

研究报告(232 ~ 237)

# 火焰原子吸收光谱法测定汽油中锰的不确定度评价

贾 苒,白正伟,林 玉,何承跃

(中石化洛阳工程有限公司,河南 洛阳 471003)

摘要:分析与讨论了汽油中锰含量测定过程中的不确定度来源,并对各个不确定度分量进行量化与合成,计算出火焰原子吸收光谱法测定汽油中锰含量的相对合成不确定度为 0.083(锰含量约为 10 mg/L),扩展不确定度  $U$  为 1.8 mg/L(置信水平为 95%, $k=2$ )。比较各个不确定度分量可知,测定结果的不确定度主要源自标准工作溶液的最小二乘法拟合。

关键词:原子吸收光谱法;汽油;锰;不确定度

中图分类号:O657.3

文献标志码:A

文章编号:1006-3757(2013)04-0232-06

汽油中的锰元素源自于汽油抗爆剂甲基环戊二烯三羰基锰(MMT),MMT 虽然是一种经济、有效的辛烷值改进剂,但是其中的锰仅有很少一部分从排气管排出,绝大部分仍滞留在发动机、催化器和排气系统内。滞留的锰会引起火花塞失灵、排气门寿命缩短和燃烧室积碳等问题。而随尾气排出的锰可能直接危害汽车尾气净化系统的三元催化转化器,同时增加大气中重金属含量从而危害人体健康<sup>[1-2]</sup>。因此,基于环保排放和汽油产品升级的要求,汽油中锰元素的含量是衡量汽油产品质量的不可或缺的技术指标,其测量结果直接关系到汽油产品是否合格的判定,因此,必须对锰元素测量结果的可信与可靠程度进行评定与判断,即对测量结果的不确定度进行分析。测量不确定度的评定与表示主要是从计量学的角度,结合测量结果形成的整个过程,通过各分量的不确定度计算出来<sup>[3]</sup>。

本文对测量过程中引入的各个不确定度分量逐一进行评价与计算,进一步比较各个不确定度分量,找出影响检测结果的关键因素,为该方法的优化和评定测量结果的有效性提供了科学依据,同时对外标法测定汽油中其他金属元素含量的不确定度评价均具有很好的借鉴和参考作用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与测量条件

PE-AA800 型原子吸收分光光谱仪;锰空心阴极灯。

仪器工作条件:灯电流 20 mA,检测波长:279.5 nm,狭缝 0.2 H,空气流量 26.0 L/min,乙炔气流量 2.0 L/min。

### 1.2 试剂

甲基异丁基甲酮(MIBK,分析纯);结晶碘(分析纯);甲苯(分析纯);氯化锰标准物质( $MnCl_2 \cdot H_2O$ ,纯度为 99.5%~100.5%);氯化甲基三辛基铵(东京化成工业株式会社)。

### 1.3 测定原理

汽油试样用甲基异丁基甲酮稀释,加入碘-甲苯和季铵盐与烷基化合物反应使之稳定,用火焰原子吸收光谱仪在 279.5 nm 处测定试样中的锰含量。

根据石油化工推荐标准 SH/T 0711-2002<sup>[4]</sup>中的步骤可得出以下测试步骤流程图(图 1)。

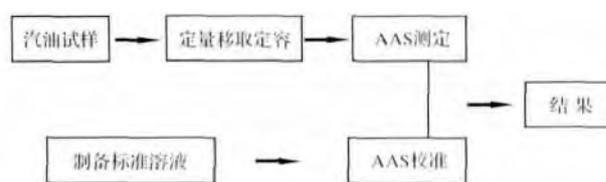


图 1 汽油中锰含量测定流程图

Fig. 1 Flowchart of determination of manganese content in gasoline

### 1.4 测定步骤

#### 1.4.1 配制试样溶液

依照石油化工推荐标准 SH/T 0711-2002<sup>[4]</sup>中 9.1~9.3 中所描述的步骤,用 5 mL 单标移液管准

收稿日期:2013-09-29; 修订日期:2013-11-13.

作者简介:贾苒(1983-)女,硕士研究生,工程师,主要从事汽柴油等油品分析研究. E-mail: jiaran.lpec@sinopec.com

确地移取 2 份待测汽油试样至 50 mL 棕色容量瓶中,加入适量碘-甲苯溶液以及季铵盐溶液,最后用 MIBK 稀释并定容至 50 mL.

1.4.2 配制标准工作溶液

依照石油化工推荐标准 SH/T 0711-2002<sup>[4]</sup> 中 6.14~6.15 和 8.1~8.2 的步骤配制标准工作溶液,分别配制锰标准贮备液 A 以及标准工作溶液 B、C、D.

1.4.3 测定标准工作溶液

在火焰原子吸收光谱仪达到实验要求即操作条件稳定(见 1.1 中所述)的条件下,分别测定各标准工作溶液的吸光度.

1.4.4 测定试样溶液

在火焰原子吸收光谱仪达到实验要求即操作条件稳定(见 1.1 中所述)的条件下,测定试样溶液的吸光度.

2 不确定度的数学模型与来源

2.1 测试过程的数学模型

根据测量原理建立数学模型如下:

$$w = \frac{c_0 \times V_2}{V_1}$$

式中:  $w$ —汽油试样中的锰元素含量,mg/L;  $c_0$ —由标准工作曲线计算出的待测溶液中锰浓度,mg/L;  $V_1$ —汽油试样的移取体积,μL;  $V_2$ —汽油试样待测溶液的体积,μL.

2.2 不确定度的来源分析

根据测试过程的步骤,绘制出锰含量测定过程的初步不确定度因果图如图 2 所示.

将初步因果图进行简化合并后,得到简化的不确定度来源因果图如图 3.

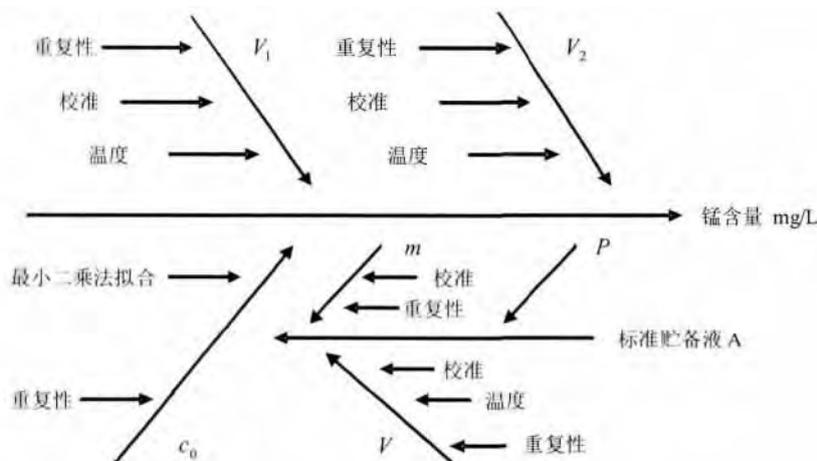


图 2 汽油中锰含量测定不确定度来源的初步因果图

Fig. 2 Preliminary causality diagram of uncertainty resources of determination of manganese content in gasoline

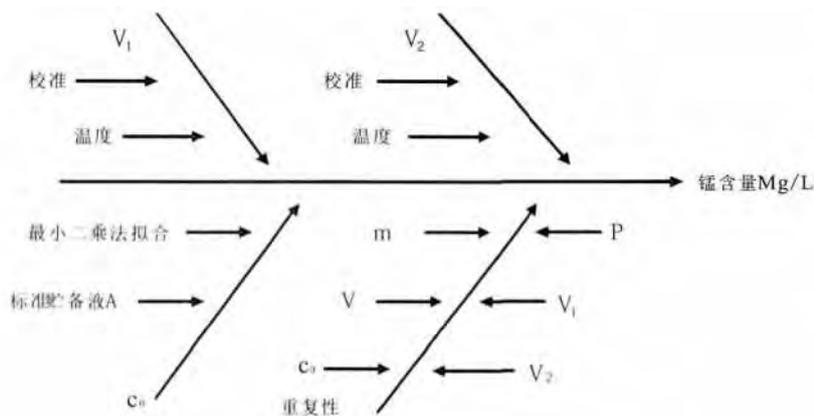


图 3 汽油中锰含量测定不确定度分量的因果图

Fig. 3 Final causality diagram of uncertainty resources of determination of manganese content in gasoline

由鱼刺因果关系图可知,火焰原子吸收光谱法测定汽油中锰含量的不确定度主要有以下 4 个来源:(1) 标准贮备液 A 配制引入的不确定度. 用于最小二乘法拟合的标准工作溶液是由标准贮备液 A 逐级稀释配制而成,而拟合计算  $c_0$  使用线性最小二乘法拟合曲线程序的前提是假定横坐标的量的不确定度远小于纵坐标的量的不确定,因此,通常的  $c_0$  不确定度计算仅仅与吸光度不确定度有关,而与校准溶液的不确定度无关,也不与从同一溶液中逐级稀释产生必然的相关性,即标准溶液的不确定度足够小以致于可以忽略<sup>[5]</sup>,所以只需评价标准贮备液 A 的不确定度;(2) 最小二乘法拟合校准曲线得出的  $c_0$  产生的不确定度;(3) 汽油试样移取及稀释定容过程中所产生的不确定度;(4) 实验测试过程中随机效应导致的不确定度(重复性的不确定度).

### 3 不确定度分量的评定

#### 3.1 标准贮备溶液 A 的相对不确定度 $u_{rel}(std)$

标准贮备液 A 引入的不确定度,主要由标准物质氯化锰的纯度  $P$ 、氯化锰的称量  $m$  以及溶液稀释定容  $V$  产生.

##### 3.1.1 氯化锰标准物质纯度引入的相对不确定度 $u_{rel}(P)$

根据标准物质证书所给出的氯化锰标准物质的纯度为 99.5% ~ 100.5%,半宽为 0.5%,为扩展不确定度,按照矩形均匀分布,氯化锰标准物质的标准不确定度为:  $\frac{0.5\%}{\sqrt{3}} = 0.0029$ ,则氯化锰标准物质

纯度引入的相对不确定度为  $u_{rel}(P) = \frac{0.0029}{1} = 0.0029$ .

##### 3.1.2 氯化锰标准物质称量引入的相对不确定度 $u_{rel}(m)$

实验中使用万分之一的电子分析天平,氯化锰标准物质的称样量为 0.172 9 g,根据天平检定证书中称量允差为  $\pm 0.001$  g,取均匀分布,则天平的标准不确定度:  $u_{天平}(m) = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.00058$  g. 由于氯化锰标准物质称量是 2 次称量(称皮重,称总重),所以标准物质称量引入的标准不确定度为:  $u(m) = \sqrt{(0.00058)^2 + (0.00058)^2} = 0.00082$  g,则氯化锰标准物质称量所引入的相对不确定度

$$\text{为 } u_{rel}(m) = \frac{0.00082}{0.1729} = 0.0047.$$

##### 3.1.3 标准贮备液溶液 A 配制过程中定容所引入的不确定度 $u_{rel}(V)$

标准贮备液 A 定容稀释所用为 250 mL 容量瓶,250 mL 容量瓶的最大容量允差<sup>[6]</sup>为  $\pm 0.15$  mL,按照三角形分布,则体积校准产生的不确定度为  $\frac{0.15}{\sqrt{6}} = 0.061$  mL.

假设实验室温度变化为  $\pm 5$  °C,定容所用溶剂为 MIBK 属于有机溶剂,故根据 CNAS - GLO6<sup>[5]</sup> 的规定有机溶剂的膨胀系数为  $1.0 \times 10^{-3}$ ,按照均匀分布,温度变化效应产生的不确定度为  $\frac{250 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.72$  mL.

因此 250 mL 容量瓶引入的标准不确定度为:  $u(V) = \sqrt{0.061^2 + 0.72^2} = 0.72$  mL,引入的相对不确定度为  $u_{rel}(V) = \frac{0.72}{250} = 0.0029$ .

综合标准物质称量、纯度以及稀释定容引入的相对不确定度,计算得出标准贮备溶液 A 引入的相对不确定度为:

$$u_{rel}(std) = \sqrt{u_{rel}(P)^2 + u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(V)^2} = 0.0062.$$

#### 3.2 最小二乘法拟合标准曲线校准得出 $c_0$ 时所产生的不确定度 $u_{rel}(c_0)$

火焰原子吸收光谱仪测定一系列浓度的锰标准溶液,得到相应的吸光值  $A$ ,用最小二乘法拟合得到直线方程  $A = a + b \times c$  ( $a$  为截距, $b$  为斜率)和其相关系数  $R$ ,见表 1.

表 1 最小二乘法拟合的锰浓度 - 吸光度直线方程  
Table 1 Fitting linear equation of manganese content - absorbance

	浓度 $C$ / (mg/L)	吸光度		
		$A_1$	$A_2$	$A_3$
Mn	0	-0.001	-0.001	-0.002
	1.321	0.369	0.370	0.370
	2.642	0.678	0.678	0.680
	3.963	0.932	0.936	0.935
$A = 0.0279 + 0.2359 \times c$		$R = 0.9966$		

测定过程中对汽油试样溶液进行 3 次测量,由直线方程求得平均浓度  $c_0$ , 则  $c_0$  的标准不确定度的计算公式为<sup>[3]</sup>:

$$u(c_0) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{(n-1)S_x^2}} \quad (1)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (a + bc_j)]^2}{n-2}}$$

$$\bar{c} = \frac{\sum_{j=1}^n c_j}{n}$$

其中,  $S_R$  是标准溶液吸光度的残差的标准差<sup>[3]</sup>;  $\bar{c}$  为标准溶液的平均浓度<sup>[3]</sup>;  $S_x$  为标准工作溶液浓度的标准偏差;  $n$  为标准溶液的测定次数,  $n = 3 \times 4 = 12$ ;  $P$  为  $c_0$  的测定次数,  $P = 3$ . 由最小二乘法拟合曲线求得  $c_0$  所产生的标准不确定度  $u(c_0)$  如表 2 所示.

表 2 最小二乘法拟合的不确定度评定结果

Table 2 Results of uncertainty evaluation of least square fitting

	$c_0 / (\text{mg/L})$	$\bar{c} / (\text{mg/L})$	$S_R$	$S_x$	$u(c_0) / (\text{mg/L})$	$u_{rel}(c_0)$
锰元素	1.081	1.982	0.03162	1.542	0.090	0.083

### 3.3 汽油样品制备过程中的不确定度

#### 3.3.1 汽油试样移取引入的不确定度 $u_{rel}(V_1)$

定量移取待测汽油试样时,采用 5 mL 的单标移液管,5 mL 的单标移液管的最大容量允差<sup>[6]</sup>为  $\pm 0.015 \text{ mL}$ ,按照三角形分布,则体积校准产生的不确定度为:

$$\frac{0.015}{\sqrt{6}} = 0.0061 \text{ mL}$$

假设实验室温度变化为  $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,汽油属于有机溶剂,故根据 CNAS - GL06<sup>[5]</sup>的规定有机溶剂的膨胀系数为  $1.0 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ ,按照均匀分布,温度变化效应产生的不确定度为:

$$\frac{5 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.014 \text{ mL}$$

因此,单标 5 mL 移液管引入的标准不确定度为:

$$u(V_1) = \sqrt{0.0061^2 + 0.014^2} = 0.015 \text{ mL}$$

引入的相对不确定度为:

$$u_{rel}(V_1) = \frac{0.015}{5} = 0.0030$$

#### 3.3.2 汽油试样溶液稀释引入的不确定度 $u_{rel}(V_2)$

待测试样溶液定容至 50 mL 容量瓶中,50 mL 容量瓶的最大容量允差<sup>[6]</sup>为  $\pm 0.05 \text{ mL}$ ,按照三角形分布,则体积校准产生的不确定度为:

$$\frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.020 \text{ mL}$$

假设实验室温度变化为  $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,定容所用溶剂为 MIBK 属于有机溶剂,故根据 CNAS - GL06<sup>[5]</sup>的规定有机溶剂的膨胀系数为  $1.0 \times 10^{-3}$ ,按照均匀分布,温度变化效应产生的不确定度为:

$$\frac{50 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.14 \text{ mL}$$

因此,50 mL 容量瓶引入的标准不确定度为:

$$u(V_2) = \sqrt{0.020^2 + 0.14^2} = 0.14 \text{ mL}$$

引入的相对不确定度为:

$$u_{rel}(V_2) = \frac{0.14}{50} = 0.0028$$

### 3.4 实验过程随机效应导致的不确定度 $u_{rel}(\bar{w})$

在测试条件下进行重复性实验,对同一样品进行了 6 次独立测试,测定结果及不确定度评定结果见表 3.

### 3.5 各个不确定度分量的比较

综合上述计算与评定可将各个分量的不确定度汇总如表 4 和图 4.

由表 4 和图 4 中各个不确定度分量的比较可看出,锰含量测定的不确定度主要来源是最小二乘法拟合所产生的不确定度分量,其次是标准溶液配制引入的不确定度,汽油试样的移取与定容以及测试重复性引入的不确定度相对较小.

表 3 测试过程随机效应导致的不确定度评定结果

Table 3 Results of uncertainty evaluation of random effects in test

	测定结果/(mg/L)						$\bar{w}$	$S(\bar{w})$	$u(\bar{w})$	$u_{rel}(\bar{w})$
	1	2	3	4	5	6				
锰含量	10.67	10.76	10.85	10.88	10.88	10.82	10.81	0.07483	0.053	0.0049

注<sup>[3]</sup>:  $u(\bar{w}) = \frac{S(\bar{w})}{\sqrt{n}}$  ( $n = 2$ , 每个样品平行测定 2 次),  $u_{rel}(\bar{w}) = \frac{u(\bar{w})}{\bar{w}}$ .

表 4 各个不确定度分量的汇总表

Table 4 List of uncertainty components

不确定度分量	分量概述	相对不确定度
$u_{rel}(std)$	标准溶液配制过程产生的不确定度	0.0062
$u_{rel}(c_0)$	标准曲线最小二乘法拟合产生的不确定度	0.083
$u_{rel}(V_1)$	汽油试样移取体积产生的不确定度	0.0030
$u_{rel}(V_2)$	汽油试样待测溶液定容产生的不确定度	0.0028
$u_{rel}(\bar{w})$	实验过程随机效应(重复性)导致的不确定度	0.0049

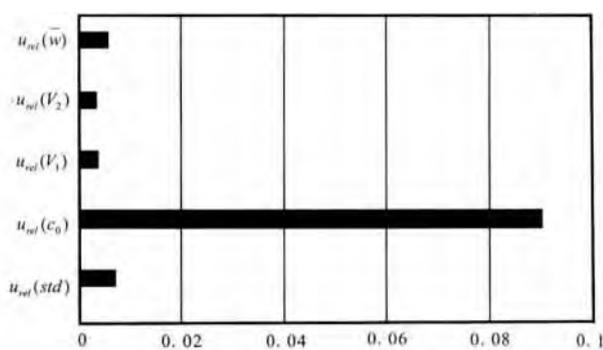


图 4 不确定度各个分量的比较

Fig. 4 Comparison of uncertainty components

### 3.6 合成不确定度和扩展不确定度

当汽油中锰含量大约在 10 mg/L 的水平时,火焰原子吸收法测定汽油中锰含量的相对合成不确定度为<sup>[3]</sup>:

$$u_{crel}(w) = \sqrt{u_{rel}(std)^2 + u_{rel}(c_0)^2 + u_{rel}(V_1)^2 + u_{rel}(V_2)^2 + u_{rel}(\bar{w})^2} = 0.083 \quad (2)$$

合成不确定度<sup>[3]</sup>:

$$u_c(w) = u_{crel}(w) \times \bar{w} = 10.81 \times 0.083 = 0.90 \text{ mg/L} \quad (3)$$

在 95% 置信度水平下,取扩展因子  $k = 2$ , 则火

焰原子吸收法测定汽油中锰含量的扩展不确定度<sup>[3]</sup>:

$$U = 2 \times u_c(w) = 1.8 \text{ mg/L} \quad (4)$$

## 4 结论

汽油中锰含量测定过程中的不确定度来源有:标准贮备液 A 配制过程产生的不确定度、标准曲线最小二乘法拟合计算  $c_0$  产生的不确定度、汽油试样配制稀释过程引入的不确定度以及测试过程中随机效应导致的不确定度。通过分析并计算得出结论如下:汽油中锰含量测定的主要不确定度来源为标准曲线最小二乘法拟合引入的,当汽油锰含量大约在 10 mg/L 时,其测量结果的相对合成不确定度为 0.083 mg/L,在 95% 置信度水平下,取扩展因子  $k = 2$ ,则汽油中锰含量测定的扩展不确定度为  $U = 1.8$  mg/L,测量结果可表示为  $(10.81 \pm 1.8)$  mg/L.

### 参考文献:

- [1] 杨勇. 原子吸收光谱法测定汽油中锰含量影响因素考察[J]. 测试与评定 2010(6):79-83.
- [2] 李兴林,刘效禹. 汽油抗爆剂 MMT 的发展与应用[J]. 当代化工 2012(8):810-813.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.1-2012, 测量不确定度评定与表示[S].
- [4] 国际经济贸易委员会. SH/T 0711-2002, 汽油中锰

- 含量测定法(原子吸收光谱法) [S].
- [ 5 ] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS - GL06: 2006 化学分析中不确定度的评估指南[S].
- [ 6 ] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196 - 2006 ,中华人民共和国国家计量检定规程(常用玻璃量器) [S].

## Uncertainty Evaluation of the Determination of Manganese Content in Gasoline by Flame Atomic Absorption Spectrometry

JIA Ran , BAI Zheng - wei , LIN Yu , HE Cheng - yue  
(Luoyang Petrochemical Engineering Corporation/Sinopec Luoyang 471003 , China)

**Abstract:** The uncertainty resources of the determination of manganese content in gasoline were analyzed. Every component of the uncertainty was quantified and compounded. The results showed that when the content of manganese in the gasoline sample is about 10 mg/L , the relative uncertainty is 0.083 , and the expanded uncertainty is 1.8 mg/L ( the confidence level: 95% , the coverage factor  $k=2$  ). Comparing the uncertainty components , it shows that the main uncertainty source is from the curve fitting process using least square method.

**Key words:** FAAS; gasoline; manganese; uncertainty

**Classifying number:** O657.3

### 请速订阅 2014 年《分析测试技术与仪器》

如果您想

了解当代分析测试领域的新进展与新动向  
交流分析测试研究的新理论与新成果  
开发分析测试研究工作的新技术与新方法  
扩展分析测试仪器的新用途与新功能  
研制分析测试的新仪器与新组件

.....

请您订阅向国内外公开发行的《分析测试技术与仪器》杂志,刊号  $\frac{\text{ISSN } 1006 - 3757}{\text{CN } 62 - 1123 / 06}$  ,邮发代号:54 - 90 ,

定价:12 元/册,全年定价 48 元. 投稿请与《分析测试技术与仪器》编辑部联系,联系电话:0931 - 4968280 ,E-mail:fxcs@licp.cas.cn ,网址:http://www.fxcsjyyq.net ,联系人:张晓鸿,地址:甘肃省兰州市天水中路 18 号,中国科学院兰州化学物理研究所.