

等离子光谱法测定岩石中微量元素的不确定度评定

杨红晓¹ 张林群¹ 周爱东²

(1. 南京师范大学分析测试中心 江苏 南京 210046)

(2. 南京大学化学化工学院 江苏 南京 210093)

[摘要] 对电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP – AES) 法测定岩石中 6 个微量元素 Cu、Zn、Pb、Mn、Ni、Cr 的不确定度来源进行了详细分析. 不确定度的来源主要包括分析过程中所用的天平、玻璃器皿、标准曲线、标准溶液、试液定容体积及测量重复性等引入的不确定度分量. 计算出各分量的不确定度, 最后合成标准不确定度、扩展不确定度, 得出测试结果的报告形式.

[关键词] 不确定度评定, 等离子体发射光谱法, 微量元素, 岩石

[中图分类号] O657. 31 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2011) 03-0069-05

Uncertainty Evaluation for Determination of Trace Elements in Rock by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Yang Hongxiao¹ Zhang Linqun¹ Zhou Aidong²

(1. Analysis & Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The sources for the uncertainty were analyzed in detail for the determination of trace elements including copper, zinc, plumbum, manganese, nickel, and chromium in rock by inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method. The main sources of measurement uncertainty come from sub-uncertainties of the analytical balance, analytical glassware, calibration curves, calibration solutions, reagent volume and repetitive measurements. Each sub-uncertainty, combined uncertainty and expanded uncertainty of the measurement results were calculated, and the report form of testing result was obtained.

Key words: uncertainty evaluation, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), trace elements, rock

不确定度是评价检测结果可信性、可比性和实验室测试能力的重要指标. 它描述了测量结果正确性的可疑程度或不肯定程度^[1]. 建立测量不确定度评定程序, 对测量方法、测量结果进行不确定度评定是测试实验室质量保证和质量控制不可或缺的信息^[2].

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP – AES) 作为一种快捷、准确的测试手段, 被广泛应用于各学科生产、科研中^[3-6]. 本文应用现代统计理论对电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP – AES) 法测定岩石中 6 个微量元素测定结果的不确定度来源进行了分析, 对测定过程中的每个不确定度分量进行合理的评定, 提供评定过程所需各参数的采集和计算方法, 并对此测定方法的可行性和准确性进行科学的分析判断.

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Prodigy 型全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 leeman 公司); CID 检测器, 波长范围 180 nm ~ 1 100 nm. 工作条件: 功率 1.1 kW, 冷却气(Ar) 流量 20 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, 雾化气压力

收稿日期: 2011-04-02.

基金项目: 国家自然科学基金面上预资助项目(1116020501) .

通讯联系人: 周爱东, 博士, 副教授, 研究方向: 应用化学. E-mail: zhouad@nju.edu.cn

0.2 MPa, 溶液提升量 1.2 mL/min; 观测方式为水平观测, 积分时间 20 s.

电子天平 CP225D(德国 Sartorius 公司): 量程 0 g ~ 220 g, 最小分度值 0.000 01 g.

1.2 实验方法

粒径小于 74 μm 的岩石样品, 置于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 3 h, 取出后移入干燥器中冷却至室温. 准确称取 0.125 00 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 5 mL 盐酸, 2.5 mL 硝酸, 加热溶解后加入 5 mL 氢氟酸, 0.5 mL 高氯酸, 置于电热板上加热分解, 蒸发至白烟冒尽, 取下, 用少量蒸馏水冲洗烧杯壁, 加入 2 mL 浓盐酸, 微热溶解盐类, 取下冷却, 移入 25 mL 单标线容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀.

1.3 标准溶液和试剂

多元素混合标准储备溶液(xccc-13A, 1 mg/mL, 含 Cu、Zn、Pb、Mn、Ni、Cr 等 24 个元素) 由美国 SPEX 公司购进. 根据需要配置成 8% 盐酸介质的系列混合标准溶液, 浓度分别为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$.

实验所用 HCl、HNO₃、HClO₄、HF 均为优级纯; 实验用水为二次高纯水(电导率 18 M Ω); 氩气纯度大于 99.995%.

1.4 数学模型

待测溶液中各元素含量计算的数学模型为:

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \quad (1)$$

式(1)中 w 为试样中被测元素的质量分数; ρ 为待测溶液中被测元素的质量浓度($\mu\text{g/mL}$); V 为待测溶液的定容体积(mL); m 为试样质量(g).

2 不确定度的来源

从测定过程和数学模型分析, 测量不确定度的来源主要有: (1) 样品称量过程产生的不确定度, 包括天平的标准不确定度和天平重复称量引入的不确定度; (2) 溶液中元素质量浓度测量过程中产生的不确定度, 包括标准溶液配制时产生的不确定度, 标准曲线拟合时产生的不确定度和待测溶液重复测量所产生的不确定度; (3) 待测溶液的定容体积产生的不确定度, 包括容量瓶校准时产生的不确定度和温度变化产生的不确定度.

3 不确定度分量的评定

3.1 样品称量过程中产生的不确定度

3.1.1 天平校准产生的不确定度

根据天平检定证书, 在 0 ~ 5 g 量程内, 天平的允差为 $\pm 0.01 \text{ mg}$, 按矩形分布评定^[7] $k = \sqrt{3}$, 天平校准产生的不确定度为

$$u_1(m) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.006 \text{ mg}.$$

3.1.2 重复称量的不确定度

为获得重复性测量的不确定度, 在电子天平上称取 0.125 00 g 试样, 进行 $N = 10$ 次重复测量, 质量平均值为 0.125 03 g, 用贝塞尔公式(Bessel Formula) 计算可得标准偏差 $s(m)$ 为:

$$s(m) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.003 \text{ mg}.$$

重复测量试样质量产生的不确定度为:

$$u_2(m) = \frac{s(m)}{\sqrt{n}} = \frac{0.003}{\sqrt{9}} = 0.001 \text{ mg}.$$

3.1.3 称量的合成标准不确定度

将 3.1.1 和 3.1.2 得出的 2 项标准偏差合成得出称量的合成标准不确定度:

$$u(m) = \sqrt{u_1(m)^2 + u_2(m)^2} = \sqrt{0.006^2 + 0.003^2} = 0.007 \text{ mg.}$$

称样量为 0.125 00 g, 则相对标准不确定度为:

$$\frac{u(m)}{m} = \frac{0.007}{125} \approx 0.0001.$$

3.2 浓度测量过程中产生的不确定度

3.2.1 标准溶液的不确定度

标准溶液的不确定度由两部分组成: 一部分是标准储备液本身引入的不确定度; 另一部分是标准溶液稀释配制过程引入的不确定度.

(1) 标准储备液的不确定度

已知多元素混合标准溶液($\rho_1 = 1\,000 \mu\text{g/mL}$) 的允差为 $\pm 0.5\%$ 按照矩形分布评定 $k = \sqrt{3}$ 则标准储备液的标准不确定度为:

$$u_1(\rho_1) = \frac{1\,000 \times 0.5\%}{\sqrt{3}} = 2.89 \mu\text{g/mL}.$$

相对标准不确定度为

$$\frac{u_1(\rho_1)}{\rho_1} = \frac{2.89}{1\,000} = 0.003.$$

(2) 标准溶液稀释配制过程引起的不确定度

用 1.0 mL A 级单标线移液管移取 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液至 100 mL 的 A 级容量瓶中, 得到浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液. 再分别用 1.0 mL、5.0 mL、10 mL、25 mL 的 A 级单标线移液管移取 10 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液至 100 mL 及 50 mL 的 A 级容量瓶中, 配制成浓度分别为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的多元素混合标准溶液系列点. 按照常用玻璃量器检定规程^[8] 的要求, 稀释过程中用到各量器的容量允差见表 1, 各量器的不确定度相互独立, 按三角形分布($k = \sqrt{6}$) 进行评定.

表 1 标准溶液稀释过程中各量器的不确定度

Table 1 Uncertainty from the measuring vessels in dilution procedure

项目	不确定度					
	1 mL 吸管	5 mL 吸管	10 mL 吸管	25 mL 吸管	100 mL 容量瓶	50 mL 容量瓶
允差 $V_1/(\text{mL})$	0.008	0.025	0.030	0.100	0.10	0.05
标准不确定度 $u_1(V_1)$	0.003	0.010	0.012	0.040	0.04	0.020
相对标准不确定度 $\frac{u_1(V_1)}{V_1}$	0.003	0.002	0.001	0.002	0.0004	0.0004

依据不确定度传递规律, 配制标准溶液各容器引起标准溶液相对标准不确定度为:

$$\frac{u_1(V)}{V} = \sqrt{0.003^2 + 0.002^2 + 0.001^2 + 0.002^2 + 0.0004^2 + 0.0004^2} = 0.004.$$

(3) 由标准溶液配置引入的不确定度为:

$$\frac{u_1(\rho)}{\rho} = \sqrt{\left[\frac{u_1(\rho_1)}{\rho_1}\right]^2 + \left[\frac{u_1(V)}{V}\right]^2} = \sqrt{0.003^2 + 0.004^2} = 0.005.$$

3.2.2 标准曲线拟合时产生的不确定度

采用各元素的标准储备溶液, 配制 3 种不同浓度的混合标准溶液($\mu\text{g/mL}$): 0.1、1.0、5.0; 采用 ICP-AES 测定谱线发射强度. 每一标准浓度测定 3 次, 样品测定 6 次. 用线性回归方程 $I_i = a\rho_i + b$ 求得校准曲线, 由最小二乘法得到拟合直线的斜率 a 和截距 b , I_i 为第 i 个校准标准溶液的强度; ρ_i 为第 i 个校准标准溶液的浓度. 结果见表 2.

根据标准溶液的浓度 ρ_i 利用标准曲线求得峰强度的理论值, 按式(2) 计算实际峰强度 I_i 与理论值的差值, 按式(3) 计算各元素质量浓度的不确定度 $u_2(\rho)$. 计算结果列于表 3.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [I_{ij} - (a\rho_i + b)]^2}{mn - 2}}. \quad (2)$$

表 2 各组分线性方程和相关系数

Table 2 Linear equations and correlation coefficients of components

元素	标准溶液浓度 $\rho_i / (\mu\text{g/mL})$	谱线强度测定值 I_i			相关系数	线性方程
		I_1	I_2	I_3		
Cu	0.1	964 78	965 79	968 97	0.999 9	$I_i = 978\ 673\rho_i + 373$
	1.0	980 424	981 567	980 986		
	5.0	4 892 120	4 897 230	4 890 803		
Zn	0.1	130 567	131 375	131 068	0.999 8	$I_i = 1\ 303\ 127\rho_i - 17\ 499$
	1.0	1 264 478	1 265 783	1 259 778		
	5.0	6 502 390	6 501 987	6 502 315		
Pb	0.1	9 054	8 997	9 065	0.999 8	$I_i = 91\ 242\rho_i - 659$
	1.0	89 846	89 883	89 907		
	5.0	455 230	456 132	455 673		
Mn	0.1	635 872	635 467	635 678	0.999 9	$I_i = 6\ 656\ 552\rho_i - 118\ 450$
	1.0	6 429 058	6 430 123	6 430 004		
	5.0	33 145 290	33 209 875	33 197 483		
Ni	0.1	19 026	19 134	19 098	0.999 7	$I_i = 187\ 367\rho_i + 1\ 046$
	1.0	189 438	189 389	188 976		
	5.0	937 190	938 075	937 920		
Cr	0.1	64 785	64 886	64 981	0.999 9	$I_i = 662\ 722\rho_i - 5\ 692$
	1.0	651 440	651 478	652 351		
	5.0	3 307 200	3 308 913	3 310 546		

$$u_2(\rho) = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{q} + \frac{1}{mn} + \frac{(\rho_{\text{样}} - \bar{\rho})^2}{s_x^2}}, \quad (3)$$

其中: $s_x^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (\rho_{ij} - \bar{\rho})^2$.

式中: s 为标准溶液峰面积的标准偏差; $m = 3$, 为标准溶液重复测量次数; $n = 3$, 为测量标准溶液个数; $q = 6$, 为 $\rho_{\text{样}}$ 测定次数; $\rho_{\text{样}}$ 为由线性方程计算得样品中各元素的平均浓度 ($\mu\text{g/mL}$); $\bar{\rho}$ 为标准溶液平均浓度; s_x^2 为标准溶液浓度差的平方和.

3.2.3 重复性试验产生的不确定度

为获得重复性测量的不确定度, 对样品溶液进行 6 次平行测试, 岩石中各元素含量的算术平均值 $\rho_{\text{样}}$, 平均值不确定度 $u_3(\rho)$ (标准偏差) 和相对标准不确定度 $\frac{u_3(\rho)}{\rho}$ 见表 3.

表 3 各元素质量浓度测量过程中产生的不确定度

Table 3 Uncertainty from measuring process of various element mass concentration

元素	$\frac{u_1(\rho)}{\rho}$	$\rho_{\text{样}} / (\mu\text{g} \cdot \text{mL})$	$u_2(\rho)$	$\frac{u_2(\rho)}{\rho}$	$u_3(\rho)$	$\frac{u_3(\rho)}{\rho}$	$\frac{u(\rho)}{\rho}$
Cu	0.006	0.190	0.001	0.005	0.002	0.009	0.014
Zn	0.006	0.275	0.009	0.032	0.003	0.011	0.035
Pb	0.006	0.041	0.004	0.098	0.002	0.053	0.111
Mn	0.006	0.848	0.008	0.009	0.007	0.008	0.015
Ni	0.006	0.155	0.002	0.015	0.002	0.014	0.022
Cr	0.006	0.490	0.004	0.008	0.003	0.005	0.013

表中 $\frac{u(\rho)}{\rho} = \sqrt{\left[\frac{u_1(\rho)}{\rho}\right]^2 + \left[\frac{u_2(\rho)}{\rho}\right]^2 + \left[\frac{u_3(\rho)}{\rho}\right]^2}$.

3.3 待测溶液定容体积的不确定度

3.3.1 容量瓶校准时产生的不确定度

样品经消化后, 将溶液移入经鉴定为 A 级的 25 mL 容量瓶中, 容量瓶允差为 $\pm 0.03\text{ mL}$, 不确定度按三角分布 $k = \sqrt{6}$ 评定, 则由容量瓶体积校准带来的不确定度为:

$$u_1(V_{25}) = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012\text{ mL}.$$

3.3.2 温度变化产生的不确定度

实验室的温度变化范围为 $\pm 3^{\circ}\text{C}$, 温度变化引入的不确定度可通过温度偏差和体积膨胀系数来进行计算. 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 据此求出产生的体积变化为 $\pm (25 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) = 0.0158 \text{ mL}$. 假设温度变化是矩形分布 ($k = \sqrt{3}$), 则温度变化产生的标准不确定度为:

$$u_2(V_{25}) = \frac{0.0158}{\sqrt{3}} = 0.009 \text{ mL}$$

则待测溶液定容体积的合成标准不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{u_1^2(V_{25}) + u_2^2(V_{25})} = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} = 0.015 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{0.015}{25} = 0.0006$$

4 合成不确定度

将各元素的不确定度分量、合成相对不确定度 $u(w_B) = \sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(\rho)}{\rho}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2}$, 按式

(1) 计算得到的各元素分析结果 (w_i)、合成不确定度 [$u(w) = w_i \times u(w_B)$], 扩展不确定度 [$U = k \times u(w)$], 取包含因子 $k = 2$ 得到的各元素分析结果列于表 4.

表 4 各组分的标准不确定度分量及结果表达

Table 4 The uncertainty fractions of each component and result report

元素	$\frac{u(m)}{m}$	$\frac{u(\rho)}{\rho}$	$\frac{u(V)}{V}$	$u(w_B)$	$w_i /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}$)	$u(w) /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}$)	$U /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}$)	$w /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}$)
Cu	0.0001	0.014	0.0006	0.014	36.5	0.511	1.02	36.5 ± 1.02
Zn	0.0001	0.035	0.0006	0.035	55.2	1.93	3.86	55.2 ± 3.86
Pb	0.0001	0.111	0.0006	0.111	8.83	0.98	1.96	8.83 ± 1.96
Mn	0.0001	0.015	0.0006	0.015	167	2.51	5.02	167 ± 5.02
Ni	0.0001	0.022	0.0006	0.022	29.9	0.66	1.32	29.9 ± 1.32
Cr	0.0001	0.013	0.0006	0.013	96.4	1.25	2.50	96.4 ± 2.50

5 结论

应用现代数理统计方法对岩石中 6 个微量元素的测量不确定度进行了分析, 获得了各单项的不确定度, 并计算出合成不确定度. 在对不确定度评定过程中, 发现标准曲线拟合过程和重复试验对总不确定度的贡献最大. 浓度较低的元素产生的不确定度较大. 因此, 测定过程中, 必须调整仪器使其达到最佳状态, 建立合理的标准曲线线性范围, 保证测试的稳定性. 使 ICP-AES 测定方法更规范和合理, 从而提高样品检测的准确度.

[参考文献]

- [1] 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: 2-20.
- [2] 国家质量技术监督局计量司组. 测量不确定度评估与表达指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000: 5-10.
- [3] 王斗文, 韩大卫, 于华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金属硅中铁含量的不确定度评估[J]. 计量学报, 2005, 26(1): 93-96.
- [4] 李宣, 李孟仁, 江丽媛, 等. ICP-AES 法测定油漆中总铅量不确定度的讨论[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(11): 837-839.
- [5] 刘翠平, 夏碧琪. ICP-AES 测定塑料中的镉的不确定度评估[J]. 光谱实验室, 2007, 24(2): 73-77.
- [6] 何志明. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定低合金钢中铜的不确定度评定[J]. 冶金分析, 2009, 29(10): 76-80.
- [7] 中国计量科学研究院. JJF1059, 1999, 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [8] 上海市计量技术研究所. JJG196, 1990, 常用玻璃量具[S]. 北京: 中国计量出版社, 1990.

[责任编辑: 顾晓天]