

标准物质与标准品

电解质分析仪用标准物质原料纯度定值研究

罗婷婷¹, 张鹏辉¹, 张惠¹, 袁娇阳¹, 司升玲¹, 张蒙¹, 杨嘉伟^{*2}

(1. 四川中测标物科技有限公司, 四川 成都 610052; 2. 中国测试技术研究院, 四川 成都 610021)

摘要:对制备电解质分析仪用溶液标准物质的 3 种高纯试剂原料无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙的纯度进行定值研究。采用经检定/校准后的电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、氧氮氢分析仪、碳硫分析仪、离子色谱仪对原料中所包含的无机杂质进行测定, 采用干燥减量法对原料中所含的挥发性组分与水分含量进行测定, 最后采用杂质扣除法对 3 种高纯试剂原料的纯度进行定值, 通过对每种分析方法引入的不确定度进行分析评定, 得到原料纯度的不确定度评定结果, 取包含因子 $k=2$, 置信概率为 95%, 无水醋酸钠的纯度为 $(99.956 \pm 0.038)\%$ 、氯化锂的纯度为 $(99.933 \pm 0.054)\%$ 、氯化钙的纯度为 $(99.941 \pm 0.048)\%$, 以上纯度定值结果可用于电解质分析仪用溶液标准物质及相关试剂溶液的制备。

关键词:电解质分析仪; 杂质扣除法; 纯度分析; 不确定度; 标准物质

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2023)12-0104-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0436

Study on Certification of Purity in Reference Materials used for Electrolyte Analyzers LUO Ting-ting¹, ZHANG Peng-hui¹, ZHANG Hui¹, YUAN Jiao-yang¹, SI Sheng-ling¹, ZHANG Meng¹, YANG Jia-wei^{*2} (1. Sichuan Zhongce RM Co., Ltd., Chengdu 610052, China; 2. National Institute of Measurement and Testing Technology, Chengdu 610021, China)

Abstract: The purity of anhydrous sodium acetate, lithium chloride, and calcium chloride in solution reference for the electrolyte analyzer was determined. The certified/calibrated inductively coupled plasma mass spectrometer, inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, oxygen nitrogen hydrogen analyzer, carbon sulfur analyzer, and ion chromatograph were used to determine the inorganic impurities, and the drying decrement method was used to determine volatile components and water content in raw materials. Finally, the impurity deduction method was used to determine the purity of three high-purity reagents. The uncertainty evaluation results of the purity of raw materials were obtained by evaluating the uncertainty of each analysis method. The inclusion factor $k=2$, the confidence probability was 95%, the purity of anhydrous sodium acetate was $(99.956 \pm 0.038)\%$, the purity of lithium chloride was $(99.933 \pm 0.054)\%$, and the purity of calcium chloride was $(99.941 \pm 0.048)\%$. The above purity calibration results can be directly used for the preparation of solution references for electrolyte analyzer and related reagent solutions.

Key words: electrolyte analyzer; deduction impurity method; purity analysis; uncertainty; reference material

标准物质是具有一个或多个足够均匀特性值的物质或材料^[1], 作为分析测量行业中的“量具”, 在校准仪器装置、评价分析方法、测量物质或材料特性量值、考核分析人员的操作技术水平, 以及生产过程中产品的质量控制等领域起着不可或缺的作用^[2-8]。在实际生产中许多溶液标准物质的原料是高纯试剂, 准确可靠的原料纯度值是保证所生产溶液标准物质质量值准确的基础, 因此在标准物质研制中使用高纯试剂作原料时需对高纯试剂的纯度进行定值测定。用于制备溶液标准物质的无机类高纯试剂很多纯度在 99.9% 以上, 很难直接对其主成分含量进行测试, 本文拟采用间接测量方法即杂质扣除法对试剂中的杂质含量分别进行测定, 再经计算扣除后可得到试剂主成

分的纯度值^[9,10]。

2021 年发布的检定规程 JJG 1051—2021《电解质分析仪》中更新了检定电解质分析仪用溶液标准物质, 其中制备电解质分析仪用溶液标准物质的关键原料无水碳酸钠、氯化锂和氯化钙在市场上均为高纯试剂, 为保证所制备的电解质分析仪用溶液标准物质特性量值的准确性, 需对以上

收稿日期: 2023-06-30; 网络首发日期: 2023-08-14

作者简介: 罗婷婷 (1989-), 女, 四川广元人, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为标准物质制备方法及化学计量量值溯源体系。

通讯作者: 杨嘉伟, E-mail: 21001136@qq.com。

引用本文: 罗婷婷, 张鹏辉, 张惠, 等. 电解质分析仪用标准物质原料纯度定值研究[J]. 化学试剂, 2023, 45(12): 104-111。

3 种原料的纯度进行准确定值^[11]。为使原料中的杂质元素尽可能被测出,得到准确可靠的原料纯度值,本文采用了多种分析设备与测试方法对原料中的杂质进行了分析测试。

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)具有一次进样同时检测多种元素、分析速度快、灵敏度高、选择性好、准确度高、线性范围广、化学干扰和基体干扰小等优点^[12,13]。ICP-MS 和 ICP-OES 既可以对高纯试剂中的未知杂质进行半定量分析,也可以对已知杂质进行定量分析。因此,本文先采用 ICP-MS 对原料中的未知杂质元素进行半定量分析,对含量高于检出限的杂质元素再采用 ICP-MS 和 ICP-OES 进行定量分析测定,采用元素分析仪如氧氮氢分析仪和碳硫分析仪对原料中的氧、氮、氢、碳、硫的含量进行测定,采用离子色谱仪对原料中所含的氟、氯、溴的含量进行检测,通过杂质扣除法得到每种原料的纯度值。最后,通过对测试原料纯度的每种分析方法引入的不确定度进行评定,得到原料纯度值的不确定度评定结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ICPMS-2030LF 型电感耦合等离子体质谱仪、ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪(日本岛津公司);940 Professional IC Vario 型离子色谱仪(瑞士万通公司);TCH600 型氧氮氢分析仪、CS844 型高频红外碳硫分析仪(美国力可公司);XP205 型电子天平(瑞士梅特勒托利多公司)。

无水醋酸钠(99.995%,美国 Sigma-Aldrich 公司);氯化锂、氯化钙(99.99%,英国 Alfa Aesar 公司);GBW(E)082429 的 29 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg, $U_r = 3\%$, $k = 2$)、GBW(E)082431 的 12 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg, $U_r = 3\%$, $k = 2$)、GBW(E)082430 的 11 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg, $U_r = 3\%$, $k = 2$)、GBW(E)082428 的 17 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg, $U_r = 3\%$, $k = 2$)、GBW08700 磷单元元素溶液标准物质(1 000 $\mu\text{g/g}$, $U_r = 0.3\%$, $k = 2$)、GBW08690 硅单元元素溶液标准物质(100 $\mu\text{g/g}$, $U_r = 0.5\%$, $k = 2$)(中国计量科学研究院);GBW(E)020084~020089 钢中氧、氮成分分析标准物质(钢研纳克检测技术股份有限公司);GBW(E)020069~020071 钢中氢成分分析标准物质

(上海埃龙科技有限公司);GBW01146a 纯铁中低碳硫成分分析标准物质(国家钢铁材料测试中心);GBW(E)082043 水中钾离子成分分析标准物质(1 000 mg/L, $U_r = 1\%$, $k = 2$)、GBW(E)082044 水中钠离子成分分析标准物质(1 000 mg/L, $U_r = 1\%$, $k = 2$)、GBW(E)082045 水中钙离子成分分析标准物质(1 000 mg/L, $U_r = 1\%$, $k = 2$)、GBW(E)082046 水中镁离子成分分析标准物质(1 000 mg/L, $U_r = 1\%$, $k = 2$)、GBW(E)082047 水中氟离子成分分析标准物质(1 000 mg/L, $U_r = 1\%$, $k = 2$)、GBW(E)082048 水中氯离子成分分析标准物质(1 000 mg/L, $U_r = 1\%$, $k = 2$)、GBW(E)082684 水中溴离子溶液标准物质(1 000 mg/L, $U_r = 1\%$, $k = 2$)(四川中测标物科技有限公司);分析实验室一级水。

1.2 原料定性分析

钠离子、锂离子、钙离子定性原理:利用焰色反应对氯化钠、氯化锂和氯化钙进行定性分析, Na^+ 的焰色反应是黄色火焰, Li^+ 的焰色反应是紫红色火焰, Ca^{2+} 的焰色反应是砖红色火焰。

氯离子定性原理: Cl^- 和 Ag^+ 反应生成的白色沉淀,该白色沉淀不溶于稀硝酸。

醋酸根离子定性原理:采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对无水醋酸钠试样进行定性分析,将测得试样的红外光谱图与 SDBS(Spectral Database for Organic Compounds)标准图谱进行对照,看特征吸收峰的位置和形状是否一致。

1.3 实验方法

原料初干燥:将原料氯化锂、氯化钙分别在 $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$ 温度范围内灼烧 6 h,无水醋酸钠在 $(135 \pm 2)^\circ\text{C}$ 温度范围内干燥 4 h,然后移至硅胶干燥器内冷却至室温备用。

1.4 原料纯度定值分析

采用杂质扣除法对高纯试剂无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙的纯度进行分析^[12]。原料纯度则按下式进行计算:

$$P_M = (1 - P_{\text{inorganic}} - P_{\text{VOC, water}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: P_M 为原料纯度,%; $P_{\text{inorganic}}$ 为原料中无机元素的含量,%; $P_{\text{VOC, water}}$ 为原料中挥发性组分和水分含量,%。

1.4.1 无机元素杂质分析测定

1.4.1.1 无机杂质半定量分析

采用 ICP-MS 分别对制备的 1 000 mg/kg 的无水醋酸钠溶液、氯化锂溶液、氯化钙溶液中所含无机杂质进行半定量分析。

ICP-MS 半定量分析条件:载气为氩气;碰撞气:氦气;高频功率:1.2 kW;采样深度:5.0 mm;等离子体气体:8.0 L/min;辅助气:1.10 L/min;载气流速:0.70 L/min;雾室温度:5℃;内标溶液:GBW(E) 130242 ICP-MS 仪器校准用溶液标准物质,Bi、In、Bi 为 10.0 μg/L。

1.4.1.2 无机杂质定量分析

采用 ICP-MS 和 ICP-OES 对原料无水醋酸钠、氯化锂和氯化钙中包含的主要无机元素杂质进行定量测试。

(1) ICP-MS 定量测定无机元素

ICP-MS 定量分析条件:载气:氩气;碰撞气:氦气;高频功率:1.2 kW;采样深度:5.0 mm;等离子体气体:8.0 L/min;辅助气:1.10 L/min;载气流速:0.70 L/min;雾室温度:5℃。

将无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙分别溶解制备成质量浓度为 1 000 mg/kg 试样溶液,以 GBW(E) 082429 的 29 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg, $U_r = 3\%$, $k = 2$)、GBW(E) 082431 的 12 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg, $U_r = 3\%$, $k = 2$)、GBW(E) 082430 的 11 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg, $U_r = 3\%$, $k = 2$)和 GBW(E) 082428 的 17 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg, $U_r = 3\%$, $k = 2$)为测量标准,将标准溶液分组稀释成合适的浓度梯度,用 ICP-MS 对试样溶液中的主要无机杂质进行准确定量测试。

(2) ICP-OES 定量测定无机元素杂质

ICP-OES 定量分析条件:载气为氩气;高频功率:1.2 kW;冷却水温度:20℃;观测方向:轴向;观测位置:Low;等离子体气流量:10.0 mL/min;辅助气流量:0.6 mL/min;载气流量:0.7 mL/min;分光器温度:38℃;CCD 温度:-15℃;真空度:2.5 Pa。

将钾、钠、钙、镁、硅、磷元素溶液标准物质稀释至合适的浓度梯度,用 ICP-OES 对试样中上述 7 种杂质元素进行定量测试。

1.4.2 氧、氮、氢元素的测定

以 GBW(E) 020084、GBW(E) 020085、GBW(E) 020088 钢中氧、氮成分分析标准物质和 GBW(E) 020069、GBW(E) 020071 钢中氢成分分析标准物质作为参考标准,采用氧氮氢分析仪对固体无水醋酸钠中的氮元素,氯化锂和氯化钙中的氧、氮、氢元素进行测试。

氧氮氢分析仪的测试条件:吹扫时间:25 s;

排气时间:30 s;分析时间:70 s;排气功率:5.0 kW;分析功率:4.5 kW。

1.4.3 碳、硫元素的测定

以 GBW01146a 纯铁中低碳硫成分分析标准物质为参考标准,采用碳硫分析仪对试剂无水醋酸钠中的硫元素含量进行测试,对氯化锂和氯化钙中的碳、硫元素含量进行测试。

碳硫分析仪的测试条件:使用前将坩埚置于 1 100℃ 马弗炉中灼烧 2 h,冷却后置于干燥器中备用;仪器吹扫时间:15 s;分析时间:40 s,炉功率:100%;助熔剂:0.5 g。

1.4.4 氟、氯、溴的测定

以 GBW(E) 082047 水中氟离子成分分析标准物质、GBW(E) 082048 水中氯离子成分分析标准物质、GBW(E) 082684 水中溴离子溶液标准物质为参考标准物质,采用离子色谱仪对浓度为 50.0 μg/mL 的无水醋酸钠溶液中氟、氯、溴离子含量进行分析测定,对 50.0 μg/mL 的氯化锂和氯化钙溶液中的氟离子和溴离子进行分析测定。

离子色谱仪的测试条件:色谱柱:Metosep A5-150/4.0 (4.0 mm × 150 mm);流速 0.7 mL/min;柱温:35℃;淋洗液:3.2 mmol/L 碳酸钠和 1.0 mmol/L 碳酸氢钠;进样量:20 μL。

1.4.5 挥发性组分与水分含量分析

采用干燥减量法对原料中的挥发性组分与水分含量进行测定,称取原料约 10 g (精确至 0.1 mg),在 (135±2)℃ 条件进行重复干燥,直到两次称量质量差不大于 0.000 1 g 时,视为恒重。挥发性组分与水分含量通过以下公式进行计算:

$$\omega = [(m_1 - m_2)/(m_1 - m_0)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 是称量瓶的质量,g; m_1 是称量瓶和干燥前试剂的质量; m_2 是称量瓶和干燥后试剂的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 化学特征反应定性分析结果

钠离子:称取 0.5 g 无水醋酸钠,加 10 mL 水溶解,用铂丝环蘸取盐酸在火焰上燃烧至无色,再蘸取醋酸钠溶液在酒精灯外焰上灼烧,出现黄色火焰并在数秒中不消失。

锂离子和钙离子:采用与上述相同的操作,灼烧氯化锂溶液出现紫红色火焰,灼烧氯化钙溶液出现砖红色火焰。

氯离子:分别称取 0.1 g 氯化锂和 0.1 g 氯化钙试样,溶解在 10 mL 蒸馏水中,滴加硝酸银溶

液,出现大量的白色沉淀,加入稀硝酸溶液,白色沉淀不溶解,说明溶液中含有氯离子。

醋酸根离子:用 FT-IR 对无水醋酸钠试样进行扫描测试,将所得到的试样谱图与标准谱图进行对照,结果表明试样谱图中各吸收峰的位置与形状和标准谱图完全相同,峰的相对强度基本一致,因此可以判定试样为无水醋酸钠,分析谱图见图 1。

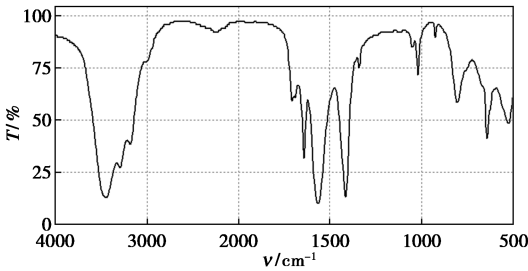


图 1 无水醋酸钠试样红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of anhydrous sodium acetate sample

2.2 无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙纯度测定

2.2.1 无机杂质半定量分析结果

采用 ICP-MS 对无水醋酸钠、氯化锂和氯化钙中所含的无机杂质分别进行半定量测试,测试结果详见表 1~3,从表中结果可知,无水醋酸钠中

表 1 无水醋酸钠中无机杂质半定量测试结果

Tab.1 Semi-quantitative test results of inorganic impurities in anhydrous sodium acetate

序号	元素	含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	序号	元素	含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	Ag	21.01	7	Mn	9.54
2	B	5.69	8	Sr	8.81
3	Ba	2.03	9	Cs	46.03
4	Ca	17.66	10	K	11.19
5	Fe	11.59	11	Li	3.08
6	Mg	30.77	12	Rb	1.56

表 2 氯化锂中无机杂质半定量测试结果

Tab.2 Semi-quantitative test results of inorganic impurities in lithium chloride

序号	元素	含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	序号	元素	含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	Na	41.22	9	Mg	16.78
2	Al	3.55	10	Si	40.55
3	K	39.08	11	Ca	46.81
4	Cr	6.01	12	Ti	1.98
5	Fe	51.17	13	Ni	7.21
6	Cu	60.07	14	Zn	6.44
7	Rb	31.70	15	Cs	3.15
8	Ba	29.11			

表 3 氯化钙中无机杂质半定量测试结果

Tab.3 Semi-quantitative test results of inorganic impurities in calcium chloride

序号	元素	含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	序号	元素	含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	Na	30.02	8	Fe	46.03
2	Mg	8.61	9	Ni	4.69
3	Al	33.54	10	Cu	7.01
4	Si	29.99	11	Zn	16.61
5	K	9.96	12	Sr	66.53
6	Cr	5.43	13	Ba	19.97
7	Mn	6.55	14	Pb	1.16

包含的主要无机杂质有 12 种,氯化锂中主要无机杂质有 15 种,氯化钙中主要无机杂质有 14 种,对上述 3 种原料中所检出的无机杂质分别进行定量分析。

2.2.2 无机杂质定量分析结果

采用 ICP-MS 与 ICP-OES 对无水醋酸钠、氯化锂和氯化钙中所包含的无机杂质进行定量测试,分别重复测试 6 次,取平均值为最终测试结果,测试数据详见表 4,由表中测试结果可知,无水醋酸钠中杂质总含量为 $382.20\mu\text{g}/\text{kg}$,氯化锂中杂质总含量为 $602.67\mu\text{g}/\text{kg}$,氯化钙中杂质总含量为 $519.03\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 4 原料中无机杂质定量测试结果

Tab.4 Quantitative test results of inorganic impurities in raw materials ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	序号	1	2	3	4	5	6
无水醋酸钠	测试值	361.03	400.57	383.69	410.54	389.63	347.71
	平均值	382.20					
	标准偏差	21.74					
氯化锂	测试值	650.55	586.36	559.69	588.01	596.37	635.03
	平均值	602.67					
	标准偏差	30.84					
氯化钙	测试值	549.11	493.56	556.42	504.73	483.22	527.16
	平均值	519.03					
	标准偏差	27.40					

2.2.3 氧、氮、氢、碳、硫含量分析

采用氧氮氢分析仪和碳硫分析仪对无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙中所含的元素进行测定,测量 6 次,取平均值为最终的测量结果,其测量结果见表 5,由表中结果可知可无水醋酸钠中氮、硫总含量为 0.000 90%,氯化锂中氧、氮、氢、碳、硫总含量为 0.003 96%,氯化钙中氧、氮、氢、碳、硫总含量为 0.003 51%。

表 5 原料中氧氮氢碳硫含量

Tab.5 Content of oxygen, nitrogen, hydrogen, carbon and sulfur in raw materials

		1	2	3	4	5	6	平均值	RSD
无水醋酸钠	N	0.000 66%	0.000 83%	0.000 55%	0.000 81%	0.000 78%	0.000 58%	0.000 70%	15.8%
	S	0.000 16%	0.000 23%	0.000 13%	0.000 21%	0.000 27%	0.000 18%	0.000 20%	23.4%
		1	2	3	4	5	6	平均值	RSD
氯化锂	O	0.001 70%	0.000 97%	0.001 30%	0.000 96%	0.001 90%	0.001 60%	0.001 40%	25.5%
	N	0.000 99%	0.001 20%	0.000 89%	0.001 00%	0.001 10%	0.000 82%	0.001 00%	12.6%
	H	0.000 54%	0.000 62%	0.000 41%	0.000 52%	0.000 69%	0.000 48%	0.000 54%	16.8%
	C	0.000 73%	0.000 69%	0.000 90%	0.000 86%	0.000 83%	0.000 74%	0.000 79%	9.6%
	S	0.000 26%	0.000 22%	0.000 25%	0.000 20%	0.000 17%	0.000 28%	0.000 23%	16.3%
		1	2	3	4	5	6	平均值	RSD
氯化钙	O	0.001 10%	0.001 80%	0.001 00%	0.001 40%	0.000 93%	0.000 89%	0.001 20%	27.0%
	N	0.000 94%	0.001 10%	0.000 92%	0.000 85%	0.001 00%	0.000 88%	0.000 95%	8.7%
	H	0.000 44%	0.000 61%	0.000 42%	0.000 55%	0.000 67%	0.000 58%	0.000 55%	16.4%
	C	0.000 77%	0.000 52%	0.000 61%	0.000 55%	0.000 66%	0.000 70%	0.000 64%	13.5%
	S	0.000 13%	0.000 17%	0.000 20%	0.000 15%	0.000 19%	0.000 16%	0.000 17%	14.1%

2.2.4 氟、氯、溴含量分析

采用离子色谱仪对无水醋酸钠中氟离子、氯离子和溴离子含量进行分析测定,对氯化锂与氯化钙中氟离子和溴离子进行分析测定。结果表明原料无水醋酸钠中未检出氟、氯、溴,氯化锂与氯化钙中未检出氟和溴,离子色谱仪测定氟、氯、溴的检出限分别为 0.005、0.001 和 0.009 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.2.5 挥发性组分与水分含量分析

对无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙中的挥发性组分与水分含量平行测 6 次,以 6 次测量结果的平均值作为挥发性组分与水分含量的结果,分析结果见表 6,从表中数据结果可知原料无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙中挥发性组分与水分的含量分别为 0.004 2%、0.002 1%、0.002 7%。

表 6 原料中挥发性组分与水分含量测试结果

Tab.6 Volatile components and moisture content test results in raw materials

	序号	1	2	3	4	5	6
无水醋酸钠	测试值	0.004 9%	0.003 8%	0.004 4%	0.003 5%	0.004 6%	0.004 0%
	平均值	0.004 2%					
	标准偏差	0.000 49%					
	序号	1	2	3	4	5	6
氯化锂	测试值	0.002 2%	0.002 3%	0.002 3%	0.001 5%	0.002 4%	0.001 8%
	平均值	0.002 1%					
	标准偏差	0.000 32%					
	序号	1	2	3	4	5	6
氯化钙	测试值	0.002 6%	0.003 3%	0.002 5%	0.002 6%	0.003 2%	0.002 1%
	平均值	0.002 7%					
	标准偏差	0.000 41%					

2.3 原料纯度测定结果汇总

采用杂质扣除法按照公式(1)计算得到各原料的纯度值。

2.4 原料纯度的不确定度评定

无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙的纯度值均采用杂质扣除法进行测定,其不确定度来源主要有用 ICP 方法测定无机杂质引入的不确定度,氧氮氢碳硫测定过程中引入的不确定度,氟氯溴测定过

表 7 无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙纯度测试结果

Tab.7 Purity test results of anhydrous sodium acetate, lithium chloride and calcium chloride

测试项目	无机杂质/%	氧氮氢碳硫/%	氟氯溴	水分与挥发性组分/%	杂质总量/%	纯度/%
无水醋酸钠	0.038 22	0.000 90	—	0.004 2	0.043 32	99.956
氯化锂	0.060 27	0.003 96	—	0.002 1	0.066 33	99.933
氯化钙	0.051 90	0.003 51	—	0.002 7	0.058 11	99.941

程中引入的不确定,挥发性组分与水分含量测定中引入的不确定度。下面以无水醋酸钠的纯度不确定度评定为例,选取代表元素对其测量过程的不确定度进行评定^[14,15]。

2.4.1 ICP 方法测无机杂质引入的标准不确定度, u_1

2.4.1.1 ICP 方法检出限引入的相对标准不确定度

采用 ICP-MS 和 ICP-OES 测量无水醋酸钠中无机杂质的含量,对于含量低于检出限的元素,其含量为检出限的一半,相对标准不确定度以 100% 计,其总标准不确定度为 0.466 $\mu\text{g}/\text{kg}$,低于检出限杂质的总含量为 2.097 $\mu\text{g}/\text{kg}$,则由未检出杂质引入的相对标准不确定度:

$$(0.466/2.097) \times 100\% = 22.23\%$$

2.4.1.2 对于检出元素,其不确定度的主要来源有:标准溶液引入的不确定度($u_{r,\text{std}}$)、样品溶液配制引入的不确定度($u_{r,\text{sam}}$)、标准曲线引入的不确定度($u_{r,c}$)。下面以无水醋酸钠中检出元素银(Ag)为例,详细陈述其测量过程中引入的不确定度分量。

2.4.1.3 标准溶液引入的相对标准不确定度, $u_{r,\text{std}}$

(1)标准溶液本身引入的相对标准不确定度, $u_{1,r,\text{std}}$

在实验中所使用的标准溶液为国家二级溶液标准物质 GBW(E)082429 的 29 种元素混合溶液标准物质(10.0 mg/kg , $U_r = 3\%$, $k = 2$),则由标准溶液本身引入的相对标准不确定度为:

$$u_{1,r,\text{std}} = 3\%/2 = 1.50\%$$

(2)标准溶液稀释过程中引入的相对标准不确定度, $u_{2,r,\text{std}}$

所使用的标准溶液的证书值为 10.0 mg/kg ,采用重量法将其分别稀释至 5.00、10.0、20.0、35.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在标准溶液稀释至过程中称取标准溶液最小质量为 0.2 g,此时引入的相对标准不确定度最大,因此取该值进行计算。由于在稀释过程中仅用到了分析天平,因此天平称量引入的不确定度分量如下:

天平称量示值误差引入的相对标准不确定度:

$$[\sqrt{2 \times (0.05/\sqrt{3})^2} / (0.2 \times 1000)] \times 100\% = 0.021\%$$

天平称量重复性引入的相对标准不确定度为:0.022%。

空气浮力校正引入的相对标准不确定度为:0.097%。

由于稀释至目标浓度过程中共计称量 2 次,故标准溶液稀释过程中引入的相对标准不确定度为:

$$u_{2,r,\text{std}} = \sqrt{2 \times [(0.021\%)^2 + (0.022\%)^2 + (0.097\%)^2]} = 0.144\%$$

综上所述,标准溶液引入的相对标准不确定度为:

$$u_{r,\text{std}} = \sqrt{(u_{1,r,\text{std}})^2 + (u_{2,r,\text{std}})^2} = \sqrt{(1.50\%)^2 + (0.144\%)^2} = 1.51\%$$

2.4.1.4 样品溶液配制引入的不确定度, $u_{r,\text{sam}}$

称取干燥后的无水醋酸钠 1.000 g 溶解在 999.0 g 的超纯水中,得到浓度为 1 000 mg/kg 的样品溶液,在制备过程中天平称量引入的不确定度包括称量溶质和溶剂两部分。

(1)天平称量溶质引入的相对标准不确定度分量, $u_{1,r,\text{sam}}$

天平称量示值误差引入的相对标准不确定度:0.004%。

天平称量重复性引入的相对标准不确定度为:0.026%。

空气浮力校正引入的相对标准不确定度为:0.003%。

则称量 1.000 g 原料引入的相对标准不确定度为:

$$u_{1,r,\text{sam}} = \sqrt{(0.004\%)^2 + (0.026\%)^2 + (0.003\%)^2} = 0.027\%$$

(2)天平称量溶剂引入的相对标准不确定度分量 $u_{2,r,\text{sam}}$

天平称量示值误差引入的相对标准不确定度:0.009%。

天平称量重复性引入的相对标准不确定度为:0.001%。

空气浮力校正引入的相对标准不确定度为:0.089%。

则由称量 999.0 g 超纯水引入的相对标准不确定度为:

$$u_{2,r,\text{sam}} = \sqrt{(0.009\%)^2 + (0.001\%)^2 + (0.089\%)^2} = 0.090\%$$

将上述不确定度分量进行合成,得到配制无水醋酸钠样品溶液过程中引入的相对标准不确定度:

$$u_{r,\text{sam}} = \sqrt{(0.027\%)^2 + (0.090\%)^2} = 0.094\%$$

2.4.1.5 标准曲线引入的相对标准不确定度, $u_{r,C}$

标准曲线引入的不确定度包括两部分,分别是标准曲线拟合引入的不确定度和测量重复性引入的不确定度。

(1)标准曲线拟合引入的相对标准不确定度, $u_{1,r,C}$

标准曲线方程为:

$$y = a + bx$$

其中: y 为仪器响应值, b 为标准曲线斜率, x 为浓度值, a 为校准曲线截距。

标准曲线拟合引入的标准不确定度通过下式进行计算得到^[16]:

$$u(x) = (s/b) \times$$

$$\sqrt{1/p + 1/n + (\bar{x}_s - \bar{x})^2 / \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

其中: s 为标准曲线的残余标准偏差; b 为标准曲线的斜率; p 为对同一样品平行测定的次数; n 为标准曲线各浓度点的总测量次数; $\bar{x}_s$ 为待测元素的测量浓度平均值; $\bar{x}$ 为标准溶液浓度平均值; x_i 为标准曲线中各点的浓度值。

标准曲线的残余标准偏差 s 计算公式如下:

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n - 2)} \quad (4)$$

其中: y_i 为第 x_i 点对应的响应值; $\hat{y}_i$ 为第 x_i 点带入标准曲线得到的理论响应值; n 为参与标准曲线的浓度点和响应值的个数。

Ag 元素的标准曲线为 $y = 32.167x + 2.634$, 样品平行测量 6 次, 故 $P = 6$, 标准曲线共计 6 个点, 分别为 0.00、5.00、10.0、20.0、35.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 每个点重复测 3 次, 故 $n = 18$, 计算得到标准溶液浓度平均值为 $\bar{x} = 20.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, Ag 元素的测量浓度平均值 $\bar{x}_s = 21.01 \mu\text{g}/\text{kg}$, 校准曲线斜率 $b = 32.167$, 标准曲线中各浓度点重复测 3 次, 由上述公式(4)计算得到标准曲线残余标准偏差 s 为 7.694, 根据公式(3)计算得到由标准曲线拟合引入的标准不确定度为 $u_c = 0.113 \mu\text{g}/\text{kg}$, 其相对标准不确定度为 $u_{1,r,C} = 0.538\%$ 。

(2)测量重复性引入的相对标准不确定度, $u_{2,r,C}$

每个样品重复测量 6 次, 以 6 次测量结果平均值的标准偏差作为测量重复性引入的标准不确定度, 对于检出元素 Ag, 其测量重复性引入的相对标准不确定度计算结果如表 8 所示。

对于上述不确定度分量进行合成, 标准曲线测量过程引入的相对标准不确定度为:

$$u_{r,C} = \sqrt{(0.538\%)^2 + (0.676\%)^2} = 0.864\%$$

表 8 原料中无机杂质测量重复性引入的相对标准不确定度(以 Ag 为例)

Tab.8 Relative standard uncertainty introduced by measurement repeatability of inorganic impurities in raw materials (Ag as an example)

元素	测量平均含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准偏差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	相对标准 不确定度
Ag	21.013	0.349	0.142	0.676%

则检出元素 Ag 测量过程中引入的相对标准不确定度计算结果如下:

$$u_r(\text{Ag}) = \sqrt{u_{r,\text{std}}^2 + u_{r,\text{sam}}^2 + u_{r,c}^2} = \sqrt{(1.51\%)^2 + (0.094\%)^2 + (0.864\%)^2} = 1.75\%$$

根据纯度定值结果, 共计检出元素为 12 种, 则检出元素总的相对标准不确定度为 20.91%。对上述检出和未检出元素的相对标准不确定度进行合成, 得到无机杂质测量引入的相对标准不确定度为:

$$\sqrt{(22.23\%)^2 + (20.91\%)^2} = 30.52\%$$

则由 ICP 测无水醋酸钠中无机杂质引入的标准不确定度为:

$$u_1 = 0.044\% \times 30.52\% = 0.0135\%$$

2.4.2 氧、氮、氢、碳、硫测量引入的标准不确定度, u_2

无水醋酸钠中氮、硫 6 次测量的标准偏差分别为 0.000 11% 和 0.000 05%, 则由氮、硫测量结果平均值引入的标准不确定度为:

$$u_2 = \sqrt{u_N^2 + u_S^2} =$$

$$\sqrt{(0.00011\%/\sqrt{6})^2 + (0.00005\%/\sqrt{6})^2} = 0.00005\%$$

2.4.3 氟、氯、溴测量引入的标准不确定度, u_3

采用离子色谱仪对无水醋酸钠中氟、氯、溴的含量进行测定, 其含量均低于检出限, 因此取其含量为检出限的一半, 相对标准不确定度以 100% 计, 氟、氯、溴杂质的总含量为 0.010 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 其标准不确定度为 0.003 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 则由氟、氯、溴杂质引入的相对标准不确定度为 28.57%, 由离子色谱仪测无水醋酸钠种杂质引入的标准不确定度为:

$$u^3 = 0.044\% \times 28.57\% = 0.0126\%$$

2.4.4 挥发性组分与水分测量引入的标准不确定度, u_4

无水醋酸钠中挥发性组分与水分 6 次测量的标准偏差为 0.000 49%, 则由挥发性组分与水分测量结果平均值引入的标准不确定度:

$$u_4 = 0.00049\%/\sqrt{6} = 0.0002\%$$

综上所述,对原料无水醋酸钠用 ICP 测定无机杂质引入的不确定度,氧氮氢碳硫测定过程中引入的不确定度,氟氯溴测定过程中引入的不确定度,挥发性组分与水分含量测定中引入的不确定度进行合成,得到无水醋酸钠纯度测量结果引入的标准不确定度为:

$$u_{\text{NaAc}} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 0.0185\% \approx 0.019\%$$

取包含因子 $k=2$,置信概率约为 95%,则无水醋酸钠的纯度为 99.956%±0.038%。

按照上述不确定度评定过程,分别对原料氯化锂和氯化钙纯度引入的不确定度进行评定,评定结果详见表 9。

表 9 无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙的纯度值及扩展不确定度

Tab.9 Purity and expanded uncertainty of anhydrous sodium acetate, lithium chloride and calcium chloride

原料	纯度值/ %	标准不确定度/ %	扩展不确定度/%, $k=2$
无水醋酸钠	99.956	0.019	0.038
氯化锂	99.933	0.027	0.054
氯化钙	99.941	0.024	0.048

3 结论

原料试剂纯度值准确与否对使用者至关重要,它关系到所配制溶液量值是否准确,实验结果是否可靠,对于标准物质生产与使用行业尤为重要。因此,采用可靠的实验方法对原料纯度进行定值测定是非常有必要的。在本文中,采用 ICP-MS、ICP-OES、氧氮氢分析仪、碳硫分析仪、离子色谱仪对原料无水醋酸钠、氯化锂、氯化钙中的无机杂质含量进行分析测定,采用干燥减量法对原料中的挥发性组分与水分含量进行测定,使用杂质扣除法计算得到原料的纯度值。通过对每种分析方法引入的不确定度进行了详细评定,得到原料纯度的不确定度评定结果,原料纯度定值结果可用于标准物质的研制、相关溶液的配制与使用。

参考文献:

[1] 国家质量监督检验检疫总局.标准物质通用术语和定

义:JJF1005—2016[S].北京:中国质检出版社,2016.

- [2] 赵艳,李娜,谢艳艳,等.标准物质及其在分析测试中的重要作用[J].中国标准化,2019,19:185-190.
- [3] 李秀琴,逯海,李红梅,等.食品安全化学计量技术与标准物质发展[J].食品安全质量检测学报,2018,9(15):3 891-3 896.
- [4] 管阳凡,杨惠琴,郭德华.农药残留检测用联苯三唑醇和丙硫菌唑标准物质的定值与不确定度评估[J].理化检验-化学分册,2019,55(1):91-96.
- [5] 张丽芳,张亮,杜瑞焕,等.气相色谱法测定蔬菜中农药残留量的测量不确定度评定[J].计量学报,2022,43(7):965-972.
- [6] 刘淑华,王冰玥,王骏,等.气相色谱-质谱联用仪校准质量准确性用异辛烷中硬脂酸甲酯溶液标准物质研制及不确定度评定[J].化学分析计量,2021,30(7):1-7.
- [7] 邓晓辉,项珍,张丽.液相色谱-原子荧光联用仪最小检测量检定结果的不确定度评定[J].计量与测试技术,2021,48(1):106-107;114.
- [8] 于飞,郭建亭.液相色谱检测仪示差折光率检测器不确定度评定及影响因素[J].现代商贸工业,2020,41(23):158-159.
- [9] 孙倩芸,李锋丽,杨焕蝶,等.锰纯度定值及其单元素溶液标准物质的研制[J].化学分析计量,2019,28(5):1-5.
- [10] 孙倩芸,吕邓义,高捷,等.锑元素溶液标准物质的研制[J].化学试剂,2022,44(3):462-467.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局.电解质分析仪:JJG 1051—2021[S].北京:中国质检出版社,2021.
- [12] 王潇磊,李明,郑瑶,等.ICP-MS 在线监测地表水中 23 种元素的应用[J].能源与环保,2022,44(2):132-137.
- [13] 叶艺伟.ICP-OES 测定土壤中多种元素的研究[J].福建分析测试,2022,31(3):34-38.
- [14] 李红梅,孟凡敏,卢晓华,等.标准物质质量控制及不确定度评定[M].北京:中国质检出版社,2014.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局.测量不确定度评定与表示:JJF 1059.1—2012[S].北京:中国质检出版社,2012.
- [16] 刘渊,丁建华,王茂仁.直线拟合中的不确定度计算[J].物理与工程,2009,19(2):25.