

# 电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤中有效铜的不确定度评定

赵 婷

四川省核工业辐射测试防护院（四川省核应急技术支持中心） 四川成都 610051

**摘 要：**根据NY/T 890-2004《土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定二乙三胺五乙酸（DTPA）浸提法》标准方法的规定，对有效铜的分析的全过程进行了不确定度评定。对测量过程中引入的不确定度分量质量、体积、溶液配制和仪器测量都进行了详细的分析和整合计算。最后合成得到不确定度，扩展不确定度，样品含量。通过对不确定度分量的分析和计算以及对合成不确定度的影响，得出提高实验准确度的方法和要求。

**关键词：**有效铜；等离子体发射光谱仪；不确定度

## 前言：

土壤是我们整个生态系统的重要元素之一，也是我们国家的重要基础资源，是人类生存的基础物质。土壤环境不仅可以直接影响经济的发展，并且关系到我们生产生活，我们的农产品安全问题和人体健康问题。因此土壤的污染问题引起了国家的高度重视，已进行了几次土壤调查工作，而在第三次全国土壤普查过程，将土壤中有效态作为重点指标，有效态指能被植物吸收利用的土壤中的养分形态。其中有效铜也是其重要指标，在三次普查过程中使用等离子体发射光谱法对有效铜进行测定，等离子体发射光谱仪作为本次土壤调查中的重点仪器，具有精密度好，正确度高且能多元素同时测定效率高的优点，方法的不确定度是表征合理的赋予被测量之值的分散性，是与测量结果相关联的参数，主要描述特定状态下测量结果的分散性。测量不确定度是评价检测结果可信性、可比性的重要指标。本文使用NY/T890-2004《土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定 二乙三胺五乙酸（DTPA）浸提法》的规定，使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤中的有效铜。对各个不确定度分量进行分析和计算，可以系统地看出各分不确定度的大小，便于实验人员掌握其影响因素，对数据分析和实验过程都有很好的依据。

**作者简介：**赵婷，女，四川绵阳，工程师，单位：四川省核工业辐射测试防护院（四川省核应急技术支持中心），2013年本科毕业于四川师范大学化学专业。主要从事检验检测工作，主要方向为重金属的测量，主要对电感耦合等离子体发射光谱仪，原子吸收，电感耦合等离子体发射质谱仪等仪器进行研究。

## 一、概要

### （一）目的

采用电感耦合等离子体法测定土壤中有效铜的含量。

### （二）测量依据

根据NY/T890-2004《土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定 二乙三胺五乙酸（DTPA）浸提法》的规定进行测量

### （三）环境条件

室温（ $25 \pm 2$ ）℃；湿度 $\leq 80RH$ ；正常大气压

### （四）仪器设备条件

1.DTPA浸提液：称取1.967g二乙三胺五乙酸（DTPA）溶于14.92gTEA和少量水中，再将1.47g氯化钙溶于水，转至1L容量瓶中，加水至950mL，调节pH至7.3，加水至刻度，摇匀备用。

2.调速多用震荡器型号：HY-8A

3.铜标准使用溶液：100mg/L

4.电感耦合等离子体发射光谱仪 厂家：赛默飞世尔科技 型号：ICAP6300DUO

5.天平型号：ME104E 感量0.0001g

6.pH计型号：pHS-3C

### （五）测量程序

准确称取10.00g（精确至0.01g）样品置于250mL塑料瓶中，加入（ $25 \pm 2$ ）℃ DTPA浸提液20.0mL，瓶盖盖紧，于（ $25 \pm 2$ ）℃下，以 $180 \pm 20r/min$ 的振荡频率振荡2h后立即过滤。保留滤液，在48小时内完成测定。空白样品除不加样品外按上述操作进行处理。

## 二、数学模型

根据NY/T890-2004《土壤有效态锌、锰、铁、铜含

量的测定 二乙三胺五乙酸 (DTPA) 浸提法》，计算公式如下：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \cdot D}{m}$$

其中，

$\omega$ —土壤样品中有效铜的含量，mg/Kg；

$\rho$ —试样中铜的浓度，mg/L；

$\rho_0$ —空白溶液中铜的浓度，mg/L；

V—加入 DTPA 浸提液的体积，mL；

D—试样稀释倍数；

m—称取土壤样品的重量，g；

### 三、不确定度的主要来源

根据实验方法的分析步骤，等离子体发射光谱法测定土壤中有效铜的不确定度主要来源如下

3.1 质量 m 引入的不确定度：称量天平的不确定度和称样量的不确定度

3.2 体积 V 引入的不确定度，加入 DTPA 浸提液的体积

3.3 标准系列配置引入的不确定度，溶液的稀释和定容以及标准物质的不确定度

3.4 仪器测量引入的不确定度：标准曲线的测量和重复样品的测量的不确定度

### 四、输入量不确定度分量评定

(一) 体积 V 的不确定度  $u(V)$  的评定

1. 温度引起的不确定度评定

按 B 类评定进行不确定度评估，实验室的温度变化范围一般为  $\pm 2^\circ\text{C}$ ，测定过程中以水为溶剂，其体积膨胀系数为  $\alpha = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mL}/^\circ\text{C}$ ，水的温差效应导致的体积变化而引入的不确定度 ( $u_1$ ) 为均匀分布，即

$$u_1(V) = \frac{4 \times a}{\sqrt{3}} = \frac{4 \times 20 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.01 \text{ mL}$$

2. 移液管校准引起的不确定度的评定

按 B 类评定进行不确定度的评估，制造商提供的容量瓶在  $20^\circ\text{C}$  时的体积标注为  $20 \text{ mL} \pm 0.030 \text{ mL}$ ，可假设为三角形分布，区间半宽度  $a = 0.030 \text{ mL}$ ，包含因子  $k = \sqrt{6}$ ，由此引起的不确定度为：

$$u_2(V) = \frac{a}{k} = \frac{0.030 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.01 \text{ mL}$$

3. 体积不确定度的合成不确定度  $u(V)$  的评定

体积 V 的两个不确定量互不相关，其合成不确定度  $u(V)$  采用方和根方法合成得到

$$u(V) = \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(V)} = \sqrt{0.01^2 + 0.01^2} = 0.01 \text{ mL}$$

其相对合成不确定度  $u_{rel}(V)$  为

$$u_{rel}(V) = \frac{u(V)}{V} = \frac{0.01 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 0.05\%$$

(二) 样品质量 m 的标准不确定度  $u(m)$  的评定

1. 用万分之一天平称取土壤样品，它的分辨率为  $0.1 \text{ mg}$ ，半宽为  $0.05 \text{ mg}$ ，我们按均匀分布考虑，包含因子  $k = \sqrt{3}$  不确定度为

$$u_1(m) = \frac{a}{k} = \frac{0.05 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mg}$$

2. 在称量值为  $10 \text{ g}$  的时候，查看天平检定证书给出不确定度为

$$u_2(m) = 0.2 \text{ mg}$$

3. 样品质量 m 的合成不确定度  $u(m)$  的评定

$$u(m) = \sqrt{u_1^2(m) + u_2^2(m)} = \sqrt{0.029^2 + 0.2^2} = 0.202 \text{ mg}$$

称样量平均值为  $10.0000$  其相对合成不确定度  $u_{rel}(m)$  为

$$u_{rel}(m) = \frac{u[m]}{m} = \frac{0.202 \text{ mg}}{10000.0 \text{ mg}} = 0.002\%$$

(三) 标准曲线配制的的不确定度

1. 铜标准溶液 ( $1000 \text{ ug/ml}$ ) 的校准证书中显示相对扩展不确定度为  $0.7\%$  ( $K=2$ ) 则标准溶液的不确定度为

$$u_{rel}(\rho_1) = \frac{u_{rel}(\text{Cu})}{K} = 0.35\%$$

2. 曲线配制过程中引入的不确定度

使用  $10 \text{ mL}$  移液管吸取铜标准溶液 ( $1000 \text{ ug/ml}$ ) 定容至  $100 \text{ mL}$  容量瓶移液管校准引起的不确定度的评定

按 B 类评定进行不确定度的评估，制造商提供的移液管在  $20^\circ\text{C}$  时的体积为  $10 \text{ mL} \pm 0.020 \text{ mL}$ ，可假设为三角形分布，区间半宽度  $a = 0.020 \text{ mL}$ ，包含因子  $k = \sqrt{6}$ ，由此引起的不确定度为：

$$u(\rho_2) = \frac{a}{k} = \frac{0.020 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.008 \text{ mL}$$

按 B 类评定进行不确定度的评估，制造商提供的容量瓶在  $20^\circ\text{C}$  时的体积为  $100 \text{ mL} \pm 0.1 \text{ mL}$ ，可假设为三角形分布，区间半宽度  $a = 0.1 \text{ mL}$ ，包含因子  $k = \sqrt{6}$ ，由此引起的不确定度为：

$$u(\rho_3) = \frac{a}{k} = \frac{0.1 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0.04 \text{ mL}$$

按 B 类评定进行不确定度的评估，制造商提供的移液管在  $20^\circ\text{C}$  时的体积为  $5 \text{ mL} \pm 0.050 \text{ mL}$ ，可假设为三角形分布，区间半宽度  $a = 0.050 \text{ mL}$ ，包含因子  $k = \sqrt{6}$ ，由此引起的不确定度为：

$$u(\rho_4) = \frac{a}{k} = \frac{0.050\text{mL}}{\sqrt{6}} = 0.020\text{mL}$$

按B类评定进行不确定度的评估，制造商提供的移液管在20℃时的体积为1mL ± 0.008mL，可假设为三角形分布，区间半宽度a=0.008mL，包含因子k=√6，由此引起的不确定度为：

$$u(\rho_5) = \frac{a}{k} = \frac{0.008\text{mL}}{\sqrt{6}} = 0.003\text{mL}$$

合成不确定度为

$$\begin{aligned} \text{urel}(\rho_5) &= \sqrt{\left(\frac{u(\rho_2)}{10}\right)^2 + 8 \times \left(\frac{u(\rho_3)}{100}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho_5)}{0.5}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho_5)}{1.0}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho_4)}{2.0}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho_4)}{3.0}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho_4)}{4.0}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho_4)}{5.0}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{0.008}{10}\right)^2 + 8 \times \left(\frac{0.004}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.003}{0.5}\right)^2 + \left(\frac{0.003}{1.0}\right)^2 + \left(\frac{0.020}{2.0}\right)^2 + \left(\frac{0.020}{3.0}\right)^2 + \left(\frac{0.020}{4.0}\right)^2 + \left(\frac{0.020}{5.0}\right)^2} \\ &= 1.52\% \end{aligned}$$

### 3. 标准曲线配制的标准不确定度

合成不确定度

$$\text{urel}(\rho) = \sqrt{\text{urel}^2(\rho_1) + \text{urel}^2(\rho_6)} = \sqrt{0.35\%^2 + 1.52\%^2} = 1.56\%$$

(四) 仪器测定有效铜浓度c的标准不确定度的评定  
对七个标准曲线系列溶液的每一个样品分别进行三次测量，标准曲线的测量结果如下图所示：

表2 有效铜标准曲线测量结果表

铜浓度 ug/mL	一次测量 cts/s	二次测量 cts/s	三次测量 cts/s	平均值 cts/s
0.0	145.4	147.7	134.6	142.6
0.5	9250	9202	9246	9233
1.0	17220	17100	17050	17123
2.0	33720	33800	34040	33853
3.0	51710	51310	51970	51663
4.0	68430	68150	67890	68157
5.0	85020	84560	84180	84587

测量样品六次，其结果为：0.3111 μg/mL，0.3221 μg/mL，0.3146 μg/mL，0.3199 μg/mL，0.3095 μg/mL，平均值为0.3128 μg/mL。

以最小二乘法拟合曲线为：

$$a=395.7$$

$$b=16902$$

$$r=0.9999$$

残余方差为：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{3012806.771}{21-2}} = 398.2$$

表1 有效铜标准曲线配制表

序号	标准曲线浓度	储备液浓度	吸取储备液体积	移液工具	定容体积
1	0.00	铜 100 μg/mL	0.00	无	100.00mL
2	0.50		0.50	1ml 移液管	
3	1.00		1.00	1ml 移液管	
4	2.00		2.00	5ml 移液管	
5	3.00		3.00	5ml 移液管	
6	4.00		4.00	5ml 移液管	
7	5.00		5.00	5ml 移液管	

有效铜的质量浓度为0.3128ug/mL有效铜的质量浓度ρ的标准不确定度u(ρ)为

$$\begin{aligned} u(\text{拟合}) &= \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C_{\text{平}})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - C_{\text{平}})^2}} \\ &= \frac{398.2}{16902} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{21} + \frac{(0.3128 - 2.21)^2}{62.786}} = 0.005 \end{aligned}$$

$$\text{urel}(\text{拟合}) = \frac{u(\rho)}{\rho} = \frac{0.005\text{ug/mL}}{0.3128\text{ug/mL}} = 1.60\%$$

式中：b-标准曲线斜率，b=16902；

S-标准曲线的残余方差；

n-标准溶液的总测量次数，21；

C<sub>0</sub>-测量样品样品铜的浓度；

C<sub>平</sub>-校准溶液的平均值（n=21次测试）；

C<sub>j</sub>-校准溶液曲线点的浓度；

ρ-样品测量次数，6。

### 4.5 重复条件下不确定度的评定

样品测定六次

标准偏差为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_x)^2}{n-2}} = 0.0081\text{ug/mL}$$

$$\text{urel}(x) = \frac{u(X)}{C_x} = \frac{0.0081\text{ug/mL}}{0.3128\text{ug/mL}} = 2.59\%$$

### 五、合成不确定度评定

5.1 不确定度互不相关，则土壤中有有效铜的相对标准不确定度为

$$U = \sqrt{\text{urel}^2(\rho) + \text{urel}^2(m) + \text{urel}^2(V) + \text{urel}^2(\text{拟合}) + \text{urel}^2(X)}$$

$$= \sqrt{1.56\%^2 + 0.002\%^2 + 0.05\%^2 + 1.60\%^2 + 2.59\%^2}$$

$$= 3.42\%$$

5.2 合成有效铜含量不确定度为

$$0.3128\text{ug/mL} \times 20\text{ml} \div 10\text{g} \times 3.42\% = 0.020\text{mg/Kg}$$

有效铜含量:

$$\varpi = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \cdot D}{m} = \frac{0.3128\text{ug} / \text{mL} \times 20\text{mL}}{10\text{g}}$$

$$= 0.625\text{mg} / \text{Kg}$$

## 六、扩展不确定度

当k=2时

$$U_{(\varpi)} = 0.020 \times 2 = 0.040\text{mg} / \text{Kg}$$

根据NY/T890-2004《土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定 二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法》方法的规定,本实验使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤中的有效铜含量。其结果和扩展不确定度分别为 $\varpi = 0.625\text{mg} / \text{Kg}$ ,  $U_{(\varpi)} = 0.040\text{mg} / \text{Kg}$  扩展不确定度由标准不确定度 $0.020\text{mg/Kg}$ 乘以包含因子 $K=2$ 给出,提供大约95%的包含概率。

## 七、结论

从分析结果中可以看出,体积引入不确定度和质量

引入不确定较小,对最终结果影响不大,然而曲线配制,曲线测量和样品测量所带来的不确定度是比较大的。表明我们在实验过程中应更加注意标准溶液配制过程,对于标准曲线的配制应更重视其准确性,曲线和样品测量所带来的不确定度都来自于仪器,实验过程堆一起的稳定性和准确度要求更高,在实验过程中,我们应时刻关注仪器自身实验条件和环境变化,在过程中定时对仪器稳定性进行核查,才能够尽量减少实验过程带来的误差,从而提高整个方法样品测量的准确度。

## 参考文献:

- [1]江传锐,廖宗琼.土壤中八种有效态的测定(铜)二乙三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法的不确定度评定
- [2]中华人民共和国农业部.NY/T 890-2004 土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定 二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法[S].
- [3]国家质量技术监督局.JJF1059.1-2012,测量不确定度评定与表示[S].
- [4]国家质量监督检验检疫总局.GB/T 27418-2017,测量不确定度评定与表示[S].