

# 石墨炉原子吸收光谱法测定化探 样品中金的不确定度评定\*

## Uncertainty evaluation of measurement results in gold determination of geochemical samples by using graphite furnace atomic absorption spectrometry

张 华, 王开崎

(中国人民武装警察部队黄金第八支队, 新疆 乌鲁木齐 830057)

ZHANG Hua and WANG KaiQi

(No. 8 Detachment of Gold Geological Party, Chinese People's Armed Police Force, Urumqi 830057, Xinjiang, China)

**摘 要** 用实例对石墨炉原子吸收法测定化探样品中金元素的不确定度进行了评定。分析了不确定度的主要来源,包括仪器的综合稳定性、标准物质、回归工作曲线、重复测量、称量等所引入的不确定度。在对各个不确定度分量进行量化的基础上,通过合成得到测量结果的标准不确定度,再乘以95%置信概率下的扩展因子2,最终得到测量结果的扩展不确定度。对于金含量为 $21.1 \times 10^{-9}$ 的化探样品,其扩展不确定度为 $1.8 \times 10^{-9}$ 。

**关键词** 测量不确定度;石墨炉原子吸收光谱法;金;化探样品

测量不确定度简称不确定度,是表征合理赋予被测量值的分散性,与测量结果相联系的参数(耿维明等,2003)。一切测量结果都不可避免地存在其不确定度。出报测试结果的同时,报告测量结果的不确定度,在GB/T15481-2000《检测与校准实验室通用能力要求》和《实验室资质认定评审准则》中都有明确要求。之所以这样要求,是因为不确定度是测试结果质量的衡量尺度;是测试结果可比性和可靠性的判定指标;它能够说明计量标准、检定测试的水平;通过评定不确定度可以分析影响测量结果的主要因素、评价方法,从而提高分析测试结果的质量(曹宏燕,2005)。因此,对不确定度的评定受到了广泛重视(周剑峰,2005;陈爱平,2006;张增坤,2006;陈少鸿,2006)。

然而化学分析测试步骤多、耗时长,相互关联的变量多,因此在大量出具数据的地质实验室评定不确定度有一定困难。笔者以该方法作为尝试,找出测试过程中不确定度的来源,用实例对该方法测定化探样品中金含量的不确定度进行了评定。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器及测量条件

日本日立Z-2000型偏振塞曼原子吸收分光光度计,氩气纯度及流量(99.99%),循环冷却水温度(20℃),热解涂层石墨管(进口原装,电阻30~33 mΩ),加热方式(光控),自动进样量(20 μL),气体流量(200 mL/min,原子化阶段载气停止),干燥时间35 s,保持时间5 s,干燥温度80~160℃,灰化时间8 s,保持时间0 s,灰化温度160~600℃,原子化时间3 s,原子化温度2300℃,净化时间4 s,净化温度2500℃,冷却时间12 s,金空心阴极灯电流(5 mA),狭缝(1.3 mm),波长(242.8 nm),时间常数(0.05 s)。

\*第一作者简介 张 华,女,1970年生,工程师,从事岩矿测试工作。E-mail:xjzhanghua@163.com

### 1.2 化学处理步骤 (叶家瑜等, 2004)

准确称取加工至 200 目的化探样品 10 g, 经 2 小时焙烧后, 加 30 mL (1+1) 的王水在沸水浴上溶解 1 小时, 取下冷却加入 1 mL 逆王水, 然后加水稀释至 100 mL, 投入泡沫塑料振荡吸附 40 min。取出泡沫塑料用水洗净, 投入预先加入 10mL (1%) 硫脲溶液的比色管中, 置于沸水浴加热解脱 30 min, 趁热用玻璃棒反复挤压泡塑条后, 取出弃去。比色管中溶液冷却后倒入小塑料杯中, 按上述仪器条件准备测量。

### 1.3 工作曲线的绘制

日常工作曲线的绘制采用 7 个国家一级标准物质 (GBW 07242-GBW07248), 用软件提供的一次线性拟合方式绘制吸光度(A)-浓度 (ng/mL) 曲线。据标准物质证书资料显示, 这些标准物质岩性各不相同, 产生的基体效应也不同, 都对测量结果有一定的影响, 它们是测量结果不确定度的来源之一。

每批样品与国家标准物质同批次进行化学处理。随后在条件完全相同的情况下测量未知样品。

### 1.4 数学模型

$$\omega(Au) \times 10^{-9} = \frac{\rho \times V_{10}}{M} \quad (1)$$

式 (1) 中,  $V_{10}$  为溶液定容体积 (10mL),  $\rho$  为被测溶液中金的质量浓度 (ng/mL),  $M$  为试样称取的质量 (g)。

## 2 不确定度的来源识别和量化

分析数学模型可知测量结果的不确定度与被测溶液中金的质量浓度、溶液定容体积、试样称取的质量有关。而分析实验步骤可知被测溶液中金的质量浓度与仪器稳定性、标准物质、工作曲线拟合有关。制样的均匀性、化学处理过程的变动性等影响因素通过重复条件下测量反映。由此绘制测量过程不确定度来源 (图 1)。

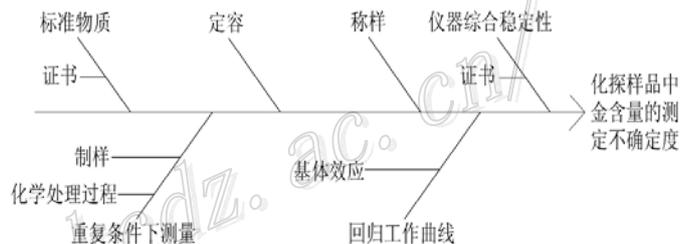


图 1 石墨炉原子吸收法测定化探样品中金含量不确定度来源

### 2.1 仪器综合稳定性的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(A)$

仪器综合稳定性主要是由电流、电压、检测器、狭缝、光栅及电路等因素的稳定性组成。当这些因素因客观变化时, 重复测定某分析线吸光度变化越小, 说明仪器稳定性能越高。从某种程度上说, 仪器的精密性、准确度反映了仪器综合稳定性能。因此, 直接运用计量所检定/校准该仪器时出具的数据统计相对标准不确定度。从证书上查得:  $U_{95rel}=0.45\%$ , 自由度  $\nu=30$ 。则  $\mu_{rel}(A)=0.00225$ ,  $\nu=30$ 。

### 2.2 标准物质的相对标准不确定 $\mu_{rel}(B)$

表 1 列出了系列标准物质的定值参数, 每个标准物质由  $n$  组独立数据参与定值。统计 A 类标准不确定度通常用贝塞尔公式法, 分布特征一般可认为是正态分布, 其自由度为:  $\nu=n-1$ , 其中  $n$  为测量组数 (耿维明等, 2003)。

$$x_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{ik}$$

$$\mu(x_i) = s(x_{ik}) / \sqrt{n_i} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_{ik} - x_i)^2} \quad (2)$$

表 1 标准物质中测量元素 Au 的含量及不确定度

样品编号	标准值 (Au)/10 <sup>9</sup>	标准偏差 S	测量组数 n	相对标准不确定度
GBW07242	0.5	0.1	16	0.0500
GBW07243	1.5	0.2	17	0.0323
GBW07244	5.3	0.7	16	0.0330
GBW07245	11.4	0.7	19	0.0141
GBW07246	21.5	1.1	21	0.0112
GBW07247	50.0	2	20	0.0089
GBW07248	100	3	19	0.0069

从表中可以看到，各标准物质的标准不确定度各不相同，它们对测量的大致影响可用相对标准不确定度的均方根来表示（曹宏燕，2006）。

$$\mu_{rel}(B) = \sqrt{\frac{0.0500^2 + 0.0323^2 + 0.0330^2 + 0.0141^2 + 0.0112^2 + 0.0089^2 + 0.0069^2}{7}}$$

$$= 0.02695$$

### 2.3 回归工作曲线的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(C)$

由标准溶液的吸光度A与浓度 $\rho$ 用一次线性方式拟合的曲线方程为： $A=K_1\rho_i+K_0$ ，其中 $K_1=7.39418\times 10^{-3}$ ， $K_0=-5.542747\times 10^{-4}$ ，相关系数为 0.9998，说明线性良好。用一次线性拟合方式得到的工作曲线，是采用校准曲线与基体校正两位一体的方法，也是照顾到各参加回归标样的一个折衷方案（王巧玲等，2007）。因此，用该方程计算得到的理论吸光度与实际测得吸光度间就有残差 $\mu_i=A_i-(K_1\rho_i+K_0)$ 。对每份标准溶液进行 2 次测定，包括空白在内共 8 份溶液， $P=2\times 8=16$ ，根据表 2 结果计算残差的标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^P (A_i - K_1\rho_i - K_0)^2}{(P-2)}} = 0.003005$$

表 2 金标准溶液浓度值与吸光度

样品编号	标准值 $\rho$ (Au)/ng.mL <sup>-1</sup>	实际吸光度平均值 $A_i$	理论吸光度值
空白	0.0	0.0008	-0.0006
GBW07242	0.5	0.0039	0.0031
GBW07243	1.5	0.0131	0.0105
GBW07244	5.3	0.0426	0.0386
GBW07245	11.4	0.0807	0.0837
GBW07246	21.5	0.1645	0.1584
GBW07247	50.0	0.3650	0.3692
GBW07248	100	0.7450	0.7389

工作曲线拟合引入的标准不确定度  $\mu(C) = \frac{s}{|K_0|} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho_{\text{样}} - \bar{\rho})^2}{S_{cc}}}$  = 0.1764ng/mL，其中S为残差的标准偏差， $\bar{\rho}=23.78\text{ng/mL}$ 为标准溶液的平均浓度， $S_{cc} = \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2$ 为标准溶液浓度差的平方和， $n=8$ 为样品溶液中金测量次数， $\rho_{\text{样}}=21.1\text{ng/mL}$ 为测定样品的平均浓度， $P=16$ 为标准溶液测量次数。则

$$\mu_{rel}(C) = 0.008359。$$

## 2.4 重复测量的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(D)$

制样、测试方法本身的变动性通常难以量化,因此必须进行重复实验,以取得包含制样的均匀性、化学处理过程的变动性、人员操作水平等引入的不确定度。笔者采用引入历史累积的数据来统计重复测量的标准不确定度。此外,分析值与工作曲线浓度的平均值愈接近,其不确定度越小(曹宏燕,2006)。因此笔者选用样品时考虑到了这一因素。

某一水系沉积物样品的12次测量数据如下:测量结果 $(w(\text{Au})/10^{-9})$ 为20.5、21.6、21.5、20.2、22.2、21.8、22.5、19.9、22.5、20.6、19.7、20.4,其平均值为 $21.1 \times 10^{-9}$ 。用式(2)计算得重复测量平均值的标准不确定度为: $\mu(D)=0.2931 \times 10^{-9}$ ,则 $\mu_{rel}(D)=0.01389$ 。

## 2.5 样品称量质量的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(M)$

根据仪器检定证书,托盘天平的最大允许误差是 $\pm 0.1 \text{ g}$ ,按均匀分布评定, $K=\sqrt{3}$ ,则 $\mu(M)=\frac{\alpha}{k}=\frac{0.1}{\sqrt{3}}$ , $\alpha$ 为最大允许误差的半宽度。取样量为 $10 \text{ g}$ ,则样品称量质量产生的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(M)=0.005773$ 。

## 2.6 样品定容体积的相对标准不确定度 $\mu_{rel}(V)$

样品在 $10 \text{ mL}$ 的比色管中解脱、定容,根据玻璃器皿检定证书,该比色管 $20^\circ\text{C}$ 校准的允许误差是 $\pm 0.012 \text{ mL}$ ;人员重复性定容操作示值误差 $\pm 0.1 \text{ mL}$ ;日常工作中实验室温度在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 变动,玻璃膨胀影响体积变化可忽略,但液体体积会发生变化,水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ,则体积变化为 $\pm (10 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.0105 \text{ mL}$ 。按均匀分布评定, $K=\sqrt{3}$ ,将这3个分量的不确定进行合成,得到样品定容时体积产生的标准不确定

度 $\mu(V)=\sqrt{\left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.0105}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.012}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.05847 \text{ mL}$ ,则其相对标准不确定度 $u_{rel}(V)=0.005847$ 。

## 3 样品中金含量的合成标准不确定度 $\mu_c$

将各不确定度分量进行合成:

$$\mu_{c_{rel}} = \sqrt{u_{rel}^2(A) + u_{rel}^2(B) + u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(D) + u_{rel}^2(M) + u_{rel}^2(V)}$$

代入数值:

$$\begin{aligned} \mu_{c_{rel}} &= \sqrt{0.00225^2 + 0.02695^2 + 0.008359^2 + 0.01389^2 + 0.005773^2 + 0.005847^2} \\ &= 0.03258 \end{aligned}$$

则合成标准不确定度为 $\mu_c = 0.003258 \times 21.1 \times 10^{-9} = 0.6874 \times 10^{-9}$ 。由于不确定度有效数字应与测量结果保持一致,遵守末位对齐原则,因此小数点后保留一位;为了使测量结果的报告在某种程上更可靠些,数字修约原则上只进不舍(曹宏燕,2006),且在计算过程中不修约,则 $\mu_c = 0.7 \times 10^{-9}$ 。

## 4 扩展不确定度U

将合成标准不确定度 $u_c$ 乘以给定概率的包含因子,就得到扩展不确定度U。95%的置信概率下取包含因子 $k=2$ 。计算测量结果的扩展不确定度为: $U = k \times \mu_c = 0.7 \times 10^{-9} \times 2 = 1.4 \times 10^{-9}$

## 5 测量结果及不确定度表示

本实验金的测量结果可表示为： $w(\text{Au})\pm U = (21.1\pm 1.4) \times 10^{-9}$  ( $K=2$ )

## 6 结 语

各不确定度分量的大小，可以用直方图的形式进行比较。从图 2 中可以看出用该法测定金元素含量的不确定度主要来自标准物质、工作曲线拟合及重复测量引入的不确定度，仪器综合稳定性产生的标准不确定度几乎可以忽略不计。

同时也可以分析出，高含量的标准物质本身以及它们在曲线拟合中所引起的不确定度对合成不确定度的贡献较大。由此，笔者认为在日常分析测试中绘制工作曲线，曲线范围不宜过宽，否则对低含量样品测量不确定度评定产生较大影响。对于日常工作中金含量小于  $1.0 \times 10^{-9}$  重复测定结果的精密度较差的问题，从这里也可以得到很好的理论解释。

另外，不确定度是不断变化的，随测定过程涉及的仪器、试剂、标准物质、测试人员的不同发生变化，因此要结合实际测试工作，不断更新不确定度，这样得到的不确定度才比较可信合理。

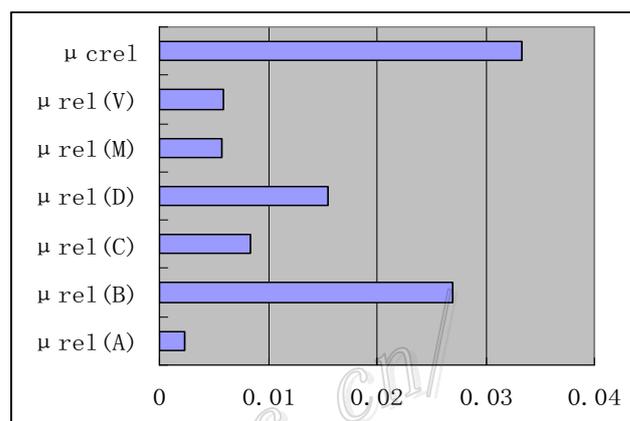


图 2 测量金的不确定度分量直方图

## 参 考 文 献

- 耿维明, 黄晓风. 2003. 测量不确定度评定与表述指南[M]. 北京: 中国计量出版社. 151-160.
- 曹宏燕. 2005. 分析测试中的测量不确定度及评定[J]. 冶金分析, 25(1): 77-81.
- 周剑峰, 许玉宇. 2005. 磷钼蓝光度法测定普碳钢中磷的不确定度评定[J]. 理化检验-化学分册, 41(8): 577-579.
- 陈爱平, 王 焯, 王苏明. 2006. X 射线荧光光谱法测定土壤样品中氯的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 25(3): 270.
- 张增坤, 曹宏燕. 2006. 分析测试中测量不确定度及评定[J]. 冶金分析, 26(3): 84-86.
- 陈少鸿, 朱丽辉. 2006. 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, 42(5): 385.
- 曹宏燕. 2006. 分析测试中测量不确定度评定中要注意的一些问题[J]. 冶金分析, 26(4): 92-93.
- 叶家瑜, 江宝林. 2004. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京: 中国地质出版社. 129-130.
- 王巧玲, 于 钊, 朱明达. 2007. 火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中银含量的测量不确定度评定[J]. 岩矿测试, 26(6): 479.