ICPES法测定地质样品中钒的不确定度分析

何建练[1], 赵 平[1,2], 吴 靖[1], 杨 刚[1]

(1. 国土资源部贵阳矿产资源监督检测中心 (贵州地矿中心实验室), 贵州 贵阳 550004
2. 中国地质大学材化学院, 湖北 武汉 430074)

[摘 要] 作者通过电感藕合等离子体全谱直读发射光谱仪测定地质样品中钒的不确定度评定的实践, 分析了该方法测定过程中的不确定度来源, 建立了相关数学模型, 并计算各标准不确定度、合成标准不确定度、扩展不确定度及测定结果的置信区间。

[关键词] 电感藕合等离子体全谱直读原子发射光谱; 地质样品; 钒; 不确定度
[中图分类号] P618.41 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943 (2007) 04-0325-04

1 前言

地质工作很多重要决策都是建立在化学定量分析结果基础上的, 如何评价分析测试方法的测量水平和测量数据的质量, 其测量数据在多大程度上是可靠的, 都可能影响到决策的正确性。由此“测量不确定度”的表示及其应用的公认规则, 逐渐受到各国际组织、计量部门和实验室的高度重视。

不确定度评定分为 A类评定和 B类评定。A类评定: 由测量序列结果的统计学分布得出分量的评定方法。B类评定: 由根据经验和其他信息确定的概率分布得出分量的评定方法。

本文用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICPES) 测定地质样品中钒的含量[6], 对分析结果进行不确定度评定, 分析了误差源, 确定了测定结果的置信区间。

2 实验部分

2.1 仪器

美国 ThermoElement全谱直读型 ICP (IRIS-INTEREPIDⅡ XPS)。焦距 0.38m中阶梯光栅 52.6条/mm, 21℃石英棱镜, 电荷注入式 (CID) 检测器, 512×512像素 (Pixel), 波长范围 165nm~1050nm。

电子天平, 分辨率为: 0.0001g。

2.2 标准溶液及试剂

钒标准储备液: [ρ(V) = 1000μg/mL]

在小烧杯中称取于 120℃干燥过的钒酸铵 (NH_4VO_3) 2.2963g, 加入 100mL水和 2mL1:1硫酸溶解后, 移入 1000mL容量瓶中用水定容、摇匀。

硝酸: (ρ1.42g/mL) 优级纯
盐酸: (ρ1.19g/mL) 优级纯
氢氟酸: (ρ1.13g/mL) 优级纯
高氯酸: (ρ1.75g/mL) 优级纯
氩气: 体积分数为 99.95%

2.3 样品处理及数学模型

称取 0.2000g试样, 经灼烧后置于 50mL聚四氟乙烯烧杯中, 少许水润湿, 慢慢加入 10mL盐酸、氢氟酸和高氯酸于电热板上溶解并蒸至白烟冒尽, 再用盐酸蒸干两次, 趁热用 5mL1:1盐酸提取, 加水定容 50mL, 摇匀待测。

*[收稿日期] 2007-5-14 [改回日期] 2007-08-17
[作者简介] 何建练 (1959-), 浙江诸暨人, 工程师, 从事地质矿产实验测试工作。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在优化的仪器条件下，对标准溶液和待测溶液中的钒进行测定。由工作曲线计算待测样品中钒的含量。其数学模型为:

$$W(i)/\% = C_i V \times 10^{-6}/m \times 100 \quad (1)$$

式中:

W(i)—试样中待测元素 V 的质量分数, %;

C_i—待测溶液中被测元素 V 的质量浓度, μg/mL;

V—待测溶液的定容体积;

m—试样质量, g。

检测程序

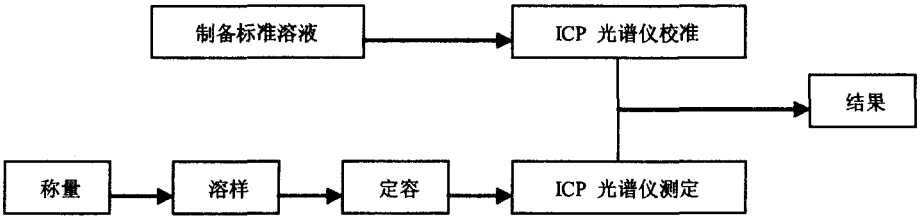

图 1 检测流程图

Fig 1 Flow chart of test

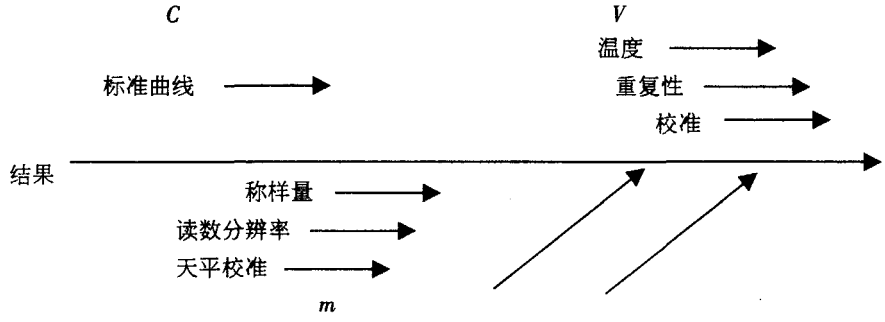

图 2 初步因果关系图

Fig 2 Basic cause- effect relationship

3 不确定度评定

3.1 分析不确定度来源

由实验方法的数学模型及其它有关信息分析，可判断影响测定过程不确定度主要来源于样品称量过程、标准溶液配制过程、标准曲线拟和过程、移液管和容量瓶的定容校准过程、样品重复性分析和仪器自身稳定状态等。详细情况如(图 1、图 2) 所示:

3.2 分析和量化不确定度分量

3.2.1 称量过程引入的不确定度 u(m)

称量的不确定度主要来自两方面，即天平的准确性和称量过程的变动性。天平的准确性由天平线性的不确定度和天平分辨率的不确定度合成。检定证书给出天平线性为 0.15mg，采用均匀分布，其标准不确定度 $u_1(m) = 0.15/\sqrt{3} = 0.087$mg 电子天平分辨率为 0.1mg 则 $u_2(m) = 0.29 \times 0.1 = 0.029$mg 称量过程的变动性可通过重复称量获得，已包含在 A 类不确定度(3.2.5) 中。由此得出称量引入的标准不确定度: $u(m) = \sqrt{u_1^2(m) + u_2^2(m)}$ 0.092mg 方法称样量为 200mg 则相对标准不确定度 $\frac{u(m)}{m} = 0.00046$。

3.2.2 定容过程引入的不确定度 u(V) 定容过程的不确定度包括三部分: 一是容量瓶。移液管示值偏差的不确定度. GB12806-91《容量计算器具检定系统》[7] 给出不同计督器具的允许差，按均匀分布换算成标准偏差. 用 $u1(V) = \sigma/\sqrt{3}$表示; 二是读数重复性引入的不确定度，对同一计算器具，用纯水重复 10次定容至刻度并称重，按 A 类不确定度计算标准偏差，用表

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

示 $u_2(v)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_1-\bar{x})^2}{n-1}}$；三是玻璃器具使用温度与校准温度差异引入的不确定度，已知水的膨胀系数为 2.1×10^{-4}/℃玻璃器具出厂校准不、温度为 20℃，假设实验室温度变化为 ±4℃，则 95%置信概率下玻璃器具体积变化的标准不确定度用 $u_3(V)=\frac{2.1\times10^{-4}\times4\times V}{1.96}$表示。三项合成得定容过程引入的标准不确定度 $u(V)$ $\sqrt{u_1^2(V)+u_2^2(V)+u_2^3(V)}$。已知试样和标准溶液配制过程分别使用 50mL，100mL的容量瓶和 10mL的移液管，按上式计算各量值不确定度，见表 1。由于试样稀释于 50mL容量瓶，起读数重复性引入的不确定度在测定结果 A类不确定度（3.2.5）中评定，因此，试样稀释的标准不确定度：$u(V)=0.0609$，相对不确定度$\frac{u(V)}{V}=0.00122$。

表 1　移液管和容量瓶的不确定度

Table 1　Uncertainty of pipette and volumetric flask

项目 Item	误差 (mL) Error	u_1 (V) (mL)	u_2 (V) (mL)	u_3 (V) (mL)	标准不确定度 (mL) u (V)	相对标准不确定度 u (V) /V
10mL移液管 V_{10}	±0.05 (A)	0.028	0.012	0.00428	0.0307	0.00307
50mL容量瓶 V_{50}	±0.10 (B)	0.057	0.100	0.0214	0.117	0.00234
100mL容量瓶 V_{100}	±0.20 (B)	0.115	0.105	0.0428	0.161	0.00161

3.2.3　标准溶液配置定容过程引入的不确定度 u (C)

以质量浓度为 10μg/mL将标准储备溶液（1000±2）μg/mL按 1∶10（10mL移液管和 100mL容量瓶）两次稀释得到以 $C_{10}=\frac{C_{stock}}{f_{10}\times f_{10}}$；由公式 $f=\frac{V_f}{V_i}$得：$f_{10}=\frac{V_{100}}{V_{10}}=10$，其中 f为稀释因子；V_f 为稀释后体积，V_i 为稀释前体积，则：$\frac{u(f_{10})}{f_{10}}=\sqrt{\left[\frac{u(V_{100})}{V_{100}}\right]^2+\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2}=0.00346$，标准储备液的标准不确定度按均匀分布换算，$u(C_{stock})=2\sqrt{3}$ 1.154μg/mL，$\frac{u(C_{10})}{C_{10}}=\sqrt{\left[\frac{u(C_{stock})}{C_{stock}}\right]^2+\left[\frac{u(f_{10})}{f_{10}}\right]^2+\left[\frac{u(f_{10})}{f_{10}}\right]^2}=0.00503$

3.2.4　标准曲线拟合过程不确定度 $u(C_i)$

配制 5种不同浓度标准溶液，质量浓度分别为 0.00，1.00，10.00，50.00，100.0μg/mL采用 ICP-AES测定铺线发射强度，每一浓度测定 3次，以质量浓度 X_i为横坐标，谱线强度 Y_i为纵坐标，拟合标准曲线，建立数学模型：$Y_i=bX_i+a$，计算线性方程的斜率、截距和相关系数得 $Y_i=6.961X_i-0.2722$，相关系数为 0.9999。

按（2）式（贝塞尔公式）计算 Y_i残差的标准偏差，按（3）式计算 V的质量浓度的标准不确定度。式中：C_i由线性方程计算得出 V的浓度，p=3，为 C_i测定次数，Y_{ij}为各点测定值，Y_i为线性方程计算值；n=5，测量溶液个数；m=3，标准溶液重复测量次数，X_i为标准溶液质量浓度。

$$S_{y/x}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(Y_{ij}-Y_i)^2}{mn-2}} \quad (2)$$

$$u(C_i)=\frac{S_{y/x}}{b}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{mn}+\frac{(C_i-\bar{x}_i)}{S_{x/x}}} \quad (3)$$

$$S_{y/x}=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(X_i-\bar{X})^2;$$

$$\bar{X}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}X_i}{mn}$$

由此得出：$u(C_i)/C_i=0.00472$。

3.2.5　各元素测定结果的 A类不确定度 $u(\omega A)$

对样品 A81进行 12次重复测定，按公式（1）计算待测溶液中各元素的质量分数，质量分数的平均值，平均值标准不确定度和相对标准不确定度分别为：$\omega(V)/\%=0.631$，$SD=0.00448$，$u(\omega V)/\%=0.00183$，$u(\omega AV)/\omega AV=0.00290$。

3.2.6　仪器波动引入不确定度仪器波动有随机波动和定向波动两种，随机波动引入的不确定度已包含在 A类不确定度中，当仪器出现定向波

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

动时需重新校准工作曲线或对测定结果进行校正，工作中应调整仪器至最佳工作状态且无系统漂移后，进行测定，故引入的不确定度可以忽略。

3.3 合成标准不确定度 $u_c(\omega)$ 及扩展不确定度 U_{95}

$$\frac{U_c(\omega)}{\omega} = \sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2 + \left[\frac{u(C)}{C}\right]^2 + \left[\frac{u(C_i)}{C_i}\right]^2 + \left[\frac{u(\omega_A)}{\omega_A}\right]^2} \quad (4)$$

由 (4) 式计算试样中 V 的合成标准不确定度 $U(\omega) = 0.0076$，取置信度 $P = 95$，扩展因子 $k = 2$，则置信度为 95% 的扩展不确定度 $U_{95} = k \times U(\omega) = 0.015$，试样中 V 测定结果的置信区间可表示为 $(\omega \pm U_{95})\% = 0.631 \pm 0.015$。

4 结论

本文建立了电感藕合等离子体全谱直读原子发射光谱仪测定地质样品中钒的不确定度的评定方法，定量表征了测定结果的可信程度，评估了标准不确定度及扩展不确定度。在样品测试过程中，通过建立合理的标准曲线线性范围，并使仪器保持最佳工作状态，同时减少测定过程中各种不确定度因素，使 *ICP-AES* 测定方法更趋于规范、合理。

[参 考 文 献]

[1] 中国实验室国家认可委员会．ISO/IEC. 2005，校准和检测实验室能力的通用要求 [S]．ISO17025. 北京：中国计量出版社，2006

[2] 中国合格评定国家认可委员会编．化学分析中不确定度的评估指南 [M]．北京：中国计量出版社，2006.

[3] 陈维清，陈泽民．用 ISO《测量不确定度表达指南》评估 ICP-AES法测定不确定度 [J]．理化检验 (化学分册)，2003，39 (1)：28-32.

[4] 曹宏燕．分析测试中测量不确定度及评定 [J]．冶金分析，2006，26 (1)：79-85.

[5] 柯瑞华．化学成分测量不确定度的评定 [J]．冶金分析，2004，24 (1)：63-68，72.

[6] 赵平，李天祥，等．电感耦合等离子体原子发射光谱法快速测定地质样品中的钒 [J]．贵州地质，2007，24 (1)：28-32.

[7] GB12806-91. 容量计量器具检定系统 [S]．

Uncertainty Analysis on the Determination of Vanadium in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry

HE Jian-lian, ZHAO Ping, WU Jing, YANG Gang

(1. MLR Guiyang Supervision and Testing Center of Mineral Resources, Guiyang 550004, Guizhou, China.
2. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

[Abstract] By determining the uncertainty of vanadium with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, it analyzed the origin of uncertainty during determination of this method, set up relevant mathematical model, calculated the uncertainty of each standard, synthesize the uncertainty of each standard, extended the uncertainty and determined the fiducial interval

[Key Word] inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; geological samples; vanadium; uncertainty

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net