

氢化物原子荧光光谱法测定 土壤中砷的不确定度评定

屈明华^① 范骏^a 姚科伟

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所 浙江省富阳市大桥路 73 号 311400)

^a 杭州纳德科学仪器有限公司 杭州市 310000

摘 要 本文介绍了氢化物原子荧光光谱法测定土壤中砷的不确定度评定方法,分析和识别测定过程中不确定度的来源,归纳提出了影响土壤中砷含量测定不确定度的主要因素。通过不确定度评定证明不确定度分量的主要来源为样品制备过程所带来的不确定度,其中,消解样品所引入的不确定度贡献最大;根据最小二乘法拟合校准曲线计算的标准不确定度次之;而标准储备液校准稀释以及重复性实验所带来的不确定度相对于前两者小很多。

关键词 砷, 不确定度, 评定, 氢化物原子荧光光谱法。

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2007)03-0463-08

1 前言

测量不确定度为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,它定量表示了测量结果的可信程度,是对测量结果的正确表述;标准不确定度是以标准偏差表示的测量不确定度;当测量结果是由若干个其他分量求得时,按其他各量的方差或(和)协方差算得的标准不确定度为合成标准不确定度;扩展不确定度为确定测量结果区间的量,合理赋予被测量之值分布的大部分可望含于此区间。本文参照 GB/T 17135—1997《土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法》样品的前处理方法结合使用氢化物原子荧光光谱法测定土壤中砷的含量,重复 6 次测定,进行加标回收率实验,计算实验标准差,分析实验过程引入不确定度来源,对测试过程系统效应产生的不确定度分量进行评估,从而评定其不确定度。

2 实验部分

2.1 主要仪器

AFS-9130(北京吉天仪器公司),配特种砷空心阴极灯及顺序注射进样系统。

2.2 试剂

实验用水均为超纯水,实验用酸为优级纯以上,其他试剂为分析纯以上。
砷标准储备溶液 1000 $\mu\text{g/mL}$,编号为 GBW08611,国家标准物质研究中心提供。
盐酸、硝酸、高氯酸、氢氧化钠、硼氢化钾、硫脲、抗坏血酸。
氩气: Ar $\geq 99.99\%$ 。

2.3 测定方法

称取 0.2075g(准确至 0.0001g)土壤样品于 100mL 锥形瓶中(锥形瓶使用 30% 硝酸(AR)浸泡

① 联系人,电话:(0571) 63310064(办);传真:(0571) 63310064;手机:(0) 13868167453;E-mail: quminghua2002@yahoo.com.cn

作者简介: 屈明华(1978—),女,内蒙古扎兰屯市人,助理实验师,硕士,从事原子光谱分析。

收稿日期: 2007-03-22;接受日期: 2007-04-09

24h 后使用), 少量水润湿土样后, 吸取 6mL HCl(BV-III进口分装)、2mL HNO₃(BV-III进口分装)、2mL HClO₄(优级纯) 于锥形瓶中, 摇动后插上漏斗, 放置过夜, 次日于电热板上加热消化(温度不超过 180℃), 消解至液体约为 1mL, 冲洗漏斗内外壁, 洗液转入 50mL 容量瓶中[容量瓶中已加入 5mL 5% 硫脲+ 5% 抗坏血酸、5mL HCl(BV-III进口分装)], 洗涤锥形瓶 5 次, 洗液并入容量瓶中, 加水定容, 摇匀。静止还原 30min, 过滤, 弃前滤液后, 上机测定。土壤中砷测定流程图见图 1。

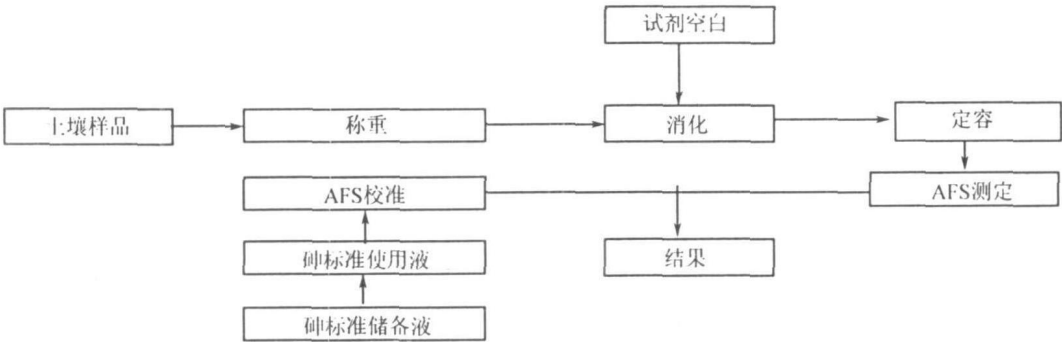


图 1 土壤中砷测定流程图

2.4 仪器工作条件

光电倍增管负高压 260V; 原子化器温度 200℃; 原子化器高度 8mm; 灯电流 40mA; 载气流量 400mL/min; 屏蔽气流量 800mL/min; 读数时间 7s; 延迟时间 1.5s; 注入量 1mL; 测量方式 Std. Curve; 读数方式 Peak. Area; 载流 2% HCl(BV-III进口分装); 还原剂 1% KBH₄(分析纯)+ 0.5% NaOH(优级纯)。

2.5 数学模型

土壤中砷含量计算表达式:

$$\omega=\frac{C\times V\times 10^{-3}}{m}$$

式中: ω ——土壤中砷含量, mg/kg;
 C ——测定液中扣除试剂空白后砷质量浓度, ng/mL;
 V ——样品消化后定容体积, mL;
 m ——样品称样量, g。

2.6 测试结果

见表 1。

表 1 测试结果

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
称样量 (g)	0.2075	0.2076	0.2078	0.2076	0.2079	0.2078	0.2082	0.2080	0.2080	0.2078	0.2080	0.2075	0.2073	0.2078	0.2081
加标量 (μg)	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	3	3	3
荧光强度 值 I_f	857.538	836.490	870.270	882.880	880.020	845.905	1112.995	1177.627	1158.535	1652.652	1640.155	1576.682	2148.190	2189.570	2172.953
校正后浓度 $C(\text{ng/mL})$	31.3982	30.5871	31.8888	32.3747	32.2645	30.9499	41.2415	43.7320	42.9963	62.0358	61.5543	59.1085	81.1301	82.7245	82.0842
As 含量 (μg)	1.570	1.529	1.594	1.619	1.613	1.547	2.062	2.187	2.150	3.102	3.078	2.955	4.057	4.136	4.104
加标 回收率(%)							110.8	97.74					84.00		

3 不确定度分量主要来源

- 由测定过程和数学模型分析, 测定土壤中砷含量的不确定度主要来源于:
- (1) 标准物质: 包括标准储备液的不确定度及稀释过程引入的不确定度。
 - (2) 样品制备过程: 包括样品均匀性、天平最大允许误差(MPE)、消化过程的回收率、定容体积等。
 - (3) 最小二乘法拟合标准曲线校准得出 C_0 时所产生的不确定度。
 - (4) 重复性实验(随机)变化包括天平重复性、体积重复性等。

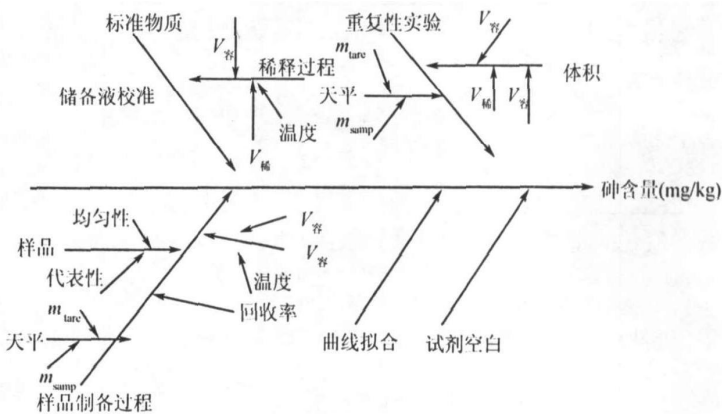


图 2 土壤样品砷含量不确定度分量来源图

4 标准不确定度的评定

4.1 标准物质不确定度

4.1.1 标准储备液的不确定度

砷标准储备液, 质量浓度为 $1000\mu\text{g}/\text{mL}$, 标准证书给出的不确定度为 $1\mu\text{g}/\text{mL}$, 按正态分布考虑, 属 B 类, $K=3$, 则砷标准储备液的标准不确定度及相对标准不确定度为:

$$\mu_{(\text{标液})} = \frac{1}{3} = 0.333\mu\text{g}/\text{mL}$$
$$\mu_{\text{rel}(\text{标液})} = \frac{\mu_{(\text{标液})}}{C_{(\text{标液})}} = \frac{0.333}{1000} = 0.0333\%$$

4.1.2 标准使用液配制玻璃量具校准引起的标准不确定度

表 2 标准使用液配制过程中量具校准引起的不确定度

玻璃量具(A 级)	最大容量允差 (mL)	标准不确定度	相对标准不确定度
5mL 单标线吸管	0.015	0.00866	$u_1=0.001732$
100mL 单标线容量瓶	0.10	0.0577	$u_2=0.000577$
2mL 分度吸管	0.012	0.00693	$u_3=0.003464$
100mL 单标线容量瓶	0.10	0.0577	$u_4=0.000577$
10mL 单标线吸管	0.020	0.0115	$u_5=0.001155$
100mL 单标线容量瓶	0.10	0.0577	$u_6=0.000577$

$100\text{ng}/\text{mL}$ 标准使用液的稀释过程由标准储备液经过 3 次逐级稀释, 过程使用了单标线吸管、分度吸管以及容量瓶等玻璃量具, 按照常用玻璃量器检定规程(JJG 196-1990) 的要求, 均有相应的最大容量允差, 按照矩形分布考虑, $K=3$, 由此估算标准不确定度及相对标准不确定度见表 2。

制备标准使用液使用玻璃量具引入的不确定度合成相对标准不确定度 $\mu_{rel(校准)}$:

$$\mu_{rel(校准)} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2} = 4.163 \times 10^{-3}$$

4.1.3 温度引起的标准不确定度

玻璃量具在 20℃ 校准, 配制溶液的温度为 20±5℃, 水的膨胀系数为 2.1×10⁻⁴℃⁻¹ (玻璃的体积膨胀系数相对于水的可忽略不计), 计算量器的标准不确定度假设温度变化属于矩形分布, 由此估算标准不确定度及相对标准不确定度见表 3。

表 3 温度变化引起的标准使用液配制过程中的不确定度

玻璃量具(A 级)	计算公式	标准不确定度	相对标准不确定度
5mL 单标线吸管	$5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$	0.00303	$u_1 = 6.06 \times 10^{-4}$
100mL 单标线容量瓶	$100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$	0.0606	$u_2 = 6.06 \times 10^{-4}$
2mL 分度吸管	$2 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$	0.00121	$u_3 = 6.06 \times 10^{-4}$
100mL 单标线容量瓶	$100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$	0.0606	$u_4 = 6.06 \times 10^{-4}$
10mL 单标线吸管	$10 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$	0.00606	$u_5 = 6.06 \times 10^{-4}$
100mL 单标线容量瓶	$100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$	0.0606	$u_6 = 6.06 \times 10^{-4}$

玻璃量具由温度变化的相对标准不确定度分量合成标准不确定度 $\mu_{rel(温度)}$:

$$\mu_{rel(温度)} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2} = 1.485 \times 10^{-3}$$

由标准储备液、量具校准和温度变化的相对标准不确定度分量合成标准溶液的相对标准不确定度:

$$\mu_{rel(sta)} = \sqrt{\mu_{rel(标液)}^2 + \mu_{rel(校准)}^2 + \mu_{rel(温度)}^2} = 4.432 \times 10^{-3}$$

4.2 样品制备过程引入的不确定度

4.2.1 取样

本实验依照 GB/T 17135-1997 规定取样方法, 样品混匀、缩分、风干等步骤后, 过 100 目尼龙筛混合均匀, 随机取样, 可认为样品是均匀的、代表性充分, 由此所致的不确定度忽略不计。

4.2.2 称重

样品质量的称量范围为 0.2077g 左右, 样品称量的次数 $n=6$, 称量次数较少, 采用级差法计算不确定度:

$$\mu(m) = S(\omega) = \frac{R}{C} = \frac{0.2079 - 0.2075}{2.53} = 1.58 \times 10^{-4} \text{ g}$$

式中: R ——级差值; C ——极差系数。

$$\mu_{rel(m)} = \frac{\mu(m)}{m} = \frac{1.58 \times 10^{-4}}{0.2077} = 7.61 \times 10^{-4}$$

4.2.3 消解回收率

由于样品消解不完全或消解过程导致砷的损失或污染及消化液转移过程的损失等, 将使土壤中的砷不能 100% 的测定得到, 本法测定砷的加标回收率为 84.00%—110.8%, 样品回收率的不确定度按 JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示》5.8 节计算:

$$\mu_{(rec)}^2 = \frac{(b_+ + b_-)^2}{12}$$

$$b_+ = (110.8 - 100) \% = 10.8 \%$$

$$b_- = (100 - 84.00) \% = 16.00 \%$$

$$\mu_{(rec)} = \frac{\overline{(b_+ + b_-)^2}}{12} = \frac{\overline{(10.8\% + 16.00\%)^2}}{12} = 7.74\%$$

4.2.4 定容体积

消解液使用 50mL 容量瓶(B 级) 定容, 根据 JJG 196-1990 玻璃量具检定规程, 其最大容量允差 ±0.10mL, 取矩形分布考虑:

$$\mu(V_{定50}) = \frac{0.10}{3} = 0.0577\text{mL}$$
$$\mu_{rel}(V_{定50}) = \frac{\mu(V_{定50})}{V_{定50}} = \frac{0.0577}{50} = 1.15 \times 10^{-3}$$

4.2.5 温度

玻璃量具在 20℃ 校准, 室间温度变化为 20±5℃, 水的膨胀系数为 2.1×10⁻⁴℃⁻¹(玻璃的体积膨胀系数相对于水的可忽略不计), 计算 50mL 容量瓶的标准不确定度, 视温度变化属于矩形分布:

$$\mu(V_{温度50}) = \frac{50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{3} = 0.0303\text{mL}$$
$$\mu_{rel}(V_{温度50}) = \frac{\mu(V_{温度50})}{V_{定50}} = \frac{0.0303}{50} = 6.06 \times 10^{-4}$$

从上述评定可知, 样品制备过程中引入的不确定度如下计算:

$$\begin{aligned} \mu_{pre} &= \sqrt{(\mu_{rel}(m))^2 + (\mu_{(rec)})^2 + (\mu_{rel}(V_{定50}))^2 + (\mu_{rel}(V_{温度50}))^2} \\ &= \sqrt{(7.61 \times 10^{-4})^2 + (7.74 \times 10^{-2})^2 + (1.15 \times 10^{-3})^2 + (6.06 \times 10^{-4})^2} \\ &= 0.0774 \end{aligned}$$

4.3 最小二乘法拟合标准曲线校准得出 C₀ 时所产生的不确定度

采用 5 个浓度水平的砷标准溶液, 用 AFS 法分别连续测定 2 次, 得到相应的荧光值 I_f, 用最小二乘法进行拟合, 得到直线方程 I_f = bC + a(a 为截距, b 为斜率) 和其相关系数 r², 详见表 4。

表 4 最小二乘法拟合砷标准溶液质量浓度——荧光值结果

C _{As} (ng/ mL)	I _{f1}	I _{f2}	平均
10.00	229.452	226.796	228.124
20.00	496.325	497.787	497.056
40.00	1049.011	1043.741	1046.376
80.00	2080.478	2078.044	2079.261
100.00	2566.698	2569.724	2568.211
I _f = 25.9522×C- 11.5017		r ² = 0.9999	

本实验对样品测定液进行了 6 次平行测定, 由直线方程求得平均质量浓度 C₀= 31.5772ng/mL, 则 C₀ 的标准不确定度:

$$\mu(C_0) = \frac{S(y)}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{cc}}} = 0.386\text{ng/mL}$$

式中: $S(y) = \frac{\sum_{j=1}^n [y_j - (a + bC_j)]^2}{n - 2} = 18.464\text{ng/mL}$, 标准溶液荧光值的残差的标准差;

$S_{\omega}=\sum_{j=1}^n(C_j-\bar{C})^2=12000(\text{ng/mL})^2$, 标准溶液质量浓度的残差的平方和;
 n —标准溶液的测量次数, 本列为 10;
 p — C_0 的测量次数, 本列为 6。

$$\mu_{rel}(C_0)=\frac{\mu(C_0)}{C_0}=\frac{0.386\text{ng/mL}}{31.5772\text{ng/mL}}=0.0122$$

上述公式相关计算数值见表 5。

表 5 C_0 的标准不确定度相关计算数值

浓度 C_j (ng/mL)	荧光值 $I f_j$	$I f_j-(25.9522 C_j-11.5017)$	$(I f_j-(25.9522 C_j-11.5017))^2$	$C_j-\bar{C}$	$(C_j-\bar{C})^2$
10.000	229.452	-18.5683	344.7818	-40	1600
	226.796	-21.2243	450.4709	-40	1600
	496.325	-11.2173	125.8278	-30	900
20.000	497.787	-9.7553	95.1659	-30	900
	1049.011	22.4247	502.8672	-10	100
40.000	1043.741	17.1547	294.2837	-10	100
	2080.478	15.8037	249.7569	30	900
80.000	2078.044	13.3697	178.7489	30	900
	2566.698	-17.0203	289.6906	50	2500
100.000	2569.724	-13.9943	195.8404	50	2500

4.4 重复性实验

在重复性条件下, 对样品进行了 6 次($n=6$) 独立测试, 砷质量分数为 7.566, 7.367, 7.673, 7.797, 7.760, 7.447mg/kg, 则砷质量分数的算术平均值。

$$\bar{\omega}=\frac{\sum_{i=1}^n\omega}{n}=7.602\text{mg/kg}$$

单次测量的不确定度

$$\mu(\omega)=S(\omega)=\frac{\sum_{i=1}^n(\omega-\bar{\omega})^2}{n-1}=0.172\text{mg/kg}$$

算术平均值的不确定度

$$\mu(\bar{\omega})=\frac{S(\omega)}{n}=0.0704\text{mg/kg}$$

$$\mu_{rel}(\bar{\omega})=\frac{\mu(\bar{\omega})}{\bar{\omega}}=\frac{0.0704}{7.602}=0.00926$$

4.5 试剂空白

本实验所用试剂为分析纯以上, 符合 GB/T 17135-1997 砷测定前处理的要求, 因而扣除空白所致的砷的微小变化产生的影响很小, 可忽略不计。

5 标准不确定度分量表

见表 6。

6 合成标准不确定度的评定

由于各分量的不确定度来源彼此独立不相关, 由表 5 中各标准不确定度合成样品中砷含量结

表 6 土壤中砷质量分数标准不确定度分量表

分量类别	来源	μ_{rel}
μ_{sta}	标准储备液校准稀释过程	0.00443
μ_{pre}	样品制备过程	0.0774
$\mu(C_0)$	曲线拟合	0.0122
$\mu(\bar{\omega})$	重复性	0.00926

果的相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned}\mu_{rel}(\omega) &= \frac{[\mu_{rel}(sta)]^2 + [\mu_{rel}(pre)]^2 + [\mu_{rel}(C_0)]^2 + [\mu_{rel}(\bar{\omega})]^2}{0.00443^2 + 0.0774^2 + 0.0122^2 + 0.00926^2} \\ &= 0.0790\end{aligned}$$

7 扩展不确定度的评定

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

$$\begin{aligned}U_{rel} &= K \mu_{rel}(\omega) = 2 \times 0.0790 = 0.158 \\ \bar{\omega} &= 7.602 \text{ mg/kg} \\ U &= U_{rel} \times \bar{\omega} = 0.158 \times 7.602 \text{ mg/kg} \\ &= 1.201 \text{ mg/kg}\end{aligned}$$

8 测量不确定度报告与表示

氢化物原子荧光光谱法对土壤中砷含量测定结果为:

$$\bar{\omega} = (7.602 \pm 1.201) \text{ mg/kg}; k = 2$$

9 结语

(1) 影响样品测量结果的不确定度的分量很多, 数值大小不同, 对测量结果不确定度评定结果的贡献也不同。氢化物原子荧光光度法测定土壤中砷的不确定度分量的来源主要考虑了标准储备液的不确定度及稀释过程所引入的不确定度; 样品制备过程带来的不确定度; 最小二乘法拟合校准曲线校准得出 C_0 时所产生的不确定度; 重复性实验变化。

(2) 通过不确定度的评定, 测定土壤中砷含量的不确定度主要由样品制备过程中样品消解过程带来的不确定度以及由曲线拟和上求得 C_0 的不确定度分量两者组成, 前者产生主要影响, 后者次之; 标准储备液校准及稀释过程、重复性实验所引入的不确定度相对前两者小很多。

(3) 从不确定度的评定过程来看, 要想获得较小不确定度的测定结果, 样品制备过程也就是样品消化步骤是最值得关注的, 可以考虑选择使用微波消解样品方法减少砷的挥发损失以提高高标的回收率, 减少样品的污染以降低低标的回收率, 从而减少样品消解带来的不确定度; 曲线拟合也需要值得关注, 需要对校准溶液规范制备。

参考文献

[1] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度评估和报告通用要求[S]. CNAS-CL07, 2006.

[2] 国家质量技术监督局. 测量不确定度评定与表示[S]. JJF1059-1999. 北京: 中国计量出版社, 1999.

[3] 国家技术监督局. 常用玻璃量器[S]. JJG196-1990. 北京: 中国计量出版社, 1990.

[4] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法[S]. GB/T 17135-1997. 北京: 中国标准出版社, 1998.

[5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品中总砷及无机砷的测定[S]. GB/T 5009.11-2003. 北京: 中国标准出版社, 2004.

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.c>

Evaluation of the Measurement Uncertainty for the Determination of Arsenic in Soil by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

QU Ming-Hua FAN Jun^a YAO Ke-Wei

(Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Fuyang, Zhejiang 311400, P. R. China)

^a(Science Instrument Limited Company of Nade, Hangzhou 310000, P. R. China)

Abstract This paper introduced the evaluating method of uncertainty for determining the content of arsenic in soil by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. The method analyzed and distinguished the source of uncertainty in analysis process. The authors concluded the key factors of uncertainty of arsenic content measurement and important source of indefinite component are digestion sample. The evaluation indicated the uncertainty of standard curve was the second source of uncertainty. The uncertainty from standard stock solution adjusted and diluted and the repeated determination are subordinate factors.

Key words Arsenic, Uncertainty, Evaluation, Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月 ——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊 1994—2003 年每年第 1 期)、特别是其中第 4—7 项要求,做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如 2—8 个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2 个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsy@263.net; 2) gpsy@citiz.net; 3) gpsy@chinajournal.net.cn; 4) gpsy@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095。

本刊收到作者来稿后,都会及时(1—3 日)回信,并发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后 10 日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部