

文章编号: 0254-5357(2009)02-0161-04

## 电感耦合等离子体发射光谱法测定电子电器和玩具 无铅焊锡中银的不确定度评定

陈桂淋, 冯贯叶, 孔 蕾, 钱 峰

(华测检测技术股份有限公司, 广东 深圳 518101)

**摘要:**建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定无铅焊锡中银的数学模型,对数学模型中各个参数的不确定度来源进行评定,包括称样质量、配制标准工作溶液、工作曲线拟合、试液定容体积及测量重复性等引入的不确定度。计算检测结果的合成标准不确定度为 0.02%,扩展不确定度为 0.04%。

**关键词:**不确定度评定;电感耦合等离子体发射光谱法;无铅焊锡;银

**中图分类号:** O213.1; O657.31; O614.122

**文献标识码:** B

## Uncertainty Evaluation on Measurement Results for the Determination of Silver in Free-lead Solder in Electric Apparatus and Toys by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

CHEN Gui-lin, FENG Guan-ye, KONG Lei, QIAN Feng

(Centre Testing International Corporation, Shenzhen 518101, China)

**Abstract:** A mathematic model for evaluating the uncertainty of the determination procedure for silver in free-lead solder in electric apparatus and toys by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry was established. The uncertainty sources for each of the parameters in the model were analyzed. The total uncertainty consists of partial uncertainties which came from weighing mass of the sample, calibration solution of silver, fitting of the calibration curves, volume of the sample solution used, reproducibility of the measurements and etc.. Each partial uncertainty of the measurement was analyzed and calculated. The combined uncertainty of 0.02% and expanded uncertainty of 0.04% were obtained.

**Key words:** uncertainty evaluation; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; free-lead solder; silver

不确定度是评价检测结果可信性、可比性和实验室测试能力的重要指标,对检测结果进行测量不确定度评定是中国实验室国家认可委员会(CNAS)认可准则对实验室的要求<sup>[1]</sup>。随着国际贸易的不断发展,对检测技术能力要求也越来越高。如何评价测量结果的质量,促进测量结果的比对和相互确认,对测量结果进行全面的不确定度评定是必不可少的<sup>[2]</sup>。不确定度评定可以反映出测量流程中每一个操作对最终结果波动性的影响,从而找出影响测量结果的关键环节并加以改进,提高测量结果的准确性和精密度。因此开展实验室检

测结果的不确定评定意义重大。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)作为一种快捷、准确的测试手段,已经广泛用于环保、医疗、食品等行业中重金属的检测<sup>[3-5]</sup>;但是目前我国国家标准方法主要是应用原子吸收光谱法<sup>[6-8]</sup>,而 ICP-AES 应用较少。

随着欧盟 WEEE/RoHS 法令的实施,对电子电器和玩具中重金属检测日益严格,研制和使用无铅焊锡成为电子电器和玩具无铅化的核心技术之一,而无铅焊锡中银的含量对于焊锡性能起重大影响作用。本文以 ICP-AES 测定焊锡中的银为例,对焊

收稿日期: 2008-06-27; 修订日期: 2008-10-15

作者简介: 陈桂淋(1981-),男,福建福清市人,工程师,主要从事环境有害物质检测。E-mail: gl.chen@cti-cert.com。

锡中银的测定结果进行不确定度评定,分析测定过程中的不确定度来源,计算测定结果合成标准不确定度和扩展不确定度,对于应用 ICP - AES 测试银方法不确定度的评估具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

Optima 5100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer 公司);FA 2004N 电子天平(上海精密仪器科学仪器厂)。氩气(钢瓶气,纯度 99.99%)。

银标准储备溶液:100 μg/mL(国家标准物质研究中心)。

HCl、HNO<sub>3</sub> 均为优级纯,实验室用水为 Milli-Q 纯水机制备的超纯水。

1.2 实验方法

将无铅焊锡(Sn 96.5%、Ag 3.0%、Cu 0.5%)样品置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL HCl - HNO<sub>3</sub> 混合酸(体积比 4 : 1),低温加热直至完全溶解。冷却后用 HCl(HCl 与水体积比 1 : 10)定容至 200 mL 容量瓶,ICP - AES 法测定样品中 Ag 含量,测量波长 220 nm,功率 1.3 kW,雾化气流量 1.00 L/min<sup>[9]</sup>。

2 数学模型

ICP - AES 法的测量原理是通过测定已知浓度的标准系列溶液的强度,建立浓度 - 强度工作曲线,从工作曲线上查出被测溶液的发射强度所对应的浓度,再将被测溶液浓度转换成样品中 Ag 的含量(以质量分数  $w$  表示)。

测定无铅焊锡样品中 Ag 的含量( $w$ )定量数学模型为:

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \times 10^{-4}$$

式中, $\rho$ —样品消解液中 Ag 的质量浓度(mg/L); $V$ —样品消解后的定容体积(mL); $m$ —样品的质量(g)。其中, $\rho$  由仪器测得的响应值代入标准系列回归方程计算后求得。

3 无铅焊锡中银含量测量不确定度的来源

测量不确定度的来源主要有:① 样品称量质量  $m$  引入的标准不确定度,包括天平的标准不确定度和天平重复称量引入的标准不确定度;② 待测溶液中 Ag 的质量浓度  $\rho$  引入的标准不确定度,包括标准曲线拟合时引入的标准不确定度、

标准溶液配制时引入的标准不确定度;③ 测量重复性引入的不确定度;④ 待测溶液的定容体积  $V$  引入的标准不确定度,包括容量瓶校准时引入的标准不确定度和温度变化引入的标准不确定度。

4 不确定度分量的评定

4.1 样品称量质量  $m$  的标准不确定度

样品称量质量的不确定度来源于天平的不确定度和天平重复称量误差引入的不确定度,后者可以忽略。分别在同一天平称量 6 个样品,根据天平的检定证书,天平校准给出最大允差为  $\pm 0.2$  mg,按矩形分布( $k = \sqrt{3}$ )评定,则:

$$u(m) = 0.2 / \sqrt{3} = 0.115 \text{ mg} = 0.000115 \text{ g}$$

样品平均质量  $\bar{m}$  为 0.1064 g(见表 1),则相对标准不确定度为:

$$\frac{u(m)}{\bar{m}} = 0.000115 / 0.1064 = 0.00108$$

表 1 样品重复性称量和银含量测量结果

Table 1 Repetitive mensurement results of silver

测量次数	样品质量 $m/\text{g}$	银的质量浓度 $\rho(\text{Ag})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	银的含量 $w(\text{Ag})/\%$
1	0.1090	15.81	2.90
2	0.1087	15.71	2.89
3	0.1091	15.55	2.85
4	0.1022	14.77	2.89
5	0.1034	14.89	2.88
6	0.1062	15.35	2.89
平均值	0.1064	15.34	2.88

4.2 待测溶液中银的质量浓度  $\rho$  的标准不确定度

4.2.1 校准曲线拟合的标准不确定度

配制系列标准溶液,经仪器测定得到响应值(见表 2),通过线性回归后得到校准方程: $I = 68092\rho + 5449.8$ (相关系数为 1.0000),其中斜率  $b = 68092$ ,截距  $a = -5449.8$ 。

对于校准方程  $I = a + b\rho$ ,求被测量  $\rho$  的数学模型为  $\rho = \frac{I - a}{b}$ ,故由  $I$ 、 $a$ 、 $b$  三个变量的不确定度可以求出  $\rho$  的不确定度  $u_c(\rho)$ :

$$u_c(\rho) = \sqrt{c^2(a)u^2(a) + c^2(b)u^2(b) + c^2(I)^2u(I)}$$

式中,灵敏系数: $c(a) = -\frac{1}{b}$ ,  $c(b) = \frac{a - I}{b^2}$ ,  $c(I) = \frac{1}{b}$ 。

计算时将  $\rho$  的平均值代入校准方程计算  $I$  值。最小二乘法拟合曲线产生的不确定度,即回归标准偏差  $u(I)$  为:

$$u(I) = s_I = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (I_{ij} - I_{fi})^2}{mn - 2}}$$

式中,  $I_{ij}$ —各点的仪器响应值;  $I_{fi}$ —校准曲线的计算值;  $n$ —测量点数目 ( $n=5$ );  $m$ —每个测量点重复测量次数 ( $m=3$ )。

根据表 2 数据, 灵敏系数  $c(I) = 1/b = 1.5 \times 10^{-5}$ 。

表 2 中间值计算  
Table 2 Calculation of intermediate values

$\rho_i$	$I_{fi}$	$I_{ij}$	$I_{fi} - I_{ij}$	$(I_{fi} - I_{ij})^2$
0	378.3	5449.8	5071.5	25720112.3
	424.1	5449.8	5025.7	25257660.5
	269.9	5449.8	5179.9	26831364.0
1.0	77699.3	73541.8	-4157.5	17284806.3
	76911.4	73541.8	-3369.6	11354204.2
	77030.5	73541.8	-3488.7	12171027.7
2.0	143754.2	141633.8	-2120.4	4496096.2
	143684.6	141633.8	-2050.8	4205780.5
	143061.4	141633.8	-1427.6	2038041.8
10	686413.5	686369.8	-43.7	1909.69
	686208.8	686369.8	161.0	25921.0
	686029.3	686369.8	340.5	115940.3
20	1369749.4	1367290	-2459.6	6049632.2
	1364278.0	1367290	3011.8	9070939.2
	1366952.2	1367290	337.6	113973.8

$$u(a) = s_I \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \rho_i^2}{mn \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}} = 1142.42$$

灵敏系数  $c(a) = -\frac{1}{b} = -1.5 \times 10^{-5}$

$$u(b) = \frac{s_I}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}} = 196.89$$

灵敏系数  $c(b) = \frac{a - \gamma}{b^2} = -2.2 \times 10^{-4}$

由上述分量合成校准曲线的标准不确定度为:

$$u_c(\rho) = 0.068 \text{ mg/L}$$

样品溶液中 Ag 质量浓度  $\rho$  的平均值为 15.34 mg/L, 故校准曲线的相对标准不确定度为:

$$u(\rho)/\rho = 0.068/15.34 = 0.0044$$

4.2.2 标准溶液的相对标准不确定度

标准溶液的不确定度由两部分组成: 一部分是标准物质本身引入的不确定度; 另一部分是标准溶液稀释配制过程引入的不确定度, 标准溶液稀释过程引入

的不确定度又包括玻璃量具容量误差引起的不确定度和环境温度不同引入容器体积的不确定度。

4.2.2.1 标准物质的相对标准不确定度

根据标准物质证书, 100 mg/L Ag 标准溶液的不确定度为 0.8%, 则按照矩形分布 ( $k = \sqrt{3}$ ), 相对标准不确定度为:

$$u_0(s)/s = 0.8\% / \sqrt{3} = 0.0046$$

4.2.2.2 标准溶液稀释配制过程引起的不确定度

分别用 1.0 mL、2.0 mL、10 mL、20 mL 的 A 级大肚移液管移取 100 mg/L 标准溶液至 100 mL 的 A 级容量瓶中, 配制成标准系列点 1.0 mg/L、2.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的 Ag 标准溶液。按照常用玻璃量器检定规程 (JJG 196—90)<sup>[10]</sup> 的要求, 1.0 mL、2.0 mL、10 mL、20 mL 的 A 级大肚移液管的最大容量允差分别为  $\pm 0.007 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.010 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.020 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.030 \text{ mL}$ , 100 mL 的 A 级容量瓶最大容量允差为  $\pm 0.10 \text{ mL}$ 。

以对 1.0 mL 不确定度计算为例, 按矩形分布 ( $k = \sqrt{3}$ ) 估计, 则标准不确定度为:

$u(s_1) = 0.0070/k = 0.0040 \text{ mL}$ , 同样其他浓度的不确定度计算见表 3。

表 3 配制标准溶液各容器的不确定度  
Table 3 Uncertainty of the different vessels of calibration solutions

项目	A 级大肚移液管 V/mL				100 mL A 级容量瓶 V <sub>100</sub> /mL
	1.0	2.0	10	20	
最大允差	0.007	0.010	0.020	0.030	0.10
$u_1(s)$	0.0040	0.0058	0.0115	0.0173	0.058

另外温度变化对移液管引起的不确定度, 通过计算, 数值较小可以忽略不计。

依据不确定度传递规律, 配制标准溶液各容器引起标准溶液相对标准不确定度为:

$$\frac{u_1(s)}{s} = \sqrt{\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{20})}{V_{20}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{20})}{V_{20}}\right]^2}$$

$$\frac{u_1(s)}{s} = \sqrt{\left[\frac{0.0040}{1.0}\right]^2 + \left[\frac{0.0058}{2.0}\right]^2 + \left[\frac{0.0115}{10}\right]^2 + \left[\frac{0.0173}{20}\right]^2}$$

$$= 0.0051$$

因此,

$$\frac{u(s)}{s} = \sqrt{\left[\frac{u_0(s)}{s}\right]^2 + \left[\frac{u_1(s)}{s}\right]^2 + 4\left[\frac{u(V_{100})}{V_{100}}\right]^2}$$

$$= \sqrt{0.0046^2 + 0.0051^2 + 4\left(\frac{0.058}{100}\right)^2} = 0.007$$

### 4.3 测量重复性的标准不确定度

在相同条件下,分别测试6个样品,测定结果见表1。

Ag的含量单次测量结果的标准偏差为:

$$s_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w - \bar{w})^2}{n-1}} = 0.0179\%$$

Ag的含量平均值标准不确定度为:

$$u_r(w) = s_w / \sqrt{n} = 0.0179 / \sqrt{6} = 0.00730\%$$

相对标准不确定度为:

$$u_r(w)/w = 0.00730\% / 2.88\% = 0.0025$$

### 4.4 待测溶液定容体积的标准不确定度

#### 4.4.1 容量瓶校准时产生的标准不确定度

样品经消化后,将溶液移入经鉴定为A级的200 mL容量瓶中。A级容量瓶的最大容量允差为 $\pm 0.15$  mL,按照矩形分布估计,容量瓶校准时产生的标准不确定度为:

$$u_1(V) = 0.15/k = 0.15/\sqrt{3} = 0.087 \text{ mL}$$

#### 4.4.2 温度变化产生的标准不确定度

实验室的温度在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 变动,温度变化引入的不确定度可通过温度偏差和体积膨胀系数来进行计算。液体的体积膨胀明显大于容量瓶的体积膨胀,因此只需考虑前者即可。水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。据此求出产生的体积变化为 $\pm (200 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.127$  mL。假设温度变化是矩形分布( $k=\sqrt{3}$ ),则温度变化产生的标准不确定度为:

$$u_2(V) = 0.127/k = 0.073 \text{ mL}$$

待测溶液定容体积的合成标准不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(V)} \\ = \sqrt{0.087^2 + 0.073^2} = 0.114 \text{ mL}$$

### 5 合成不确定度

$$\text{由 } u_m(w) = \frac{u(w)}{w}$$

$$= \sqrt{\left[\frac{u(m)}{\bar{m}}\right]^2 + \left[\frac{u(\rho)}{\rho}\right]^2 + \left[\frac{u_r(w)}{w}\right]^2 + \left[\frac{u(s)}{s}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2}$$

故计算合成相对标准不确定度得:

$$u(w) =$$

$$w \times \sqrt{\left[\frac{u(m)}{\bar{m}}\right]^2 + \left[\frac{u(\rho)}{\rho}\right]^2 + \left[\frac{u(s)}{s}\right]^2 + \left[\frac{u_r(w)}{w}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2} \\ = 2.88\% \sqrt{0.001^2 + 0.004^2 + 0.007^2 + 0.0025^2 + \left[\frac{0.114}{200}\right]^2}$$

$$= 2.88\% \times 0.009 = 0.03\%$$

### 6 扩展不确定度

由于日常实验室过程中,做两次平行样测试,因此合成不确定度为:

$$U(w) = u/\sqrt{2} = 0.03\%/\sqrt{2} = 0.022\%$$

取95%置信概率下, $k=2$ ,则测定Ag的扩展不确定度为: $U(w) = 2 \times 0.022\% = 0.04\%$

### 7 结语

本实验所用的无铅焊锡中银含量的技术规范要求是 $3.0\% \pm 0.3\%$ ,由于实际测量值会与真值存在差异性,为了考查测量值与技术要求值的显著性差异,引入了 $t$ 检验法( $t = \frac{|\bar{w} - w_0|}{s} \sqrt{n}$ )判断, $t$ 小于一定的置信度和自由度的 $t$ 分布表值 $t_{\alpha,n}$ ,则没有显著性差别。

上述银含量 $t = 2.1 < t_{0.05,5} = 2.57$ ,表明在自由度为5、置信度为95%时,测量值和无铅焊锡中银的技术规范要求值间没有显著性误差,表示本测试方法的适用性。

通过不确定度分析,表明影响等离子体发射光谱法测定电子电器和玩具无铅焊锡中银的结果合成不确定度的因素主要是由拟合的标准工作曲线和标准溶液配制过程中所引起的结果测定不确定度。

### 8 参考文献

- [1] 中国实验室国家认可委员会. 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: 2-20.
- [2] 国家质量技术监督局计量司组. 测量不确定度评估与表达指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000: 5-10.
- [3] 王斗文, 韩大卫, 于华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金属硅中铁含量的不确定度评估[J]. 计量学报, 2005, 26(1): 93-96.
- [4] 李宣, 李孟仁, 江丽媛, 梁淑雯. ICP-AES法测定油漆中总铅量不确定度的讨论[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(11): 837-839.
- [5] 刘翠平, 夏碧琪. ICP-AES测定塑料中的镉的不确定度评估[J]. 光谱实验室, 2007, 24(2): 73-77.
- [6] 陈少鸿, 朱丽辉. 原子吸收光谱法测定水溶液中银不确定度的评定[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(6): 385-387.
- [7] 王巧玲, 于玥, 朱明达, 耿刚强, 宁国东. 火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中银含量的测定不确定度评估[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 477-480.
- [8] 王烨, 陈爱华. 火焰原子吸收分光光度法测定矿石样品中银的不确定度评估[J]. 黄金, 2006, 27(6): 44-46.
- [9] GB/T 10574. 13—2003, 锡铅焊料化学分析方法铜、铁、银、铜、金、砷、锌、铝、铋、磷量的测定[S].
- [10] JJG 196—90, 常用玻璃量器检定规程[S].