

原子吸收光谱法测定岩石中铜、铅和锌的不确定度评定及方法改进

侯亚茹, 陆继龙*, 范玉超, 阿卜杜萨拉木·喀迪尔, 汤肖丹, 魏俏巧, 郭金珂, 赵威

吉林大学地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026

摘要 利用原子吸收光谱法进行地质样品中微量元素含量的测定简便、快速、准确、经济,目前在地质实验室中得到了广泛应用。然而复杂的前处理流程和测试过程都会不可避免地引入不确定度。根据《检验和校准实验室能力的通用要求》,实验室应适当进行测量结果不确定度的评定。本研究利用电热板消解,火焰原子吸收光谱法,测定国家标准岩石样品与采自胶东曲家金矿岩心样品中铜、铅和锌的含量。以空白样品测试结果标准偏差的三倍作为仪器检出限。标准样品及岩心样品测试结果均符合 DZ/T 0130.3—2006 中关于测试准确度与精密度的要求。在实验室内部,采用自下而上的方法进行测量结果不确定度的评定,确定了测量不确定度的来源,包括样品称量、样品定容、样品消解、标准系列的配制、标准曲线最小二乘拟合及重复性测量,准确计算了六个不确定分量的大小及扩展不确定度。其中,后四个分量是测量结果不确定度的主要来源。结果显示标准样品中铜、铅和锌含量测量结果不确定度均小于标准证书中给定的不确定度,岩心样品中铜、铅和锌的含量分别为 (4.965 ± 0.383) , (36.415 ± 2.449) 和 $(30.818 \pm 0.736) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对六个来源的不确定度进行比较,提出采用该方法测量岩石样品中铜、铅和锌含量时的几点改进:调整取样量或定容体积来提高待测溶液中元素浓度及吸光度、调整标准系列浓度使其与待测溶液中元素浓度相近、增加标准点和待测溶液测量次数、尽量使用相对标准不确定度小的移液管进行稀释操作等。将测量结果不确定度的评定作为有效工具,指导改进分析方法及测试流程,在岩石样品微量元素含量准确测定工作中具有重要的意义。

关键词 原子吸收光谱; 不确定度; 岩石; 铜; 铅; 锌

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2101-06

引言

目前测试地质样品中微量元素含量的方法众多,如原子吸收光谱法^[1]、X射线荧光光谱法^[2-3]、电感耦合等离子体质谱法^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[5]等,其中火焰原子吸收光谱法测定地质样品中微量元素含量准确、简便、快速、经济,在地球化学样品元素含量测定中起着重要的作用。测量不确定度表征赋予被测量量值的分散性,是与测试结果紧密相关的参数。国家标准^[6]要求实验室应识别测量不确定度的贡献。通过进行实验室测量结果不确定度的评定,找出测量不确定度的主要来源,设法消除或减小某来源的不确定度分量从而对实验方法进行改进,可以达到提高测量结果准确度的目的。然而目前已有的研究仅针对测量结果进行不确定度分析及计算,并未据此提出减小不确定分量的方法^[7-9]。本文利用电热板消解,火焰原子吸收光谱法对国家

标准岩石样品与岩心样品中铜、铅和锌的含量进行测试^[10-12]。按照自下而上的方法^[13]结合《测量不确定度评定和表示》^[14]中的规定,对测试结果进行不确定度分析,明确了采用该方法进行岩石样品中铜、铅和锌含量测定时不确定度的主要来源,并对分析测试方法进行几点改进,以提高测试结果的准确度与精密度,同时减小分析结果的不确定度。

1 实验部分

1.1 材料与设备

盐酸($1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)、硝酸($1.42 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)、高氯酸($1.67 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)、氢氟酸($1.15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)、饱和硼酸溶液。试剂均为分析纯,超纯水的电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}@25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。铜、铅和锌标准溶液:质量浓度均为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,编号分别为 GSB04-1725-2004, GSB04-1742-2004, GSB04-1761-2004(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。国家一级岩

收稿日期: 2021-05-26, 修订日期: 2021-10-17

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFC0600606)资助

作者简介: 侯亚茹, 1997年生, 吉林大学地球探测科学与技术学院硕士研究生 e-mail: 2096689260@qq.com

* 通讯作者 e-mail: lujl@jlu.edu.cn

石标准物质编号为 GBW07103(GSR-1)(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。实验用岩石样品为二长花岗岩, 采自胶西北地区焦家断裂带上的曲家金矿。

A3-AFG 原子吸收光谱仪(北京普析通用)、FA2004N 型电子分析天平(上海精密科学仪器)、SXL-1008 程控箱式电炉、SB-4 电热板(上海实焰)、25 mL 容量瓶(A 级)、50 mL 容量瓶(A 级)、100 mL 容量瓶(A 级)、聚四氟乙烯烧杯、1, 2, 5, 10 和 20 mL 移液管(A 级)。

1.2 方法

1.2.1 样品制备

样品清洁后粉碎, 过 200 目筛, 取筛下样品于 105 °C 下烘干 2 h, 置于干燥容器中冷却备用。准确称取 1.000 0 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中, 加水润湿试样。加入盐酸 25 mL, 盖上表面皿于电热板上煮沸 5 min, 取下稍冷, 加入 10 mL 硝酸, 加热至反应剧烈, 取下, 用水吹洗表面皿并移去, 加入氢氟酸 40 mL, 高氯酸 8 mL, 加热至高氯酸冒白烟, 取下冷却, 冲洗杯壁后继续加热至白烟冒尽。取下冷却, 加入 5 mL 盐酸(1+1)、5 mL 饱和硼酸溶液, 加热至盐类溶解。冷却后转移至 25 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 放置 20 min 待测。

1.2.2 标准系列的配制

准确移取铜、铅和锌标准溶液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 得到 10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准中间溶液。移取 0, 1, 2, 3, 4 和 5 mL 铜标准中间溶液于 100 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 得到铜标准系列, 浓度为 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 移取 0, 5, 10, 15, 20 和 25 mL 铅标准中间溶液于 100 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 得到铅标准系列, 浓度为 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。移取 0, 4, 8, 12, 16 和 20 mL 锌标准中间溶液于 100 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 得到锌标准系列, 浓度为 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 和 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.2.3 仪器工作参数

火焰原子吸收光谱仪测定铜、铅和锌含量时, 仪器最佳工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Instrument operating parameters

| 元素 | Cu | Pb | Zn |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 波长/nm | 324.7 | 283.3 | 213.9 |
| 光谱带宽/nm | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 灯电流/mA | 3.0 | 2.0 | 3.0 |
| 滤波系数 | 0.6 | 0.6 | 1.0 |
| 积分时间/s | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 燃烧器高度/mm | 5.0 | 6.0 | 6.0 |
| 火焰类型 | Air-C ₂ H ₂ | Air-C ₂ H ₂ | Air-C ₂ H ₂ |

1.3 分析质量控制

1.3.1 检出限

按上述方法随样品同时制备 12 份空白溶液, 测试结果见表 2。根据 HJ 168-2010 中关于检出限的规定^[15], 计算 12

次测量结果的标准偏差, 利用三倍标准偏差作为仪器测试的检出限, 得到仪器对铜、铅和锌的检出限分别为 0.016, 0.096 和 0.003 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

表 2 空白样品测试结果与检出限

Table 2 Measurement results of the blank samples and detection limits

| 测定元素 | 测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | | | | 标准偏差 | 检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ |
|------|---|-------|-------|-------|-------|---|
| Cu | 0.022 | 0.014 | 0.014 | 0.014 | 0.005 | 0.016 |
| | 0.006 | 0.022 | 0.022 | 0.014 | | |
| | 0.022 | 0.022 | 0.022 | 0.014 | | |
| Pb | 0.147 | 0.147 | 0.082 | 0.147 | 0.032 | 0.096 |
| | 0.082 | 0.147 | 0.147 | 0.082 | | |
| | 0.082 | 0.147 | 0.147 | 0.147 | | |
| Zn | 0.004 | 0.006 | 0.004 | 0.004 | 0.001 | 0.003 |
| | 0.004 | 0.006 | 0.004 | 0.006 | | |
| | 0.006 | 0.004 | 0.006 | 0.004 | | |

1.3.2 精密度

利用上述方法对标准岩石样品 GBW07103 中的铜、铅和锌含量测定 10 次, 测量结果见表 3。根据《岩石矿物样品化学成分分析》^[16]中对测试精密度的评定方法, 有色金属矿石中铜、铅和锌重复分析相对偏差允许系数均为 1.00, 此条件下铜、铅和锌的相对偏差允许限分别为 30.00%, 22.15% 和 22.53%。测量结果的相对偏差按式(1)计算

$$RD = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: RD 为相对偏差; X_i 为测量值; \bar{X} 为测量结果的平均值。计算铜、铅和锌 10 次测量结果的相对偏差均小于相对偏差允许限, 测试数据精密度合格。

1.3.3 准确度

标准物质测量结果的相对误差允许限及相对误差按式(2)和式(3)计算

$$Y_B = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_C \quad (2)$$

$$RE = \frac{X_i - X_T}{X_T} \times 100\% \quad (3)$$

式(2)和式(3)中, Y_B 为相对误差允许限, Y_C 为相对偏差允许限, RE 为测量结果的相对误差, X_i 为测量值, X_T 为推荐值。计算铜、铅和锌 10 次测量结果的相对误差均小于相对误差允许限, 测试数据准确度合格。

表 3 标准样品测量结果

Table 3 Measurement results of standard samples

| 参数 | 铜 | 铅 | 锌 |
|--|-------|--------|--------|
| 均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 3.263 | 30.683 | 28.046 |
| 推荐值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 3.200 | 31.000 | 28.000 |
| 相对误差/% | 1.969 | -1.023 | 0.164 |
| 相对误差允许限/% | 21.21 | 15.66 | 15.93 |
| 相对偏差允许限/% | 30.00 | 22.15 | 22.53 |

2 结果与讨论

2.1 模型的建立

火焰原子吸收光谱法测定岩石样品中铜、铅和锌含量的数学模型为

$$\omega(\text{Cu, Pb, Zn}) = \frac{cV}{m} \quad (4)$$

式(4)中： $\omega(\text{Cu, Pb, Zn})$ 为岩石中铜、铅和锌的含量， $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ； c 为实验测得的铜、铅和锌的浓度， $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ； V 为试样定容体积，mL； m 为取样质量，g。

2.2 不确定度来源分析

样品消解及测试过程中不确定度的来源主要包括以下六个方面：样品称量、样品消解、试样定容、标准曲线的配制、标准曲线最小二乘拟合以及重复测量(图 1)。下面将对以上不确定度分量进行准确计算。

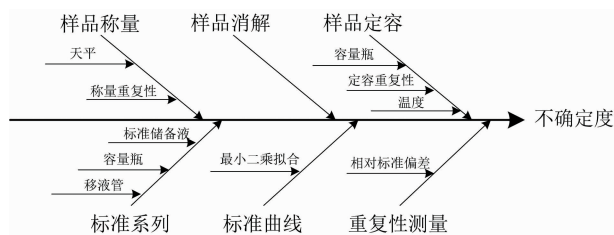


图 1 不确定度来源鱼骨图

Fig. 1 Fishbone diagram depicting sources of uncertainty

2.2.1 样品称量引入的不确定度

实验中所用天平分度值 $d=0.1 \text{ mg}$ ，最大称量值 $\text{max}=200 \text{ g}$ ，检定分度值 $e=10d=1.0 \text{ mg}$ 。根据《电子天平检定规程》中关于天平准确度级别划分的规定^[17]，检定分度数 $n = \frac{\text{max}}{e}$ ，属于 I 级分析天平。实验中称取样品 1.0000 g ，最大允许误差 $\text{MPE} = \pm 0.5e = \pm 0.5 \text{ mg}$ 。按均匀分布， $k = \sqrt{3}$ ，标准不确定度 $u_{11} = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029 \text{ g}$ 。

对标准砝码进行十次测量，称量重复性的标准偏差 $s = 0.00008$ ， $u_{12} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.00003 \text{ g}$ 。

$u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2} = 0.00029 \text{ g}$ ，相对标准不确定度 $u_{\text{rel}(1)} = \frac{u_1}{m} = 0.00029$ 。

2.2.2 样品消解引入的不确定度

样品消解不完全或消解过程中产生污染都会导致测量结果的回收率不等于 100%。相对标准不确定度按如式(5)~式(7)计算

$$a = \frac{1}{2}(R_{\text{max}} - R_{\text{min}}) \quad (5)$$

$$u_2 = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

$$u_{\text{rel}(2)} = u_2/R \quad (7)$$

其中： a 为区间半宽度； R 为标准样品中铜、铅和锌的回

收率。

计算得 $u_{\text{rel}(2\text{Cu})} = 0.03462$ ， $u_{\text{rel}(2\text{Pb})} = 0.03133$ ， $u_{\text{rel}(2\text{Zn})} = 0.00150$ 。

2.2.3 样品定容引入的不确定度

试样消解后，转移至 25 mL 容量瓶中定容，此过程中引入的不确定度包括三个部分：

根据《常用玻璃量器检定规程》^[18]中对单标线容量瓶允差的规定，25 mL A 级容量瓶允许误差为 $\pm 0.03 \text{ mL}$ ，按均匀分布， $u_{31} = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.01732 \text{ mL}$ 。

实验条件下，用纯水对 25 mL 容量瓶定容 10 次，用天平测得每次加水的质量并按照 20 °C 时水的密度为 $0.99820 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 换算成体积，10 次定容体积的标准偏差 $s = 0.00060$ ， $u_{32} = \frac{0.00060}{\sqrt{10}} = 0.00019 \text{ mL}$ 。

设定容时的水温在 $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内变化，20 °C 时水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。按均匀分布，由温度引起的定容不确定度 $u_{33} = 25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5/\sqrt{3} = 0.01516 \text{ mL}$ 。

$$u_3 = \sqrt{u_{31}^2 + u_{32}^2 + u_{33}^2} = 0.02302 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}(3)} = \frac{u_3}{V} = 0.00092 \quad (8)$$

2.2.4 标准系列配制引入的不确定度

配制标准系列时使用的铜、铅和锌标准溶液证书上给定的相对扩展不确定度为 0.7% ($k=2$)，则 $u_{\text{rel}(41)} = 0.0035$ 。

配制标准溶液使用的 100 mL 容量瓶允许误差为 $\pm 0.1 \text{ mL}$ ，按均匀分布， $u_{42} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.57735 \text{ mL}$ 。 $u_{\text{rel}(42)} = 0.00577$ 。

标准系列配制过程中，使用 1, 2, 5, 10 和 20 mL 移液管，允差分别为 ± 0.007 ， ± 0.010 ， ± 0.015 ， ± 0.020 和 $\pm 0.030 \text{ mL}$ 。按均匀分布，不确定度分别为 0.00404，0.00577，0.00866，0.01155 和 0.01732 mL，相对不确定度分别 0.00404，0.00289，0.00173，0.00116 和 0.00087。铜标准系列配制过程中，使用 1 mL 移液管 2 次、2 mL 移液管 4 次、5 mL 移液管 1 次，相对标准不确定度 $u_{\text{rel}(43\text{Cu})} = \sqrt{2 \times 0.00404^2 + 4 \times 0.00289^2 + 0.00173^2} = 0.00831$ 。铅标准系列配制过程中，使用 5 mL 移液管 3 次、10 mL 移液管 2 次、20 mL 移液管 2 次，相对标准不确定度 $u_{\text{rel}(43\text{Pb})} = 0.00363$ 。锌标准系列配制过程中，使用 1 mL 移液管 2 次、2 mL 移液管 4 次、5 mL 移液管 2 次、10 mL 移液管 2 次、20 mL 移液管 1 次，相对标准不确定度 $u_{\text{rel}(43\text{Zn})} = 0.00868$ 。

$$u_{\text{rel}(4\text{Cu})} = \sqrt{u_{\text{rel}(41)}^2 + u_{\text{rel}(42)}^2 + u_{\text{rel}(43\text{Cu})}^2} = 0.01070;$$

$$u_{\text{rel}(\text{Pb})} = 0.00767; u_{\text{rel}(4\text{Zn})} = 0.01100 \quad (9)$$

2.2.5 最小二乘拟合引入的不确定度

对标准点进行三次测量(表 4)，按照式(10)和式(11)进行标准曲线拟合过程中不确定度的评定

$$u_c = (s/a) \sqrt{1/p + 1/n + [(c - \bar{c}_0)^2] / \sum_{j=1}^n (c_j - c_0)^2} \quad (10)$$

$$s = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n [A_i - (ac_i + b)]^2\right) / (n-2)} \quad (11)$$

式中: s 为标准溶液吸光度的残余标准差; a 为标准曲线的斜率, p 为样品重复测定次数 ($p=10$); n 为标准曲线标准点个数 ($n=18$); \bar{c} 为样品测定结果平均值, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; \bar{c}_0 为标准

系列平均浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; c_j 为标准点浓度值, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

计算得标准样品 $u_{\text{rel}(5\text{Cu})} = 0.00748$, $u_{\text{rel}(5\text{Pb})} = 0.00306$, $u_{\text{rel}(5\text{Zn})} = 0.00385$ 。岩心样品 $u_{\text{rel}(5\text{Cu})} = 0.00635$, $u_{\text{rel}(5\text{Pb})} = 0.00315$, $u_{\text{rel}(5\text{Zn})} = 0.00421$ 。

表 4 标准溶液与样品测定结果及相关参数

Table 4 Calculation results and relevant parameters of standard curve and samples

| | 铜 | | 铅 | | 锌 | |
|--|---|-------|---|-------|---|-------|
| | 标准浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 平均吸光度 | 标准浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 平均吸光度 | 标准浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 平均吸光度 |
| 1 | 0.00 | 0.001 | 0.0 | 0.000 | 0.0 | 0.004 |
| 2 | 0.10 | 0.013 | 0.5 | 0.007 | 0.4 | 0.150 |
| 3 | 0.20 | 0.025 | 1.0 | 0.015 | 0.8 | 0.295 |
| 4 | 0.30 | 0.038 | 1.5 | 0.023 | 1.2 | 0.427 |
| 5 | 0.40 | 0.051 | 2.0 | 0.030 | 1.6 | 0.561 |
| 6 | 0.50 | 0.065 | 2.5 | 0.038 | 2.0 | 0.690 |
| $\bar{c}_0 / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | 0.25 | | 1.25 | | 1.00 | |
| 标准曲线 | $A=0.1277c+0.0002$ | | $A=0.0153c-0.0002$ | | $A=0.3425c+0.012$ | |
| 相关系数 | 0.9996 | | 0.9998 | | 0.9997 | |
| 岩心样品均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | 0.1986 | | 1.4566 | | 1.2327 | |
| 标准样品均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | 0.1305 | | 1.2273 | | 1.1218 | |
| s | 0.0004 | | 0.0002 | | 0.0036 | |

2.2.6 重复性测量引入的不确定度

对标准样品及岩心样品进行 10 次平行测试并计算重复测量的标准偏差 s , 标准不确定度 $u = \frac{s}{\sqrt{10}}$ 。计算得标准样品

$u_{\text{rel}(6\text{Cu})} = 0.01399$, $u_{\text{rel}(6\text{Pb})} = 0.01180$, $u_{\text{rel}(6\text{Zn})} = 0.00072$ 。岩心样品中 $u_{\text{rel}(6\text{Cu})} = 0.01148$, $u_{\text{rel}(6\text{Pb})} = 0.01049$, $u_{\text{rel}(6\text{Zn})} = 0.00074$ 。

2.3 合成标准不确定度

利用 $u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}(1)}^2 + u_{\text{rel}(2)}^2 + u_{\text{rel}(3)}^2 + u_{\text{rel}(4)}^2 + u_{\text{rel}(5)}^2 + u_{\text{rel}(6)}^2}$, 计算标准样品合成相对标准不确定度为, $u_{\text{rel}(\text{Cu})} = 0.03957$, $u_{\text{rel}(\text{Pb})} = 0.03450$, $u_{\text{rel}(\text{Zn})} = 0.01181$ 。岩心样品合成相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}(\text{Cu})} = 0.03855$, $u_{\text{rel}(\text{Pb})} = 0.03408$, $u_{\text{rel}(\text{Zn})} = 0.01194$ 。

合成标准不确定度 $u_c = \frac{cV}{m}$, 计算得标准样品 $u_{c(\text{Cu})} = 0.12910 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $u_{c(\text{Pb})} = 1.05842 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $u_{c(\text{Zn})} = 0.33124 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。岩心样品 $u_{c(\text{Cu})} = 0.19142 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $u_{c(\text{Pb})} = 1.24104 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $u_{c(\text{Zn})} = 0.36784 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 扩展不确定度

置信概率为 95% 时, 取包含因子 $k=2$ 计算扩展不确定度 U

$$U = 2u_c \quad (12)$$

则标准样品 $U_{(\text{Cu})} = 0.25820 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $U_{(\text{Pb})} = 2.11683 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $U_{(\text{Zn})} = 0.66247 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。岩心样品中 $U_{(\text{Cu})} = 0.38285 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $U_{(\text{Pb})} = 2.48207 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $U_{(\text{Zn})} = 0.73567 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

通过对岩石样品中铜、铅和锌含量测量结果不确定度的

评定及对六种来源不确定度的比较(图 2), 得出影响测量不确定度的主要因素为样品消解、标准系列的配制、标准曲线的拟合及重复性测量。标准样品中铜、铅和锌测量结果不确定度评定的结果均小于标准证书集中给定的不确定度。针对电热板消解, 火焰原子吸收光谱法测试岩石样品中铜、铅和锌含量的方法提出几点改进:

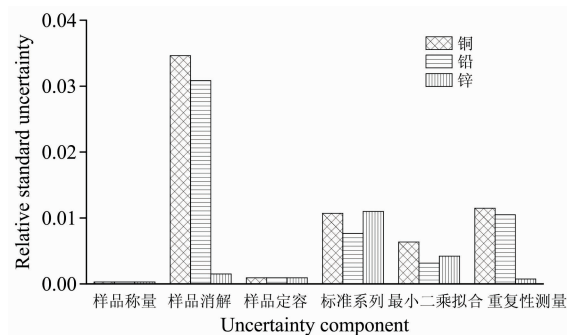


图 2 岩心样品中铜、铅和锌测量结果相对不确定度分量

Fig. 2 Relative uncertainty of copper, lead, and zinc in core sample

(1) 原子吸收光谱仪测试铅的吸光度较低, 而地质样品中铅含量往往偏低, 提出通过增加取样量或减小定容体积来提高试样溶液中铅的浓度, 提高吸光度值, 以降低不确定度。

(2) 标准系列浓度范围在一定程度上影响测试结果的准确性, 可以事先进行预实验确定待测试液中元素的粗略含量, 再进一步调整标准系列的浓度使其尽可能靠近未知样品中元素的含量, 拟合得到的标准曲线相关系数大于 0.9995

时,测试结果更准确可靠。

(3)增加标准系列浓度点与未知样品测量的次数,减小测量结果的标准偏差,以降低重复测量引入的不确定度。

(4)配制标准系列过程中减少稀释步骤,若有需要,尽量使用大量程、相对标准不确定度小的移液管,减小标准系列配制过程中引入的不确定度。

3 结 论

利用电热板消解,火焰原子吸收光谱法测定岩心样品中

铜、铅和锌的含量分别为 (4.965 ± 0.383) , (36.415 ± 2.482) 和 $(30.818 \pm 0.736) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过对各来源的不确定度分量进行计算,准确评定了测量结果的不确定度。提出了该方法前处理及测试流程上的几点改进,设法消除或减小这些因素的影响。因此,将测量结果不确定度的评定作为有效工具,指导改进分析方法及测试流程,在岩石样品微量元素含量准确测定工作中具有重要的意义。

References

- [1] WANG Zeng-huan, WANG Xu-nuo(王增焕,王许诺). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2014, 34(2): 44.
- [2] SONG Zu-feng, LU Xiang-dong, WANG Zhong-le, et al(宋祖峰,陆向东,王忠乐,等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2020, 40(9): 31.
- [3] KUAI Li-jun, ZHAN Xiu-chun, FAN Xing-tao, et al(蒯丽君,詹秀春,樊兴涛,等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2013, 32(6): 903.
- [4] HU Jian-ping, WANG Ri-zhong, DU Bao-hua, et al(胡健平,王日中,杜宝华,等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2018, 37(4): 388.
- [5] HE Pan-hong, YANG Zhen, GONG Zhi-xiang(贺攀红,杨珍,龚治湘). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2020, 39(2): 235.
- [6] State Administration for Market Regulation(国家市场监督管理总局). GB/T 27025—2019/ISO/IEC 17025: 2017, IDT. General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories(校验和校准实验室能力的通用要求). Beijing: Standards Press of China(北京:中国标准出版社), 2019.
- [7] Milde David, Pluhacek Tomas, Kuba Martin, et al. Talanta, 2020, 220: 121386.
- [8] Uemoto Michihisa, Makino Masanori, Ota Yuji, et al. Analytical Sciences, 2018, 34(6): 719.
- [9] Padmasubashini V, Hanuman V, Singh S B, et al. Atomic Spectroscopy, 2019, 40(5): 179.
- [10] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局). GB/T 14506.18—2010. Methods for Chemical Analysis of Silicate Rocks-Part 18: Determination of Copper Content(硅酸盐岩石化学分析方法 第18部分:铜量测定). Beijing: Standards Press of China(北京:中国标准出版社), 2011.
- [11] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局). GB/T 14506.19—2010. Methods for Chemical Analysis of Silicate Rocks-Part 19: Determination of Lead Content(硅酸盐岩石化学分析方法 第19部分:铅量测定). Beijing: Standards Press of China(北京:中国标准出版社), 2011.
- [12] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局). GB/T 14506.20—2010. Methods for Chemical Analysis of Silicate Rocks-Part 20: Determination of Zinc Content(硅酸盐岩石化学分析方法 第20部分:锌量测定). Beijing: Standards Press of China(北京:中国标准出版社), 2011.
- [13] Bich W, Cox M G, Harris P M. Metrologia, 2006, 43: S161.
- [14] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局). GB/T 27418—2017. Guide to the Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement(测量不确定度评定和表示). Beijing: Standards Press of China(北京:中国标准出版社), 2018.
- [15] Ministry of Environmental Protection(环境保护部). HJ 168-2020. Environmental Monitoring-Technical Guideline on Drawing and Revising Analytical Method Standards(环境监测分析方法标准制订技术导则). Beijing: China Environmental Press(北京:中国环境科学出版社), 2021.
- [16] Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China(中华人民共和国国土资源部). DZ/T 0130.3—2006. The Specification of Testing Quality Management for Geological Laboratories-Part 3: Chemical Components Analysis of Rock and Mineral Samples(地质矿产实验室测试质量管理规范;第三部分 岩石矿物样品化学成分分析). Beijing: Standards Press of China(北京:中国标准出版社), 2006.
- [17] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局). JJF 1036—2008. Verification Regulation of Electronic Balance(电子天平检定规程). Beijing: China Quality Supervision Press(中国质检出版社), 2008.
- [18] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局). JJG 196-2006. Verification Regulation of Working Glass Container(常用玻璃器皿检定规程). Beijing: China Metrology Publishing House(北京:中国计量出版社), 2007.

Uncertainty Evaluation and Method Improvement of Determination of Copper, Lead, and Zinc in Rocks by Atomic Absorption Spectrometry

HOU Ya-ru, LU Ji-long*, FAN Yu-chao, Abudusalamu · KADIER, TANG Xiao-dan, WEI Qiao-qiao, GUO Jin-ke, ZHAO Wei

College of Geoexploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China

Abstract The determination of trace elements in Geological Samples by Atomic Absorption Spectrometry is simple, rapid, accurate and economical, which has been widely used in geological laboratories. However, the complex pre-processing process and testing process will inevitably introduce uncertainty. According to the general requirements for the competence of inspection and calibration laboratories, the uncertainty of measurement results should be properly evaluated. In this study, the concentration of Cu, Pb, and Zn in the national standard rock sample and a core sample from the Qujia gold mine in Jiaodong were determined by Atomic Absorption Spectrometry after electric heating plate digestion. Three times the standard deviation of the blank samples test results was calculated as the detection limits. The results of the standard samples and core samples are by the requirements of DZ/T 0130.3—2006 on the accuracy and precision of the test. The bottom-up method was used to evaluate the uncertainty of results in the laboratory. The sources of measurement uncertainty were determined, including sample weighing, constant sample volume, sample digestion, preparation of standard series, least-square fitting and repeated measurement. The value and expanded uncertainty of six uncertainty components were accurately calculated. Among them, the last four components are the main sources of uncertainty. The results show that the uncertainty of the measurement results of copper, lead, and zinc in the standard samples are smaller than the uncertainty given in the standard certificate, the concentration of Cu, Pb, and Zn in the core sample is (4.965 ± 0.383) , (36.415 ± 2.449) , $(30.818 \pm 0.736) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The uncertainty of six sources is compared, and some improvements are put forward when the content of Cu, Pb, and Zn in rock samples is measured by this method; adjusting the sampling mass or constant volume to improve the concentration and absorbance of elements in the solution to be measured, adjusting the concentration of standard series to make it close to the concentration of elements in the solution to be measured, increase the measurement times of standard point and the solution to be measured, the pipette with small relative standard uncertainty should be used as much as possible if necessary in order to reduce the measurement uncertainty. Evaluating measurement uncertainty as an effective tool to guide the improvement of analytical methods and test process is of great significance in the accurate determination of trace elements in rock samples.

Keywords Atomic Absorption Spectrometry; Uncertainty; Rock; Copper; Lead; Zinc

(Received May 26, 2021; accepted Oct. 17, 2021)

* Corresponding author