

文章编号: 0254 - 5357(2010)05 - 0607 - 06

电感耦合等离子体质谱法测定地下水中镉的不确定度评定

许春雪¹, 王亚平¹, 王苏明¹, 安子怡¹, 代阿芳^{1,2}, 袁 建¹, 朱家平³

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074;

3. 中国地质调查局南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016)

摘要: 采用不确定度连续传递模型, 对电感耦合等离子体质谱法测定地下水中镉元素的不确定度进行评定。其不确定度主要来源于标准溶液引入的不确定度、曲线拟合产生的不确定度和测量过程中引入的不确定度三部分。采用双误差回归的方式对标准曲线进行拟合, 通过计算出各分量的不确定度, 合成得到测量结果的总不确定度。

关键词: 不确定度评定; 镉; 地下水; 电感耦合等离子体质谱法; 双误差回归

中图分类号: O213.1; O657.63; O614.242; P641

文献标识码: B

Uncertainty Evaluation for the Determination of Cadmium in Groundwater Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

XU Chun-xue¹, WANG Ya-ping¹, WANG Su-ming¹, AN Zi-yi¹, DAI A-fang^{1,2},
YUAN Jian¹, ZHU Jia-ping³

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Nanjing 210016, China)

Abstract: The measurement uncertainty for the analytical results of cadmium in groundwater samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was evaluated using Continuous Propagation Model of Uncertainty. The main sources of measurement uncertainty came from sub-uncertainties of calibration solutions, calibration curve fitting and measurements. The double-error regression was used in the course of standard curve fitting. The overall uncertainty of measurement results was obtained from the synthesis of sub-uncertainties.

Key words: uncertainty evaluation; cadmium; groundwater; inductively coupled plasma-mass spectrometry; double-error regression

地下水是水资源的重要组成部分, 对我国经济社会发展具有重要的作用。目前, 我国总供水量的近 20% 来自地下水, 许多城市地下水几乎是唯一的供水水源。但近年来由于城市生活垃圾和工业“三废”等的不合理处置, 农业生产中农药、化肥的

大量使用, 全国地下水污染状况日趋严重。为全面掌握我国地下水质与污染状况, 有效保护地下水资源, 地下水污染的调查研究工作具有重要的意义。

保证测量结果的准确可靠是开展地下水调查研究的基础。不确定度作为一种表征测试结果质量的

收稿日期: 2010-05-04; 修订日期: 2010-08-12

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费资助(200811133); 国家自然科学基金项目资助(40802028); 国土资源地质大调查——地下水污染测试技术研究项目资助(1212010634607)

作者简介: 许春雪(1980 -), 女, 河北泊头人, 助理研究员, 主要从事环境地球化学和分析化学研究。

E-mail: xuchunxue1980@163.com。

尺度,增强了科研、检测机构数据之间的可比性,促进了国内与国际间的技术交流与合作。1993 年,ISO(国际标准化组织)联合 BIPM(国际计量局)、IEC(国际电工技术委员会)、IFCC(国际临床化学联合会)、IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)、IUPAP(国际理论和应用物理学联合会)和 OIML(国际法制计量组织)出版了《测量不确定表述指南》,该指南正式确定了适用于广泛测量领域的评估和表达测量不确定度的通用原则^[1]。2000 年,国际标准化组织在其修订的《校准和检测实验室能力的通用要求》(ISO/IEC 17025)中明确指出:实验室的每个证书或报告,必须包含有关校准和测试结果不确定度评定的说明。测量结果的可用性在很大程度上取决于其不确定度的大小^[2]。由此可见,开展不确定度的研究具有重要的意义。目前,国内已经有一些研究者开展了相关的研究工作^[3-8]。

本文依据 GB/T 5750.6—2006《生活饮用水标准检测方法》金属指标,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对地下水中镉元素进行测定,进而开展不确定度评定。在标准曲线拟合这一步骤上,采用 x 、 y 的相对差,对标准曲线进行双误差回归^[9-10]。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

TJA X-Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 TJA Solutions)。ICP-MS 主要工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 主要工作参数
Table 1 Operating parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1350 W	采样锥	1.0 mm
冷却气流量	13.0 L/min	截取锥	0.7 mm
辅助气流量	0.70 L/min	测定方式	跳峰
雾化气流量	0.85 L/min	扫描次数	40 次

1.2 主要试剂

实验所用水均为去离子水,经再次纯化,电阻率 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

HNO_3 为 BⅧ级(北京化学试剂研究所生产)。

1.3 实验方法

取 10 mL 水样于 10 mL 比色管中。加 0.2 mL HNO_3 ,摇匀,用 ICP-MS 法进行测定。

1.4 标准溶液的配制

Cd 标准储备溶液:GSB G62040-90, Cd 标准值 $(1000\pm4)\text{ }\mu\text{g/mL}$ ($K=2$), 介质 $\varphi=10\%$ (体积分数,下同)的 HCl。

Cd 标准使用溶液:将 Cd 标准储备溶液逐级稀释成 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 Cd 标准使用溶液。

Cd 标准系列溶液:向一系列 100 mL 容量瓶中分别加入 0、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00 mL 的 Cd 标准使用溶液,用 2% 的 HNO_3 定容至刻度。此时 Cd 标准系列浓度分别为 0.00、0.50、1.00、5.00、10.0、20.0、50.0 ng/mL 。

1.5 测定

开机,当仪器真空度达到要求时,用调谐液调整仪器各项指标,仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求后,编辑测试方法。将试剂空白、标准系列、样品溶液分别测定。

2 不确定度连续传递模型的建立

2.1 标准系列溶液的配制及不确定度

2.1.1 标准中间溶液 1($100\text{ }\mu\text{g/mL}$)配制及不确定度

用 5 mL 单标线移液管(A 级)移取 5.00 mL Cd 标准储备溶液于 50 mL 容量瓶(A 级)中,用 2% 的 HNO_3 定容至刻度,摇匀,得到浓度为 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 Cd 标准中间溶液 1。

其数学模型为 $\rho_0 V_0 = \rho_1 V_1$, 所以:

$$\rho_1 = \rho_0 V_0 / V_1$$

式中: ρ_0 为标准储备溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); ρ_1 为标准中间溶液 1 的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_0 为移取标准储备溶液的体积 (mL); V_1 为标准中间溶液 1 的定容体积 (mL)。

Cd 标准中间溶液的相对不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_0)}$$

量取溶液体积引入的不确定度包括 3 部分^[11]:玻璃量器校准容量允差引入的体积不确定度分量;玻璃量器刻度的估读误差引入的体积不确定度分量,即重复性不确定度;环境温度变化导致量器内溶液体积变化引入的体积不确定度分量。

(1) 移取标准储备溶液体积 V_0 (5 mL) 的不确定度
据文献[10]查询,5 mL 单标线移液管的重复性标准不确定度: $u(V_{01}) = 0.010\text{ mL}$ 。

按 JJG 196—1990^[12] 规定,20℃ 时 A 级 5 mL 单标线移液管的示值允差为 $\pm 0.015\text{ mL}$,假设其为三角分布($k = \sqrt{6}$),因而:

$$u(V_{02}) = 0.015 / \sqrt{6} = 0.0061$$

温度误差引起的不确定度:容量器皿出厂时的校准温度为 20℃,实验室的温度在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 变化,液体体积的膨胀系数(水, $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$)显著大于容量器皿的体积膨胀系数(硼硅酸盐玻璃,

$1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)。故在统计时一般只考虑温度对液体体积的影响,忽略温度对器皿本身体积的影响。由温度误差引起的不确定度 $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 5 = 0.00525 \text{ mL}$ 。按矩形分布计算:

$$u(V_{03}) = 0.00525/\sqrt{3} = 0.0030 \text{ mL}$$

因此,

$$u(V_0) = \sqrt{0.010^2 + 0.0061^2 + 0.0030^2} = 0.0121 \text{ mL}$$

V_0 相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_0) = \frac{0.0121}{5} = 0.0024$$

(2) 标准中间溶液 1 定容体积 V_1 (50 mL) 的不确定度

50 mL 容量瓶 (A 级) 重复性标准不确定度: $u(V_{11}) = 0.008 \text{ mL}$ 。按 JJG 196—1990^[12] 规定, 20℃ 时 A 级 50 mL 容量瓶的示值允差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 假设其为三角分布 ($k = \sqrt{6}$), 因而:

$$u(V_{12}) = 0.05/\sqrt{6} = 0.0204 \text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 50 \times 5 = 0.0525 \text{ mL}$$

按矩形分布计算:

$$u(V_{13}) = 0.0525/\sqrt{3} = 0.0303 \text{ mL}$$

因此,

$$u(V_1) = \sqrt{0.008^2 + 0.0204^2 + 0.0303^2} = 0.0374 \text{ mL}$$

V_1 相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.0374}{50} = 0.000748$$

(3) 标准储备溶液浓度 ρ_0 的不确定度
使用的标准储备溶液的标准值为 $(1\,000 \pm 4) \mu\text{g/mL}$ ($K=2$)。因此, ρ_0 相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_0) = \frac{2}{1\,000} = 0.002$$

所以,

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_1) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(\rho_0)} \\ &= \sqrt{0.0024^2 + 0.000748^2 + 0.002^2} \\ &= 0.0032 \end{aligned}$$

标准中间溶液 1 的浓度为 $(100.00 \pm 0.64) \mu\text{g/mL}$ ($K=2$)。

2.1.2 标准中间溶液 2 (10 $\mu\text{g/mL}$) 配制及不确定度

用 10 mL 单标线移液管 (A 级) 移取 10.00 mL 标准中间溶液 1 (100 $\mu\text{g/mL}$) 于 100 mL 容量瓶 (A 级) 中, 用 2% 的 HNO_3 定容至刻度, 摇匀, 得到浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的 Cd 标准中间溶液 2。

其不确定度计算过程与 2.1.1 节相同, 数学模

式为: $\rho_2 V_2 = \rho_1 V_3$, 所以 $\rho_2 = \rho_1 V_3 / V_2$ 。

式中: ρ_1 是标准中间溶液 1 的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); ρ_2 是标准中间溶液 2 的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_2 是标准中间溶液 2 的定容体积 (mL); V_3 是移取标准中间溶液 1 的体积 (mL)。

其相对不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_3) + u_{\text{rel}}^2(\rho_1)}$$

(1) 移取标准中间溶液 1 体积 V_3 (10 mL) 的不确定度

10 mL 单标线移液管的重复性标准不确定度为 $u(V_{31}) = 0.010 \text{ mL}$ 。按 JJG 196—1990^[12] 规定, 20℃ 时 A 级 10 mL 单标线移液管的示值允差为 $\pm 0.020 \text{ mL}$, 假设其为三角分布 ($k = \sqrt{6}$), 因而:

$$u(V_{32}) = 0.020/\sqrt{6} = 0.00816 \text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度 $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 10 \times 5 = 0.0105 \text{ mL}$, 按矩形分布计算:

$$u(V_{33}) = 0.0105/\sqrt{3} = 0.00606 \text{ mL}$$

因此,

$$u(V_3) = \sqrt{0.010^2 + 0.00816^2 + 0.00606^2} = 0.0143 \text{ mL}$$

V_3 相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_3) = 0.0143/10 = 0.0014$$

(2) 标准中间溶液 2 定容体积 V_2 (100 mL) 的不确定度

100 mL 容量瓶的重复性标准不确定度为: $u(V_{21}) = 0.012 \text{ mL}$ 。按 JJG 196—1990^[12] 规定, 20℃ 时 A 级 100 mL 容量瓶的示值允差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 假设其为三角分布 ($k = \sqrt{6}$), 因而:

$$u(V_{22}) = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.0408 \text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 100 \times 5 = 0.105 \text{ mL}$$

按矩形分布计算:

$$u(V_{23}) = 0.105/\sqrt{3} = 0.0606 \text{ mL}$$

因此,

$$u(V_2) = \sqrt{0.012^2 + 0.0408^2 + 0.0606^2} = 0.0740 \text{ mL}$$

V_2 相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = 0.0740/100 = 0.00074$$

(3) 标准中间溶液 2 浓度 ρ_2 的不确定度

由 2.1.1 节可知, $u_{\text{rel}}(\rho_1) = 0.0032$, 所以,

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_2) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_3) + u_{\text{rel}}^2(\rho_1)} \\ &= \sqrt{0.0014^2 + 0.00074^2 + 0.0032^2} = 0.0036 \end{aligned}$$

标准中间溶液 2 的浓度为 (10.00 ± 0.072)

$\mu\text{g/mL}$ ($K=2$)。

2.1.3 标准使用溶液($1\mu\text{g/mL}$)的配制及不确定度

用 10 mL 单标线移液管(A级)移取 10.00 mL 标准中间溶液 2 ($10\mu\text{g/mL}$) 于 100 mL 容量瓶(A级)中,用 2% 的 HNO_3 定容至刻度,摇匀,得到浓度为 $1\mu\text{g/mL}$ 的 Cd 标准使用溶液。

其不确定度计算过程与 2.1.2 节相同,数学模型为: $\rho_3 V_4 = \rho_2 V_5$, 所以 $\rho_3 = \rho_2 V_5 / V_4$ 。

式中: ρ_2 是标准中间溶液 2 的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); ρ_3 是标准使用溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_5 是移取标准中间溶液 2 的体积 (mL); V_4 是标准使用溶液的定容体积 (mL)。

计算过程略。

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_3) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_4) + u_{\text{rel}}^2(V_5) + u_{\text{rel}}^2(\rho_2)} \\ &= \sqrt{0.0014^2 + 0.00074^2 + 0.0036^2} \\ &= 0.0039 \end{aligned}$$

标准使用溶液的浓度为 (1.00 ± 0.0078) $\mu\text{g/mL}$ ($K=2$)。

2.1.4 标准系列溶液的不确定度

向一系列 100 mL 容量瓶中分别加入 $0, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00\text{ mL}$ 的 Cd 标准使用溶液,用 2% 的 HNO_3 定容至刻度。此时 Cd 标准系列浓度分别为: $0.00, 0.50, 1.00, 5.00, 10.0, 20.0, 50.0\text{ ng/mL}$ 。

数学模型为: $\rho_i = \rho_3 V_i / V$

式中: ρ_i —标准系列各点 Cd 的浓度 (ng/mL); ρ_3 —标准使用溶液的浓度 (ng/mL); V_i —标准系列各点移取标准使用溶液的体积 (mL); V —标准系列各点的定容体积 (mL)。

其不确定度公式为:

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_i) = u_{\text{rel}}^2(\rho_3) + u_{\text{rel}}^2(V_i) + u_{\text{rel}}^2(V)$$

(1) 0.5 ng/mL 标准点的不确定度

① 按 JJG 646—2006^[13] 规定,用 $100\mu\text{L}$ 移液器移取 $50\mu\text{L}$ Cd 标准使用溶液的重复性不确定度: $u(V_{0.5-1}) = 0.00075\text{ mL}$ 。容量允许误差为: $\pm 0.0015\text{ mL}$,假设其为三角分布($k = \sqrt{6}$),因而:

$$u(V_{0.5-2}) = 0.0015/\sqrt{6} = 0.000612\text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 0.05 \times 5 = 0.0000525\text{ mL}$$

按矩形分布计算:

$$u(V_{0.5-3}) = 0.0000525/\sqrt{3} = 0.0000303\text{ mL}$$

因而,

$$u(V_{0.5}) = \sqrt{0.00075^2 + 0.000612^2 + 0.0000303^2}$$

$$= 0.00097\text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{0.5}) = \frac{0.00097}{0.05} = 0.0194$$

② 由 2.1.2 节(2)中的计算过程可知,标准系列各点定容体积 $V(100\text{ mL})$ 的不确定度: $u_{\text{rel}}(V) = 0.00074$ 。

由 2.1.3 节可知,标准使用溶液浓度 ρ_3 的不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho_3) = 0.0039$, 所以,

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_{0.5}) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_3) + u_{\text{rel}}^2(V_{0.5}) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ &= \sqrt{0.0039^2 + 0.0194^2 + 0.00074^2} \\ &= 0.0198 \end{aligned}$$

0.5 ng/mL 标准点的不确定度为:

$$u(\rho_{0.5}) = 0.0198 \times 0.5 = 0.010\text{ ng/mL}$$

(2) 1.0 ng/mL 标准点的不确定度

其计算过程同上 2.1.4 节(1)中 0.5 ng/mL 标准点的不确定度评定过程。

按 JJG 646—2006^[13] 规定,用 $100\mu\text{L}$ 移液器移取 0.10 mL Cd 标准使用溶液的重复性不确定度: $u(V_{1.0-1}) = 0.001\text{ mL}$ 。容量允许误差为 $\pm 0.002\text{ mL}$,假设其为三角分布($k = \sqrt{6}$),因而:

$$u(V_{1.0-2}) = 0.002/\sqrt{6} = 0.000816\text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度 $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 0.10 \times 5 = 0.000105\text{ mL}$,按矩形分布计算:

$$u(V_{1.0-3}) = 0.000105/\sqrt{3} = 0.000061\text{ mL}$$

因而,

$$\begin{aligned} u(V_{1.0}) &= \sqrt{0.001^2 + 0.000816^2 + 0.000061^2} \\ &= 0.00129\text{ mL} \end{aligned}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{1.0}) = \frac{0.00129}{0.10} = 0.0129$$

所以,

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_{1.0}) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_3) + u_{\text{rel}}^2(V_{1.0}) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ &= \sqrt{0.0039^2 + 0.0129^2 + 0.00074^2} \\ &= 0.0135 \end{aligned}$$

$$u(\rho_{1.0}) = 0.0135 \times 1.0 = 0.014\text{ ng/mL}$$

(3) 5.0 ng/mL 标准点的不确定度

按 JJG 646—2006^[13] 规定,用 1 mL 移液器移取 0.5 mL Cd 标准使用溶液的重复性不确定度 $u(V_{5.0-1}) = 0.0025\text{ mL}$ 。容量允许误差为 $\pm 0.005\text{ mL}$,假设其为三角分布($k = \sqrt{6}$),因而:

$$u(V_{5.0-2}) = 0.005/\sqrt{6} = 0.00204\text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度: $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 0.5 \times 5 = 0.000525\text{ mL}$,按矩形分布计算:

$$u(V_{5.0-3}) = 0.000525/\sqrt{3} = 0.000303 \text{ mL}$$

因而,

$$u(V_{5.0}) = \sqrt{0.0025^2 + 0.00204^2 + 0.000303^2}$$
$$= 0.00324 \text{ mL}$$
$$u_{\text{rel}}(V_{5.0}) = \frac{0.00324}{0.50} = 0.00648$$

所以,

$$u_{\text{rel}}(\rho_{5.0}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_3) + u_{\text{rel}}^2(V_{5.0}) + u_{\text{rel}}^2(V)}$$
$$= \sqrt{0.0039^2 + 0.00648^2 + 0.00074^2}$$
$$= 0.0076$$
$$u(\rho_{5.0}) = 0.0076 \times 5.0 = 0.038 \text{ ng/mL}$$

(4) 10.0 ng/mL 标准点的不确定度

按 JJG 646—2006^[13] 规定,用 1 mL 移液器移取 1.0 mL 镉标准使用溶液的重复性不确定度 $u(V_{10.0-1}) = 0.005 \text{ mL}$ 。容量允许误差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$,假设其为三角分布($k = \sqrt{6}$),因而:

$$u(V_{10.0-2}) = \frac{0.01}{\sqrt{6}} = 0.00408 \text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度: $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 1 \times 5 = 0.00105 \text{ mL}$,按矩形分布计算:

$$u(V_{10.0-3}) = 0.00105/\sqrt{3} = 0.000606 \text{ mL}$$

因而,

$$u(V_{10.0}) = \sqrt{0.005^2 + 0.00408^2 + 0.000606^2}$$
$$= 0.00648 \text{ mL}$$
$$u_{\text{rel}}(V_{10.0}) = \frac{0.00648}{1.00} = 0.00648$$

所以,

$$u_{\text{rel}}(\rho_{10.0}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_3) + u_{\text{rel}}^2(V_{10.0}) + u_{\text{rel}}^2(V)}$$
$$= \sqrt{0.0039^2 + 0.00648^2 + 0.00074^2}$$
$$= 0.0076$$

$$u(\rho_{10.0}) = 0.0076 \times 10.0 = 0.076 \text{ ng/mL}$$

(5) 20.0 ng/mL 标准点的不确定度

按 JJG 196—1990^[12] 规定,10 mL 具塞滴定管移取 2.00 mL 标准使用溶液的重复性标准不确定度为: $u(V_{20.0-1}) = 0.01 \text{ mL}$ 。20℃时 A 级 10 mL 具塞滴定管的示值允差为 $\pm 0.025 \text{ mL}$,假设其为三角分布($k = \sqrt{6}$),因而:

$$u(V_{20.0-2}) = 0.025/\sqrt{6} = 0.0102 \text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度: $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 2 \times 5 = 0.0021 \text{ mL}$,按矩形分布计算:

$$u(V_{20.0-3}) = 0.0021/\sqrt{3} = 0.00121 \text{ mL}$$

因而,

$$u(V_{20.0}) = \sqrt{0.01^2 + 0.0102^2 + 0.00121^2} = 0.0143 \text{ mL}$$
$$u_{\text{rel}}(V_{20.0}) = \frac{0.0143}{2.00} = 0.0072$$

所以,

$$u_{\text{rel}}(\rho_{20.0}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_3) + u_{\text{rel}}^2(V_{20.0}) + u_{\text{rel}}^2(V)}$$
$$= \sqrt{0.0039^2 + 0.0072^2 + 0.00074^2} = 0.00822$$
$$u(\rho_{20.0}) = 0.00822 \times 20.0 = 0.16 \text{ ng/mL}$$

(6) 50.0 ng/mL 标准点的不确定度

按 JJG 196—1990^[12] 规定,10 mL 具塞滴定管移取 5.00 mL 标准使用溶液的重复性标准不确定度为: $u(V_{50.0-1}) = 0.01 \text{ mL}$ 。20℃时 A 级 10 mL 具塞滴定管的示值允差为 $\pm 0.025 \text{ mL}$,假设为三角分布($k = \sqrt{6}$),因而 $u(V_{50.0-2}) = 0.025/\sqrt{6} = 0.0102 \text{ mL}$ 。

温度误差引起的不确定度: $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 5 = 0.00525 \text{ mL}$,按矩形分布计算:

$$u(V_{50.0-3}) = 0.00525/\sqrt{3} = 0.00303 \text{ mL}$$

因而,

$$u(V_{50.0}) = \sqrt{0.01^2 + 0.0102^2 + 0.00303^2}$$
$$= 0.0146 \text{ mL}$$
$$u_{\text{rel}}(V_{50.0}) = \frac{0.0146}{5.00} = 0.00292$$

所以,

$$u_{\text{rel}}(\rho_{50.0}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_3) + u_{\text{rel}}^2(V_{50.0}) + u_{\text{rel}}^2(V)}$$
$$= \sqrt{0.0039^2 + 0.00292^2 + 0.00074^2} = 0.00493$$
$$u(\rho_{50.0}) = 0.00493 \times 50.0 = 0.25 \text{ ng/mL}$$

Cd 标准系列的浓度分别为(单位 ng/mL): $0.50 \pm 0.010, 1.00 \pm 0.014, 5.00 \pm 0.038, 10.00 \pm 0.076, 20.00 \pm 0.16, 50.00 \pm 0.25$ 。

2.2 等离子体质谱测量过程产生的不确定度

开机,调试好仪器后,进行空白溶液、标准系列、样品溶液的测定。每个 Cd 标准溶液进行 6 次重复测定,其测试数据见表 2。

2.3 标准曲线的回归

由 2.2 的测试数据结果, x 、 y 误差的相关系数取 0.9,根据 x 、 y 相对差广义双误差回归^[9]得到回归曲线方程为: $y = 914.5 + 3364x$,其中 $r = 1$, $a = 914.5 \pm 500.4, b = 3364 \pm 15$ 。

3 样品测定及不确定度

对于任一测量值 y_c ,可以通过上述的回归曲线方程,得到最佳直线的调整值 x_c 。根据不确定度连续传递模型^[9],对于一次的实际测量,其标准不确定度的估计值可由下式计算:

$$dx = \sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2 + \left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2 + \left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2} \times x_c$$

有关此公式的详细注释参见文献[14]。

$$u = \sqrt{\left(\frac{0.147}{18.44}\right)^2 + \left(\frac{326.73}{62955}\right)^2 + \left(\frac{0.260}{18.44}\right)^2} \times 18.44 = 0.314 \text{ ng/mL}$$

对于标准曲线范围内任一次测量,可以根据上述公式求得标准不确定度的估计值。例如某一水样中Cd元素的3次测量结果分别为:62 890、63 056、62 918,可以计算得出 $y = 62\,955$,回归得到: $x = 18.44$,利用公式计算得到 $dx_c = 0.260$ 。用插值法算的 $dx = 0.147$, $dy = 326.73$,因而:

若扩展因子取2,则结果的95%置信区间为 $(18.44 \pm 0.63) \text{ ng/mL}$ 。其中标准曲线配制过程引入的不确定度对总不确定度的贡献率是21.96%,ICP-MS测量过程产生的不确定度对总不确定度的贡献率是9.31%,拟合曲线过程产生的不确定度对总不确定度的贡献率是68.73%。

表2 标准溶液的质量计数及统计^①
Table 2 Signal intensities of standard solutions and their statistical results

$x/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	y_i							测量不确定度	y
	1	2	3	4	5	6	平均值		
0.50 ± 0.010	1702.8	1681.7	1700.2	1678.6	1641.2	1695.3	1683.3	9.33	1683.3 ± 9.3
1.00 ± 0.014	3389.1	3394.1	3496.3	3418.6	3402.8	3492.6	3432.2	20.10	3432.2 ± 20.1
5.00 ± 0.038	17228	17890	17848	17790	17710	17817	17714	100.3	17714 ± 100
10.00 ± 0.076	33708	35023	34734	33877	33362	34354	34176	260.2	34176 ± 260
20.00 ± 0.16	69338	69586	68419	69272	69490	71001	69518	341.9	69518 ± 342
50.00 ± 0.25	168484	169789	166517	170389	170058	168505	168957	587.0	168957 ± 587

① 测量不确定度 $= s/\sqrt{n}$, 其中 s 代表标准偏差, n 代表测量次数。

4 结语

从上述电感耦合等离子体质谱法测定地下水中镉的不确定评定过程可以得到以下结论。

(1) 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中镉的不确定度主要来源于标准溶液引入的不确定度、曲线拟合产生的不确定度和测量过程引入的不确定度3部分。

(2) 在该不确定度的计算模型中,对于一个实际样品的测量,其不确定度的预估值已经涵盖了大部分不确定度的影响因素,但未包括样品制备过程中所带来的不确定度。如果样品的制备过程(例如样品的稀释等)中产生不确定度,在标准不确定度的估计值计算公式中可直接进行叠加得到。

(3) 双误差回归拟合的方式考虑了标准曲线中的各个点本身的不确定度对于拟合曲线的影响,使标准曲线拟合更为准确,接近于实际情况。当实际样品中镉的含量较低时,其曲线拟合产生的不确定度影响较大,甚至成为主导因素。

(4) 本文采用不确定度连续传递模型对地下水中镉的测定进行了不确定度评估,该方法使繁琐的不确定度评定过程变得更加简洁、易懂。

5 参考文献

[1] ISO. Guide to the expression of uncertainty in measurement[S]. Geneva,1993.
[2] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of calibration and testing laboratories [S].

Geneva,1999.
[3] 闫慧珍,刘静怡,林少彬. 用原子吸收光谱法测定水中铁的不确定度评定[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(1):218-219.
[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] 陈爱平,王烨,王苏明. X射线荧光光谱法测定土壤样品中氯的不确定度评定[J]. 岩矿测试,2006,25(3):270-275.
[6] 魏明献. ICP-AES法测定氧化铝中氧化钠含量的不确定度评定[J]. 分析仪器,2009(1):56-59.
[7] 朱娜,张克义,裴庆润. 石墨炉原子吸收光谱法测定葡萄酒中铅含量的不确定度评定[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(1):212-213.
[8] 秦琛. 离子色谱法测定标样中硫酸根含量的测量不确定度评定[J]. 污染防治技术,2005,18(5):56-58.
[9] 朱家平,王亚平,刘建坤,王苏明,许春雪. 不确定度连续传递模型及其在化学测量中的应用[J]. 地质通报,2009,28(10):1481-1485.
[10] 刘建坤,朱家平,郑荣华. 分光光度法测定地下水中亚硝酸根的不确定度评定[J]. 分析试验室,2009,28(Z1):113-117.
[11] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京:中国计量出版社,2002:1-3.
[12] JJG 196—1990. 中华人民共和国国家计量检定规程——常用玻璃量器[S].
[13] JJG 646—2006. 中华人民共和国国家计量检定规程——移液器[S].
[14] 代阿芳,鲁立强,潘河,王苏明,王亚平,许春雪,袁建. 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中锑的不确定度评定[J]. 岩矿测试,2010,29(4):431-437.