

## 用原子荧光法测定水中硒的不确定度

何炎庆 邓清文

(梅州市环境监测中心站 广东梅州 514071)

摘要 本文根据测量不确定度评定与表示理论,用原子荧光法测定水中痕量硒的不确定度,得出该法测定水中痕量硒的扩展不确定度  $U_{95} = 1.3 \mu\text{g/L}$ 。

关键词 不确定度 硒 原子荧光法

本文根据《测量不确定度评定与表示》(中华人民共和国国家计量技术规范 JJF1059—1999)对原子荧光法测定水中痕量硒的不确定度作分析。

### 1 监测方法原理及其计算

在常温常压下,用吉大-小天鹅的 AFS-920 双道顺序注射原子荧光光度计测定水质中的硒,原理是在消解处理水样后加入硫脲,把硒还原成 4 价,在酸性介质中加入硼氢化钾溶液,形成硒化氢气体,由载气(氩气)直接导入石英管原子化器中,进而在氩氢火焰中原子化,基态原子受特种空心阴极灯光源的激发,产生原子荧光,通过检测原子荧光的相对强度,利用荧光强度与溶液中硒浓度呈正比关系,计算样品溶液中相应成分的含量。

硒标准溶液采用国家环保总局标准样品研究所配制,编号为 Se:GSB07-1253-2000(100103),标准值:  $100 \mu\text{g/mL}$ , 不确定度:  $1 \mu\text{g/mL}$ 。采用最小二乘法对标准溶液浓度( $x$ )和荧光强度( $y$ )进行线性回归,方程为:  $y = a + bx$ 。其中:  $y$  为荧光强度(If),  $a$  为截距,  $b$  为斜率,  $x$  为样品浓度( $\mu\text{g/L}$ )。然后根据样品测定的荧光强度( $y$ )反推样品浓度( $x$ )。采用本方法测定时,被测量的不确定度可以通过对回归方程  $y = a + bx$  获得,分析  $y$ 、 $a$  和  $b$  三个值的不确定度,从而求得被测量  $x$  的不确定度。

配制浓度为:  $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $4.00 \mu\text{g/L}$ 、 $8.00 \mu\text{g/L}$ 、 $16.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.00 \mu\text{g/L}$  的 6 个硒标准溶液,每个测量两次,得荧光强度  $y_i$  (If) (见表 1)。

表 1 标准溶液测量结果

$x_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	1.00	2.00	4.00	8.00	16.00	20.00
$y_i$ (If)	78.3	175.7	360.4	720.1	1413.9	1743.9
$y_i$ 平均值 (If)	83.7	180.8	363.2	717.2	1418.2	1754.8

(1) 根据测量数据及线性回归法得出标准工作

曲线:  $y = a + bx$ ,  $a = 4.3289$ ,  $b = 87.9925$ , 相关系数  $r = 0.9999$ 。

由求出的  $r$  值,可看出  $y$  与  $x$  成线性关系,其回归直线方程(标准工作曲线方程)为  $y = 4.3289 + 87.9925x$

反推得到:  $x = (y - a) / b$ 。

$y$ 、 $a$  和  $b$  的传播系数分别为:(见右侧)

$$c(y) = \frac{1}{b} \quad c(a) = -\frac{1}{b}$$

$$c(b) = -\frac{(y - a)}{b^2}$$

(2) 计算回归直线的标准偏差,即  $y$  残差的标准偏差  $S(y)$ ,按贝塞尔公式求得(见方程(1));再按方程(2)和(3)分别估算  $a$  和  $b$  的标准差。表 2 列出部分标准差数据计算的中间结果。

式中:  $y_i$  为仪器的各点荧光强度(If);  $y_i$  为回归直线的计算值,  $y_i = a + bx_i$ ;  $m$  为测量点数目;  $n$  为每个测量点重复测量次数;  $mn - 2$  为自由度。

$$S(y) = 10.3395(\text{If}) \quad S(a) = 0.1702(\text{If})$$

$$S(b) = 5.8333(\text{If } \mu\text{g L}^{-1})$$

$$s(y) = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - y_i)^2}{mn - 2}^{1/2} \quad (1)$$

$$s(a) = s(y) \frac{\sum x_i^2}{mn \sum (x_i - \bar{x})^2}^{1/2} \quad (2)$$

$$s(b) = s(y) \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}^{1/2} \quad (3)$$

表 2 中间计算结果一览表

$x$	$y_i$	$y_i = a + bx$	$(y_i - \bar{y})^2$
1.00	78.3	92.3214	196.599658
	89.1		10.37741796
2.00	175.7	180.3139	21.28807321
	185.9		31.20451321
4.00	360.4	356.2989	16.81902121
	366.0		94.11134121
8.00	720.1	708.2689	139.9749272
	714.3		36.37416721
16.00	1413.9	1412.2089	2.85981921
	1422.5		105.9067392
20.00	1743.9	1764.1789	411.2337852
	1765.7		2.31374521

(3) 计算斜率  $a$  的标准偏差  $S_a$

$$S_a = S(a) = 0.1702(\text{If})$$

自由度为:  $mn - 2 = 12 - 2 = 10$

(4) 计算斜率  $b$  的标准偏差  $S_b$

$$S_b = S(b) = 5.8333(\text{If } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

自由度为:  $mn - 2 = 12 - 2 = 10$

## 2 计算标准不确定度的分量及自由度

### 2.1 计算标准不确定度分量 $u(y)$

$$u(y) = (u_a^2 + u_b^2 + u_c^2 + u_d^2)^{1/2}$$

(1)  $u_1$  是  $y$  残差的标准偏差  $S(y)$ , 按正态分布属 A 类。

$$u_1 = S(y) = 10.3395(\text{If})$$

自由度为:  $V_1 = mn - 2 = 12 - 2 = 10$

传播系数:  $c(y) = 1/b = 0.0114(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/\text{If})$

(2) 仪器读数的标准不确定度  $u_2$ , 按均匀分布变化属 B 类, 该仪器读数变化最小变化为 0.0001 If。

$$u_2 = 0.0001/3^{1/2} = 5.77 \times 10^{-5}(\text{If})$$

自由度为:  $V_2 = \infty$

传播系数:  $c(y) = 1/b = 0.0114(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/\text{If})$

(3) 标准样品的不确定度  $u_3$  ①由标准溶液来源的不确定度  $u_{\text{rel}31}$ : 硒标准溶液由国家环保总局标准样品研究所配制。

Se: GSB07—1253—2000(100103), 标准值: 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 不确定度: 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 即 1%。正态分布变化属 B 类。

$$u_{\text{rel}31} = 1\%/3^{1/2} = 1\%/3^{1/2} = 0.577\%$$

②标准溶液定容的标准器的不确定度(或允差): 由溶液逐级稀释引起的标准溶液定值不确定度分量  $u_{\text{rel}32}$  先使用 100 mL A 级容量瓶(允许误差  $\Delta = \pm 0.1\%$ ) 稀释成 2000  $\mu\text{g}/\text{L}$  标准中间液, 再用 500 mL A 级容量瓶(允许误差  $\Delta = \pm 0.05\%$ ) 配制标准使用液系列。这两步引起的不确定度属 B 类评定。容量瓶刻线读数不确定度可忽略。配制溶液温度接近 20°C, 温度影响可忽略。按均匀分布以  $k = 3^{1/2}$  计算并合成得到:

$$u_{\text{rel}32} = [(0.1\%/3^{1/2})^2 + (0.05\%/3^{1/2})^2]^{1/2} \\ = 0.06\%$$

③由溶液转移过程引起的标准溶液定值不确定度分量  $u_{\text{rel}33}$ : 先使用一支 2 mL A 级移液管(允许误差  $\Delta = 0.5\%$ ) 配制标准中间液, 再使用另一支 5 mL A 级移液管(允许误差  $\Delta = 0.3\%$ ) 配制标准系列, 将这两步引起的不确定度以 B 类方法评定。移液管刻线读数不确定度可忽略。配制溶液温度接近 20°C, 温度影响可忽略。按均匀分布以  $k = 3^{1/2}$  计算并合成得到:

$$u_{\text{rel}33} = [(0.5\%/3^{1/2})^2 + (0.3\%/3^{1/2})^2]^{1/2} \\ = 0.34\%$$

综合以上三项, 由标准溶液再定容和移液定值引起的  $y$  的不确定度分量  $u_3$  按下式计算得到:

$$u_{\text{rel}3} = [(u_{\text{rel}31})^2 + (u_{\text{rel}32})^2 + (u_{\text{rel}33})^2]^{1/2} = 0.67\%$$

属 B 类标准不确定度评定。

$$u_3 = b \times C \times u_{\text{rel}3} = 87.9925 \times 20 \times 0.67\% = 11.7910(\text{If})$$

按最大允差所评定出的不确定度是可靠的, 其自由度:  $V_3 = \infty$ 。

传播系数:  $c(y) = 1/b = 0.0114(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/\text{If})$  由未知溶液测量不重复性引起的  $y$  的不确定度分量  $u_4$ , 以算术平均值的实验标准偏差作为 A 类标准不确定度。

$$s(\bar{y}) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n(n-1)}^{1/2}$$

对一中间浓度 8  $\mu\text{g}/\text{L}$  的硒标准样品进行 10 次重复测量, 测得荧光强度(If) 分别 720 1If, 717 2If, 714 3If, 719 2If, 722 2If, 710 8If, 716 0If, 721 9If, 709 8If, 713 4If。

计算得到:  $u_4 = 1.3923(\text{If})$

自由度:  $V_4 = n - 1 = 10 - 1 = 9$

传播系数:  $c(y) = 1/b = 0.0114(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/\text{If})$

(4) 进样由定量管和进样阀完成, 由于定量管为同一定量管, 故其不确定度很小, 可以忽略不计。

(5) 综合以上各项, 得

$$u(y) = (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2)^{1/2} \\ = [10.3395^2 + (5.77 \times 10^{-5})^2 + 11.7910^2 + \\ (1.3923)^2]^{1/2} = 15.7439(\text{If})$$

### 2.2 计算标准不确定度分量 $u(a)$

$$u(a) = S_a = 0.1702(\text{If})$$

按正态分布变化属 A 类。

自由度:  $V_a = mn - 2 = 12 - 2 = 10$

传播系数:  $c(a) = -1/b = -0.0114(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/\text{If})$

### 2.3 计算标准不确定度分量 $u(b)$

$$u(b) = S_b = 5.8333(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/\text{If})$$

按正态分布变化属 A 类。

自由度:  $V_b = mn - 2 = 12 - 2 = 10$

传播系数:  $c(b) = -(x/a) \cdot b^2 \\ = -0.0967 [(\mu\text{g}/\text{L})^2/\text{If}]$

### 2.4 测量环境条件和操作人员的影响

操作人员在规程规定的环境条件下进行测定, 温度和湿度的影响可忽略。人员操作的影响体现在测量重复性中。故不须另做不确定度分量。

各标准不确定度分量一览(见表 3)。

表3 标准不确定度分量一览表

标准不确定度分量	不确定度来源	数值	概率分布	类型	k	不确定度	自由度
u(y)	y残差标准偏差	10.3395IF	t	A类	1	$u_1 = 10.3395IF$	10
	仪器分辨率	0.0001IF	均匀	B类	3	$u_2 = 5.77 \times 10^{-5} IF$	$\infty$
u(x)	标准样品的不确定度	0.67%	正态	B类	$3^{1/3}$	$u_3 = 11.7910 IF / \mu g L^{-1}$	$\infty$
	重复测量的标准偏差	1.3923IF	t	A类	1	$u_4 = 1.3923IF$	9
u(a)	a的标准偏差	0.1702IF	t	A类	1	0.1702IF	10
u(b)	b的标准偏差	5.8333IF $\mu g L^{-1}$	t	A类	1	5.8333IF $\mu g L^{-1}$	10
u(x)	合成标准不确定度	0.60 $\mu g / L$	t	合成	—	0.60 $\mu g / L$	13
U	扩展不确定度	1.3 $\mu g / L$	t	扩展	—	1.3 $\mu g / L$	13

### 3 合成标准不确定度

由于各不确定度分量相互独立,所以

$$u_c(x) = [c^2(y)u^2(y) + c^2(a)u^2(a) + c^2(b)u^2(b)]^{1/2} = [0.0114^2 \times 15.7439^2 + (-0.0114)^2 \times 0.1702^2 + (-0.0967)^2 \times 5.8333^2]^{1/2} = 0.60(\mu g / L)$$

## Determination of the Uncertainty of Selenium in water by using Atomic fluorescence spectrometry

He Yanqing Deng Qingwen

(MeiZhou Environmental Monitoring Center, MeiZhou 514071, China)

Abstracts This article is according to the theory of Evaluation and Express of Uncertainty in measurement, to determine the uncertainty of Selenium in water by using Atomic fluorescence spectrometry, and concluded the expanded uncertainty of Selenium in water  $U_{95} = 1.3 \mu g / L$ .

Key words Uncertainty Selenium Atomic fluorescence spectrometry

## 全国性“气相色谱分析技术与应用” 高级培训班即将举办

中国仪器仪表学会分析仪器学会将于2005年9月17~21日在北京举办气相色谱分析技术培训班,由分别来自北京大学、国家质检总局以及石油、石化、食品、农产品和医药行业有丰富实际经验的资深专家授课,通过课堂讲解和现场实验相结合的方式,重点解决学员遇到的各种疑难问题。据说这是今年唯一面向全国气相色谱领域的培训班。欢迎大家踊跃报名。

会务组电话:010-87321712

详情请浏览学会网站!

### 4 有效自由度

$$v_{\text{eff}} = U_c^4 / \sum (U_i^4 / v_i) = 0.60^4 / \{ [c(y)u_1]^4 / 12 + [c(y)u_2]^4 / \infty + [c(y)u_3]^4 / \infty + [c(y)u_4]^4 / 9 + [c(a)u_5]^4 / 12 + [c(b)u_6]^4 / 12 \} \approx 13$$

### 5 扩展不确定度

$$U = k_p u_c = t_p(v_{\text{eff}}) u_c$$

查t分布表,取置信水平  $p = 95\%$  时,

$v_{\text{eff}} = 13$ ,得  $k_{95} = 2.16$ ,所以:

$$U_{95} = 2.16 \times 0.60 = 1.3 \mu g / L。$$

### 6 不确定度报告与表示

AFS—920 双道顺序注射原子荧光光度计测定水质中硒的扩展不确定度为:  $U_{95} = 1.3 \mu g / L, v_{\text{eff}} = 13。$

### 参考文献

- 1 国家环境保护总局编.水和废水监测分析方法(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002
- 2 JJF1059—1999,测量不确定度评定与表示,国家质量技术监督局主编,北京:中国计量出版社,1999
- 3 国家质量技术监督局计量司组编.测量不确定度评定与表示指南,北京:中国计量出版社,2001
- 4 双道原子荧光应用论文集(内部资料)2003.3