

土壤中锌的测量不确定度评定

俱英翠

河北众淳环境检测技术有限公司 河北石家庄 050000

摘要: 近些年来随着经济的不断发展,人类对土壤环境的污染事件也不断的发生。每个家庭对土壤的污染也越来越关注,在生态环境中,土壤是人类和各种动植物的生存的重要质量环境,随着工业的不断发展和进步,土壤质量问题逐渐暴露,《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》GB 15618-2018中锌的最高限值为300mg/kg。

现就针对土壤中锌含量的测定及不确定度开展深入研究,通过实验测定的方式进行分析,计算分析过程中使用的仪器和标准曲线所引入的不确定度分量,再对不确定度进行合成,计算不确定度。

关键词: 土壤; 锌含量; 测定; 不确定度评定

Evaluation of measurement uncertainty of zinc in soil

Yingcui Ju

Hebei Zhongchun Environmental Testing Technology Co., Ltd. Shijiazhuang 050000, Hebei

Abstract: In recent years, with the continuous development of the economy, human pollution of the soil environment has also occurred continuously. Every family is also more and more concerned about soil pollution. In the ecological environment, the soil is an important quality environment for the survival of humans and various plants and animals. With the continuous development and progress of industry, soil quality problems are gradually exposed. The maximum limit value of zinc in GB 15618-2018 "soil pollution risk control standard for agricultural land with soil environmental quality (trial)" is 300mg/kg.

In this paper, the determination and uncertainty of zinc content in soil are studied. The analysis was carried out by means of experimental determination, and the uncertainty components introduced by the instruments and standard curves used in the analysis process were calculated, and then the uncertainty was synthesized to calculate the uncertainty.

Keywords: soil; Zinc content; determination; Uncertainty evaluation

引言:

人体摄入过量的锌会对人体造成不同程度的危害,土壤中的锌的含量超标,会危害植物的生长,引起植物死亡,严重破坏人类生存的生态环境。

1 概述

依据HJ491-2019《土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》进行测定,参照《化学分析中不确定度的评估指南》(CNAS-GL06)及《测量不确定度评定与表示》(JJF1059-1999)的要求

1.1 主要仪器、试剂及样品

测量设备: 原子吸收分光光度计TAS-990

主要试剂: 水中锌标准物质1000 μ g/ml(证书编号GBW(E)082778,批号B1812021)

土壤样品的制备: 采集土壤样品是土壤检测的一个重要环节,采集有代表性的样品,是如实反映客观情况,是测土配方施肥的先决条件。因此,应选择有代表性的地段和有代表性的土壤采样,并根据不同分析项目采用相关的采样和处理方法。为保证土壤样品的代表性,必须采取以下技术措施控制采样误差。

土壤样品的采集首先要确定了解采样地区的土壤类型、肥力等级和地形等因素,将测土配方施肥区域划分为若干个采样单元,每个采样单元的土壤要尽可能均匀

作者简介: 俱英翠(1973-04),女,汉族,大专,河北省石家庄市无极县人,助理级质量负责人,研究方向:质量控制措施、分析方法。

一致；采样时间一般在农作物收获后或播种前，采样周期依据检测的因子确定，重金属元素（铜、锌、铅、镍、铬）每3~5年采集1次，至少在农作物的生长期采集测定一次，选择代表性的单元布设采样点位，点位的多少决于采样单元的大小、土壤肥力的一致性等，按照“随机”、“等量”和“多点混合”的原则进行采样，有时候也采用梅花布点，在地形较小、地力较均匀、采样单元面积较小的情况下，也可采用梅花形布点取样，要避开路边、田埂、沟边、肥堆等特殊部位，采样点定位采用GPS定位，记录经纬度，精确到0.01”，表层采样深度一般为0~20cm，柱状采样的深度依据《环境影响评价技术导则土壤环境（试行）》HJ964-2018中的表6现状监测布点类型与数量的规定，采样点的取土深度及采样量应均匀一致，土样上层与下层的比例要相同，重金属元素（铜、锌、铅、镍、铬）需要用竹片或木制取土器采样，采集一个混合土样品（1公斤左右），采用四分法将多余的土壤弃去，四分法方法是将采集的土壤样品放在盘子里或塑料布上，弄碎、混匀，铺成四方形，划对角线将土样分成四份，把对角的两份分别合并成一份，保留一份，弃去一份。如果所得的样品依然很多，可再用四分法处理，直至所需数量为止，采集的样品放入统一的样品袋中，然后再用一个塑料袋套上，用铅笔写好标签，内外各具一张，由样品管理员确定标签及样品状态完好后，移交分析室进行重金属元素的测定，测定前要对测定的土壤样品进行晾晒、风干。

前处理室要求分别设风干室和研磨室，风干室朝南，应避免阳光直射土壤样品，通风良好、无尘、无挥发性有机物，整齐清洁，风干所用的器皿为白色的搪瓷盘子及木器，在室内风干，注意不要暴晒，不要放在阳光直射的地方，在半干时，用手将大土块掰碎，捡去石子和碎草，凉干后，碎过筛风干后的土样，用木棍研细，使之全部通过2毫米孔径的筛子，有条件时可用不锈钢土壤样品粉碎机粉碎。

充分混匀后用四分法分成2份，1份作为物理分析用，1份作为化学分析用，即土壤PH、有效养分等测定之用。土壤样品不要研磨过细，否则会破坏单个的矿物品粒，增加有效养分的溶解。

同时为了防止土样二次污染，必须注意制样工具、容器与存方法等。在筛分土样时应用尼龙网眼的筛子，不用金属筛，以免过筛时因摩擦而使金属成分进入样品。全量分析的土样包括有机质、全氮、全磷等的测定不受磨碎的影响，而且为了减少称样误差和使样品容易分解，

需要将样品磨得更细。

方法是取部分已混匀的2毫米或1毫米的样品铺开，画成许多小方格，用骨匙多点取出土样约20克磨细，使之全部通过100目筛子。若测定重金属元素的土样需要用玛瑙研钵研细，瓷研钵会影响重金属元素的测定结果。

在土壤分析工作中所用的筛子有两种：一种以筛孔直径的大小表示，如孔径为2毫米、1毫米、0.5毫米等；另一种以每英寸长度有多少孔表示，如每英寸长度上有40孔，为40目筛子，每英寸有100孔为100目筛子。

孔数愈多，孔径愈小。筛目与孔径之间的关系可用下式表示：筛孔直径（毫米）=16/1英寸孔数1英寸=25.4毫米，16毫米=25.4毫米—9.4毫米（网线宽度）。（3）土壤样品的保存：一般土样用磨口塞的广口瓶或塑料瓶保存半年至一年，以备必要时查核之用。

研磨后全部100目的尼龙筛一份装入250g的磨口棕色玻璃瓶中留样，并在样品瓶上标签需注明样品的编号、采样地点、土类名称，试验区号、采样日期、采样深度、筛孔等信息，另一份用于实验室的重金属锌元素的分析。

1.2 操作步骤

1.2.1 标准系列的配制

序号	1	2	3	4	5	6
10.0mg/L标准溶液 锌（mL）	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
定容体积（mL）	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
锌浓度（mg/L）	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500

取1.00ml水中锌标准物质用硝酸溶液定容到100.0ml容量瓶中配置成10.0mg/L标准使用液，取不同量的锌标准使用液，用硝酸溶液稀释后，配置成0.000mg/l、0.100mg/l、0.200mg/l、0.300mg/l、0.400mg/l、0.500mg/l的标准系列，备用。

1.2.2 试样的制备

准确称取（0.2~0.5）g土壤样品（精确到0.0002g），加入到消解罐中消解，消解后倒入50ml容量瓶中定容至刻度。

2 数学模型

计算公式：土壤中锌的浓度按公式计算：

$$W = \frac{A-A_0-a}{b} \times \frac{V}{m \times (1-f)}$$

W—土壤样品中的锌含量，mg/kg；

A—A₀—扣除空白的样品吸光度；

a—校准曲线的截距；

b—校准曲线的斜率；

f—样品水分含量，%；

V—试液定容体积，ml；

m—样品水分含量，g；

3 不确定度分量的来源

通过对检测过程和计算公式进行分析，本次实验所用的原子吸收分光光度计法测定土壤中锌的含量的不确定度分量的来源如下：

3.1 标准曲线斜率引起的不确定度分量 $u_r(b)$ ；

3.1.1 标准溶液浓度的不确定度 $u_r(b_1)$ ；

3.1.2 标准曲线回归产生的不确定度 $u_r(b_2)$ ；

3.2 重复性和仪器引起的不确定度 $u_r(A-A_0)$ ；

3.3 测量含水率过程引发的不确定度 $u_r(1-f)$ ；

3.4 试液定容过程引发的不确定度 $u_r(V)$ ；

3.5 样品称量过程引发的不确定度 $u_r(m)$ 。

4 不确定度分量评定

4.1 标准曲线斜率引起的不确定度

4.1.1 标准溶液浓度的不确定度

$$\rho_{\text{工作}} = \rho_{\text{标液}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

由北京坛墨质检科技有限公司提供的水中锌证书编号为GBW(E)082778，其相对扩展不确定度为：1%， $k=2$ ，其标准相对不确定度为

$$u_r(\text{标液}) = U_r/k = 1\%/2 = 0.5\%$$

标液经 $1.00\text{ml} \pm 0.007\text{ml}$ 单刻度移液管移取到 $100.0\text{ml} \pm 0.1\text{ml}$ 容量瓶中，移液器体积引入的不确定度。按三角分布考虑，取包含因子 $k = \sqrt{6}$ 。

$$u(V_{1a}) = U(V_{1a})/k = 0.007/\sqrt{6} = 0.00286$$

$$u(V_{2a}) = U(V_{2a})/k = 0.1/\sqrt{6} = 0.0408$$

实验室温度变化引入的不确定度。按均匀分布考虑，取包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。20℃时，水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ 。温度变化范围温度变化范围是 $\pm 2\text{℃}$ ，按照均匀分布考虑：

$$u(V_{1b}) = V_1 \times a \times \Delta T / k = 1 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2 / \sqrt{3} = 0.0002425$$

$$u(V_{2b}) = V_2 \times a \times \Delta T / k = 100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2 / \sqrt{3} = 0.02425$$

$$u(V_1) = \sqrt{u(V_{1a})^2 + u(V_{1b})^2} = \sqrt{0.00286^2 + 0.0002425^2} = 0.00287$$

$$u(V_2) = \sqrt{u(V_{2a})^2 + u(V_{2b})^2} = \sqrt{0.0408^2 + 0.02425^2} = 0.04746$$

$$u_r(V_1) = u(V_1) / V_1 = 0.00287 / 1 = 0.29\%$$

$$u_r(V_2) = u(V_2) / V_2 = 0.04746 / 100 = 0.05\%$$

$$u_r(b_1) = \sqrt{u_r(\text{标液})^2 + u_r(V_1)^2 + u_r(V_2)^2} \\ = \sqrt{(0.5\%)^2 + (0.29\%)^2 + (0.05\%)^2} = 0.58\%$$

4.1.2 标准曲线回归产生的不确定度

X	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
浓度/mg/L	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500
y ₁	0.001	0.027	0.053	0.079	0.103	0.127
y ₂	0.001	0.030	0.057	0.089	0.116	0.140
\bar{y}	0.001	0.028	0.055	0.084	0.110	0.134

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y} - 0.001 - y_i)^2}{N-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \bar{y} - 0.001 - y_i)^2}{6-2}} = 0.001581$$

$$u(b_2) = \frac{s}{B} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(x-\bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \\ = \frac{0.001581}{0.2686} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{6} + \frac{(0.277-0.25)^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - 0.25)^2}} \\ = 0.0048\text{mg/L}$$

$$u_r(b_2) = u(b_2) / x = 0.0048/0.277 = 1.73\%$$

式中：s—残余标准偏差

N—参与标准曲线回归浓度点个数，N=6

$\bar{y} - 0.001$ —两次吸光度的平均值扣除空白平均值

y_i —各校准点的线性回归值， $y_i = Bx_i + a$

$B - \bar{y}$ 回归所得斜率， $B = 0.2686$

P—测量值 x 的次数，P=2

$$\text{土壤样品的测量值, } \frac{302\text{mg/kg} \times 0.2296\text{g}}{50\text{ml} \times 5} = 0.277\text{mg/L}$$

X_i —各校准点的浓度， $\mu\text{g/ml}$

$\bar{x} - x_1 - x_6$ 的平均值

$$u_r(b) = \sqrt{u_r(b_1)^2 + u_r(b_2)^2} = \sqrt{(0.58\%)^2 + (1.73\%)^2} = 1.82\%$$

4.2 重复性的不确定度

按方法要求对土壤样品平行测量7次，所得的测定结果如下表

平行样测定结果 单位 (mg/kg)

编号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差
01	303	302	293	300	299	312	313	303	7.1514

相对不确定度为：

$$u_r(A) = s / \bar{x} = 7.1514 / 302 = 2.37\%$$

4.3 测量含水率过程引发的不确定度 $u_r(1-f)$ ；

因土壤样品中不考虑含水率的计算，所以该项可以忽略不计

4.4 试液定容过程引发的不确定度 $u_r(V)$ ；

消解后的土壤消解液移取到 $50\text{ml} \pm 0.05\text{ml}$ 容量瓶中，并定容到刻度移液器体积引入的不确定度。按三角分布考虑，取包含因子 $k = \sqrt{6}$ 。

$$u(V_a) = U(V_a) / k = 0.05 / \sqrt{6} = 0.02041$$

实验室温度变化引入的不确定度。按均匀分布考虑，取包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。20℃时，水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ 。温度变化范围温度变化范围是 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，按照均匀分布考虑：

$$u(V_b) = V \times \alpha \times \Delta T / k = 50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2 / \sqrt{3} = 0.01212$$

试液定容体积引起的合成不确定度为

$$u(V) = \sqrt{u(V_a)^2 + u(V_b)^2} = \sqrt{0.02041^2 + 0.01212^2} = 0.02374$$

试液定容体积引起的相对合成不确定度为

$$u_r(V) = u(V) / V = 0.02374 / 50 = 0.05\%$$

4.5 样品称量过程引发的不确定度 $u_r(m)$ ；

样品称量过程中的不确定度由天平检定证书可知，0g-50g 其不确定度为 0.5mg，按照均匀分布考虑：

$$u(m) = 0.5 / \sqrt{3} = 0.2887$$

样品称量重量为 0.2096g

$$u_r(m) = u(m) / m = 0.2887 / 209.6 = 0.14\%$$

4.6 合成标准不确定度的计算

相对标准合成不确定度为

$$\begin{aligned} u_r &= \sqrt{u_r(b)^2 + u_r(A)^2 + u_r(V)^2 + u_r(m)^2} \\ &= \sqrt{(1.82\%)^2 + (2.37\%)^2 + (0.05\%)^2 + (0.14\%)^2} \\ &= 2.99\% \end{aligned}$$

$$u = u_r \times 302 = 2.99\% \times 302 = 9.0 \text{ mg/kg}$$

4.7 扩展不确定度的计算

$k=2$ ，扩展不确定度为

$$U = u \times k = 9.0 \times 2 = 18 \text{ mg/kg}$$

土壤样品测定结果为 $302 \pm 18 \text{ mg/kg}$

5 结论

在本次实验中主要是测定土壤中锌的质量的含量，

通过本次实验结果表明土壤中锌的含量为 $302 \pm 18 \text{ mg/kg}$ ，略高于《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》BG15618-2018，通过在该实验中每个过程中对不确定度分量值的深入详细分析，可以获知在分析过程和标准曲线引入的不确定度，建立不确定度的数学模型，找出可能引入不确定度的分量，对每一个分量进行了详细的分析和计算，得出扩展不确定度。通过不确定度的计算分析得知绘制标准曲线引入的不确定度分量、样品测量重复性引入的不确定度分量和分析仪器的相对不确定度分量为主要影响测量结果，因此，提高方法的灵敏度、准确度等关键步骤是提高数据可靠性的主要途径，同时也是降低实验室风险的一种最好方法；另外影响锌含量测量不确定度的主要因素是测量样品消解液中锌的浓度引起的不确定度也是不容忽视的。

参考文献：

- [1] 丁文. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中锌含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2005, (3): 7-9.
- [2] 区伟珍. 火焰原子吸收法测定水中溶解锌的不确定度评定[J]. 广东化工, 2015, (3): 116-117, 136.
- [3] 丁文. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中锌含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2005, 14 (3): 3.
- [4] 徐丽莉, 周树杰. 火焰原子吸收法测定土壤中锌的不确定度评定[J]. 仪器仪表与分析监测, 2010 (3): 3.
- [5] 陈祥, 张晓艳. 原子吸收法测定土壤中铜和锌的不确定度评定[J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (14): 2.
- [6] 张凯. 原子吸收法测量高纯镁中杂质锌含量的不确定度评定[J]. 品牌与标准化, 2020 (3): 3.
- [7] 丁文. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中锌含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2005, 014 (003): 7-9.