

文章编号: 0254-5357(2007)03-0219-06

大气颗粒物样品波长色散 X 射线荧光光谱法 无机元素测量结果不确定度评估

李玉武, 马莉

(国家环境分析测试中心, 北京 100029)

摘要: 分析了用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定大气颗粒物样品(TSP)中 Al、Na、Cl、Mg、Cu、Zn、Ca、S、Fe、Mn、K、Pb、Cd、Ba 等无机元素结果的不确定度来源,对石英滤膜颗粒物样品无机元素含量测量不确定度进行了评估。计算结果表明,XRF 测定中无机元素薄膜标样示值误差和工作曲线拟合误差是测量结果不确定度的主要来源。对计算测量不确定度的公式合成法和蒙特卡洛(Monte Carlo)模拟法的结果进行了比较,两种计算方法所得的结果一致。

关键词: 测量不确定度评估; 波长色散 X 射线荧光光谱法; 大气颗粒物; 蒙特卡洛模拟
中图分类号: O213.1; X513; O657.34 **文献标识码:** A

Evaluation of Measurement Uncertainty for the Determination of Inorganic Elements in Aerosols by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

LI Yu-wu, MA Li

(National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, the measurement uncertainty for the determination of inorganic elements, such as Al, Na, Cl, Mg, Cu, Zn, Ca, S, Fe, Mn, K, Pb, Cd and Ba in aerosols is evaluated by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The sources of random error were analyzed. It is shown that the measurement uncertainty is mainly from the fitting error of calibration regression curve and the error of element concentration in the standard films. The calculation results of uncertainty from formula method are in agreement with those from Monte Carlo simulation method.

Key words: evaluation of measurement uncertainty; wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry; aerosol; Monte Carlo simulation

大气颗粒物样品中无机元素定量分析数据是颗粒物来源解析的重要基础数据。无机元素测量结果的不确定度也是解析计算程序中需输入的基本参数。测量精度好的数据有较高权重。这些数据的准确性直接影响来源解析中各类源贡献率的最终计算结果。

用 X 射线荧光光谱(XRF)技术测定大气颗粒物中无机元素,由于其分析方法操作简单,不需要样品预处理,准确性高而成为美国环保署推荐的标准方法之一,用于颗粒物来源解析^[1]。比利时安特卫普大学微区及痕量分析中心在大气颗粒物 XRF 分析领域占有重要地位。由世界原子能机构

收稿日期: 2006-07-01; 修订日期: 2006-09-04

基金项目: 国家科技部分析测试新技术新方法项目(2003-15); 国家科技基础平台项目——全国分析测试体系的建立与完善[FC(03-04年度)01]

作者简介: 李玉武(1956-),男,湖北武汉人,高级工程师,分析化学专业。E-mail: liyuwu@cneac.com。

赞助、P. Van Espen教授研制开发的 AXIL 软件在 EDX - XRF 谱图解析及元素定量分析计算中,已得到广泛运用^[2]。此软件也涉及到 XRF 测量结果不确定度的计算(仅需要一次样品测量值)。对运用 AXIL 软件得到的大气颗粒物样品测量结果进行仔细分析比较后发现,测试报告中各元素相对标准偏差均为 20%,这与常识不符。因为相对标准偏差应与元素的含量有关。含量高,则相对标准偏差小;含量低,则相对标准偏差大。由此可见,此软件计算出来的测量结果不确定度不能令人满意。

美国环保署推荐的大气颗粒物无机元素定量分析 XRF 标准方法^[1]中列举了影响测量结果的不确定度的种种因素,此技术资料所公布的大气颗粒物标准样品无机元素的测量结果报告单中也附有不确定度(标准偏差)数据。分析比较此套数据可看出,此数据比 AXIL 软件计算结果合理;但标准方法中没有具体讨论不确定度的定量计算方法。

日常测试服务中,客户常常要求测试报告能提供测量结果的不确定度。越来越受到广泛关注的实验室认可体系对测量结果的不确定度也有明确要求。受测量时间、经费等因素的限制,日常测试服务对样品的测量大多仅为一次。如何利用分析

测量各环节的误差分析数据及样品测量数据,为客户报出具有参考价值的不确定度,是一项有意义的工作,其研究成果对日常测试工作有指导作用。

本文采用中国实验室认可指导性文件《化学分析中不确定度的评估指南》^[3],分析了用 XRF 技术测定大气颗粒物样品中 Al、Na、Cl、Mg、Cu、Zn、Ca、S、Fe、Mn、K、Pb、Cd、Ba 等无机元素结果的不确定度来源,对石英滤膜颗粒物样品无机元素含量的测量不确定度进行了评估;并尝试采用蒙特卡洛(Monte Carlo)模拟法,计算 XRF 法测定结果的不确定度。对经典的公式合成法和蒙特卡洛(Monte Carlo)模拟法的结果进行了比较。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

日本理学 RIX 3000 型 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)。端窗 Rh 靶 X 射线管。测量时,X 光管电压为 50 kV,电流为 50 mA,粗狭缝,视野光阑直径为 30 mm,真空(3.7~6.7 Pa)。相关元素测量条件见表 1。

表 1 颗粒物样品中无机元素的 XRF 测量条件^①

元素	滤光片	分析线	分析晶体	2θ/(°)			t _{计数} /s			探测器	PHA (LL,UL)	衰减器
				峰值	背景 1	背景 2	峰值	背景 1	背景 2			
Na	OUT	Kα	TAP	55.350			40			PC	100, 300	1/1
Mg	OUT	Kα	TAP	45.300			40			PC	100, 300	1/1
Al	OUT	Kα	PET	144.805			40			PC	100, 300	1/1
Si	OUT	Kα	PET	109.150			40			PC	100, 300	1/1
S	OUT	Kα	Ge	110.650			40			PC	100, 300	1/1
Cl	OUT	Kα	Ge	92.800			40			PC	100, 300	1/1
K	OUT	Kα	Ge	69.905			40			PC	100, 300	1/1
Ca	OUT	Kα	Ge	61.950			40			PC	100, 300	1/1
Mn	OUT	Kα	LiF1	62.975	63.655		20	20		SC	85, 368	1/1
Fe	OUT	Kα	LiF1	57.520	57.020	58.000	20	10	10	SC	72, 348	1/1
Cu	OUT	Kα	LiF1	45.025	44.080	46.180	20	10	10	SC	75, 340	1/1
Zn	OUT	Kα	LiF1	41.800	41.080	42.580	20	10	10	SC	81, 328	1/1
Cd	F - Al	Lα	Ge	74.585	73.035	76.035	40	20	20	PC	119, 289	1/1
Ba	OUT	Lβ ₁	LiF1	79.240	78.160	79.960	20	10	10	SC	100, 300	1/1
Pb	OUT	Lβ ₁	LiF1	28.260	27.625	28.725	40	20	20	SC	103, 301	1/1

① OUT 为无滤光片,F - Al 为铝滤光片;PC 为正比计数管,SC 为闪烁计数管;PHA 为脉冲高度分析器。

1.2 无机元素标准样品

定量分析用标准采用由美国 MicroMatter 公司提供的无机元素标准薄膜。限于元素标样的数目

较少,定量分析校准工作曲线采用单点比值法。

1.3 样品

实验用石英滤膜 TSP 颗粒物样品由日本福岡健康与环境科学研究所提供。样品制成直径 47 mm 的圆片,用专用圆刀从石英滤膜上裁下。

2 蒙特卡洛模拟法原理及数学模型

任何化学测量数据均涉及误差问题。假设一组化学测量数据中的随机误差遵从正态分布。蒙特卡洛模拟法通过计算机产生随机数,模拟具有正态分布随机误差特征的样品测量数据、标样元素浓度值和工作曲线拟合误差,通过各相关因素的误差传递,从而达到计算测定结果不确定度的目的^[4]。

颗粒物样品无机元素含量($\rho_i, \mu\text{g}/\text{cm}^2$)计算公式为:

$$\rho_i = \frac{I_i}{a} \tag{1}$$

式(1)中, I_i 为样品中各无机元素*i*的 X 射线荧光测量强度(kcps); a 为工作曲线斜率,通过最小二乘法由式(2)求得:

$$a = \frac{I_{\text{标样}}}{\rho_{\text{标样}}} \tag{2}$$

式(2)中, $I_{\text{标样}}$ 为标样 X 射线荧光强度测量值(kcps); $\rho_{\text{标样}}$ 为元素薄膜标样含量示值($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。合并式(1)和式(2),可得式(3):

$$\rho_i = \frac{I_i}{I_{\text{标样}}} \times \rho_{\text{标样}} \tag{3}$$

根据标样和样品 X 射线荧光强度测量值的平均值及标准偏差、元素薄膜标样含量示值及误差范围,利用计算机产生一组具有正态分布的误差数据,将测量值的平均值与模拟误差叠加构成模拟数据。将此模拟数据代入式(3)计算,可得到颗粒物样品中元素含量的计算值;然后利用式(4)叠加元素含量的计算误差,得到一组新的计算值 $w_{1 \times m}$:

$$w_{1 \times m} = \rho_{1 \times m} + E_{1 \times m} \tag{4}$$

式(4)中, m 表示模拟数据的个数; E 表示元素含量的计算误差,用工作曲线拟合误差代表,可由计算均方根偏差(RMS)得到。RMS由式(5)求得:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_{\text{标样}} - \rho'_{\text{标样}})^2}{n-1}}$$

式(5)中, $\rho_{\text{标样}}$ 、 $\rho'_{\text{标样}}$ 分别为标样含量示值和计算值; n 为标样测量次数。

不同的模拟数据对应不同的计算结果。对 m 个模拟数据的计算结果进行统计处理,可得其平均值及标准偏差,进而得到颗粒物样品元素含量及扩

展不确定度。模拟次数为 10000 时,能得到稳定的计算结果。此过程计算时间仅需数秒。

所有计算均在奔腾(Pentium)CPU 3.00 GHz 微型计算机上进行。有关蒙特卡洛模拟法的计算程序由作者用 Matlab 语言编写。为方便读者理解方法原理,相关程序语句摘录如下:

```
clear
n = 10000;% number of MC simulation
c = 40.4;sc = 0.0255;% concentration of standard film and
error ( Al )
q1 = 10.556;s1 = 0.000510;% intensity of sample and
standard deviation
q2 = 101.354;s2 = 0.00212;% intensity of standard film and
standard deviation
RMS = 0.1482;% fitting error of calibration line
for i = 1:n;
r1 = randn(1);r2 = randn(1);r3 = randn(1);r4 = randn(1);
t1 = q1 * ( 1 + s1 * r1 );tc = c * ( 1 + sc * r2 );t2 = q2 * ( 1
+ s2 * r3 );E = RMS * r4;
x( i ) = t1 * tc / t2 + E;
end
w = mean( x )
y = std( x )
```

3 不确定度评估

3.1 不确定度来源

根据测定结果不确定度评估原则^[3],本文对 XRF 法测定大气颗粒物中无机元素含量的不确定度进行评估。通过分析测试全过程并参考相关文献^[5-7],测试结果不确定度的主要来源有:①元素薄膜标样含量示值相对误差;②仪器检测器 PC、SC 计数标准偏差;③元素薄膜标样 X 射线荧光强度重复性测量偏差;④颗粒物样品 X 射线荧光强度重复性测量偏差;⑤工作曲线拟合误差。其中①元素薄膜标样含量示值相对误差为 B 类分量,其余为 A 类分量。

3.1.1 元素薄膜标样示值相对误差

根据美国 MicroMatter 公司提供的标准证书,各元素薄膜标样示值相对误差范围为 $\pm 5\%$ 。取置信概率 95%, $\alpha = 0.05$,按正态分布将各元素薄膜标样示值相对误差转化为相对标准不确定度为:

$$0.05/1.96 = 0.0255$$

3.1.2 仪器检测器 PC、SC 计数标准偏差

重复测量纯 Al 块、纯 Cu 块各 12 次,测得 Al K α 线和 Cu K α 线强度见表 2。根据此实验数据计算得到仪器检测器 PC、SC 计数的相对标准不确

定度分别为:

$0.238/(685.478 \sqrt{12})=0.000100$ (PC 计数器)

$0.319/(840.540 \sqrt{12})=0.000110$ (SC 计数器)

此数据表明,PC 和 SC 计数器工作状态稳定,两种检测器都能满足样品测量精度要求。

表 2 仪器检测器 PC、SC 计数的稳定性^①

Table 2 Count stability of PC and SC detectors

测量 编号	PC 计数器 Al K α ,kcps	SC 计数器 Cu K α ,kcps	测量 编号	PC 计数器 Al K α ,kcps	SC 计数器 Cu K α ,kcps
1	685.270	840.445	9	685.400	840.376
2	685.400	840.060	10	685.460	840.442
3	685.720	840.394	11	685.240	841.292
4	685.990	840.340	12	685.150	840.583
5	685.610	840.435	平均值	685.478	840.540
6	685.670	840.440	标准偏差	0.238	0.319
7	685.520	840.744	相对标准 不确定度	0.000100	0.000110
8	685.310	840.932			

① PC 计数器:电压为 50 kV,电流为 20 mA;SC 计数器:电压为 50 kV,电流为 15 mA。其余同表 1。

测量颗粒物样品 X 射线荧光强度时检测器计数统计偏差根据式(6)求得^[8]:

$$\frac{u(N)}{N} = \frac{1}{\sqrt{R \cdot t}} \times 100\% \quad (6)$$

式(6)中, $u(N)$ 为总计数标准不确定度; N 为总计数; R 为计数率(kcps); t 为计数时间(s)。

3.1.3 标样及样品 X 射线荧光强度重复性测量偏差
元素薄膜标样 X 射线荧光强度测量重复性数据见表 3。

取 1[#]颗粒物样品在 20 d 内,分别测定 8 次。其常见元素的 X 射线荧光强度重复性测量值及计算的相对标准不确定度见表 4。由表 4 可见,除 Cl 元素有一测量值明显偏低导致相对标准不确定度偏高外,其他常量元素相对标准不确定度较低;微量元素如 Ba、Cd、Pb 相对标准不确定度较高。

3.1.4 工作曲线拟合误差

设工作曲线数学表达式为 $I_i = a \times \rho_i$ 。测量某一样品,得到强度值 I_i ,带入直线方程计算求得 ρ_i ,则由线性回归分析所导致的不确定度 $u(E)$ 为^[8]:

$$u(E) = \frac{s}{a}, \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - a \times \rho_i)^2}{n - 1}} \quad (7)$$

式(7)中, s 为残差标准偏差; n 为标样测定次数。

从式(7)可看出,决定线性回归分析所导致的不确定度的主要因素是由线性回归方程计算得到的残差标准偏差、工作曲线的斜率、标样 X 射线荧

光强度重复性测量标准偏差。标样强度测量重复性好,工作曲线的斜率大,残差标准偏差小,都可减小工作曲线的拟合误差给样品测量结果不确定度带来的影响。

制作各元素工作曲线用到的标样浓度、X 射线荧光强度 3 次测量值及工作曲线拟合误差见表 3。与样品各元素含量测定值有关、以相对标准偏差表示的拟合误差见表 5。从表 5 中的数据可看出,低含量元素如 Mn、Ba、Cd、Pb 拟合误差相对标准不确定度较高。

表 3 元素薄膜标样浓度、X 射线荧光强度重复性测量及相对标准不确定度和工作曲线拟合误差^①

Table 3 Concentration of elements in standard film samples, their XRF intensity, relative standard uncertainty of measurement and fitting error of calibration regression curve

元 素	浓 度 ρ_B	标样 X 射线荧光强度			$I_{\text{标样}}/\text{kcps}$		相对标准 不确定度	工作曲线 拟合误差
		No. 1	No. 2	No. 3	$\bar{x}$	s		
Na	18.0	7.221	7.205	7.230	7.219	0.013	0.00101	0.031
Cl	27.7	31.329	31.418	31.406	31.384	0.048	0.000888	0.043
Mg	38.6	36.407	36.298	36.252	36.319	0.080	0.00127	0.084
Al	40.4	100.929	101.511	101.621	101.354	0.372	0.00212	0.148
S	13.1	41.072	41.028	41.041	41.047	0.023	0.000318	0.007
K	11.1	7.895	7.927	7.912	7.911	0.016	0.00117	0.023
Ca	25.2	30.041	30.097	30.056	30.065	0.029	0.000557	0.024
Mn	4.38	21.415	21.46	21.399	21.425	0.032	0.000852	0.064
Fe	31.0	19.546	19.52	19.575	19.547	0.028	0.000813	0.044
Cu	41.4	38.972	38.977	39.008	38.986	0.020	0.000289	0.021
Zn	16.4	14.890	14.818	14.830	14.846	0.039	0.00150	0.042
Ba	36.5	3.585	3.604	3.600	3.596	0.010	0.00161	0.100
Cd	25.8	2.769	2.769	2.776	2.771	0.004	0.000842	0.035
Pb	52.9	17.872	17.965	17.911	17.916	0.047	0.00150	0.137

① ρ_B 和工作曲线拟合误差单位均为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; $\bar{x}$ 为 3 次测量的平均值; s 为标准偏差。

3.2 各不确定度分量的合成

测量常见元素时,各主要不确定度分量,如标样示值相对误差、检测器计数标准偏差、标样及样品重复性测量偏差、工作曲线拟合误差列于表 5。

从表 5 可看出,颗粒物样品重复性测量值的相对标准偏差与检测器计数相对标准偏差这两列数值有相关性。当限于时间和经费无法重复测定样品时,对一次测定值的测定重复性不确定度可用计数相对标准偏差来估计。表 5 数据还表明,测定过程不确定度来源主要是元素薄膜标样示值误差和工作曲线拟合误差。对某些含量较高的元素(如 S、K、Ca、Fe、Cu),不确定度来源主要是标样示值误差;对于低含量的元素(如 Mn、Ba、Cd、Pb 等),

不确定度来源主要是工作曲线拟合误差。如果条件允许,应考虑购买更多元素的标样,增加工作曲线中的点数,以减小工作曲线拟合误差。增加测量时间以降低总计数的相对标准不确定度。

表 4 颗粒物样品各元素的 X 射线荧光强度重复性测量结果及其相对标准不确定度
Table 4 X-ray fluorescence intensity of elements in particle samples and their relative standard uncertainty

元素	样品 X 射线荧光强度重复测量值 I_i/keps										相对标准 不确定度
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	平均值	标准偏差	
Na	0.257	0.260	0.261	0.265	0.263	0.266	0.265	0.266	0.263	0.003	0.00440
Cl	1.131	1.129	1.127	1.026	1.111	1.169	1.254	1.279	1.153	0.081	0.0248
Mg	0.860	0.872	0.874	0.884	0.881	0.891	0.886	0.885	0.879	0.010	0.00400
Al	10.533	10.553	10.545	10.560	10.553	10.580	10.575	10.548	10.556	0.016	0.000520
S	58.943	59.039	59.145	59.260	59.330	59.596	59.452	59.410	59.272	0.220	0.00131
K	4.367	4.358	4.369	4.355	4.360	4.360	4.363	4.362	4.362	0.005	0.000372
Ca	16.698	16.690	16.649	16.649	16.671	16.744	16.716	16.769	16.698	0.043	0.000915
Mn	0.197	0.207	0.214	0.201	0.203	0.209	0.201	0.201	0.204	0.005	0.00951
Fe	5.038	5.031	5.023	5.031	4.990	5.024	4.997	5.020	5.019	0.017	0.00120
Cu	1.784	1.793	1.775	1.782	1.775	1.763	1.779	1.771	1.778	0.009	0.00179
Zn	0.741	0.741	0.736	0.723	0.741	0.732	0.731	0.711	0.732	0.011	0.00511
Ba	0.003	0.000	0.002	0.003	0.003	0.000	0.000	0.004	0.002	0.002	0.310
Cd	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.333
Pb	0.157	0.149	0.149	0.131	0.173	0.147	0.160	0.139	0.151	0.013	0.0303

表 5 元素测量结果不确定度各分量、合成标准不确定度及置信区间^①

Table 5 Major components of uncertainty and synthesized uncertainty by error propagation and Monte Carlo simulation

元素 ^①	测定浓度 ρ_B ^② / ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	置信区间 ^③		相对标准不确定度各分量					合成标准不确 定度/($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
		公式法	蒙特卡洛法	标样示值	检测器 计数	标样重复性 测定	样品重复性 测定	工作曲线 拟合误差	
Na	0.656	± 0.072	0.071	0.0255	0.00925	0.00101	0.00440	0.0473	0.036
Cl	1.02	± 0.11	0.11	0.0255	0.00439	0.000888	0.0248	0.0422	0.056
Mg	0.93	± 0.18	0.18	0.0255	0.00509	0.00127	0.00400	0.0903	0.088
Al	4.21	± 0.37	0.36	0.0255	0.00154	0.00212	0.000520	0.0352	0.183
S	18.9	± 1.0	1.0	0.0255	0.000650	0.000318	0.00131	0.000370	0.483
K	6.12	± 0.32	0.32	0.0255	0.00234	0.00117	0.000372	0.00376	0.159
Ca	14.0	± 0.7	0.7	0.0255	0.00121	0.000557	0.000915	0.00171	0.358
Mn	0.42	± 0.13	0.13	0.0255	0.0151	0.000852	0.00951	0.152	0.065
Fe	7.96	± 0.42	0.41	0.0255	0.00311	0.000813	0.00120	0.00553	0.210
Cu	1.89	± 0.11	0.10	0.0255	0.00519	0.000289	0.00179	0.0111	0.054
Zn	0.809	± 0.095	0.093	0.0255	0.00676	0.00150	0.00511	0.0519	0.047
Ba	0.02	± 0.20	0.20	0.0255	0.0790	0.00161	0.310	5.00	0.100
Cd	0.007	± 0.070	0.071	0.0255	0.235	0.000842	0.333	5.00	0.035
Pb	0.44	± 0.28	0.28	0.0255	0.0124	0.00150	0.0303	0.311	0.138

① Ba 和 Cd 元素测量结果的扩展不确定度大于其测定结果的平均值; ② ρ_B 为 8 次测量结果的平均值; ③ 扩展因子 $k=2$ 。

根据计算公式(3)及误差传递原理,合成相对标准不确定度的公式如式(8):

$$\frac{u(\rho_{\text{样品}})}{\rho_{\text{样品}}} = \sqrt{\left[\frac{u(\rho_{\text{标样}})}{\rho_{\text{标样}}}\right]^2 + \left[\frac{u(I_{\text{标样}})}{I_{\text{标样}}}\right]^2 + \left[\frac{u(I_{\text{样品}})}{I_{\text{样品}}}\right]^2 + \left[\frac{u(N)}{N}\right]^2 + \left[\frac{u(E)}{\rho_{\text{样品}}}\right]^2}$$

(8)

将表 5 中的各不确定度分量数据代入式(8),得到合成后的相对标准不确定度。取包含因子 $k=2$,各元素测量结果的平均值及扩展不确定度(置信区间)同时列入表 5 第 2 栏和第 3 栏。注意到有些元素(如 Ba、Cd)的测量结果小于扩展不确定度,这表明由于仪器和测试条件限制,这些元素未检出的概率为 95%^[1]。定性扫描分析结果证实了以上判断。

3.3 蒙特卡洛模拟法计算结果与公式法比较

为了验证式(8)的计算结果,本文尝试采用蒙特卡洛模拟法计算颗粒物中无机元素含量的扩展不确定度。

表5列出了对颗粒物样品分别用公式合成法和蒙特卡洛模拟法计算的测量结果置信区间。从表5数据可看出,公式合成法和蒙特卡洛模拟法计算结果完全一致,两种计算方法的可靠性得到相互验证。公式合成法计算简便;蒙特卡洛模拟法可能更适合计算复杂情况下的不确定度,如计算公式是非线性模型,其不确定度很难用公式合成法计算。

4 结语

用波长色散X射线荧光光谱仪(WDXRF)测定石英滤膜大气颗粒物样品中无机元素含量的不确定度,主要来源是元素薄膜标样示值误差和工作曲线拟合误差。对于低含量元素($<1\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$,如Mn、Ba、Cd、Pb等),不确定度来源主要是工作曲线拟合误差。公式合成法和蒙特卡洛模拟法计算结果完全一致。蒙特卡洛模拟法也可以计算测量结果的不确定度。

5 参考文献

[1] 美国环保署. 大气颗粒物无机元素标准分析方法[S], IO3.3, Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-ray Fluorescence(XRF) Spectroscopy, 1999.

[2] Van Espen P, Janssens K, Nobels J. AXIL-PC, Software for the Analysis of Complex X-ray Spectra[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1986 (1):109 – 114.

[3] 中国实验室国家认可委员. 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;3 – 32.

[4] 李玉武,刘咸德. 用蒙特卡洛模拟法计算正交最小二乘法拟合参数的标准偏差[J]. 岩矿测试, 2002, 21 (1):24 – 27.

[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] 胡正阳,邢华宝,史厚义,等. X 射线荧光光谱法测定烧结矿中 TFe 的不确定度评定[J]. 冶金分析, 2005, 25(1):82 – 84.

[7] 金德龙,王承忠,陆晓明,等. X 射线荧光光谱法测定高铝耐火材料中氧化铝的测量不确定度评定[J]. 冶金分析, 2005, 25(3):88 – 92.

[8] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社,2003:232,236.



第三届全国实验室管理科学研讨会征文通知

由中国分析测试协会主办、《分析试验室》编辑部承办的“第三届全国实验室管理科学研讨会”定于2007年7月10~14日在青海省西宁市召开。

会议内容包括实验室管理科学、实验室认证认可、实验室比对、实验室信息管理系统(LIMS)、实验室仪器设备运行及考核、实验室技术人员培训等有关方面的学术研讨。会议将邀请有关专家做大会报告,欢迎全国各行业的实验室管理人员及实验室科研工作人员参加会议。

会议征文请在2007年5月31日前通过邮局邮寄、电子邮件发送到会议筹备组(三日内收到筹备组的回复邮件方为发送成功),并注明联系人、详细通信地址、联系电话、传真号码及E-mail地址。征文经专家审稿后部分录用

征文可在《分析试验室》期刊正式发表。
欲参加会议的各界人士,也请于2007年5月31日前与会议筹备组联系,以便继续为您寄发下一轮通知。

筹备组地址: 100088 北京新外大街2号
《分析试验室》编辑部实验室管理会议筹备组
联系人: 孙臣良 田春霞
电 话: 010-82241919, 82013328
传 真: 010-82013328
E-mail: ana-info@263.net

中国分析测试协会