

文章编号: 0254-5357(2006)04-0365-04

电感耦合等离子体光谱法测定农业地质调查 土壤样品中铈的不确定度评定

吴葆存¹, 王 烨¹, 王苏明²

(1. 国土资源部郑州矿产资源监督检测中心, 河南 郑州 450012;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 采用《测量不确定度评定与表示指南》, 以等离子体发射光谱法测定土壤中的稀土元素铈为例, 对测定结果进行不确定度评定。分析了不确定度的重要来源, 包括溶液制备过程中引入的不确定度、样品称量引入的不确定度、标准物质外标法测量不确定度及仪器重复测定的不确定度。提供了引入不确定度各参数的采集和计算方法, 对各不确定度分量进行分析计算, 最后合成标准不确定度, 通过乘以95%概率下的扩展因子2, 获得测量结果的扩展不确定度。

关键词: 不确定度评定; 电感耦合等离子体光谱法; 铈; 土壤

中图分类号: O213.1; O657.31; O614.322

文献标识码: A

Uncertainty Evaluation of Measurement Results of Cerium in Soil Samples from Agricultural Geological Survey by ICP-AES

WU Bao-cun¹, WANG Ye¹, WANG Su-ming²

(1. Zhengzhou Supervision and Analytical Center for Mineral Resources,

The Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China;

2. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Based on <The Guidebook of Uncertainty Evaluation and Denotation of the Measurement Results>, the measurement results of Ce in soil samples from agricultural geological survey by ICP-AES were collected and the measurement uncertainty was evaluated. The factor of instrumentation, standard reference materials used in the measurement, sample weighting, sample preparation and various chemical solution preparation etc. involved in the measurements were considered as the main sources contributing to the total uncertainty. The parameter collection and calculation of the fraction uncertainties were also discussed. Based on the evaluation of these fraction uncertainties the standard uncertainty of measurement results is obtained via synthesis of the fraction uncertainties. The extended uncertainty can be obtained via multiplying it by extended factor of 2 under the confidence probability of 95%.

Key words: uncertainty evaluation; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; cerium; soil

测量结果的不确定度是评价一种测量方法能力优劣的指征, 对检测数据进行客观真实的评价,

被定义为“表征合理地赋予被测量之值的分散性, 与测量结果相联系的参数”^[1-2]。电感耦合等离子

收稿日期: 2006-01-25; 修订日期: 2006-05-25

基金项目: 国家科技基础条件平台项目——全国分析测试体系的建立与完善[FC(03-04年度)-01]

作者简介: 吴葆存(1968-), 男, 河南南阳人, 高级工程师, 在读工程硕士研究生, 主要从事贵金属分析、ICP-AES分析方法研究。E-mail: wbc68-2005@163.com。

体发射光谱法(ICP - AES)作为一种灵敏度高、快速、准确的测试手段,在地质、环保、医疗等分析测试和化学计量领域均有着广泛的应用,但有关对 ICP - AES 测定结果进行不确定度评定的文献较少^[3-5],这对于申请 CNAL 认证认可的实验室及建立相关的国家标准而言,显得尤为迫切。

本文采用《测量不确定评定与表示指南》^[6],以 ICP - AES 法测定土壤中的稀土元素铈为例,对分析测量过程中的溶液制备定容过程、样品称量、标准物质外标法测量及仪器重复测定等不确定度的重要来源进行了评定与表达。

1 测量方法

1.1 仪器和主要试剂

IRIS Intrepid 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电公司);电子天平。

铈标准储备液:500 mg/L,国家标准物质研究中心提供。

HCl、HNO₃、HClO₄、HF 均为优级纯;氩气:钢瓶气,纯度为 99.999%。

所有玻璃器皿均用 9 mol/L HNO₃ 浸泡、去离子水清洗。

其他试剂均为分析纯;实验用水为二次去离子水。

1.2 测量过程

称取制备的土壤样品(粒度小于 74 μm) 0.2000 g,采用 HCl - HNO₃ - HF - HClO₄ 全分解法消解后定容至 25 mL,加盖后于电热板上中温加热 2 h 左右。开盖继续加热至 HClO₄ 白烟冒尽。加入 6 mol/L HCl 溶液 5 mL 溶解残渣,然后将溶液转移至 25 mL 比色管中,制得土壤样品溶液。取土壤样品溶液,用 ICP - AES 法测定,以外标法定量。

1.3 测量结果计算公式

ICP - AES 测定方法是通过测定元素在等离子体中的分析线强度,利用被测元素的分析线强度与其浓度成正比关系,通过测定已知浓度的溶液(即标准溶液)的分析线强度,回归出浓度 - 分析线强度标准曲线,从标准曲线上得到被测定溶液分析线强度相应的浓度。

以测定土壤中铈的浓度为例,按《电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 17 种元素》制备标准溶液和被测样品溶液。ICP - AES 以选用 Ce 413.38 nm 作分析线,分别测定标准溶液和被测溶液的分析线强度,用最小二乘线性回归法作出浓度

- 分析线强度标准曲线,从标准曲线上得到与被测溶液分析线强度相应的浓度,再将被测溶液浓度转换成样品含量(以质量分数表示)。

测定土壤样品中铈含量[$w(\text{Ce})$, 10^{-6}]的计算公式为:

$$w(\text{Ce}) = \frac{\rho_0 \times V_{25} \times d}{m_s}$$

(1)

式(1)中: ρ_0 为样品溶液中铈元素的质量浓度(mg/L); V_{25} 为溶液的定容体积(mL); d 为稀释因子; m_s 为土壤取样量(g)。

1.4 实验数据

称取国家一级土壤标准样品 GBW 07410 0.2000 g,按操作规程消解后定容,仪器直接输出样品溶液中铈的质量浓度 ρ_0 ,测定两次, ρ_0 的平均值为 0.560 mg/L,溶液无需稀释直接进样, $d = 1$,代入式(1)得其铈的含量 $w(\text{Ce})$ 为 70.0×10^{-6} 。

2 测量不确定度的来源

产生不确定度的因素通常包括检测仪器、实验环境、标准物质、人员操作和分析方法,其中分析方法带来得不确定性较复杂,且有一定的随机性。实践证明,分析方法带来的不确定度可通过加标回收试验测定。本文仅分析称样量、标准曲线、容量瓶等引入的不确定度(图1)。

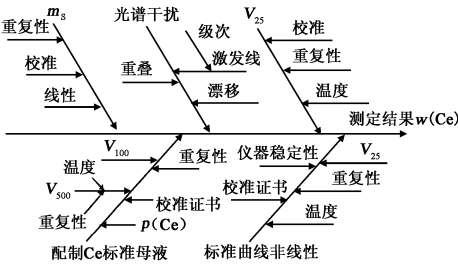


图1 ICP - AES 法测定 Ce 的不确定度来源
Fig.1 Uncertainty sources for determination of Ce by ICP-AES

V_{100} —配制铈工作液用 100 mL 容量瓶;
 V_{500} —配制铈工作液用 500 mL 容量瓶。

3 不确定度的量化

3.1 稀释系数 d

对于本例,无需稀释测定溶液,因此不用考虑其对不确定度的影响。

3.2 定容过程引入的体积标准不确定度 $u(V_{25})$

该体积有三个主要的影响因素:校准、重复性

和温度。由于引入了已经确定的合成重复性,因此没有必要考虑定容的重复性。

3.2.1 校准

制造商提供的数值(±0.03 mL),近似于三角分布, $k = \sqrt{6}$,则比色管的允许误差引起的标准不确定度为: $u_1(V_{25}) = 0.03/\sqrt{6} = 0.012 \text{ mL}$

3.2.2 温度

根据制造商提供的信息,该比色管已在 20℃ 校准,而实验室的温度在±4℃内变动。该影响引起的不确定度可通过估算此温度范围和体积膨胀系数计算。水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} ,钠钙玻璃体积膨胀系数为 $2.6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$,液体的体积膨胀明显大于比色管的体积膨胀,因此,只考虑前者即可。假设温度变化是矩形分布, $k = \sqrt{3}$,则温度引起的体积标准不确定度为:

$$u_2(V_{25}) = \frac{25 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.012 \text{ mL}$$

两种分量合成得到的体积标准不确定度为:

$$u(V_{25}) = \sqrt{u_1^2(V_{25}) + u_2^2(V_{25})}$$
$$= \sqrt{0.012^2 + 0.012^2} = 0.017 \text{ mL}$$

3.3 称量过程引入的标准不确定度 $u(m_s)$

3.3.1 天平称量的标准不确定度 $u_1(m_s)$

根据仪器检定证书,天平称量的扩展不确定度为 0.0003 g,按矩形分布进行 B 类评定, $k = 2$,则标准不确定度为:

$$u_1(m_s) = 0.0003/2 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g}$$

3.3.2 天平称量重复性引入的标准不确定度 $u_2(m_s)$

按 A 类评定,应用极差法计算天平称量重复性引入的标准不确定度为:

$$u_2(m_s) = \frac{R}{\sqrt{n} \times k} \tag{2}$$

用天平称砝码 9 次,得极差 $R = 0.0003$,称量数据呈正态分布,查表^[1]得 $k = 2.97$,代入式(2),则标准不确定度为:

$$u_2(m_s) = \frac{0.0003}{\sqrt{9} \times 2.97} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ g}$$

则称量过程的合成标准不确定度为:

$$u(m_s) = \sqrt{u_1^2(m_s) + u_2^2(m_s)} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g}$$

3.4 标准曲线非线性引入输出值的标准不确定度 $u(\rho_0)$

采用国家标准物质研究中心提供的 500 mg/L

Ce 标准溶液,以 0.2 mol/L HNO₃ 溶液为介质,分别配制 1.00、2.00、5.00、10.00 mg/L Ce 的系列溶液,选择测定谱线为 Ce 413.38 nm,以空白溶液调零,用 ICP-AES 法分别对上述铈标准溶液重复测定 3 次,结果如表 1。在本例中,校准标准溶液的不确定度足够小。

表 1 铈标准溶液的浓度与原子发射光谱强度

Table 1 Concentration of Ce in calibration solution and spectral intensities of Ce in ICP-AES analysis

标准溶液浓度 $\rho(\text{Ce})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	发射光谱强度 A_i/cps			
	分次测量值			平均值
0.00	31.72	31.79	31.63	31.71
1.00	55.44	55.24	55.36	55.41
2.00	80.33	80.30	80.78	80.47
5.00	156.01	156.13	154.78	155.64
10.00	275.12	273.37	274.10	274.20

利用表 1 中测定数据进行线性回归,拟合校准曲线,得回归方程为: $A = 24.322\rho + 31.928$ (A 为谱线强度; ρ 为标准溶液浓度,mg/L),线性相关系数为 0.9999。 ρ_0 标准不确定度 $u(\rho_0)$ 由式(3)求得:

$$u(\rho_0) = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_0 - \bar{\rho})^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}} \tag{3}$$

式(3)中: s 为残差的标准偏差; a 为回归直线的斜率, p 为试验次数; n 为不同浓度测定的总次数; ρ_0 为被测溶液中 Ce 的浓度; ρ_i 为不同校准溶液中 Ce 的浓度值; $\bar{\rho}$ 为不同校准溶液中 Ce 浓度的平均值。

本例中, $a = 24.322$; $b = 31.928$; 试验 2 次, $p = 2$; 共测定了 5 种不同浓度溶液,每种溶液测定 3 次, $n = 3 \times 5 = 15$,则:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (b + a\rho_i)]^2}{n - 2}} = 1.2833$$

将式(3)代入数据,则: $u(\rho_0) = 0.0244 \text{ mg/L}$

3.5 测量重复性引入的标准不确定度 $u_r(\rho_s)$

测量值的不确定性主要来源于仪器本身的精密度和稳定性。采用美国热电公司 IRIS Intrepid 等离子发射光谱仪对土壤样品进行 10 次重复测定,结果为 0.567、0.567、0.550、0.560、0.560、0.563、0.568、0.555、0.560 和 0.555 mg/L,平均值(ρ_s)为 0.560 mg/L,标准偏差(s)为 $0.59 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 。

测定数据呈正态分布,按 A 类评定,根据贝塞

尔法^[1],即:

$$u_r(\rho_s) = s = 0.59 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$$

4 测量样品中铈的合成标准不确定度 $u(w)$

$u(w)$ 按式(4)合成:

$$u(w) =$$

$$\sqrt{\left(\frac{\partial w}{\partial V_{25}}\right)^2 \times u^2(V_{25}) + \left(\frac{\partial w}{\partial m_s}\right)^2 \times u^2(m_s) + \left(\frac{\partial w}{\partial \rho_0}\right)^2 \times u^2(\rho_0) + \left(\frac{\partial w}{\partial \rho_s}\right)^2 \times u^2(\rho_s)}$$

(4)

式(4)中的传播系数 $\frac{\partial w}{\partial V_{25}}$ 、 $\frac{\partial w}{\partial m_s}$ 、 $\frac{\partial w}{\partial \rho_0}$ 可由式(1)

$$u(w) = \sqrt{(2.8 \times 10^{-3})^2 \times (0.017 \times 10^{-3})^2 + (-3.5 \times 10^{-4})^2 \times (1.5 \times 10^{-4})^2 + 0.125^2 \times (0.0244 \times 10^{-3})^2 + 0.125^2 \times (5.9 \times 10^{-6})^2}$$
$$= 3.14 \times 10^{-6}$$

通过以上分析,表2列出了与测定结果有关的各参数数值及其标准不确定度的情况。

表2 相对标准不确定度

Table 2 Description of relative standard uncertainty for each parameter

参数	描述	数值 x	标准不确定度 $u(x)$	相对标准不确定度 $u(x)/x$
ρ_0	被测试液中铈的浓度	0.560 mg/L	0.0244 mg/L	0.04357
m_s	试样称取量	0.2000 g	1.5×10^{-4} g	0.00075
V_{25}	溶液定容体积	25 mL	0.017 mL	0.00068
ρ_s	样品重复性测定结果	0.560 mg/L	0.59×10^{-2} mg/L	0.010

由图2可见,ICP-AES法测定土壤中铈所得结果的不确定度主要来源于标准曲线的非线性引入输出值的不确定度,其次为重复性不确定度,定容及样品称量过程的不确定度对测量结果的不确定度贡献很小。

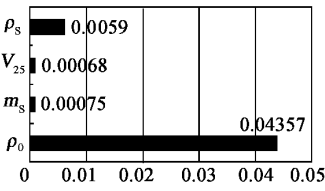


图2 测定铈的相对标准不确定度分量

Fig. 2 Relative standard uncertainty components of Ce determined by ICP-AES

5 扩展不确定度 U

置信概率为95%时, $k=2$,则扩展不确定度 U 为:

$$U = k \times u(w) = 2 \times 3.14 \times 10^{-6} = 6.28 \times 10^{-6}$$

导出,代入相关数据分别求得:

$$\frac{\partial w}{\partial V_{25}} = \frac{\rho_0 \times d}{m_s} = \frac{0.560 \times 1}{0.2000}$$
$$= 2.8 \text{ mg/(L} \cdot \text{g)} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ /L}$$
$$\frac{\partial w}{\partial m_s} = \frac{-\rho_0 \times V_{25} \times d}{m_s^2} = \frac{-0.560 \times 10^{-3} \times 25 \times 10^{-3} \times 1}{0.2000 \times 0.2000}$$
$$= -3.5 \times 10^{-4} \text{ /g}$$
$$\frac{\partial w}{\partial \rho_0} = \frac{V_{25} \times d}{m_s} = \frac{25 \times 10^{-3} \times 1}{0.2000} = 0.125 \text{ L/g}$$

将数据代入式(4),得:

6 测量结果及不确定度表述

因此,土壤样品中铈的含量 $w(\text{Ce})$ 为:

$$w(\text{Ce}) = (70.0 \pm 6.28) \times 10^{-6} \quad (k=2)$$

7 结语

本文不确定度计算模型中未考虑检测过程中的光谱干扰及标准溶液与被测溶液的不匹配引起的测量误差,其他影响测量结果的因素包括进样过程的物理干扰、原子化激发过程中基体影响、RF发生器功率波动的影响都在测量重复性引起的标准不确定度 u_r 中得以体现。

在实际测量工作中,应对影响外标法定量和重复测量过程中的各种影响因素严格控制,尽量减小测量结果的不确定度。

8 参考文献

[1] 国家质量技术监督局. JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].

[2] 魏昊, 乔东, 江丽媛, 等. 分析化学中不确定度评估与指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.

[3] 陈凌云. ICP-AES法测定土壤中重金属的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2004, 13(3): 6-8.

[4] 刘虹, 杨胜喜, 徐丽辉. ICP-AES法测定4J32膨胀合金中铜的不确定度分析[J]. 冶金分析, 2003, 23(3): 45-47.

[5] 王虎, 游俊富, 赵海山. ICP-AES法测定水中铜的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2002, 19(2): 119-223.

[6] 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[S].