

石墨炉原子吸收法测定土壤中镉的不确定度评定

谢银凤,王克全,郝欣欣

(潍坊市环境监测中心站,山东 潍坊 261041)

摘要:评定了石墨炉原子吸收法测定土壤样品中镉的测量不确定度。在测定过程中,对样品称量、水分测定、样品消解、样品定容、标准溶液配制、标准曲线拟合等影响不确定度的分量进行了评定。按照《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1—2012)的规定进行合成,给出了扩展不确定度,镉含量结果的表示式为 $(0.115 \pm 0.015) \text{ mg/kg}$, $k=2$ 。

关键词:石墨炉原子吸收分光光度法;镉;不确定度;土壤

中图分类号:X830.5

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)04-0022-04

Evaluation on Uncertainty of Cadmium in Soil Determined by Graphite Furnace Atomic Absorption

XIE Yin-feng, WANG Ke-quan, HAO Xin-xin

(Weifang Environmental Monitoring Centre, Weifang, Shandong 261041, China)

Abstract: The uncertainty was estimated for determining cadmium in soil by graphite furnace atomic absorption. Uncertainty components such as sample weighing, moisture determination, process of digestion, volume, preparation of standard solutions, curve fitting were evaluated and synthesized according to Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement (JJF 1059.1—2012). The expanded uncertainty was given. The mathematical expression of analysis of cadmium was given as $(0.115 \pm 0.015) \text{ mg/kg}$, $k=2$.

Key words: Graphite furnace atomic absorption; Cadmium; Uncertainty; Soil

测量不确定度是判定测量结果质量的依据。2016年国家认证认可监督管理委员会印发的《检验检测机构资质认定评审准则》明确规定了“检验检测机构应根据需要建立和保持应用评定测量不确定度的程序”。因此,在国内各领域全面推广不确定度评价与表达方法,是建立和完善国家分析测试体系的迫切要求^[1-4]。

在土壤化学分析领域,测量不确定度的应用还不是十分普及。王如海等^[5]以《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059—1999)^[6]为依据评定了火焰原子吸收法测定土壤中镍的不确定度。任兰^[7]依据《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1—2012)^[8]评定了石墨炉原子吸收法测定土壤中铍的不确定度。

现在前人工作的基础上,以《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1—2012)为依据,对石墨炉原子吸收法测定土壤中镉的不确定度进行评定,量化不确定度来源,为提高该法测量结果的准确性和可靠性提供参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PinAAcle 900T 原子吸收分光光度计(PerkinElmer公司,美国);莱伯泰科 ED36 消解仪(Labtech公司,美国);Sartorius A120S 电子天平(Sartorius公司,德国)。

Cd 标准储备液(100 mg/L,环保部标样所);盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯;实验用水为一级水。

1.2 试液制备

采用四分法称取风干研磨后的土样 0.400 0 g 于消解罐中,用水润湿后加入 10 mL 盐酸,在消解仪内 120 ℃左右分解。蒸发至约 2~3 mL 时,取下稍冷,依次加入 10 mL 硝酸、4 mL 氢氟酸和 4 mL 高氯酸,加盖于消解仪上 150 ℃左右加热 1 h

收稿日期:2016-11-30;修订日期:2017-01-09

作者简介:谢银凤(1987—),女,工程师,硕士,主要从事无机元素分析。

后,开盖升温至 180 °C 继续加热,至冒浓厚高氯酸白烟时,加盖,使黑色有机碳化物充分分解。待黑色有机物消失后,开盖驱赶白烟并蒸至内容物呈黏稠状,加入 1 mL (1 + 5) 硝酸溶解残渣。取下稍冷,用水冲洗消解罐盖和内壁,将溶液转移至 50 mL 容量瓶中,冷却后用水稀释至刻度^[9]。

1.3 数学模型

$$W = \frac{\rho_o \times V \times 10^{-3}}{m \times (1 - f)} \times f_{rec} \quad (1)$$

式中: W —土样中 Cd 的质量比, mg/kg; ρ_o —消解液中 Cd 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; V —样品定容体积, mL; m —土样质量, g; f —含水量; f_{rec} —回收率校正因子。

2 测量不确定度的评定

2.1 不确定度量化

2.1.1 样品质量引入的不确定度

$u(m)$ 来源于天平的最大允差。称样量为 0.400 0 g, 根据天平检定证书, 允差为 ± 0.1 mg, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 得由样品质量引入的不确定度为 $u(m) = 0.1 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.0577 \text{ mg}$ 。则样品质量引入的相对不确定度为 $u_{rel}(m) = u(m) / m = 0.000144$ 。

2.1.2 土壤含水量引入的不确定度

依据《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613—2011)^[10], 测得土样含水量为 1.64%。根据恒重定义, 可将 0.1% 作为水分引入的相对标准不确定度, 即 $u_{rel}(f) = 0.001$ 。

2.1.3 样品消解过程引入的不确定度

通过加标回收实验评定样品消解过程引入的不确定度。对土样进行 6 次加标回收测定, 得回收率分别为 88%, 88%, 94%, 94%, 100% 和 106%, 根据《JJF 1059—2012》进行评定。回收率区间半宽度 $\alpha = (106\% - 88\%) / 2 = 9.0\%$, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则 $u(\overline{Rec}) = \alpha / k = 5.196\%$ 。则样品消解过程引入的相对不确定度为 $u_{rel}(\overline{Rec}) = u(\overline{Rec}) / \overline{Rec} = 5.196\% / 95\% = 0.0547$ 。

对估算的平均加标回收率进行显著性检验^[11]:

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})} = \frac{|1 - 0.95|}{0.05196} = 0.96$$

在 95% 置信概率下, 当 t 值大于或等于 t 的临

界值时, 则回收率与 1 之间有显著性差异, 要引入修正结果。当 t 值小于 t 的临界值时, 回收率与 1 之间无显著性差异, 可以不做回收率校正。在 95% 置信概率下, 测量次数为 6, 自由度为 5 时, t 分布临界值 $t_{0.95}(5) = 2.57$, $t < t_{0.95}(5)$, 故无须进行回收率校正。

2.1.4 样品消解后定容过程引入的不确定度

消解后定容的不确定度主要由 50 mL 容量瓶 (A 级) 引入, 包括容积引入的不确定度和温度引入的不确定度。

依据《常用玻璃器具检定规程》(JJG 196—2006)^[12], 20 °C 时 50 mL A 级容量瓶容量允差为 ± 0.05 mL, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 得容积引入不确定度为 $u_1(V_{sa}) = 0.05 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.0289 \text{ mL}$ 。

容量瓶的校准温度为 20 °C, 实验室温度为 (20 \pm 3) °C。液体的体积膨胀系数远大于玻璃, 故主要考虑水的体积膨胀。水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 50 mL 容量瓶由温度效应导致的体积变化为 $50 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 3 \text{ } ^\circ\text{C} = 0.0315 \text{ mL}$ 。取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 得温度引入的不确定度为 $u_2(V_{sa}) = 0.0315 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.0182 \text{ mL}$ 。

将上述 2 个分量合成:

$$u(V_{sa}) = \sqrt{u_1^2(V_{sa}) + u_2^2(V_{sa})} = 0.0342 \text{ mL}$$

$$\text{则 } u_{rel}(V_{sa}) = u(V_{sa}) / V_{sa} = 0.000684$$

2.1.5 标准溶液配制引入的不确定度

用 1 mL 单标线吸量管 (A 级) 移取 100 mg/L 镉标准储备液 1 mL 至 100 mL 容量瓶 (A 级), 用 1% 硝酸定容, 配得 1 mg/L 中间液。用 2 mL 单标线吸量管 (A 级) 移取中间液 2 mL 至 50 mL 容量瓶 (A 级), 用 1% 硝酸定容至标线, 配得 40 $\mu\text{g/L}$ 中间液。用 5 mL 分度吸量管移取不同体积的 40 $\mu\text{g/L}$ 中间液于 100 mL 容量瓶 (A 级) 中, 用 1% 硝酸稀释成浓度为 0.40, 0.80, 1.20, 1.60 和 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液系列。

配制标准溶液系列时引入的不确定度, 以标准曲线最高点 2.00 $\mu\text{g/L}$ 计算。

(1) 镉储备液引入的不确定度 $u_{rel}(C_{stock})$ 。储备液质量浓度为 100 mg/L, 证书查得相对扩展不确定度为 1%, 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则 $u_{rel}(C_{stock}) = 1\% / \sqrt{3} = 0.00577$ 。

(2) 1 mL 单标线吸量管引入的不确定度 $u_{rel}(V_1)$ 。主要由单标线吸量管体积引入。依据

《常用玻璃器具检定规程》^[12], 20 ℃时 1 mL A 级单标线吸量管的容量允差为 ±0.007 mL, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则 $u(V_1) = 0.007 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.004 04 \text{ mL}$ 。

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(V_1) = u(V_1) / V_1 = 0.004 04。$$

(3) 100 mL 容量瓶引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{100})$ 。100 mL 容量瓶引入的不确定度包括容积引入的不确定度和温度引入的不确定度。依据《常用玻璃器具检定规程》^[12], 20 ℃时 100 mL A 级容量瓶的容量允差为 ±0.10 mL, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则 100 mL 容量瓶容积引入的不确定度为 $u_1(V_{100}) = 0.10 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.057 7 \text{ mL}$ 。

容量瓶的校准温度为 20 ℃, 实验温度为 (20 ± 3) ℃。水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 100 mL 容量瓶由温度效应导致的体积变化为 $100 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 3 \text{ } ^\circ\text{C} = 0.063 \text{ mL}$ 。取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则 100 mL 容量瓶由温度引入的不确定度为 $u_2(V_{100}) = 0.063 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.036 4 \text{ mL}$ 。

将上述两个分量合成:

$$u(V_{100}) = \sqrt{u_1^2(V_{100}) + u_2^2(V_{100})} = 0.068 2 \text{ mL}。$$

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(V_{100}) = u(V_{100}) / V_{100} = 0.000 682。$$

(4) 2 mL 单标线吸量管引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$ 。主要由单标线吸量管体积引入。依据《常用玻璃器具检定规程》^[12], 20 ℃时 2 mL A 级单标线吸量管的容量允差为 ±0.010 mL, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, $u(V_2) = 0.010 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.005 77 \text{ mL}$ 。

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(V_2) = u(V_2) / V_2 = 0.002 89。$$

(5) 50 mL 容量瓶容积引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{50})$ 。50 mL 容量瓶引入的不确定度包括容积引入的不确定度和温度引入的不确定度。依据《常用玻璃器具检定规程》^[12], 20 ℃时 50 mL A 级容量瓶的容量允差为 ±0.05 mL, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则 50 mL 容量瓶容积引入的不确定度为 $u_1(V_{50}) = 0.05 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.028 9 \text{ mL}$ 。

容量瓶的校准温度为 20 ℃, 实验室温度为 (20 ± 3) ℃。水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 50 mL 容量瓶由温度效应导致的体积变化为 $50 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 3 \text{ } ^\circ\text{C} = 0.031 5 \text{ mL}$ 。取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则 50 mL 容量瓶由温度引入的不确定度为 $u_2(V_{50}) = 0.0315 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.018 2 \text{ mL}$ 。

将上述 2 个分量合成:

$$u(V_{50}) = \sqrt{u_1^2(V_{50}) + u_2^2(V_{50})} = 0.034 2 \text{ mL}$$

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(V_{50}) = u(V_{50}) / V_{50} = 0.000 684。$$

(6) 5 mL 分度吸量管引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(V_5)$ 。主要由分度吸量管体积引入。依据《常用玻璃器具检定规程》^[12], 20 ℃时 5 mL A 级单标线吸量管的容量允差为 ±0.025 mL, 取矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则 $u(V_5) = 0.025 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.014 4 \text{ mL}$ 。

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(V_5) = u(V_5) / V_5 = 0.002 88。$$

综上所述, 标准溶液配制引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{st}}) = \left[u_{\text{rel}}^2(C_{\text{stock}}) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_{100}) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_{50}) + u_{\text{rel}}^2(V_3) + u_{\text{rel}}^2(V_{100}) \right]^{1/2} = 0.008 23。$$

2.1.6 标准曲线拟合引入的不确定度

质量浓度分别为 0, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00 μg/L 的镉标准溶液系列, 采用石墨炉原子吸收光谱法每个浓度各测定 3 次, 用最小二乘法对测量数据进行线性回归, 结果见表 1。

表 1 Cd 标准曲线测定结果

质量浓度 $\rho_i / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	光谱强度 (A_i)			均值
	1	2	3	
0.00	0.000 0	0.000 4	0.000 1	0.000 2
0.40	0.013 6	0.016 4	0.014 0	0.014 7
0.80	0.027 4	0.028 1	0.027 2	0.027 6
1.20	0.043 5	0.043 6	0.044 1	0.043 7
1.60	0.060 6	0.060 9	0.061 2	0.060 9
2.00	0.076 8	0.076 5	0.073 4	0.075 6
$A_i = -0.000 890 + 0.037 99\rho_i$			$r = 0.999 1$	

由标准曲线拟合引入的标准不确定度按下式计算:

$$u(\rho_0) = \frac{S(A)}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_0 - \bar{\rho})^2}{S_{xx}}} \quad (2)$$

式中: $S(A)$ —残差的标准偏差; b —标准曲线斜率; p —样品测定次数, $p = 2$; n —标准溶液测定次数; ρ_0 —测定土壤样品溶液质量浓度的平均值, μg/L; $\bar{\rho}$ —标准溶液质量浓度的平均值, μg/L; S_{xx} —在计算最小二乘法的数据中每一个 ρ 与 $\bar{\rho}$ 差的平方和, μg/L²。

式(2)中残差的标准偏差计算如下:

$$S(A) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - a - b\rho_i)^2}{n - 2}} \quad (3)$$

式中: A_i —各标准溶液中待测组分的峰面积, $\text{mV} \cdot \text{min}$; $a + b\rho_i$ —根据标准曲线算出来的待测组分的峰面积, $\text{mV} \cdot \text{min}$ 。

由表1数据, 经计算, $\bar{\rho} = 1.00 \mu\text{g/L}$, 实际样品采集后, 测得土壤样品溶液质量浓度的平均值 $\rho_0 = 0.904 \mu\text{g/L}$, 根据式(3), $S(A) = 0.001459$, 将其代入式(2), 得到标准曲线拟合引入的不确定度为 $u(\rho_0) = 0.02865 \mu\text{g/L}$ 。故由标准曲线拟合引入的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(\rho_0) = u(\rho_0) / \rho_0 = 0.0317$ 。

2.2 合成标准不确定度及扩展不确定度

各不确定度分量见表2。

表2 测量不确定度分量汇总

不确定度来源	对应相对不确定度符号	相对标准不确定度量值
土样样品质量	$u_{\text{rel}}(m)$	0.000144
含水量	$u_{\text{rel}}(f)$	0.001
样品消解过程	$u_{\text{rel}}(\overline{Rec})$	0.0547
样品消化后定容过程	$u_{\text{rel}}(V_{\text{sa}})$	0.000684
标准溶液配制	$u_{\text{rel}}(V_{\text{st}})$	0.00823
标准曲线拟合	$u_{\text{rel}}(\rho_0)$	0.0317

根据式(1)计算土样中镉的质量比为:

$$W = \frac{0.904 \times 50.00 \times 10^{-3}}{0.4 \times (1 - 0.0164)} \times 1 = 0.115 \text{ mg/kg}。$$

利用各相对不确定分量计算合成相对不确定度:

$$u_{\text{crel}}(W) = \left[u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(f) + u_{\text{rel}}^2(\overline{Rec}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{sa}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{st}}) + u_{\text{rel}}^2(\rho_0) \right]^{\frac{1}{2}} = 0.0638。$$

则石墨炉原子吸收法测定土壤中镉合成不确定度为:

$$u_c(W) = u_{\text{crel}}(W) \times W = 0.00734 \text{ mg/kg}。$$

95%置信概率下取包含因子 $k = 2$, 扩展不确定度为: $u(W) = k \times u_c(W) = 0.015 \text{ mg/kg}$ 。

2.3 不确定度报告

石墨炉原子吸收法测定土壤中镉, 土壤样品中镉的质量比为 $(0.115 \pm 0.015) \text{ mg/kg}$, $k = 2$ 。

3 结语

文中土壤样品中镉质量比为 0.115 mg/kg , 其扩展不确定度为 0.015 mg/kg ($k = 2$)。

影响石墨炉原子吸收法测定土壤中镉元素不确定度的因素有: 样品称量、水分测定、样品消解、样品定容、标准溶液配制、标准曲线拟合等, 其中影响最大的是样品消解过程和标准曲线拟合。

为减少石墨炉原子吸收法测定土壤中镉的不确定度, 在选择消解体系时, 应根据土样和待测元素性质选择合适的消解体系和消解配比, 镉比较容易溶于硝酸中, 选用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系效果较好。消解时间不宜过短, 时间过短, 可能会造成土样中镉元素溶出不完全或者蒸发逸失, 同时不利于氟离子的去除, 造成干扰, 可通过加入较多的高氯酸并适当延长冒烟时间来改善。同时选用纯度较高的试剂, 以减小空白值, 并在消解时尽量减少样品转移步骤, 避免沾污。

降低标准曲线拟合引入的不确定度则可通过增加元素灯预热时间、调节石墨炉升温程序等将仪器状态调至最佳及多次测量取平均值等方式。

[参考文献]

- [1] 郎雅妮. 固体吸附/热脱附-气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度评定[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(1): 31-34.
- [2] 朱希希, 张祥志, 张宗祥. 预冷冻浓缩系统与气相色谱-质谱法测定空气中苯的测量不确定度评定[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 34-36.
- [3] 余海洋, 潘义, 张鹏辉, 等. 碘离子溶液标准物质的研制及不确定度评定[J]. 中国测试, 2016, 42(5): 56-60.
- [4] 刘冰心, 臧慕文, 李娜, 等. ICP-AES法测定齿科合金中金和钢的不确定度评定[J]. 分析试验室, 2016, 35(3): 332-335.
- [5] 王如海, 蒋倩, 朱小芳, 等. 原子吸收测定土壤镍的测量不确定度评定研究[J]. 土壤, 2014, 46(1): 139-144.
- [6] 国家质量技术监督局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059—1999 [S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [7] 任兰. 石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤中铍的不确定度评定研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(4): 130-133.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [9] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141—1997 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [10] 环境保护部. 土壤 干物质和水分的测定 重量法: HJ 613—2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [11] 倪晓丽. 化学分析测量不确定度评定指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2008: 46-48.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器检定规程: JJG 196—2006 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.