

# 石墨炉原子吸收法测定室内 积尘中铅含量不确定度评定

莫招育,陈志明,谢鸿,毛敬英,林华,魏艳红

(广西壮族自治区环境保护科学研究院,广西 南宁 530022)

**摘要:**通过采集南宁市居民室内积尘,采用石墨炉原子吸收法进行铅含量的测定,根据 JJF 1059-1999《测量不确定度评定与表示》对影响测量结果的不确定度分量进行了量化的计算,结果表明影响铅含量测定不确定度的主要因素为试样制备和校准曲线绘制,在该样品铅含量测定中,室内积尘中铅含量为 21.4 mg/kg,其扩展不确定度  $\pm 2.78$  mg/kg。

**关键词:**不确定度;室内积尘;铅;石墨炉原子吸收法

**中图分类号:**X851

**文献标识码:**A

## Determination of Uncertainty for Lead Content in Indoor Dust by Graphite Furnace Atomic Absorption Method

Mo Zhaoyu, Chen Zhiming, Xie Hong, Mao Jingying, Lin Hua, Wei Yanhong

(Environmental Protection Research Institute of Guangxi, Nanning 530022, China)

**Abstract:** With resident indoor dust from Nanning City, this study adopts graphite furnace atomic absorption method to determine lead content. According to JJF 1059-1999 "Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement", the uncertainty in component results were calculated quantitatively. The results show that the main factors influencing the uncertainty of lead content are the sample preparation and calibration curves plotting. In this study, the lead content in indoor dust is 21.4 mg/kg with extended uncertainty of  $\pm 2.78$  mg/kg.

**Key words:** uncertainty; indoor dust; lead; graphite furnace atomic absorption method

### 前言

测量不确定度作为衡量检测水平高低的统一尺度,越来越受到大家的关注和重视。中国于 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》<sup>[1]</sup>,且在 GB/T 15481-2000《检测和校准实验室能力的通用要求》中对不确定度评定提出了明确要求<sup>[2]</sup>。依据中国实验室国家认可委员会等编制的“化学分析中不确定度

的评估指南”,应用现代统计学理论对其结果不确定度的产生原因进行分析;以石墨炉原子吸收光谱法测定室内积尘中铅含量为例,讨论了样品的制备、标准物质配制、校准曲线拟合、重复性、试剂空白等因素对铅含量不确定度的影响,评估了各参数的不确定度、铅含量的合成标准不确定度和扩展不确定度。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和主要试剂

Zeent700 型原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器有限公司);

横向加热石墨炉及自动进样器(德国耶拿分析

收稿日期:2013-02-26

作者简介:莫招育(1980-),男,硕士学位,工程师,主要从事环境监测和环境科研工作。

通讯联系人:陈志明

仪器有限公司);

耶拿涂层石墨管(德国耶拿分析仪器有限公司);

铅空心阴极灯(德国耶拿分析仪器有限公司);

BT224S 电子天平(德国赛多利斯);

铅标准贮备液(1 000 mg/L, 国家标准物质中心);

HCl、HNO<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub> 均为优级纯;

水为超纯水;

实验所用试剂均为优级纯。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 样品采集

室内积尘主要采自一般南宁市居民家,用细毛小板刷清扫居民家中窗台、桌面、墙角等,积尘主要是经自然沉降的为主,尽量避免采集因行走从鞋上带来户外泥土,采集约 5 g,混合于密封袋。

### 1.2.2 样品的制备

所采集的样品按土壤环境监测技术规范要求制样<sup>[3]</sup>,采用普通酸分解法处理样品。

准确称取 0.1 ~ 0.3 g(±0.000 1 g)经烘干的室内积尘样品于聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 盐酸于电热板中低温消解至约 1 mL 液体。冷却后加 8 mL 硝酸、5 mL 氢氟酸和 3 mL 高氯酸,中温加热继续消解至粘稠状。最后加约 2 mL 硝酸高温消解至样品溶液澄清透明。用 0.5% 稀硝酸将样品定容至 50 mL 容量瓶,备用<sup>[4]</sup>。

采用赛曼扣背景,283.3 nm 波长处在石墨炉原子吸收分光光度计上进行分析。利用仪器自动稀释功能绘制标准系列为: 0 μg/L、8 μg/L、16 μg/L、24 μg/L、32 μg/L、40 μg/L,然后测定样品溶液中的浓度。

### 1.3 测量结果计算模型

室内积尘中铅的测定结果数学模型为:

$$w(\text{Pb}) = \frac{C \times V \times D}{m \times 1\,000} \quad (1)$$

(1)式中:w(Pb)—试样中 Pb 的质量分数,mg/kg;

C—试液中扣除试剂空白后铅的质量浓度,μg/L;

D—稀释倍数;

V—试样溶解后的定容体积,mL;

m—试样质量,g。

## 2 不确定度的主要来源及其分析

石墨炉原子吸收分光光度法测定室内积尘中的铅不确定度主要有以下 5 个来源:

### 2.1 标准物质引入的不确定度 $u_1$

包括标准储备液的不确定度及稀释过程中所引入的不确定度。

### 2.2 试样的制备过程不确定度 $u_2$

包括试样均匀性、天平的最大称量误差、消解过程的回收率、定容的体积校准等。

### 2.3 拟合校准曲线所产生的不确定度 $u_3$

### 2.4 重复性实验(随机)变化不确定度 $u_4$

包括天平重复性、体积重复性、回收率重复性等。

### 2.5 试剂空白的不确定度 $u_5$

## 3 不确定度的量化

### 3.1 标准物质引入不确定度 $u_1$

#### 3.1.1 标准储备液带来的标准不确定度 $u_{1-1}$

铅标准储备液来自国家标准物质研究中心,证书给出的相对扩展不确定度为 1%,取  $k=2$ , $u_{1-1,yel} = \frac{1\%}{2} = 0.005$

#### 3.1.2 移液管、容量瓶在配置标准溶液过程中产生的标准不确定度 $u_{1-2}$

将铅标准储备液(1 000 mg/L)稀释成 40 μg/L 的铅标准使用液,需使用 10.00 mL 移液管 3 支,500 mL 容量瓶 2 个,100 mL 容量瓶 1 个。

实验室温度在 20 ± 5℃ 间变化。配制过程中使用的 10.00 mL 移液管经检定均为合格,允许误差为 ±0.01 mL,按均匀分布换算成标准不确定度为  $\frac{1}{\sqrt{3}} = 0.0058$  mL;10.00 mL 移液管重复测定 11 次,其容

积的重复性标准不确定度为 0.001 5 mL;水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}$ ,因此产生的体积变化为 ±(10 × 5 ×  $2.1 \times 10^{-4}$ ) = ±0.011 mL。假设温度变

化为均匀分布,  $k = \sqrt{3}$ , 则  $\frac{0.011}{\sqrt{3}} = 0.006\ 4\ \text{mL}$ 。合成

上述各项标准不确定度, 得出  $10.00\ \text{mL}$  移液管的标准不确定度为:  $\sqrt{0.005\ 8^2 + 0.001\ 5^2 + 0.006\ 4^2} =$

$0.009\ \text{mL}$ , 相对标准不确定度为:  $\frac{0.009}{10.00} = 9 \times 10^{-4}$

同理求得  $100\ \text{mL}$  容量瓶的标准不确定度为:

$$\sqrt{0.058^2 + 0.085^2 + 0.064^2} = 0.121\ \text{mL}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{0.121}{100} = 1.48 \times 10^{-3}$$

$500\ \text{mL}$  容量瓶的标准不确定度为:

$$\sqrt{0.144^2 + 0.180^2 + 0.320^2} = 0.394\ \text{mL}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{0.394}{500} = 7.88 \times 10^{-4}$$

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  $u_{1-2, \text{yel}} =$

$$\sqrt{(9.00 \times 10^{-4})^2 + (1.21 \times 10^{-3})^2 + (7.88 \times 10^{-4})^2} = 1.70 \times 10^{-3}$$

制备校准曲线标准溶液为自动进样器完成, 包含在校准曲线的变动中, 不再评定。因此, 由标准储备液配制成不同浓度的标准溶液时产生的不确定度:

$$u_{1, \text{yel}} = \sqrt{u_{1-1-, \text{yel}}^2 + u_{1-2-, \text{yel}}^2} = \sqrt{0.005^2 + (1.70 \times 10^{-3})^2} = 0.005\ 28$$

## 3.2 试样制备过程引入的不确定度 $u_2$

### 3.2.1 天平称量引入的不确定度 $u_{2-1}$

实验采用的室内积尘样品为细粉末状, 随机取样, 可以认为试样均匀, 代表性充分, 由此所致的不确定度忽略不计。按要求试样称量精确至  $0.200\ 0\ \text{g}$ , 实际操作中使用精度为  $0.000\ 1\ \text{g}$  的电子天平称量, 其最大称量误差  $\leq \pm 0.000\ 1\ \text{g}$ 。试样质量是由两次称量(空瓶和试样)所得, 电子天平称量时的最大称量误差为矩形分布, 两次称量天平的最大称量误差导致的不确定度  $u_{2-1} =$

$$\frac{0.000\ 1 \times \sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 0.000\ 082\ \text{g}, \text{ 其相对不确定度:}$$

$$u_{2-1, \text{yel}} = \frac{0.000\ 082}{0.200\ 0} = 0.000\ 41$$

### 3.2.2 试样消解回收率不确定度 $u_{2-2}$

由于试样消解不完全或消解过程中导致铅的损失或污染等, 使试样中的铅不能全部进入到测定中, 根据《土壤环境监测技术规范》要求<sup>[4]</sup>, 铅的加标回收率是  $90\% \sim 110\%$ 。试样回收率的不确定度按 JJF 1059-1999《测量不确定度评定与表示》5.8 节计算,  $u_{2-2} = (b_+ + b_-)^2/12$ , 其中  $b_+ = 110\% - 100\%$ ,  $b_- = 100\% - 90\%$ , 所以  $u_{2-2} = 5.8\%$ , 相对不确定度  $u_{2-2, \text{yel}} = 0.058$ 。

### 3.2.3 样品定容体积的不确定度 $u_{2-3}$

根据 JJG 11-1987《比色管检定规程》规定,  $20^\circ\text{C}$  时  $50\ \text{mL}$  A 级比色管的容量允差为  $\pm 0.20\ \text{mL}$ , 取三角分布, 则  $50\ \text{mL}$  比色管体积带来的不确定度  $u_{2-3} = \frac{0.20}{\sqrt{3}} = 0.115\ \text{mL}$ 。

实验室温度在  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  间变化, 水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}$ , 因此产生的体积变化为  $\pm (50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.052\ 5\ \text{mL}$ 。假设温度变化为均匀分布,  $k = \sqrt{3}$ , 则  $\frac{0.052\ 5}{\sqrt{3}} = 0.030\ 3\ \text{mL}$ 。合成上述各项标准不确定度, 得出用  $50\ \text{mL}$  比色管定容不确定度为  $\sqrt{0.115^2 + 0.030\ 3^2} = 0.119\ \text{mL}$ 。

$$\text{相对标准不确定度为: } \frac{0.119}{50} = 0.002\ 38。$$

从上述评定可知, 试样制备过程中引入的相对不确定度为:

$$u_{2, \text{yel}} = \sqrt{u_{2-1-, \text{yel}}^2 + u_{2-2-, \text{yel}}^2 + u_{2-3-, \text{yel}}^2} = \sqrt{0.000\ 41^2 + 0.058^2 + 0.002\ 38^2} = 0.061$$

## 3.3 校准曲线校准拟合时所产生的不确定度 $u_3$

采用 6 个浓度水平的铅标准溶液, 用石墨炉原子吸收分光光度法分别测定两次, 得到相应的吸光度值  $A$ , 用标准曲线方程进行拟合, 标准曲线数据见表 1。

$$\text{得到方程式: } A = B_{1c} + B_0 \quad (2)$$

其中  $B_1 = 0.003\ 6$ ,  $B_0 = 0.001\ 7$ , 相关系数  $r = 0.999\ 8$ 。

表 1 铅标准溶液测量结果

序号	C(Pb) ( $\mu\text{g/L}$ )	吸光度值 A	吸光度平均值 A	残差平方 $[A_j - (B_1 C_i + B_0)]^2$
1	0	0.001 2	0.001 7	$2.5 \times 10^{-7}$
		0.002 2		$2.5 \times 10^{-7}$
2	8	0.029 3	0.030 8	$1.44 \times 10^{-6}$
		0.032 3		$3.24 \times 10^{-6}$
3	16	0.059 9	0.059 2	$3.6 \times 10^{-7}$
		0.058 5		$6.4 \times 10^{-7}$
4	24	0.088 9	0.090 1	$6.4 \times 10^{-7}$
		0.091 3		$1.024 \times 10^{-5}$
5	32	0.120 4	0.119 3	$1.225 \times 10^{-5}$
		0.118 2		$1.69 \times 10^{-6}$
6	40	0.148 2	0.146 6	$6.25 \times 10^{-6}$
		0.145 0		$4.9 \times 10^{-7}$

对试样测定液进行了 3 次测定,测定的吸光度分别为 0.063 1、0.064 2、0.626。由方程式(2)求得相应质量浓度为 17.06、17.36、16.92  $\mu\text{g/L}$ ,平均浓度  $c_0 = 17.11 \mu\text{g/L}$ ,则  $c_0$  的标准不确定度

$$u_3 = \frac{sn}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(C - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad (4)$$

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_j - (B_1 C_i + B_0)]^2}{N - 2}} \quad (5)$$

式中:  $B_1$ —校准曲线的斜率,其值为 0.003 6;

$B_0$ —校准曲线的截距,其值为 0.001 7;

$P$ —样品溶液测定次数,其值为 3;

$N$ —测量校准溶液的总次数( $N = mn = 12$ ;  
 $m = 2, n = 6$ );

$C$ —样品消解后溶液的铅浓度,  $c =$

11.11  $\mu\text{g/L}$ ;

$\bar{C}$ —6 个校准溶液铅浓度的平均值为

20.00  $\mu\text{g/L}$ ;

$C_i$ —第  $i$  个校准标准溶液的铅浓度;

$A_j$ —对应第  $i$  校准溶液的第  $j$  次吸光度测量值, ( $j = 1, 2$ )

将表 1 的相关数据带入上述(1)和(2)计算公式中,得:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_j - (B_1 C_i + B_0)]^2}{N - 2}} = 1.94 \times 10^{-3}$$

$$\bar{C} = 20.00 \mu\text{g/L}$$

$$(C - \bar{C})^2 = (11.11 - 20.00)^2 = 79.03(\mu\text{g/L})^2$$

$$\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 = (0 - 20)^2 + (8 - 20)^2 + (16 - 20)^2 + (24 - 20)^2 + (32 - 20)^2 + (40 - 20)^2 = 1120(\mu\text{g/L})^2$$

$$u_3 = \frac{S_n}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(C - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}}$$

$$= \frac{0.00194}{0.0036} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{12} + \frac{79.03}{1120}}$$

$$= 0.376 \mu\text{g/L}$$

样品的平均浓度  $C_0 = 17.11 \mu\text{g/L}$ , 则相对不确定度  $u_{3,yel} = 0.376/17.11 = 0.0220$

### 3.4 重复性实验(随机)变化不确定度 $u_4$

在重复性条件下,对试样进行了 6 次独立测试,铅的质量分数分别为 21.2 mg/kg, 21.4 mg/kg, 21.0 mg/kg, 22.2 mg/kg, 20.7 mg/kg, 21.9 mg/kg, 则铅的质量分数的算术平均值为  $\bar{w}(Pb) =$

$$\sum_{i=1}^n w_i = 21.4 \text{ mg/kg}, \text{ 单次测定的不确定度 } u_{wi} =$$

$$\frac{\sum_{i=1}^n (w_i - \bar{w})^2}{n - 1} = 0.251 \text{ mg/kg}, \text{ 算术平均值的不确定度 } u_4 = \frac{u_{wi}}{\sqrt{n}} = 0.10 \text{ mg/kg}, \text{ 相对不确定度为 } u_{4,yel}$$

$$= \frac{u_4}{w} = \frac{0.10}{21.4} = 0.0047。$$

可忽略不计。

### 3.5 试剂空白的不确定度 $u_5$

实验所用试剂均为优级纯,符合本法要求,因而扣除空白所致铅的微小变化产生的影响很小,

## 4 不确定度分量列表

在不确定度评定时,凭经验将一些不确定度去除,各不确定度分量见表 2。

表 2 室内积尘中铅含量测定的不确定度分量

分类	来源	评定方法	量值	相对不确定度
$u_1$	标准物质配制	B 类	0.53%	0.0053
$u_2$	试样制备	B 类	6.1%	0.061
$u_3$	标准校准拟合	A 类	0.376 $\mu\text{g/L}$	0.022
$u_4$	重复性	A 类	0.10 $\text{mg/kg}$	0.0047

合成相对标准不确定度

$$u = \sqrt{0.0053^2 + 0.061^2 + 0.022^2 + 0.0047^2} = 0.065$$

## 5 扩展不确定度

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  $u_{\text{rel}} = k \times u = 2 \times 0.065 = 0.130$

$$W = 21.4 \text{ mg/kg}, U = W \times u_{\text{rel}} = 21.4 \times 0.130 = 2.78 \text{ mg/kg}$$

石墨炉原子吸收光度法测定室内积尘中铅的含量结果表述为:  $21.4 \pm 2.78 \text{ mg/kg}$ 。

## 6 结论

按石墨炉原子吸收分光光度法重复 3 次测定

室内积尘中铅的质量分数平均值。通过以上不确定度的分析及量化可以看出,各不确定度分量影响测定结果由大到小的顺序是:试样制备、标准曲线拟合、标准物质制备、重复性引入的不确定度。

### 参考文献:

- [1] JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 中国计量科学研究院,1999.
- [2] GB/T 15481-2000 检测和校准实验室能力的通用要求[S],2000.
- [3] HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范[S]. 国家环境保护总局,2004.
- [4] 刘凤枝,刘潇威,等. 土壤和固体废物监测分析技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007(6):260.

## 投 稿 须 知

来稿请附英文标题,摘要(200~300 字)和关键词(3~5 个),并附有相应的英文地址(包括所在地名称)及工作单位。注意摘要为文章内容的编写,应反映出文章的主要观点,不加评述,尽量不用“我们、笔者、本文”等作主语,应体现出论题、观点、方法和结论,是一篇独立的短文。