

文章编号:1671-4814(2011)04-307-04

电感耦合等离子体发射光谱法测定 地下水中锰的不确定度评定*

蔡述伟,朱家平,王爱华,李华玲

(南京地质矿产研究所,南京 210016)

摘要:本文对电感耦合等离子体发射光谱法测定地下水中锰含量的不确定度进行了评定,标准曲线采用双误差拟合法,建立了不确定度评定模型,对测定地下水样品中锰含量的不确定度作了评估。

关键词:不确定度;双误差拟合;电感耦合等离子体发射光谱;锰;地下水

中图分类号:P657.3

文献标识码:A

测量结果不确定度表示了在重复性或重现性条件下测量结果的分散性,它为评价测量结果的质量提供了定量的依据。对测量结果不确定度进行评估可为实验室质量控制及检测报告的合理性提供科学依据。中国实验室国家认可委认可准则也要求实验室对测量结果进行不确定度评定^[1]。目前国内实验室对测量不确定度的评定方法不尽相同^[2-7],在标准曲线拟合这一影响误差传递的重要环节上的不确定度的评定方法也有差异。本文分析了电感耦合等离子体发射光谱法测定地下水样品中锰测量结果的不确定度来源,采用双误差拟合标准曲线^[7],对测量结果的不确定度进行了评定。建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定地下水中锰含量的不确定度评定模型。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Ultima 2C 型电感耦合等离子体发射光谱仪;Milli-Q 超纯水系统;Spex 公司产锰标准储备溶液;优级纯硝酸;所用玻璃量器均为 A 级;实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

按照国家标准《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006)^[8]操作。

* 收稿日期:2010-10-19

基金项目:国家公益性行业科研专项资金项目(编号:200811133)资助。

第一作者简介:蔡述伟(1958~),男,江苏人,教授级高级工程师,从事岩石矿物等的分析研究工作。

2 结果与讨论

2.1 标准溶液配制过程引入的标准不确定度评定

检测主要步骤包括标准溶液的配制、标准曲线拟合等,因此测量不确定度来源主要是标准样品配制引入、线性曲线拟合引入和重复性检测引入的不确定度。

2.1.1 标准样品引入的不确定度

Spex 公司的锰标准储备液标样证书中给出 $U=0.5\%(k=2)$,按均匀分布,由标准样品引入的相对标准不确定度为: $\frac{0.5\%}{2}=0.0025$ 。

2.1.2 标准样品稀释过程中引入的不确定度评定

分取 10.00 mL 含锰 1.00 mg/mL 的 Spex 公司产标准储备溶液于 100 mL 容量瓶,加 2 mL 硝酸,用纯水稀释至标线,摇匀。此溶液为 1.00 mL 含 100.00 μg 锰的标准溶液。

分取 10.00 mL 上述含锰 100.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液于 100 mL 容量瓶,加 2 mL 硝酸,用纯水稀释至标线,摇匀。此溶液为 1.00 mL 含 10.00 μg 锰的标准工作溶液。

标准样品稀释过程中引入的不确定度包括移液管、容量瓶及温度产生的不确定度。

10.00 mL 单标线移液管重复性标准不确定度为 0.010 mL;示值允差 ± 0.020 mL,按均匀分布,标准不确定度为: $\frac{0.020}{\sqrt{3}}=0.012$ mL;合成标准不确定度为: $\sqrt{0.010^2+0.012^2}=0.016$ mL。

同理可得 1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 移液管和 100 mL 容量瓶的标准不确定度。试验所用移液管和容量瓶的不确定度列于表 1。

表 1 试验所用玻璃量器的不确定度

Table 1 Uncertainty of measuring glasses used in experiment

量器容量(mL)	容量瓶		移液管		
	100	1	2	5	10
容许误差($\pm\text{mL}$)	0.10	0.007	0.012	0.025	0.020
合成标准不确定度($\pm\text{mL}$)	0.06	0.004	0.007	0.015	0.016

玻璃量器一般在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时校准,而实验室的温度是变化的,假设实验室温度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 变化,水膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,10 mL 移液管因室温变化引起的不确定度为: $2.1\times 10^{-4}\times 10.00\times 5=0.0105$ mL,按均匀分布,标准不确定度为 $\frac{0.0105}{\sqrt{3}}=0.0061$ mL;因此, $u_{(v)}=$

$\sqrt{0.010^2+0.016^2+0.0061^2}=0.02$ mL; $u_{\text{rel}(V)}=\frac{0.02}{10}=0.002$ 。100 mL 容量瓶的相对不确定度为 $\frac{0.085}{100}=0.00085$ 。因此,标准样品稀释过程中产生的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}(C1)} = \sqrt{0.0025^2 + 0.002^2 + 0.00085^2} = 0.0034。$$

经上述稀释过程后的标准溶液的不确定度为: $u_{\text{rel}(C1)}\times 100.00=0.34$ 。

因此,经一级稀释的锰标准溶液的浓度 $C_{11}=100.00\pm 0.68$ mg/L($k=2$)。

同理可得,经二级稀释的锰标准工作溶液的浓度 $C_{12}=10.00\pm 0.07$ mg/L($k=2$)

2.2 锰标准系列溶液的配制及不确定度评定

用 1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 刻度移液管移取 1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 标准使用液,用 2.00 mL 刻度移液管移取 1.50 mL、2.00 mL 经一级稀释的标准溶液于一系列 100 mL 容量瓶中,各加入 2 mL 硝酸溶液,稀释至标线,摇匀。此标准系列溶液分别含锰 0.00、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00 mg/L。

按照标准溶液稀释时的不确定度评定方法,各标准点锰的浓度分别为 0.100 ± 0.001 、 0.500 ± 0.005 、 1.000 ± 0.007 、 1.50 ± 0.02 、 2.00 ± 0.02 mg/L。

2.3 锰标准曲线的双误差拟合

按照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006),将配制的标准系列溶液各点重复测量 6 次,结果见表 2。

根据文献^[7]提出的不确定度连续传递模型,利用双误差拟合时,在标准系列溶液配制时需要分析各标准点的误差。首先对所配的标准系列溶液的各个点用 A 或 B 类方法进行不确定度的综合评定,给出每个点的标准不确定度(即 $x_i \pm dx_i$)。然后对所配的标准系列溶液的各个点的响应值进行多次测定,得出各点响应值的平均值及该平均值的标准不确定度(即 $y_i \pm dy_i$)。再用双误差拟合方法进行线性拟合,得出由 x 、 y 的相对误差为权重而拟合的双误差拟合方程 $y=a \pm bx$ 和该拟合方程所得出的任一测量点(y_c)对应的 x_c 、 dx_c 。

对于一次实际测量,其标准不确定度的估计值可由下式计算:

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

式中: $x_i=x_c$; $y_i=y_c$; dx_i 为用插入法算得的 x_c 处的标准不确定度; dy_i 为用插入法算得的 y_c 处的标准不确定度; dy_i 也可以是 y_c 多次测量后的平均值的标准不确定度。若扩展因子为 k ,则结果为: $x_c \pm k \times dx$ 。

根据锰标准系列溶液 6 次测定的数据,利用不确定度连续传递模型计算的结果见表 2。

表 2 锰标准系列溶液重复测定结果

Table 2 Repeated measured results of manganese standard series solution				
$x(\text{mg/L})$	dx	$y(A)$	dy	扩展不确定度($\pm \text{mg/L}$)
0.10	0.0057	39503	108.9	0.410
0.50	0.0059	184396	586.4	0.086
1.00	0.0053	385973	821.2	0.040
1.50	0.0112	550638	978.1	0.058
2.00	0.0098	747217	1507	0.041

2.4 地下水中锰测定不确定度的评估

水样中锰的质量浓度计算见式(1):

$$C = \frac{Y - a}{b} \tag{1}$$

式中: C —样品溶液中锰元素的浓度; Y —原子发射光谱强度;

a —拟合曲线的截距; b —拟合曲线的斜率。

按照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006)对某地下水样品中的锰进行 3 次测定,测量读数均值为 205096 ± 630 ,将测量值代入按文献^[7]设计的不确定度连续传递模

型计算软件,若扩展因子 $k=2$,计算出样品中的锰含量为 $0.53\pm 0.07\text{ mg/L}$ 。在此测量值时的测定总不确定度中,拟合分量占97.20%,标准系列溶液配制占2.61%。

3 结语

从ICP-AES法测定地下水中锰含量的不确定度分析过程可以看出,对测量不确定度贡献最大的分量是标准曲线拟合产生的不确定度。因此在测试样品时必须注意标准系列的配制和测定等环节,严格按照检验规程操作,减少测量误差,才可得到准确的测定结果。

参考文献

- [1] 中国实验室认可委员会. 化学分析中不确定的评估指南[M]. 北京:中国计量出版社,2002.
- [2] 闻向东,曹宏燕. 分析测试中溶液体积测量的不确定度评定[J]. 理化检验(化学分册),2009,45(1):42-45.
- [3] 王进,李宜. 微波消解-等离子体发射光谱法测定塑料中铅元素和测定方法不确定度评定[J]. 光谱实验室,2009,26(6):1452-1456.
- [4] 刘春晓,臧慕文. 纯铝中Si、Fe、Cu的ICP-AES法测定结果的不确定度评定[J]. 分析试验室,2007,26(1):71-75.
- [5] 崔启明,潘涵舜. ICP-OES不确定度评定模型的探讨[J]. 上海计量测试,2005,(2):11-13.
- [6] 尚得军,王军. 测量不确定度的研究和应用进展[J]. 理化检验(化学分册),2004,40(10):623-626.
- [7] 朱家平,王亚平,刘建坤,等. 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.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法—金属指标(GB/T 5750.6-2006)[S]. 北京:中国标准出版社,2007.

Evaluating on uncertainty of determination of manganese contents in groundwater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

CAI Shu-wei, ZHU Jia-ping, WANG Ai-hua, LI Hua-ling

(Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China)

Abstract

The uncertainty of determination of manganese contents in groundwater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was evaluated in this paper. The calculating model of double error fitting in the course of standard curve fitting was used, and the mathematical evaluation model for uncertainty was also established. In addition, the uncertainty of the determination of manganese contents in groundwater samples was evaluated.

Key words: uncertainty; double error fitting; ICP-AES; manganese contents; groundwater