

冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量的不确定度探讨

任 松

(国家海洋局 东海环境监测中心, 上海 200137)

摘要: 采用直观的因果图, 分析冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量的不确定度影响因素。建立有效的数学模型, 对测试过程中不确定度的各个分量进行了分步计算及整体合成, 并对评定结果进行了讨论。结果表明, 校准曲线、测量标准及仪器性能是冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量不确定度的主要影响因素。

关键词: 冷原子荧光法; 近海沉积物; 汞; 不确定度

中图分类号: P734.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2004)11-0006-04

长期以来, 中国在误差理论及不确定度方面自成流派, 难以与国际接轨。为了解决这一问题, 国家技术监督局于 1999 年颁布了计量技术规范 JJF 1059-1999 《测量不确定度评定与表示》^[1]。且在 GB/T 15484-2000 《检测和校准实验室能力的通用要求》中提出了明确的要求^[2]。近年来, 测量不确定度的评定和表示方法在化学分析测量领域已有一些文章和专著发表^[3-9]。但在海洋环境监测领域尚未有文章进行探讨。笔者根据 JJF 1059-1999^[1] 技术规范要求, 以冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量实例, 对其测量过程进行全面分析, 从不确定度来源和量化不确定度分量等方面进行了探讨。

1 方法原理及数学模型

1.1 方法原理

准确称取 0.1~0.5 g 沉积物干样(精确至 0.0001 g), 置于 50 mL 具塞比色管中, 用硝酸-盐酸于沸水浴中加热消化, 同时制作分析空白。样品经硝酸-盐酸体系消化后, 汞以离子态含量进入溶液。以硼氢化钾为还原剂, 用氩气将原子汞蒸汽导入原子荧光光度计的原子化器中, 测定汞原子荧光强度, 其荧光强度与汞含量成正比, 根据标准系列进行定量。

1.2 数学模型

考虑重复性实验及其它影响因子对测定沉积物样品中汞含量($W, 10^{-6}$)的不确定度影响, 建立如下数学模型:

$$W = \frac{C_0 V}{1000M} d f_{\text{仪}} f_{\text{复}} f_{\text{均}} f_{\text{均}} f_{\text{均}} \quad (1)$$

式中: C_0 为标准曲线上查得消化液中汞的实际浓度($\mu\text{g/L}$); V 为样品消化液总体积(mL); M 为沉积物样品质量(g); d 为高浓度样品消化液被稀释因子; $f_{\text{仪}}$ 为仪器影响因子; $f_{\text{复}}$ 为重复性测量因子; $f_{\text{均}}$ 均为被测样品的均匀性因子。

2 不确定度来源分析和分量计算

2.1 不确定度来源分析

不确定度来源及其对被测量的影响可以用直观的因果图来反应, 见图 1。

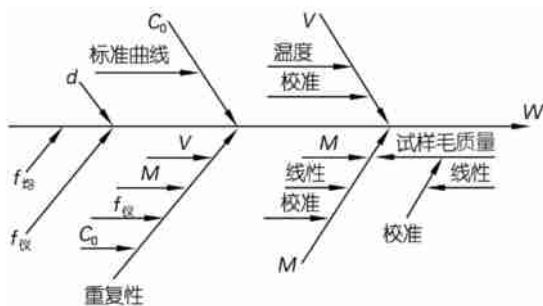


图 1 冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量的不确定度影响因素

Fig. 1 The influencing factors on the uncertainty of measurement of mercury in offshore sediment using cold vapour atomic fluorescence spectrometry

收稿日期: 2003-05-26 修回日期: 2003-08-30

作者简介: 任松(1964-), 男, 高级工程师, 主要从事海洋环境监测及其实验室质量控制研究工作, E-mail: shpxr-song@163.com

从因果图和已建数学模型可以看出,影响被测量的不确定度因素主要包括:(1)回归曲线产生的不确定度 u_1 ; (2)测量标准产生的不确定度 u_2 ; (3)样品消化液定容产生的不确定度 u_3 ; (4)称量样品产生的不确定度 u_4 ; (5)重复性测量产生的不确定度 u_5 ; (6)仪器因子产生的不确定度 u_6 ; (7)样品稀释因子产生的不确定度 u_7 ; (8)样品均匀性因子产生的不确定度 u_8 。

2.2 不确定度分量计算

2.2.1 消化液中汞的实际浓度的不确定度 u_{C_0}

用 GBW(E) 080042= 1.00 $\mu\text{g/L} \pm 0.06 \mu\text{g/L}$ 汞标准使用液,配制标准系列汞溶液,用冷原子荧光法测定其荧光强度 (I_f),每个浓度点测定其 3 次,结果见表 1。

表 1 标准系列溶液荧光强度测定值
Tab. 1 Values measured from fluorescence intensity of standard solution

浓度 ($\mu\text{g/L}$)	I_f			I_f
	1	2	3	
0.00	0	0	0	0
0.05	69	71	74	71
0.10	148	147	150	148
0.20	271	274	271	272
0.40	519	523	520	521
0.80	1031	1029	1032	1031

注:表中荧光强度已扣标准空白,“零浓度点”也参加拟合统计。

u_{C_0} 由两部分构成:(1)通过校准拟合曲线求 C_0 产生的不确定度 u_1 ; (2)标准溶液使用过程中产生的不确定度 u_2 。

建立回归校准曲线得拟合曲线方程:

$$I_f = 1278.9C + 10.1 \quad (r = 0.9998)$$

同时,对样品溶液测定 2 次,由拟合校准曲线方程求得 $C_0 = 0.302 \mu\text{g/L}$ 。则 u_1 按公式(2),(3)计算^[10]:

$$u = \frac{S_R}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum(C_j - \bar{C})^2}} \quad (2)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum(A_j - (B_0 + B_1 C_j))^2}{n - 2}} \quad (3)$$

式中: C 为标准系列汞溶液浓度, S_R 为从拟合曲线求得的标准偏差; P 为样品溶液测定次数, $P = 2$; n 为标

准系列溶液的测定总次数, $n = 18$; B_1 为常数,其值为 1278.9; B_0 为常数,其值为 10.1; C_0 为样品消化溶液中汞的实际浓度 ($\mu\text{g/L}$); \bar{C} 为标准系列溶液中汞浓度的平均值 ($\mu\text{g/L}$); C_j 为标准系列溶液中汞浓度的标称值 ($\mu\text{g/L}$); A_j 为标准系列溶液中荧光强度的测定值。

将表 1 中的数据代入公式(2),(3),求得 $u_1 = 4.2 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$, 则 $u_1/C_0 = 0.014$ 。

标准使用液采用 GBW(E) 080042= 1.00 $\mu\text{g/L} \pm 0.06 \mu\text{g/L}$, 具有溯源性,其不确定度为 $\pm 0.06 \mu\text{g/L}$, 按均匀分布转化,其相对标准不确定度为 0.035。

以 0.40 $\mu\text{g/L}$ 标准系列点为例,分析由标准使用液稀释配制标准系列溶液所产生的不确定度。所用 10 mL 移液管和 25 mL 容量瓶,经法定检定均合格,其允许误差分别为 ± 0.10 , ± 0.06 mL, 按均匀分布转化成标准偏差分别为: 0.058, 0.035 mL。重复 10 次测定,10 mL 移液管和 25 mL 容量瓶容积的重复性标准偏差分别为 0.064, 0.086 mL。移液管和容量瓶的校正温度为 20 $^{\circ}\text{C}$, 实际使用温度可能变化的范围在 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 之间,对水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 则体积的变化按均匀分布转化成标准偏差分别为: 0.0049, 0.012 mL。

合并上述各标准偏差,分别得到 10 mL 移液管和 25 mL 容量瓶的相对标准不确定度:

$$u_{10}/V_{10} = 0.0087; u_{25}/V_{25} = 0.0038$$

将以上标准系列溶液配制过程中产生的各项不确定度合成得 u_2 :

$$u_2/C_{0.4} = 0.036, \text{ 由 } u_1 \text{ 和 } u_2 \text{ 合成可得消化液中}$$

汞的实际浓度的不确定度:

2.2.2 样品消化液定容产生的不确定度 u_3

$$u_{C_0}/C_0 = \sqrt{(u_1/C_0)^2 + (u_2/C_{0.4})^2} = 0.039$$

$$u_{C_0} = 0.012 \mu\text{g/L}$$

沉积物样品置于检定合格的 50 mL 具塞比色管中消化、定容。该容器的允许误差为 ± 0.40 mL, 按均匀分布转化成标准偏差为 0.23 mL。重复测定 10 次,50 mL 比色管容积的重复性标准偏差为 0.078 mL。比色管的校正温度为 20 $^{\circ}\text{C}$, 实际使用温度变化范围可能在 $\pm 4^{\circ}\text{C}$, 对水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 则体积的变化按均匀分布转化成标准偏差为 0.024 mL。于是可得样品消化液定容产生的相对标准不确定度: $u_3/V = 0.005$ 。

2.2.3 称量样品产生的不确定度 u_4

称量样品用万分之一天平的线性分量为 ± 0.10

mg, 线性分量按均匀分布转化成标准偏差为 0.058 mg, 线性分量应重复计算 2 次。重复性单次称量 10 次, 样品平均值为 0.236 1 g, 统计求出称量标准偏差为 0.072×10^{-3} g。

由此求得称量样品产生的相对标准不确定度:
 $u_M/M = 4.7 \times 10^{-4}$

2.2.4 重复性测量产生的不确定度 $u_{f_{\text{重}}}$

虽然冷原子荧光分析方法在其确认中, 利用其标准物质(沉积物)进行重复性测定实验, 已给定“方法的相对标准偏差为 4%”, 但该方法已在海洋环境监测领域被指定为“经验方法”, 在这种情况下, 方法的偏差可忽略不计, 在实际工作中, 方法的偏差仅和实验的操作相关^[10]。因此, 重复性测量所产生的不确定度 $u_{f_{\text{重}}}$ 已分别于各实验步骤之中加以讨论了。

2.2.5 仪器因子产生的不确定度 $u_{f_{\text{仪}}}$

样品消化液进入仪器测量时, 基于仪器的各种性能(如灵敏度、稳定性、读数分辨率等)对测量所产生的不确定度, 在仪器的检定证书中综合给定标准溶液测定结果的相对标准偏差为 2.3%, 按均匀分布转化成相对标准不确定度为 0.013。

2.2.6 样品均匀性因子和稀释因子产生的不确定度 $u_{f_{\text{均}}}$ 和 u_d

在称量样品前, 样品是在 40~60℃条件下烘干、研磨、过筛充分混匀后取样; 同时, 样品消化溶液定容后未进行稀释而测定, 因此, $u_{f_{\text{均}}}$ 和 u_d 忽略不计。

表 2 不确定度分析评定结果

Tab. 2 The results of the analysis and estimation of uncertainty

不确定度来源	影响因素	标准不确定度分量	评定类型	合成标准不确定度	相对合成标准不确定度
校准曲线	拟合统计	$4.2 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$	A	$4.2 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$	0.014
	标准定值	0.035 $\mu\text{g/L}$	B	0.035 $\mu\text{g/L}$	0.035
	10 mL 移液管定值	0.058 mL	B	0.087 mL	0.008 7
	重复性定容	0.064 mL	A	0.087 mL	0.008 7
测量标准	校正温度	0.004 9 mL	B	0.087 mL	0.008 7
	25 mL 容量瓶定值	0.035 mL	B	0.094 mL	0.003 8
	重复性定容	0.086 mL	A	0.094 mL	0.003 8
	校正温度	0.012 mL	B	0.094 mL	0.003 8
	50 mL 比色管定值	0.23 mL	B	0.24 mL	0.005
样品消化液定容	重复性定容	0.078 mL	A	0.24 mL	0.005
	校正温度	0.024 mL	B	0.24 mL	0.005
称量样品	天平线性	$2 \times 0.058 \text{ mg}$	B	$1.1 \times 10^{-4} \text{ g}$	0.47×10^{-3}
	重复称量	0.072 mg	A	$1.1 \times 10^{-4} \text{ g}$	0.47×10^{-3}
仪器因子	仪器性能	$0.013 f_{\text{仪}}$	B	$0.013 f_{\text{仪}}$	0.013

3 合成标准不确定度 u_w 及扩展不确定度 U

3.1 合成标准不确定度 u_w

上述不确定度分量产生的原因不同, 相互独立不相关, 根据 JJF1059-1999^[11], 结合其数学模型, 其合成标准不确定度计算如下:

$$u_w/W = \sqrt{\left(\frac{u_{C_0}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{\text{仪}}}}{f_{\text{仪}}}\right)^2}$$

$$= 0.042;$$

$$W = \frac{C_0 V}{1000M} = 0.064 \times 10^{-6}$$

$$u_w = 0.003 \times 10^{-6}$$

3.2 扩展不确定度 U

根据 JJF1059-1999^[11], 当不确定度分布接近正态分布且置信水平约为 95% 时, 扩展不确定度取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为: $U=2u_w \approx 0.006 \times 10^{-6}$

4 结果与讨论

冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量及其不确定度的报告, 依据 JJF 1059-1999^[11] 的要求, 测量结果的报告形式为: $W=(0.064 \pm 0.006) \times 10^{-6}$, $k=2$ 。

将上述不确定度分析评定结果汇总于表 2。

从表 2 中可以看出, 容器校正温度影响因素对不确定度分量的贡献是极其有限的, 一般可以忽略不计。纵观冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量的不确定度, 其校准曲线拟合、测量标准本身的定值以及仪器性能的影响是其不确定度的主要影响因素。

在不确定度的评定工作中, 要充分考虑不确定度的影响因素。作者在讨论校准曲线对不确定的影响时, 从实际工作出发, 将“零浓度点”也完全参与了统计计算, 而其它文献^[5, 7, 9]的报道少有涉及“零浓度点”, 因在海洋环境监测领域, 技术规范要求“零浓度点”参与校准曲线拟合, 所以在不确定度评定中“零浓度点”应参与统计, 这是笔者的观点。

冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量的测量不确定度的分析评定是一项十分繁杂的工作, 在海洋环境监测实际工作中, 无特殊情况, 一般均不对个样的测试进行不确定度分析评定, 在实验条件(方法、仪器、标准、人员、环境等)相对稳定的情况下, 可就一定时期内的个样进行不确定度分析评定统计, 从而给出该实验室在特定实验条件下的冷原子荧光法测定近

海沉积物中汞含量的不确定度。

参考文献:

- [1] JJF 1059—1999. 测量不确定度评定与表示[S].
- [2] GB/ T 15481- 2000. 检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [3] 施昌彦, 刘 风, 王以铭, 等. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2001.
- [4] ISO 9004- 4: 1993. Total Quality Management. Part 2. Guidelines for quality improvement [S].
- [5] 王连珠. 原子吸收法测定蔬菜罐头中铜含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2003, 12(2): 7- 9.
- [6] 李金英, 姚继军. 分析测量不确定度的评定表达与实践[J]. 岩矿测试, 2001, 20(2): 152- 154.
- [7] 郭兰典, 陈泽朋, 陈维青. 仪器分析中线性回归标准曲线法分析结果不确定度评估 [J] . 检验检疫科学, 2001, 11(4): 14- 16.
- [8] 蔡 发, 刘心同, 王境堂, 等. 矿石中总铁含量测定结果不确定度的评估[J]. 化学分析计量, 2002, 11(6): 8- 10.
- [9] 魏 昊, 乔 东, 江丽媛, 等. 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.

Study on the uncertainty in mercury measurement in offshore sediment using cold vapour atomic fluorescence spectrometry

REN Song

(East China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration, Shanghai 200137, China)

Received: May, 26, 2003

Key words: cold vapour atomic fluorescence spectrometry; offshore sediment; mercury measurement; uncertainty

Abstract: Using visual cause-effect plot, the author analyzed the influential factors on the uncertainty in the measurement of Mercury in the samples from offshore sediments using cold atomic fluorescence spectrometry. A mathematical model was established for calculating the components of the uncertainty separately or integratedly. The calculation is also evaluated.

(本文编辑: 张培新)