_0) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(m_0 - m)^2}{s_{\text{cc}}}}$$

其中, $s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (a + bm_j)]^2}{n - 2}}$, $s_{\text{cc}} = \frac{\sum_{j=1}^n (m_j - m)^2}{n - 2}$

$$= 1\ 829\ 284, m = \frac{\sum_{j=1}^n m_j}{n} = 235.7 \mu\text{g}; \text{样品测定次数}$$

$P=10$, 标准测定总次数 $n=7$, m_{Ti} 的平均值为 $256.4 \mu\text{g}$, m_0 的平均值为 $3.2 \mu\text{g}$ 。

经计算, $u(m_{\text{Ti}}) = 3.3 \mu\text{g}$ 和 $u(m_0) = 3.5 \mu\text{g}$ 。

$$u(m_{\text{Ti}} - m_0) = \sqrt{u^2(m_{\text{Ti}}) + u^2(m_0)}$$

$$= \sqrt{3.3^2 + 3.5^2} = 4.8 \mu\text{g}$$

$$u_{\text{rel}}(m_{\text{Ti}} - m_0) = u(m_{\text{Ti}} - m_0) / (m_{\text{Ti}} - m_0)$$

$$= 4.8 / (256.4 - 3.2) = 0.019$$

(4) w_{TiO_2} 的重复性不确定度

w_{TiO_2} 的 20 次测定平均值为 0.845%, 标准偏差 $s=0.024\%$, 相对标准偏差 $RSD=0.029$, 因此 w_{TiO_2} 的重复性不确定度为:

$$u(f) = 0.024\% \quad u_{\text{rel}}(f) = 0.029$$

(5) w_{TiO_2} 的不确定度

$$w_{\text{TiO}_2} \text{的不确定度计算: } u_{\text{rel}}(w_{\text{TiO}_2}) =$$

$$\sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_{\text{Ti}} - m_0) + u_{\text{rel}}^2(V_S) + u_{\text{rel}}^2(V_6) + u_{\text{rel}}^2(m_S) + u_{\text{rel}}^2[\rho(\text{Ti})] + u_{\text{rel}}^2(f)}$$

$$= \sqrt{0.019^2 + 0.00053^2 + 0.00075^2 + 0.00012^2 + 0.0005^2 + 0.029^2}$$

$$= 0.035$$

$$u(w_{\text{TiO}_2}) = u_{\text{rel}}(w_{\text{TiO}_2}) \times w_{\text{TiO}_2}$$

$$= 0.035 \times 0.845\% = 0.030\%$$

5 扩展不确定度

5.1 三氧化二铝的合成不确定度

Al_2O_3 的质量分数 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = w_{\text{Al} + \text{Ti}} - w_{\text{TiO}_2} \times \frac{M(\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{TiO}_2)}$$

$$= 0.1557 - 0.00845 \times 50.9807 / 79.8658$$

$$= 15.03\%$$

$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的不确定度为:

$$u(w_{\text{Al}_2\text{O}_3}) =$$

$$\sqrt{u^2(w_{\text{Al} + \text{Ti}}) + \left[u(w_{\text{Al} + \text{TiO}_2}) \times \frac{M(\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{TiO}_2)} \right]^2}$$

$$= \sqrt{0.0010^2 + (0.00030 \times 50.9807 / 79.8658)^2} = 0.10\%$$

$$u_{\text{rel}}(w_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = u(w_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.0010 / 0.1503 = 0.0068$$

5.2 三氧化二铝的扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为:

$$U = k \times u(w_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = 2 \times 0.10\% = 0.20\%$$

相对扩展不确定度为:

$$U_{\text{rel}} = U / w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.20\% / 15.03\% = 0.014$$

结果表示为:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 15.03\% \pm 0.20\% \quad (k=2)$$

6 结语

通过对土壤中 Al_2O_3 含量不确定度的评定不难看出: ① Al_2O_3 含量的不确定度主要受 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液滴定体积及其浓度的不确定度影响; ② TiO_2 含量的相对不确定度虽然较高, 但由于其含量较低, 对 Al_2O_3 含量的不确定度的贡献很小。

7 参考文献

- [1] 蔡玉曼, 曹磊. 榴辉岩中金红石物相二氧化钛含量测定的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 225-229, 232.
- [2] 王巧玲, 于玥, 朱明达, 耿刚强, 宁国东. 火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中银含量不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 477-480.
- [3] 孙爱琴, 王焯, 王苏明, 陈爱平, 陈浩凤. 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] 蔡玉曼. 硅钼蓝分光光度法测定钛铁矿中二氧化硅不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 123-126.
- [5] 郑小敏. 铋磷钼蓝分光光度法测定铁矿石中磷量的不确定度评定[J]. 冶金分析, 2008, 28(1): 77-78.
- [6] 白金峰, 何小辉, 张勤, 胡外英. 重铬酸钾滴定法测定地质样品中氧化亚铁结果的不确定度评定[J]. 冶金分析, 2008, 28(4): 77-78.
- [7] 朱莉, 王承忠, 纪红玲. 分光光度法测定铁矿石中钛的不确定度评定[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(9): 521-524.
- [8] 王晓男, 刘凤枝. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅量的测量不确定度评定[J]. 分析实验室, 2007, 26(5): 15-18.
- [9] 屈明华, 范骏, 姚科伟. 氢化物原子荧光光谱法测定土壤中砷的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2007, 24(3): 463-470.
- [10] 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, 2007, 25(4): 65-67.
- [11] GB/T 14506.3-93, 硅酸盐岩石化学分析方法[S].
- [12] 陈志清, 辛运菊, 梅祖明. 甲醛标准储备液浓度的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 45-48.