

文章编号: 0254-5357(2010)04-0431-07

电感耦合等离子体质谱法测定地下水中锑的不确定度评定

代阿芳^{1,2}, 鲁立强^{1*}, 潘河³, 王苏明², 王亚平², 许春雪², 袁建²

(1. 中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 黑龙江省地质矿产测试应用研究所, 黑龙江 哈尔滨 150036)

摘要: 采用不确定度连续传递模型对电感耦合等离子体质谱法测定地下水中锑元素含量进行不确定度评定, 并采用 x, y 的相对差, 对标准曲线进行双误差回归。结果表明, 水样中锑含量越低, 其相对不确定度越大, 且标准曲线的拟合过程引入的不确定度对其总不确定度有较大的贡献率, 这与实验室中的实际测试情况相吻合。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 锑; 地下水; 不确定度评定; 双误差回归

中图分类号: O657.63; O213.1; O614.531; P641 **文献标识码:** B

Uncertainty Evaluation for the Determination Results of Antimony in Groundwater Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

DAI A-fang^{1,2}, LU Li-qiang^{1*}, PAN He³, WANG Su-ming², WANG Ya-ping², XU Chun-xue², YUAN Jian²

(1. Faculty of Material Science & Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan

430074, China; 2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. Heilongjiang Application Institute of Geological and Mineral Analysis, Harbin 150036, China)

Abstract: The measurement uncertainty for the analytical results of Sb in groundwater samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was evaluated using continuous propagation model of uncertainty. The x, y relative error concept and double error regression method for calibration curve fitting were introduced. The results showed that the lower the concentration of Sb in the sample, the greater the relative uncertainty of the measurement results. And the sub-uncertainty from the fitting of the calibration curve seems one of the major contributor to the expanded uncertainty.

Key words: inductively coupled plasma-mass spectrometry; antimony; groundwater; uncertainty evaluation; regression of double error

测量不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数^[1]。在 ISO/IEC 导则-25《校准和检测实验室能力的通用要求》中指明, 实验室的每个证书或报告均必须包

含有关评定测量结果不确定度的说明。另外, 不确定度还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, 对检测结果进行测量不确定度评定是中国实验室国家认可委员会(CNAS)认可

收稿日期: 2010-05-14; 修订日期: 2010-06-10

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费资助(200811133)

作者简介: 代阿芳(1986-), 女, 河南夏邑人, 硕士在读研究生, 研究方向为分析化学。

通讯作者: 鲁立强(1972-), 男, 湖北天门人, 副教授, 研究方向为化学计量学。E-mail: llqdic@163.com。

准则对实验室的要求^[2]。由此,开展不确定度的研究具有重要的意义。铈会刺激人的眼、鼻、喉咙及皮肤,持续接触可破坏心脏及肝脏功能,吸入高含量的铈会导致铈中毒,症状包括呕吐、头痛、呼吸困难,严重者可能死亡。2002年9月,世界卫生组织规定,对水中铈含量和日摄入量每天应小于0.86 μg/kg,如一位体重80 kg的人,每日摄入量应小于0.0688 mg。日本限定宝特瓶(以聚对苯二甲酸乙二酯为材料所制成的,俗称PET)中的铈含量应小于200 mg/kg,对热灌装用的饮料,则禁用含铈的宝特瓶。欧盟规定,食品中的铈含量应小于20 μg/kg,环保级PET纤维中的铈含量不得大于260 μg/kg^[3]。

据英国《每日邮报》报道,丹麦哥本哈根大学的科学家通过研究发现,目前市面上很多品牌的果汁铈含量过高,而铈元素可能是引发癌症的因素之一;其在读博士生克劳斯·汉森(Claus Hansen)还认为,果汁饮品中的柠檬酸会促使塑料包装内的有害化学物分离并且融入到饮品内。他们将着手进行更进一步的研究,并且最终规定果汁饮品的具体铈浓度,以确保饮用者的安全^[4]。地下水与人类的关系十分密切,可开发利用,作为居民生活用水、工业用水和农田灌溉用水的水源,因此测定地下水中铈含量也很重要。

本文依据GB/T 5750.6—2006《生活饮用水标准检测方法 金属指标》^[5],采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对地下水中铈含量进行测定,并对其进行不确定度评定。在标准曲线拟合这一步骤上,采用 x, y 的相对差,对标准曲线进行双误差回归^[6-7],以期获得准确可靠的测量不确定度评定方法,为今后不确定度研究工作的开展提供有效的技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

TJA X-Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国TJA Solutions公司)。仪器主要工作参数见表1。

1.2 主要试剂

铈标准储备溶液:GBW(E)080545,标准值:(100±1) μg/mL($K=2$),介质为 $\varphi=20\%$ (体积分数,下同)的HCl。

铈标准使用溶液:由铈标准储备溶液逐级稀释配制,浓度为1 μg/mL。

表1 ICP-MS 主要工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1350 W	采样锥孔径	1.0 mm
冷却气流量	13.0 L/min	截取锥孔径	0.7 mm
辅助气流量	0.70 L/min	测定方式	跳峰
雾化气流量	0.85 L/min	扫描次数	40次

实验所用水均为去离子水,经再次纯化,电阻率 $>18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

HNO_3 :BVⅢ级(北京化学试剂研究所)。

1.3 实验方法

样品制备:取10 mL水样于10 mL比色管中,加入0.1 mL HNO_3 ,摇匀,待测。

标准系列溶液的配制:向一系列100 mL容量瓶中分别加入0.02、0.05、0.1、0.5、1、2、5 mL铈标准使用溶液,均用1%的 HNO_3 稀释至标线,摇匀,即得到浓度分别为0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 ng/mL的铈标准溶液系列。

上机测试:均使用ICP-MS进行测定。试样或标准溶液由载气(氩气)带入雾化系统进行雾化,并以气溶胶形式进入炬管的中心通道,在高温和惰性气体中充分电离,离子经透镜系统提取、聚焦后进入质量分析器,按其不同质荷比(m/z)被分离。离子信号由电子倍增器接收,经放大后进行检测。根据元素的离子流强度与该元素的浓度呈正比,确定试样中该元素的含量。

2 不确定度连续传递模型的建立

2.1 标准中间溶液的配制及不确定度

此部分的不确定度评定属于B类评定,一般不需要对被测量在统计控制状态(重复性或再现性条件)下进行重复观测,而是按照现有信息加以评定^[8]。

2.1.1 铈标准溶液(10 μg/mL)配制及不确定度

用10 mL(A级)单标线移液管移取10.0 mL 100 μg/mL铈标准储备溶液于100 mL(A级)容量瓶中,用1%的 HNO_3 稀释至标线,摇匀,得到浓度为10 μg/mL的铈标准中间溶液,其数学模型为:

$$\rho_0 V_0 = \rho_1 V_1$$

所以,

$$\rho_1 = \rho_0 V_0 / V_1$$

则不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_1) = u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_0)$$

式中, ρ_0 —标准储备溶液浓度(μg/mL); V_0 —移取

标准储备溶液的体积 (mL); V_1 —标准中间溶液的定容体积 (mL); ρ_1 —标准中间溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。

量取溶液体积引入的不确定度包括3部分: ①玻璃量器校准容量允差引入的体积不确定度分量; ②玻璃量器刻度的估读误差引入的体积不确定度分量, 即重复性不确定度; ③环境温度变化导致量器内溶液体积变化引入的体积不确定度分量。

(1) 标准储备溶液浓度 ρ_0 不确定度

使用的标准储备溶液的浓度为 $\rho_0 = (100 \pm 1) \mu\text{g/mL}$, $K=2$, 所以:

$$u_{\text{rel}}(\rho_0) = 0.5/100 = 0.005$$

(2) 移取标准储备溶液体积 V_0 (10 mL) 不确定度
据文献查询, 10 mL 单标线移液管的重复性标准不确定度为:

$$u(V_{0-1}) = \pm 0.010 \text{ mL}$$

按 JJG 196—1990^[9] 规定, 20 °C 时 10 mL 单标线移液管示值允值 ± 0.020 mL, 假设为三角分布:

$$u(V_{0-2}) = 0.020/\sqrt{6} = 0.0082 \text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度: 容量器皿出厂时的校准温度为 20 °C, 实验室的温度在 ± 5 °C 变化, 液体体积的膨胀系数(水, $2.1 \times 10^{-4}/\text{°C}$) 显著大于容量器皿的体积膨胀系数(硼硅酸盐玻璃, $1 \times 10^{-5}/\text{°C}$), 所以在统计时一般只考虑温度对液体体积的影响, 忽略温度对器皿本身体积的影响。由温度误差引起的不确定度为:

$$\Delta V_0 = 2.1 \times 10^{-4} \times 10 \times 5 = 0.0105 \text{ mL}$$

假设为矩形分布:

$$u(V_{0-3}) = 0.0105/\sqrt{3} = 0.0061 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_0) = \sqrt{0.0061^2 + 0.0082^2 + 0.010^2} = 0.0143 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_0) = 0.0143/10 = 0.0014$$

(3) 标准中间液定容体积 V_1 (100 mL) 不确定度
100 mL 容量瓶(A级)重复性标准不确定度为:

$$u(V_{1-1}) = 0.012 \text{ mL}$$

按 JJG 196—1990^[9] 规定, 20 °C 时其示值允差 ± 0.10 mL, 假设为三角分布, 则:

$$u(V_{1-2}) = 0.10/\sqrt{6} = 0.041 \text{ mL}$$

温度误差引起的不确定度为:

$$\Delta V_1 = 2.1 \times 10^{-4} \times 100 \times 5 = 0.1050 \text{ mL}$$

假设为矩形分布, 则:

$$u(V_{1-3}) = 0.1050/\sqrt{3} = 0.0606 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_1) = \sqrt{0.041^2 + 0.0606^2 + 0.012^2} = 0.0741 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_1) = 0.0741/100 = 0.00074$$

因此,

$$u_{\text{rel}}(\rho_1) = \sqrt{0.005^2 + 0.00074^2 + 0.0014^2} = 0.0052$$

$$u(\rho_1) = 0.0052 \times 10 = 0.052 \mu\text{g/mL}$$

根据上述评定中间溶液的浓度为:

$$\rho_1 = (10.00 \pm 0.10) \mu\text{g/mL} \quad (K=2)$$

2.1.2 标准使用溶液(1 $\mu\text{g/mL}$) 配制及不确定度
用 10 mL (A 级) 单标线移液管移取 10.0 mL 10 $\mu\text{g/mL}$ 标准中间溶液于 100 mL (A 级) 容量瓶中, 用 1% 的 HNO_3 稀释至标线, 摇匀, 得到浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的锑标准溶液, 其不确定度评价数学模型为:

$$\rho_2 V_2 = \rho_1 V_3$$

所以,

$$\rho_2 = \rho_1 V_3 / V_2$$

则不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_2) = u_{\text{rel}}^2(\rho_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_3)$$

式中, ρ_2 —标准使用溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_2 —标准使用溶液的定容体积 (mL); V_3 —移取标准中间溶液的体积 (mL); ρ_1 —标准中间溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。

(1) 标准使用溶液定容体积 V_2 (100 mL) 不确定度
由 2.1.1 节(3), 得:

$$u(V_2) = \sqrt{0.041^2 + 0.0606^2 + 0.012^2} = 0.0741 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_2) = 0.0741/100 = 0.00074$$

(2) 移取标准中间溶液体积 V_3 (10 mL) 不确定度
由 2.1.1 节(2), 得:

$$u(V_3) = \sqrt{0.0061^2 + 0.0082^2 + 0.010^2} = 0.0143 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_3) = 0.0143/10 = 0.0014$$

因此,

$$u_{\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{0.0052^2 + 0.0014^2 + 0.00074^2} = 0.0054$$

$$u(\rho_2) = 0.0054 \times 1 = 0.0054 \mu\text{g/mL}$$

根据上述评定标准使用溶液的浓度为:

$$\rho_2 = (1.00 \pm 0.01) \mu\text{g/mL} \quad (K=2)$$

2.1.3 标准系列溶液的不确定度

向一系列 100 mL 容量瓶中分别加入 0.02、0.05、0.1、0.5、1.2、5 mL 锑标准使用溶液, 均用 1% 的 HNO_3

稀释至标线,摇匀,即得到浓度分别为0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 ng/mL的梯标准溶液。

数学模型为: $\rho_i = \rho_2 V_i / V$

不确定度公式为:

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_i) = u_{\text{rel}}^2(\rho_2) + u_{\text{rel}}^2(V_i) + u_{\text{rel}}^2(V)$$

式中, ρ_i —标准系列各点的浓度 (ng/mL); V —标准系列各点的定容体积, 均为 100 mL; ρ_2 —标准使用溶液浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_i —标准系列各点移取标准使用溶液的体积 (mL)。

其中, 0.02、0.05、0.1 mL 用 0.1 mL 移液器, 0.5、1.0 mL 用 1 mL 移液器, 2.5 mL 用 5 mL 移液器。

(1) 0.2 ng/mL 标准点的不确定度

按 JJG 646—2006^[10] 规定, 0.1 mL 移液器移取 0.02 mL 标准使用溶液的重复性标准不确定度为:

$$u(V_{0.2-1}) = 0.0004 \text{ mL}$$

按此规定, 20 °C 示差允值为 ± 0.0008 mL, 假设为三角分布:

$$u(V_{0.2-2}) = 0.0008/\sqrt{6} = 0.00033 \text{ mL}$$

温度引起的不确定度为:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 0.02 \times 5 = 0.00002 \text{ mL}$$

假设为矩形分布:

$$u(V_{0.2-3}) = 0.00002/\sqrt{3} = 0.00001 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_{0.2}) = \sqrt{0.0004^2 + 0.00033^2 + 0.00001^2} = 0.00052 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{0.2}) = 0.00052/0.02 = 0.026$$

由 2.1.1 节(3) 知, 标准系列各点定容体积 V (100 mL) 的不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = 0.00074$, 而 $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.0054$, 则:

$$u_{\text{rel}}(\rho_{0.2}) = \sqrt{0.0054^2 + 0.00074^2 + 0.026^2} = 0.0266$$

$$u(\rho_{0.2}) = 0.0266 \times 0.2 = 0.0053 \text{ ng/mL}$$

(2) 0.5 ng/mL 标准点的不确定度

按 JJG 646—2006^[10] 规定, 0.1 mL 移液器移取 0.05 mL 标准使用溶液的重复性标准不确定度为:

$$u(V_{0.5-1}) = 0.00075 \text{ mL}$$

按此规定, 20 °C 时其示差允值为 ± 0.0015 mL, 假设为三角分布:

$$u(V_{0.5-2}) = 0.0015/\sqrt{6} = 0.00061 \text{ mL}$$

温度引起的不确定度为:

$$\Delta V_{0.5} = 2.1 \times 10^{-4} \times 0.05 \times 5 = 0.000053 \text{ mL}$$

假设为矩形分布:

$$u(V_{0.5-3}) = 0.000053/\sqrt{3} = 0.00003 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_{0.5}) = \sqrt{0.00075^2 + 0.00061^2 + 0.00003^2} = 0.00097 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{0.5}) = 0.00097/0.05 = 0.0194$$

由 2.1.1 节(3) 知, 标准系列定容体积 V 的不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = 0.00074$, 而 $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.0054$, 则:

$$u_{\text{rel}}(\rho_{0.5}) = \sqrt{0.0054^2 + 0.00074^2 + 0.0194^2} = 0.0202$$

$$u(\rho_{0.5}) = 0.0202 \times 0.5 = 0.010 \text{ ng/mL}$$

(3) 1.0 ng/mL 标准点的不确定度

按 JJG 646—2006^[10] 规定, 0.1 mL 移液器移取 0.1 mL 标准使用溶液的重复性标准不确定度 $u(V_{1.0-1}) = 0.001$ mL。按此规定, 20 °C 时其示差允值为 ± 0.002 mL, 假设为三角分布:

$$u(V_{1.0-2}) = 0.002/\sqrt{6} = 0.00082 \text{ mL}$$

温度引起的不确定度为:

$$\Delta V_{1.0} = 2.1 \times 10^{-4} \times 0.1 \times 5 = 0.0001 \text{ mL}$$

假设为矩形分布:

$$u(V_{1.0-3}) = 0.0001/\sqrt{3} = 0.000058 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_{1.0}) = \sqrt{0.001^2 + 0.00082^2 + 0.000058^2} = 0.0013 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{1.0}) = 0.0013/0.1 = 0.013$$

由 2.1.1 节(3) 知, 标准系列定容体积 V 的不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = 0.00074$, 而 $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.0054$, 因此:

$$u_{\text{rel}}(\rho_{1.0}) = \sqrt{0.0054^2 + 0.00074^2 + 0.013^2} = 0.0141$$

$$u(\rho_{1.0}) = 0.0141 \times 1.0 = 0.014 \text{ ng/mL}$$

(4) 5.0 ng/mL 标准点的不确定度

按 JJG 646—2006^[10] 规定, 1 mL 移液器移取 0.5 mL 标准使用溶液的重复性标准不确定度: $u(V_{5.0-1}) = 0.0025$ mL。按此规定, 20 °C 时其示差允值为 ± 0.005 mL, 假设为三角分布:

$$u(V_{5.0-2}) = 0.005/\sqrt{6} = 0.0020 \text{ mL}$$

温度引起的不确定度为:

$$\Delta V_{5.0} = 2.1 \times 10^{-4} \times 0.5 \times 5 = 0.0005 \text{ mL}$$

假设为矩形分布:

$$u(V_{5.0-3}) = 0.0005/\sqrt{3} = 0.0003 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_{5.0}) = \sqrt{0.0025^2 + 0.0020^2 + 0.0003^2} = 0.0032 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{5.0}) = 0.0032/0.5 = 0.0064$$

由2.1.1节(3)知,标准系列定容体积 V 的不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = 0.00074$,而 $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.0054$,因此:

$$u_{\text{rel}}(\rho_{5.0}) = \sqrt{0.0054^2 + 0.00074^2 + 0.0064^2} = 0.0084$$

$$u(\rho_{5.0}) = 0.0084 \times 5 = 0.042 \text{ ng/mL}$$

(5) 10.0 ng/mL 标准点的不确定度

按JJG 646—2006^[10]规定,1 mL 移液器移取1 mL标准使用溶液的重复性标准不确定度为: $u(V_{10.0-1}) = 0.005 \text{ mL}$ 。按此规定,20℃时其示差允值为 $\pm 0.010 \text{ mL}$,假设为三角分布:

$$u(V_{10.0-2}) = 0.010/\sqrt{6} = 0.0041 \text{ mL}$$

温度引起的不确定度为:

$$\Delta V_{10.0} = 2.1 \times 10^{-4} \times 1 \times 5 = 0.0011 \text{ mL}$$

假设为矩形分布:

$$u(V_{10.0-3}) = 0.0011/\sqrt{3} = 0.0006 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_{10.0}) = \sqrt{0.005^2 + 0.0041^2 + 0.0006^2} = 0.0065 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{10.0}) = 0.0065/1 = 0.0065$$

由2.1.1节(3)知,标准系列定容体积 V 的不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = 0.00074$,而 $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.0054$,因此:

$$u_{\text{rel}}(\rho_{10.0}) = \sqrt{0.0054^2 + 0.00074^2 + 0.0065^2} = 0.0085$$

$$u(\rho_{10.0}) = 0.0085 \times 10 = 0.085 \text{ ng/mL}$$

(6) 20.0 ng/mL 标准点的不确定度

按JJG 646—2006^[10]规定,5 mL 移液器移取2 mL标准使用溶液的重复性标准不确定度 $u(V_{20.0-1}) = 0.004 \text{ mL}$ 。按此规定,20℃时其示差允值为 $\pm 0.010 \text{ mL}$,假设为三角分布:

$$u(V_{20.0-2}) = 0.010/\sqrt{6} = 0.0041 \text{ mL}$$

温度引起的不确定度为:

$$\Delta V_{20.0} = 2.1 \times 10^{-4} \times 2 \times 5 = 0.0021 \text{ mL}$$

假设为矩形分布:

$$u(V_{20.0-3}) = 0.0021/\sqrt{3} = 0.0012 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_{20.0}) = \sqrt{0.004^2 + 0.0041^2 + 0.0012^2} = 0.0059 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{20.0}) = 0.0059/2 = 0.0030$$

由2.1.1节(3)知,标准系列定容体积 V 的不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = 0.00074$,而 $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.0054$,因此:

$$u_{\text{rel}}(\rho_{20.0}) = \sqrt{0.0054^2 + 0.00074^2 + 0.0030^2} = 0.0062$$

$$u(\rho_{20.0}) = 0.0062 \times 20 = 0.12 \text{ ng/mL}$$

(7) 50.0 ng/mL 标准点的不确定度

按JJG 646—2006^[10]规定,5 mL 移液器移取5 mL标准使用溶液的重复性标准不确定度为: $u(V_{50.0-1}) = 0.010 \text{ mL}$ 。按此规定,20℃时其示差允值为 $\pm 0.030 \text{ mL}$,假设为三角分布:

$$u(V_{50.0-2}) = 0.030/\sqrt{6} = 0.012 \text{ mL}$$

温度引起的不确定度为:

$$\Delta V_{50.0} = 2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 5 = 0.0053 \text{ mL}$$

假设为矩形分布:

$$u(V_{50.0-3}) = 0.0053/\sqrt{3} = 0.0031 \text{ mL}$$

所以,

$$u(V_{50.0}) = \sqrt{0.010^2 + 0.012^2 + 0.0031^2} = 0.0159 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{50.0}) = 0.0159/5 = 0.0032$$

由2.1.1节(3)知,标准系列定容体积 V 的不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) = 0.00074$,而 $u_{\text{rel}}(\rho_2) = 0.0054$,因此:

$$u_{\text{rel}}(\rho_{50.0}) = \sqrt{0.0054^2 + 0.00074^2 + 0.0032^2} = 0.0063$$

$$u(\rho_{50.0}) = 0.0063 \times 50 = 0.32 \text{ ng/mL}$$

所以,各标准点锑的浓度为:(0.2 ± 0.0053) ng/mL、(0.5 ± 0.010) ng/mL、(1.0 ± 0.014) ng/mL、(5.0 ± 0.042) ng/mL、(10 ± 0.085) ng/mL、(20 ± 0.12) ng/mL、(50 ± 0.32) ng/mL。

2.2 等离子体质谱响应值的不确定度

开机,调试好仪器后,进行空白溶液、标准系列、样品溶液的测定。每个锑标准溶液进行6次重复测定,其测试数据列于表2。其不确定度评定属于A类评定^[8],是从重复测量的分散性实验估计得到不确定度分量, y_i 是多次测量结果的平均值,平均值的标准不确定度 dy_i 采用平均值的标准偏差。

表2 标准溶液的质量计数及统计

Table 2 Signal intensities of standard solutions and statistical results

$x_i/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	响应值						平均值	标准偏差	y_i 的标准偏差
	1	2	3	4	5	6	y_i	s	dy_i
0.2	493.41	513.57	525.78	461.83	480.67	498.48	495.62	22.85	9.33
0.5	1269.19	1249.45	1294.76	1181.50	1256.36	1277.44	1254.78	39.29	16.04
1.0	2541.41	2570.11	2573.13	2575.48	2479.85	2550.86	2548.47	36.25	14.80
5.0	12510.13	12633.26	12572.35	12708.88	12656.75	12677.69	12626.51	73.27	29.91
10.0	25561.02	25990.81	25279.97	24905.85	25609.69	25751.63	25516.50	379.41	154.89
20.0	51066.13	51325.62	51199.06	51850.19	51430.58	51095.13	51327.78	290.74	118.69
50.0	129642.36	126599.36	130322.12	127365.32	129156.39	129175.25	128710.13	1424.56	581.57

2.3 曲线拟合过程的不确定度

采用不确定度连续传递模型^[6-7],在 x_i, dx_i, y_i, dy_i 四组数据基础上,考虑标准曲线中的各个点本身的不确定度对拟合曲线的影响,以 x, y 的相对误差为权重进行双误差曲线回归,得到双误差拟合方程为 $y = -211.6 + 2578x$, 相关系数 $r = 1$, 其中 $a = -221.6 \pm 47.4, b = 2578 \pm 2$ 。而对于任一标准点系列的测量值 y_i , 可以通过回归曲线方程, 得到各点的回归值 x_c 和曲线拟合过程引入的标准不确定度(即回归残差 dx_c)。

表3 标准点在拟合曲线上的回归值 x_c 和回归残差 dx_c

Table 3 Regression values x_c and regression residuals dx_c of standard points in fitting standard curves

标准系列 $x_i/$	标准的不确定度	响应值	响应值标准	回归值 $x_c/$	回归残差 $dx_c/$
$(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	$dx_i/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	y_i	不确定度 dy_i	$(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	$(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$
0.2	0.0053	495.6	9.328	0.2743	0.083767
0.5	0.010	1255	16.04	0.5688	0.063221
1.0	0.014	2548	14.80	1.071	0.044254
5.0	0.042	12627	29.91	4.98	0.026553
10.0	0.085	25516	154.9	9.98	0.026869
20.0	0.12	51328	118.7	19.99	0.018966
50.0	0.32	128710	581.6	50.01	0.020231

其中标准曲线范围内的任意点 x 的误差为:

$$\sigma_{xi} = \frac{\sqrt{\sum Z_i \cdot (B \cdot u_i - v_i)^2}}{B}$$

$$\sqrt{\frac{1}{W_{y_i} \cdot N} + \frac{1}{n} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{B^2 \cdot [\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2/n]}}$$

式中, $\sigma_{xi} = dx_c$, 是指由曲线拟合过程带来的标准不

$$\text{确定度}; Z_i = \frac{\alpha_i^2}{(B^2 \cdot W_{y_i} + W_{x_i} - 2Br_i \cdot \alpha_i)}$$

x_i, y_i —观测值; X_i — x_i 调整到最佳直线的调整值; $u_i = x_i - \bar{x}, v_i = y_i - \bar{y}$ (\bar{x}, \bar{y} 为加权平均值); W_{y_i} —相应点的权重(可根据每个点的 Z_i 值, 用插值方法求得); W_{x_i} — x_i 的权; B —曲线的斜率; N — y_i 的测定次数; n 为标准点的个数; α_i — x_i, y_i 权的乘积的平方根; r_i — x_i, y_i 误差的相关系数。

2.4 合成标准不确定度

对于上述任一测量点, 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, $x_i = x_c; y_i = y_c; dx_i$ —用线性插入法算得 x_c 处的标准不确定度; dy_i —用线性插入法算得 y_c 处的标准不确定度, 也可以是 y_c 多次测量后的平均值的标准不确定度; $\frac{dx_i}{x_i}$ —由标准配制所引入的相对标准不确定度; $\frac{dy_i}{y_i}$ —由样品测试所引入的相对标准不确定度; $\frac{dx_c}{x_c}$ —由拟合及计算过程所引入的相对标准不确定度; dx —合成标准不确定度。

若扩展因子为 K , 则结果为: $x_c \pm K \cdot dx$ (取置信区间为 95%, $K = 2$)。

拟合曲线各标准点的总合成不确定度列于表4。

表4 各标准点的总合成不确定度($K \cdot dx$)Table 4 Combined uncertainty($K \cdot dx$) of every standard solutions

x_i (ng · mL ⁻¹)	y_i	x_i (ng · mL ⁻¹)	($K \cdot dx$)/(ng · mL ⁻¹) ($K=2$)	相对误差 ^① RE/%
0.2	495.6	0.2743	0.1683	61.4
0.5	1255	0.5688	0.1290	22.7
1.0	2548	1.071	0.094	8.8
5.0	12627	4.980	0.102	2.0
10.0	25516	9.980	0.215	2.2
20.0	51328	19.99	0.26	1.3
50.0	128710	50.01	0.78	1.6

① 相对误差为总不确定度占实测值的比例。即相对误差 RE = $K \cdot dx/x_c \times 100\%$ 。

3 样品测定及不确定度评定

对于标准曲线范围内任一次测量,可以根据上述公式求得标准不确定度的估计值。例如某一水样中锑的6次响应值分别为45578、46326、46032、46796、45983、46269,可以计算出 $y = 46164$,回归拟合得到: $x = 17.99$, $dx_c = 0.02000$ 。用插值法算得 $dx = 0.113$, $dy = 125.94$,所以:

$$dx = \sqrt{\left(\frac{0.113}{17.99}\right)^2 + \left(\frac{125.94}{46164}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{17.99}\right)^2} \times 17.99 = 0.124 \text{ ng/mL}$$

若扩展因子 $K=2$,则结果的95%置信区间为 (17.99 ± 0.25) ng/mL,相对误差为1.4%。其中标准曲线配制过程引入的不确定度对总不确定度的贡献率是81.96%,ICP-MS测量过程产生的不确定度对总不确定度的贡献率是15.47%,拟合曲线过程产生的不确定度对总不确定度的贡献率是2.57%,则测定该水样的不确定度主要是由标准曲线配制引入的,因此提示在配制标准系列时要严格要求,并细心操作,以使测定结果更为合理、准确。

4 结语

通过上述对ICP-MS法测定地下水中锑的不确定度评定,得出以下结论。

(1) 采用该不确定度传递模型,考虑了大部分不确定度的影响因素,使不确定度评定程序简洁、

易懂,但未包括复杂样品制备过程中所带来的不确定度。样品制备过程带来的不确定度可直接叠加到合成标准不确定度的计算公式中得到最终结果。

(2) 采用 x 、 y 的相对差,对标准曲线进行双误差回归,结果表示在对越靠近检出限的低含量样品测试时其不确定度越大,且标准曲线的拟合过程引入的不确定度对其总不确定度有较大的贡献率,这与实验室中的实际测试情况相吻合,另外在实际的测定过程中,要根据所测的样品浓度选用一条合适范围的标准曲线进行定量。

(3) 通过分析,对于浓度较高的样品,标准曲线配制对其合成不确定度的影响较大,甚至成为主导因素。若使测量更为精确,必须选择高精度的量器、高纯度的标准试剂及高水平的操作人员。

5 参考文献

- [1] JJF 1059—1999,测量不确定度评定与表示[S].
- [2] 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.
- [3] 锑[EB/OL]. <http://knology.chinaccm.com/phrase-2006020817553800232.html>.
- [4] 研究称多数果汁锑含量过高,易致孩童患癌症[EB/OL](2010-03-03). <http://discover.news.163.com/10/0303/10/60RIEDSO000125LI.html>.
- [5] GB/T 5750.6—2006,生活饮用水标准检验方法;金属指标[S].
- [6] 朱家平,王亚平,刘建坤,王苏明,许春雪. 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.
- [7] 刘建坤,朱家平,郑荣华. 分光光度法测定地下水中亚硝酸根的不确定度评定[J]. 分析实验室,2009,28(B05):113-117.
- [8] JJF 1135—2005,化学分析测量不确定度评定[S].
- [9] JJG 196—1990,中华人民共和国国家计量检定规程——常用玻璃量器[S].
- [10] JJG 646—2006,中华人民共和国国家计量检定规程——移液器[S].