

石墨炉原子吸收光谱法测定芦蒿样品中镉的不确定度评定

赵 斌,蔡玉曼,常 青

(江苏省地质调查研究院,江苏 南京 210018)

摘要:通过石墨炉原子吸收光谱法重复测定芦蒿样品中的 Cd,建立不确定度评定数学模型,系统分析和量化不确定度各分量。分析了测量过程中的不确定度主要来源于标准物质引入的不确定度、样品制备的不确定度、曲线拟合中产生的不确定度以及重复试验的不确定度。当 Cd 平均含量为 0.20 $\mu\text{g/g}$ 时,评定其不确定度为 0.024 $\mu\text{g/g}$ 。

关键词:石墨炉原子吸收;芦蒿;镉;不确定度;评定

中图分类号:S636;P618.81 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-3636(2009)03-0288-05

0 引言

测量不确定度的概念是 20 世纪 60 年代在计量学领域引入的,是经典误差理论发展和完善的产物,是表征合理的赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数。随着国家实验室认可工作在国内各类检测机构的开展,对检测结果的不确定度评定日益显出其重要性。通过测量不确定度的评定可定量评价测量结果的质量,并表示测量的可信程度,不确定度评定现已广泛应用于分析化学领域。测量结果不确定度的大小与测量过程中的人、机、料、法、环等诸多因素有关。评定应用现代统计学理论对植物样品中镉含量测定的结果进行了不确定度产生原因进行了分析,建立了评定步骤,确定了分析结果的置信区间。

1 分析方法与测量参数概述

1.1 主要仪器

AE240 分析天平(瑞士 Mettler 公司);SOLAAR-M6 原子吸收光谱仪(美国 Thermo Elemental 公司)。

1.2 分析方法

称取 0.200 g 经烘干粉碎过的芦蒿试样置于

100mL 烧杯中,加入 10mL(4+1)硝酸-高氯酸混合酸,在电热板上加热消解至冒白烟蒸干,中间摇动 2 次。取下,冷却,加 1mL(1+1)硝酸加热提取,冷却后移入 25mL 比色管中,加水稀释至刻度,摇匀,以原子吸收光谱仪石墨炉(GF-AAS)测定。校准曲线的绘制:移取 100ng/mL 的 Cd 标准溶液 0mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、2.50mL 置于 50mL 容量瓶中,加 2mL(1+1)硝酸,加水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Cd 分别为 0ng/mL、0.50ng/mL、1.00ng/mL、2.00ng/mL、4.00ng/mL、5.00ng/mL,以原子吸收光谱仪石墨炉(GF-AAS)测定吸光度,以 Cd 量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

测定芦蒿样品中 Cd 的流程如图 1。

2 数学模型

芦蒿试样中 Cd 的测定结果数学模型为:

$$w(\text{Cd}) = \frac{\rho \times V \times 10^{-3}}{m} \quad (1)$$

式(1)中, $w(\text{Cd})$ 为芦蒿试样中 Cd 的质量分数, $\mu\text{g/g}$; ρ 为测定液中扣除试剂空白后 Cd 的质量浓度,ng/mL; V 为试样溶解后的定容体积,mL; m 为试样质量,g。

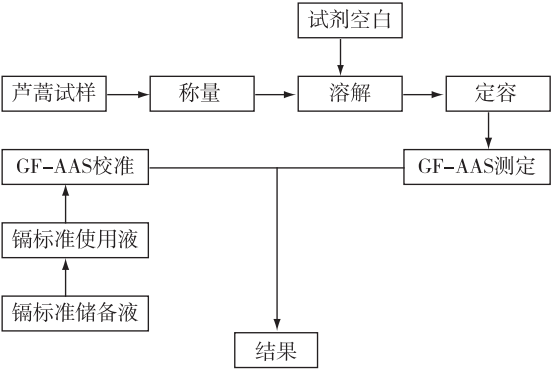


图1 芦蒿试样中 Cd 质量分数测试流程图

3 不确定度的主要来源及其分析

GF-AAS 法测定芦蒿中 Cd 的不确定度主要有以下 5 个来源。

- ① 标准物质制备引入的不确定度 u_1 。包括标准储备液的不确定度及稀释过程中所引入的不确定度。
- ② 试样的制备过程不确定度 u_2 。包括试样均匀性、天平的最大称量误差、溶矿消解过程的回收率、定容的体积校准等。
- ③ 最小二乘法拟合校准曲线校准得出 ρ_0 时所产生的不确定度 u_3 。
- ④ 重复性实验(随机)变化不确定度 u_4 。包括天平重复性、体积重复性、回收率重复性等。
- ⑤ 试剂空白 u_5 。

4 不确定度评定

4.1 标准物质制备不确定度 u_1

4.1.1 标准储备液配制的不确定度 u_{1-1} Cd 的标准储备液由高纯金属镉粉(99.999%)配制而成,称取 2.000 0g 金属镉粉置于 250mL 烧杯中,加 160 mL(1+1) HNO_3 (GR),在电热板(或电炉)上微热使之溶解完全,并煮沸,取下冷却。移入 2 000mL 容量瓶,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 Cd 为 1mg。

Cd 标准储备液配制中的不确定度主要如下。

- ① 金属镉纯度 $u_{1-1}(P)$ 。在供应商的证书中给出了高纯镉的纯度为(99.999% $\pm$ 0.001%),因此 $P = 0.999\ 99 \pm 0.000\ 01$,假定是矩形分布,标准不确

定度为 $u_{1-1}(P) = \frac{0.000\ 01}{\sqrt{3}} = 0.000\ 005\ 8$,相对不确

定度 $u_{1-1\text{rel}}(P) = \frac{0.000\ 0058}{0.999\ 99} = 0.000\ 005\ 8$ 。

② 金属镉质量 $u_{1-1}(m)$ 。称量用的是 AE240 电子天平,配制 2 000mL 浓度为 1mg/mL 的镉溶液,相应要称取金属镉的质量为 2.000 0g。制造商的文献识别了称量的 3 种不确定度:重复性、天平标度的可读性(数字分辨率)和标度的校准函数产生的不确定度的贡献。此校准函数存在两种潜在的不确定度源,即天平的灵敏度及其线性,对于使用同一天平在一个很窄的范围内进行称量,确保了质量差值灵敏度可忽略不计。

试样要求称量精确至 0.000 1g,实际操作中采用精度 0.000 1g AE240 型电子天平称量,其最大称量误差 $\leq \pm 0.000\ 1\text{g}$,称量两次,一次是空盘置零,另一次是毛重,则称量导致的标准不确定度按两次矩形分布 $R = \sqrt{3}$ 计算, $u_{1-1}(m) = \frac{0.000\ 1\text{g} \times \sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 0.000\ 082\text{g}$,相对不确定度 $u_{1-1\text{rel}}(m) = \frac{0.000\ 082\text{g}}{2.000\ 0\text{g}} = 0.000\ 041$ 。

③ 体积 $u_{1-1}(V)$ 。容量瓶中的溶液体积有确定容量瓶内体积和容量瓶、溶液的温度与校正容量瓶体积时的温度不同 2 个主要不确定度源。

根据 JJG 196—1990《常用玻璃量具》规定,2 000mL A 级容量瓶允差为 $\pm 0.60\text{mL}$,按三角形分布,则由容量瓶体积带来的不确定度为 $\frac{0.60\text{mL}}{\sqrt{6}} = 0.25\text{mL}$ 。

根据制造商的规定,容量瓶的校准温度是 20℃,而配制温度是 25℃,通过温度范围和体积膨胀系数估算可以计算温度效应产生的不确定度。一般认为液体体积膨胀比容量瓶体积膨胀大,因此只考虑液体体积膨胀,水的体积膨胀系数是 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。由温度效应导致的体积变化为 $\pm (2\ 000 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 2.10\text{mL}$,取矩形分布,因此,它的标准不确定度为 $\frac{2.10}{\sqrt{3}} = 1.22\text{mL}$ 。

合成以上 2 个不确定度的量,得到体积 V 的标准不确定度 $u_{1-1}(V) = \sqrt{0.25^2 + 1.22^2} = 1.25\ \text{mL}$,相对不确定度 $u_{1-1\text{rel}}(V) = \frac{1.25\text{mL}}{2\ 000\text{mL}} = 0.000\ 63$ 。

合成与每个组分有关的不确定度,得到:

$$u_{1-1\text{rel}} = \sqrt{u_{1-1\text{rel}}(P)^2 + u_{1-1\text{rel}}(m)^2 + u_{1-1\text{rel}}(V)^2} \\ = \sqrt{0.000\ 058^2 + 0.000\ 041^2 + 0.000\ 63^2} \\ = 0.000\ 64$$

$$u_{1-1} = \rho(\text{Cd}) \times 0.000\ 64 \\ = 0.999\ 99\text{mg/mL} \times 0.000\ 64 \\ = 0.000\ 64\text{mg/mL}$$

4.1.2 稀释过程引入的不确定度 u_{1-2} 稀释过程用 50mL 单刻线移液管移取 50mL Cd 标准储备液,置于 500mL 容量瓶(A 级)中,用 5% HNO_3 定容至刻度,制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 Cd 标准使用液。

① 单刻线移液管导致的不确定度 $u_{1-2}(V_{\text{移}})$ 。根据 JJG 196—1990《常用玻璃量具》的规定,50mL 单刻线移液管的容量允差为 0.05mL,玻璃器具的计量是采用称量差值换算的纯水体积所得,属于三角分布, $k=\sqrt{6}$,则刻度吸管的标准不确定度 $u_{1-2}(V_{\text{移}})$

$$= \frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{6}} = 0.021\text{mL}, \text{ 相对不确定度 } U_{1-2\text{rel}}(V_{\text{移}}),$$

$$\frac{u_{1-2}(V_{\text{移}})}{V_{\text{移}}} = \frac{0.021\text{mL}}{50\text{mL}} = 0.000\ 42。$$

② 容量瓶体积引入的不确定度 $u_{1-2}(V_{\text{容}})$ 。JJG 196—1990《常用玻璃量具》规定,20℃ 时 500mL 容量瓶(A 级)的容量允差为 $\pm 0.25\text{mL}$,取三角分布,则容量瓶体积带来的不确定度 $u_{1-2}(V_{\text{容}}) = \frac{0.25\text{mL}}{\sqrt{6}}$

$$= 0.11\text{mL}, \text{ 相对不确定度 } u_{1-2\text{rel}}(V_{\text{容}}) = \frac{u_{1-2}(V_{\text{容}})}{V_{\text{容}}} =$$

$$\frac{0.11\text{mL}}{500\text{mL}} = 0.000\ 22。$$

温度对容量瓶和体积的影响:实验是在 20℃ 的条件下进行的,因此,容量瓶和溶液温度与校准时温度不同引起的不确定度为零,当温度不为 20℃ 时必须考虑温度对体积的影响。

由此,稀释过程引入的相对不确定度合成为

$$u_{1-2\text{rel}} = \sqrt{u_{1-2\text{rel}}(V_{\text{移}})^2 + u_{1-2\text{rel}}(V_{\text{容}})^2} \\ = \sqrt{0.000\ 42^2 + 0.000\ 22^2} = 0.000\ 48。$$

综合以上,标准物质制备相对不确定度合成为

$$u_{1\text{rel}} = \sqrt{u_{1-1\text{rel}}^2 + u_{1-2\text{rel}}^2} = \sqrt{0.000\ 64^2 + 0.000\ 48^2} = \\ 0.000\ 80, \text{ 不确定度 } u_1 = 100\ \mu\text{g/mL} \times u_{1\text{rel}} = 100 \\ \mu\text{g/mL} \times 0.000\ 80 = 0.080\ \mu\text{g/mL}。$$

4.2 试样制备过程引入的不确定度 u_2

4.2.1 天平称量引入的不确定度 u_{2-1} 实验采用的芦蒿试样按 DD 2005—03 规定,经无污染破碎机粉碎至 0.84mm ~ 0.42mm 过筛后混合均匀随机取样,可以认为试样均匀,代表性充分,由此所致的不确定度忽略不计。按要求试样称量精确至 0.200 0g,实际操作中使用精度为 0.000 1g 的 AE240 电子天平称量,其最大称量误差 $\leq \pm 0.000\ 1\text{g}$ 。试样质量是由 2 次称量(空瓶和试样)所得,天平线性最大称量误差为矩形分布,2 次称量天平的最大称

$$\text{量误差导致的不确定度 } u_{2-1} = \frac{\sqrt{2} \times 0.000\ 1\text{g}}{\sqrt{3}} = 0.000$$

$$082\text{g}, \text{ 相对不确定度 } u_{2-1\text{rel}} = \frac{u_{2-1}}{m} = \frac{0.000\ 082\text{g}}{0.200\ 0\text{g}} = \\ 0.000\ 41。$$

4.2.2 试样消解回收率不确定度 u_{2-2} 由于试样消解不完全或消解过程中导致镉的损失或污染等,使芦蒿试样中的镉不能 100% 进入到测定中,镉的加标回收率为 95% ~ 105%。试样回收率的不确定度按 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》

5.8 节计算, $u_{2-2}^2 = \frac{(b_+ + b_-)^2}{12}$, 其中 $b_+ = 105\% - 100\% = 5\%$, $b_- = 100\% - 95\% = 5\%$, 则 $u_{2-2} = 2.89\%$, 相对不确定度 $u_{2-2\text{rel}} = 0.028\ 9。$

4.2.3 定容体积的不确定度 u_{2-3} JJG 196—1990《常用玻璃量具》规定,20℃ 时 25mL A 级比色管的容量允差为 $\pm 0.06\text{mL}$,取三角分布,则 25mL 比色管体积带来的不确定度 $u_{2-3} = \frac{0.06\text{mL}}{\sqrt{6}} = 0.024\text{mL}$, 相

$$\text{对不确定度 } u_{2-3\text{rel}} = \frac{u_{2-3}}{V_{\text{定}}} = \frac{0.024\text{mL}}{25\text{mL}} = 0.000\ 96。$$

由于实验是在 20℃ 条件下进行的,故温度对体积的影响可忽略。

从上述评定可知,试样制备过程中引入的相对不确定度为 $u_{2\text{rel}} = \sqrt{u_{2-1\text{rel}}^2 + u_{2-2\text{rel}}^2 + u_{2-3\text{rel}}^2} = \sqrt{0.000\ 41^2 + 0.028\ 9^2 + 0.000\ 96^2} = 0.028\ 9$, 主要是由试样消解回收率贡献的,则 $u_2 = 2.89\%$ 。

4.3 最小二乘法拟合校准曲线校准得出 ρ_0 时所产生的不确定度 u_3

采用 5 个浓度水平的镉标准溶液,用 GF-AAS 法分别测定 3 次,得到相应的吸光度值 y ,用最小二

乘法进行拟合,得到直线方程 $y = a + bp$ (其中 $a = 0.010\ 5$, $b = 0.062\ 6$) 和它的相关系数 $r = 0.996\ 9$ (表1)。

表1 镉标准溶液测量结果

$\rho(\text{Cd})/(\text{ng/mL})$	吸光度			
	y_1	y_2	y_3	平均值
0.50	0.031 3	0.032 9	0.032 9	0.032 4
1.00	0.073 1	0.070 1	0.073 7	0.072 3
2.00	0.146 7	0.151 7	0.150 2	0.149 5
4.00	0.264 1	0.266 1	0.266 4	0.265 5
5.00	0.317 3	0.315 2	0.314 7	0.315 7
$y = 0.010\ 5 + 0.062\ 6C$			$r = 0.996\ 9$	

对试样测定液进行了6次测定,测定的吸光度分别为0.113 5,0.118 6,0.113 5,0.120 4,0.113 8,0.119 9。由直线方程求得平均质量浓度 $\rho_0 = 1.63\ \text{ng/mL}$,则 ρ_0 的标准不确定度

$$u_3 = \frac{s(y)}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_0 - \rho)^2}{S_{cc}}}$$

(2)

式(2)中, $s(y) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bp_j)]^2}}{n-2}$ 为标准溶

液吸光度的残差的标准差; $\rho = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i}{n}$ 为标准溶液平

均浓度; $S_{cc} = \sum_{j=1}^n (\rho_j - \rho^2)$ 为标准液质量浓度的残差的平方和; n 为标准溶液的测量次数,本例为15; p 为 ρ_0 的测量次数,本例为6。

由计算得, $s(y) = 0.009\ 27$, $\rho = 2.5\ \text{ng/mL}$, $S_{cc} = 15\ (\text{ng/mL})^2$ 。

则 $u_3 = 0.079\ \text{ng/mL}$,相对不确定度 $u_{3\text{rel}} = \frac{u_3}{\rho_0} = \frac{0.079}{1.63} = 0.049$ 。

4.4 重复性实验(随机)变化不确定度 u_4

在重复性条件下,对芦蒿试样进行了6次独立测试,镉的质量分数分别为 $0.19\ \mu\text{g/g}$, $0.20\ \mu\text{g/g}$, $0.19\ \mu\text{g/g}$, $0.20\ \mu\text{g/g}$, $0.19\ \mu\text{g/g}$, $0.20\ \mu\text{g/g}$, 则镉质

量分数的算术平均值为 $\bar{w} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_i)}{n} = 0.20\ \mu\text{g/g}$,

单次测定的不确定度 $u(w_i) = s(w_i) =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w_i - \bar{w})^2}{n-1}} = 0.005\ 5\ \mu\text{g/g},$$

算术平均值的不

确定度 $u_4 = \frac{s(w_i)}{\sqrt{n}} = \frac{0.005\ 5\ \mu\text{g/g}}{\sqrt{6}} = 0.002\ 3\ \mu\text{g/g}$,相

对不确定度为 $u_{4\text{rel}} = \frac{u_4}{\bar{w}} = \frac{0.002\ 3\ \mu\text{g/g}}{0.20\ \mu\text{g/g}} = 0.012$ 。

4.5 试剂空白 u_5

实验所用试剂均为分析纯,符合本法要求,因而扣除空白所致镉的微小变化产生的影响很小,可忽略不计。

5 不确定度分量列表

在不确定度评定时,已凭经验将一些不确定度去除,各不确定度分量列于表2。

表2 芦蒿样品中镉质量分数不确定度分量

分量类别	来源	评定方法/分布	量值	u_{rel}
u_1	标准物质制备	B类/ 正态分布	$0.080\ \mu\text{g/mL}$	0.000 80
u_2	试样制备过程	B类/ 正态分布	2.89%	0.028 9
u_3	曲线拟合	A类	$0.079\ \text{ng/mL}$	0.049
u_4	重复性	A类	$0.005\ 5\ \mu\text{g/g}$	0.012

6 相对合成标准不确定度

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{1\text{rel}}^2 + u_{2\text{rel}}^2 + u_{3\text{rel}}^2 + u_{4\text{rel}}^2}$$

$$= \sqrt{0.000\ 80^2 + 0.028\ 9^2 + 0.049^2 + 0.012^2}$$

$$= 0.058$$

7 扩展不确定度

在没有特殊要求的情况下,按国际惯例,测量结果的扩展不确定度包含因子 k 取2,则相对扩展不

确定度 $U_{\text{rel}} = ku_{\text{rel}} = 2 \times 0.058 = 0.12$

$\bar{w} = 0.20\ \mu\text{g/g}$, $U = U_{\text{rel}} \times \bar{w} = 0.12 \times 0.20\ \mu\text{g/g} = 0.024\ \mu\text{g/g}$

8 结果报告

按 GF-ASS 方法重复 6 次测定芦蒿中镉的质量分数平均值 $\bar{w} = (0.20 \pm 0.024) \mu\text{g/g}$; $k = 2$ 。

参考文献:

[1] 郭兰典. 商品检测不确定度评定实例[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.

[2] 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.

[3] 蔡玉曼, 许又方. 钛铁矿中二氧化硅的硅钼蓝分光光度法测定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 75 - 77.

[4] JJG 196—1990, 常用玻璃量具[S].

[5] DD 2005—03, 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S].

[6] JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].

Uncertainty evaluation of cadmium determination in celery wormwood by graphite furnace atomic absorption spectrometry

ZHAO Bin, CAI Yu-man, CHANG Qing

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: Through a repeated measurement of cadmium uncertainty in celery wormwood samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, the authors set up a mathematic model of uncertainty evaluation, analyzed and estimated systematically each of the portion of the uncertainty, analyzed the varied uncertainties from the sub-uncertainty of standard reference materials, sample preparation, and uncertainty caused by calibration curve fitting and repetitive tests. When average concentration of Cd in samples reached $0.20 \mu\text{g/g}$, and its uncertainty was determined to be $0.024 \mu\text{g/g}$.

Keywords: Graphite furnace atomic absorption; Celery wormwood; Cadmium; Uncertainty; Evaluation

院士风采之十四——干福熹院士

光学材料、非晶态物理学家。1933 年 12 月出生, 浙江杭州人。1952 年毕业于浙江大学。当年即在中国科学院长春光学精密机械研究所工作。1959 年获苏联科学院硅酸盐化学所副博士学位。1960 年 ~ 1964 年担任光学材料研究部主任、副研究员。1964 年 ~ 1977 年后调至中国科学院上海光学精密机械研究所任激光材料研究室主任。1977 年 ~ 1984 年升任上海光学精密机械研究所研究员、所长、中国科学院上海分院副院长。2000 年后同时受聘为复旦大学教授。他曾任中国科技大学、浙江大学等 14 所高等院校的名誉教授或兼职教授。1980 年当选为中国科学院院士(学部委员)。

1957 年建立了我国第一个光学玻璃试制基地。建立了我国耐辐射光学玻璃系列研究光学玻璃的成分和性质的关系, 发展新品种。研究激光玻璃的激光及发光特性研制掺钕激光玻璃, 国内第一个获得激光输出建立激光钕玻璃系列, 研究过渡元素及稀土离子在玻璃中的光谱及发光性质、玻璃的光学常数及外场作用下的非线性性质、玻璃的物理性质变化规律, 在此基础上建立完整的无机玻璃性质的计算体系。研究光存储用各种先进薄膜, 发展了可擦重写新型光盘。

曾获国家自然科学三等奖、国家科学进步二等奖、中国科学院科技进步一等奖、国家优秀科技图书特等奖等。1997 年获何梁何利科学和技术进步奖。2001 年获国际玻璃界的大奖——国际玻璃协会主席奖。1993 年当选为第三世界科学院院士。

(晓 生 供稿)