

电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤全钾不确定度的评定与表示

张丽萍, 王久荣*, 许丽卫, 袁红朝, 贺 珍, 陈 闻, 耿梅梅

(中国科学院亚热带农业生态研究所重点实验室, 湖南 长沙 410125)

摘 要: 采用电感耦合等离子体发射光谱法对土壤地球化学样品(NST-4, 四川紫色土)中的钾含量进行测定, 并对测量结果进行不确定度评定与表示。分析了整个检测过程中产生不确定度的来源, 包括试样称样、标准溶液配制、校准曲线拟合、玻璃量具、仪器及实验重复性等分量, 并计算了各分量的相对标准不确定度, 发现测量结果不确定度受标准曲线稀释配制影响最大。按 GB/T 27418-2017《测量不确定度评定和表示》的规定进行评定, 土壤样品(NST-4, 四川紫色土)中钾含量为 20.2 g/kg 时的测量扩展不确定度是 0.7 g/kg ($k=2$, 置信概率为 95%)。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱仪; 不确定度; 土壤; 钾

钾元素是植物从土壤中吸收的重要矿物营养元素之一, 可以促进植株茎秆健壮, 改善果实品质, 增强植株抗寒能力等。土壤全钾包括水溶性钾、交换性钾、非交换性钾和结构态钾, 土壤全钾含量受成土母质、生物气候条件和土地利用方式等因素影响, 其含量反映了土壤钾素的总储量^[1]。目前测定土壤全钾的方法主要为碱融-火焰原子吸收法, 该法碱融需要银坩埚、加酸转移, 线性范围较窄, 整个测定流程操作繁琐^[2]。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、精密度和准确度高、多元素同时检测等优点, 被广泛用于土壤、水质、植物等样品的元素检测^[3-5]。早在 20 世纪 70 年代初, 国际上已有越来越多的学者认为使用“不确定度”代替“误差”更为科学, 测量的不确定度是测量可靠性的重要标志, 也是国际通用的最基本、最重要的特性指标之一, 因而随着国内越来越多的实验室进行资质认定, 不确定度现已在测量领域内广泛应用^[6-12]。测量不确定度是表征合理的赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数, 通过对测量不确定度的合理评定可以定量评价测量结果的质量, 并表示出测量的可信程度。本文采用 ICP-OES 法测定了土壤地球化学样品(NST-4, 四川紫色土)中钾含

量, 按照 GB/T 27418-2017《测量不确定度评定和表示》的规定讨论了测量过程中各种不确定度因素, 确定了不确定度的主要来源, 并对各不确定度分量进行了量化, 从而了解了测量过程中各个环节对测试结果的影响, 以便尽量减少实验过程中操作环节对结果的影响, 提高数据的可靠性。本文评定了 ICP-OES 法测量土壤中全钾含量的不确定度, 并给出了测量结果的置信区间, 为评定化学类检测类型的测量结果质量和方法的可靠性提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪(型号: ICP-OES 5110, Agilent, 美国), 电子天平(型号: ME602, METTLER TOLEDO, 美国), 一般实验常用仪器和设备。

1.2 实验试剂

硝酸、高氯酸、氢氟酸、盐酸均为优级纯, 购自上海沪试; 去离子水(18.2 Ω M/cm); 钾标准溶液(1000 μ g/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 土壤标准物质(NST-4, 四川紫色土, 中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所)。

1.3 实验制备

1.3.1 标准溶液制备

分别吸取 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00 mL 钾标准溶液(1000 μ g/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)于 5 个已检定的 100 mL 容量瓶中,

收稿日期: 2020-02-14; 录用日期: 2020-03-20

作者简介: 张丽萍(1985-), 女, 湖南浏阳人, 工程师, 硕士, 主要从事土壤植物氮、磷、钾等元素分析工作。E-mail: zlpap@isa.ac.cn。

通讯作者: 王久荣, E-mail: 964926489@qq.com。

用去离子水定容摇匀,配制成浓度为0、5、10、25、50 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液系列,按优化的仪器工作参数进行测定。

1.3.2 样品制备与分析

称取过0.149 mm筛的风干土样0.10 g,精确至0.0001 g,于聚四氟乙烯管中,加入3.0 mL硝酸、1.0 mL高氯酸和5.0 mL氢氟酸。置于赶酸仪上,于通风橱中由低温130 $^{\circ}\text{C}$ 渐渐升至200 $^{\circ}\text{C}$ 加热消化。适当摇动,达到良好的除硅效果(HF 与硅形成 SiF_4 ,蒸发),待冒出大量白色烟雾,继续加热至不再冒白烟为止,样品消化至近干。视管内残渣情况,继续加5.0 mL氢氟酸,0.5 mL高氯酸,重复以上消解过程。如果管内仅余白色残渣,可加入0.5 mL氢氟酸,将残渣硅除去,滴几滴高氯酸,再加热至近干。取下消化管冷却,加3 mol/L盐酸溶液10.0 mL,加热至残渣溶解,用去离子水转入100 mL容量瓶中,定容,混匀,制得待测溶液。同时做空白溶液的制备。静置澄清后用中速定量滤纸过滤,取8~9 mL待测溶液于优化好工作参数的电感耦合等离子体发射光谱仪进行检测(观察方向:径向),根据工作曲线得到待测溶液相应浓度。

1.3.3 数学模型

ICP-OES法测定土壤中全钾含量 $W(\text{K})$ 的计算公式为:

$$W(\text{K}) = \frac{c_i \times V}{m \times 1000}$$

式中: $W(\text{K})$ 为土壤中全钾含量, g/kg ; c_i 从工作曲线上读得待测溶液钾含量, $\mu\text{g/mL}$; V 为测试样品溶液的定容体积, mL; m 为样品质量, g; 1000为单位 mg/kg 换算为 g/kg 的转换系数,常数。

2 识别不确定度的来源

根据分析过程的描述及对计算模型分析,测量不确定度来源主要有:

(1)天平称取试样质量 m 引入的标准不确定度 $u(m)$,包括天平校准时产生的偏载误差引入的标准不确定度 $u(m_1)$ 、天平分辨率产生的误差引入的标准不确定度 $u(m_2)$ 、天平示值误差产生的误差引入的标准不确定度 $u(m_3)$ 和天平重复性误差产生的误差引入的标准不确定度 $u(m_4)$;

(2)待测溶液中全钾的浓度 c 引入的标准不确定度 $u(c)$,主要包括标准溶液配制时引入的标准不确定度 $u(c_1)$ 和工作曲线拟合时所引入的标准

不确定度 $u(c_2)$;

(3)待测溶液定容体积 V 引入的标准不确定度 $u(V)$,包括容量瓶检定时产生的误差引入的标准不确定度 $u(V_1)$ 和容量瓶体积温度变化引起的误差引入的标准不确定度 $u(V_2)$;

(4)重复性实验引入的标准不确定度 $u(\bar{x})$;

(5)仪器引起的不确定度 $u(e)$ 。

3 各标准不确定度分量的评定

3.1 天平称取试样质量 m 引入的标准不确定度 $u(m)$

3.1.1 天平校准时产生的偏载误差引入的标准不确定度 $u(m_1)$

根据天平检定证书,天平偏载误差为-0.5 mg,按均匀分布B类评定, $k=\sqrt{3}$,则天平偏载误差引入的不确定度为:

$$u(m_1) = 0.5/\sqrt{3} = 0.289 \text{ mg}$$

3.1.2 天平分辨率产生的误差引入的标准不确定度 $u(m_2)$

依据天平检定证书,天平分辨率为0.1 mg,按均匀分布B类评定, $k=\sqrt{3}$,则天平分辨率引入的不确定度为:

$$u(m_2) = 0.1/\sqrt{3} = 0.0577 \text{ mg}$$

3.1.3 天平示值误差产生的误差引入的标准不确定度 $u(m_3)$

方法中样品称取0.10 g,精确至0.0001 g,根据天平检定证书,当称样量不大于 $5 \times 10^4 \text{ mg}$ 时,天平示值误差为0.3 mg,按均匀分布B类评定, $k=\sqrt{3}$,则天平示值误差引入的不确定度为:

$$u(m_3) = 0.3/\sqrt{3} = 0.173 \text{ mg}$$

3.1.4 天平重复性误差产生的误差引入的标准不确定度 $u(m_4)$

依据天平检定证书,天平重复性误差为0.3 mg,按均匀分布B类评定, $k=\sqrt{3}$,则天平重复性误差引入的不确定度为:

$$u(m_4) = 0.3/\sqrt{3} = 0.173 \text{ mg}$$

样品称量时每次都需要清零,实际上是一次称样,因此,试样称量引入的合成标准不确定度 $u(m)$ 为:

$$u(m) = \sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2 + u(m_3)^2 + u(m_4)^2} \\ = 0.383 \text{ mg}$$

称取样品11次,其平均质量为0.1032 g,则相

对标准不确定度 $u_{rel}(m)$:

$$u_{rel}(m) = u(m)/m = 0.383/103.2 = 0.0037$$

3.2 待测溶液中全钾的浓度 c 的标准不确定度 $u(c)$

3.2.1 标准溶液配制时引入的标准不确定度 $u(c_1)$

3.2.1.1 标准溶液的相对不确定度 $u_{rel}(c_{11})$ 标准溶液的不确定度是电感耦合等离子体发射光谱仪测量土壤钾含量的不确定度来源之一, 直接影响测量结果的准确度。标准样品的不确定度通常由标准样品证书给出, 国家有色金属及电子材料分析测试中心标准样品证书上给出标准值为 $1000 \mu\text{g/mL}$, 相对扩展不确定度为 0.70% ($k=2$), 所以其相对不确定度为:

$$u_{rel}(c_{11}) = \frac{0.70}{2 \times 100} = 0.0035$$

3.2.1.2 标准工作溶液稀释配制的相对不确定度

$u_{rel}(c_{12})$ 使用经检定的 5 mL 移液管 (允许误差 0.025 mL) 分别移取 2.50 和 5.00 mL 的 $1000 \mu\text{g/mL}$ 标准溶液于 100 mL 容量瓶 (允许误差 0.10 mL) 中, 去离子水定容至刻度, 即得到 25 和 $50 \mu\text{g/mL}$ 标准溶液; 使用 1 mL 移液管 (允许误差 0.008 mL) 分别移取 0.50 和 1.00 mL 的 $1000 \mu\text{g/mL}$ 标准溶液于 100 mL 容量瓶 (允许误差 0.10 mL) 中, 去离子水定容至刻度, 即得到 5 和 $10 \mu\text{g/mL}$ 标准溶液; 根据检定证书, 移液管和容量瓶的检定温度为 22°C , 实验室的温度变化在 $\pm 5^\circ\text{C}$, 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 归纳配制标准工作液稀释过程中各标准溶液通过移液管和容量瓶引入的不确定度 (包括允许误差和由温度引起体积膨胀引入的标准不确定度), 符合均匀分布并按照 B 类评定, 计算结果见表 1。

表 1 标准工作溶液稀释引入的相对不确定度

标准溶液 ($\mu\text{g/mL}$)	移液管引起相对不确定度	容量瓶引起相对不确定度
5	$\sqrt{\left(\frac{0.008}{0.5 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3} \times 0.5}\right)^2} = 0.00926$	$\sqrt{\left(\frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3} \times 100}\right)^2} = 0.00084$
10	$\sqrt{\left(\frac{0.008}{1 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3} \times 1}\right)^2} = 0.00466$	$\sqrt{\left(\frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3} \times 100}\right)^2} = 0.00084$
25	$\sqrt{\left(\frac{0.025}{2.5 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2.5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3} \times 2.5}\right)^2} = 0.00581$	$\sqrt{\left(\frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3} \times 100}\right)^2} = 0.00084$
50	$\sqrt{\left(\frac{0.025}{5 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3} \times 5}\right)^2} = 0.00295$	$\sqrt{\left(\frac{0.10}{100 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3} \times 100}\right)^2} = 0.00084$

则标准工作溶液稀释配制的相对不确定度

$u_{rel}(c_{12})$ 为:

$$u_{rel}(c_{12}) = \sqrt{0.00926^2 + 0.00466^2 + 0.00581^2 + 0.00295^2 + 5 \times 0.00084^2} = 0.0124$$

合成相对不确定度 $u_{rel}(c_1)$ 为:

$$u_{rel}(c_1) = \sqrt{u_{rel}(c_{11})^2 + u_{rel}(c_{12})^2} = 0.0129$$

3.2.2 工作曲线拟合时所引入的相对不确定度

$u_{rel}(c_2)$

稀释配制的标准工作溶液经 ICP-OES 法测定其相应光谱强度, 结果如表 2 所示。

表 2 稀释配制的标准工作溶液测定相应光谱强度

标液浓度 c ($\mu\text{g/mL}$)	光谱强度 I_i (cps)						平均值 I (cps)
0	828	876	797	827	860	755	824
5	10293	10437	10416	10291	10265	10195	10316
10	20500	20421	20470	20415	20308	20564	20446
25	49991	49933	50039	50184	50101	50141	50065
50	99873	99310	99159	99523	99957	100321	99691

根据以上数据,以最小二乘法拟合直线方程: $I=1980.4c+621.36$ ($a=621.36$, $b=1980.4$), $R^2=1.000$ 。由标准溶液曲线拟合引入的相对不确定度计算如下:

$$u_{rel}(c_2) = \frac{\frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}}{c}$$

$$\text{其中 } S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [I_i - (a + bc_i)]^2}{n-2}}$$

式中, n 为标准曲线的溶液测量次数 $n=5 \times 6=30$; I_i 为实测光谱强度值; c_i 为 5 个标准溶液的浓度值; P 为待测样品实测液的测定次数 11 次; c 为待测溶液平均浓度 $21.58 \mu\text{g/mL}$; $\bar{c}$ 为标准曲线溶液平均浓度 $18.00 \mu\text{g/mL}$; S_R 为工作曲线的标准偏差。

把前面相应数据带入公式计算可得: $S_R=57.08$, $u(c_2)=0.0005$, 则待测溶液中全钾浓度 c 的相对不确定度 $u_{rel}(c)$ 为:

$$u_{rel}(c) = \sqrt{u_{rel}(c_1)^2 + u_{rel}(c_2)^2} = 0.0129$$

3.3 待测溶液定容体积 V 引入的标准不确定度 $u(V)$

3.3.1 容量瓶检定时产生的误差引入的标准不确定度 $u(V_1)$

根据容量瓶校准证书, 100 mL 容量瓶在 22°C 时, 允许误差为 0.10 mL, 符合均匀分布 B 类评定, $k=\sqrt{3}$, 则容量瓶体积允许误差引入的标准不确定度为:

$$u(V_1) = 0.10/\sqrt{3} = 0.0577 \text{ mL}$$

3.3.2 容量瓶体积温度变化引起的误差引入的标准不确定度 $u(V_2)$

100 mL 容量瓶在 22°C 检定, 实验室的温度变化在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内, 按均匀分布进行 B 类评定, $k=\sqrt{3}$, 则 100 mL 容量瓶由温度引起的标准不确定度为:

$$u(V_2) = 100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.061 \text{ mL}$$

则待测溶液定容体积的合成标准不确定度 $u(V)$ 及相对标准不确定度 $u_{rel}(V)$ 为:

$$u(V) = \sqrt{u(V_1)^2 + u(V_2)^2} = 0.084 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V) = u(V)/V = 0.084/100 = 0.00084$$

3.4 试验重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{x})$

检测方法重复性误差的不确定度属于 A 类不

确定度评定, 可用多次独立重复测量来进行评定。称取同一批样品 11 份, 按照 3.2 分析过程同时进行处理, 制备好待测溶液, 在相同的电感耦合等离子体发射光谱仪的条件下, 测定已制备好的 11 份待测溶液中钾的浓度, 实验数据和分析结果见表 3。

表 3 实验重复性土壤样品检测结果

序号	样品质量 (g)	定容体积 (mL)	检测浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	样品中钾含量 (g/kg)
1	0.1046	100	21.93	20.3
2	0.1033	100	21.65	20.3
3	0.1076	100	22.45	20.2
4	0.1001	100	20.84	20.1
5	0.1023	100	21.51	20.3
6	0.1072	100	22.46	20.3
7	0.1001	100	20.72	20.0
8	0.1016	100	21.30	20.3
9	0.1022	100	21.29	20.1
10	0.1046	100	21.85	20.2
11	0.1017	100	21.41	20.3
平均值	0.1032	100	21.58	20.2

则重复性实验引入的相对不确定度 $u_{rel}(\bar{x})$ 计算: 单次测量标准偏差为:

$$u(x_i) = s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = 0.110$$

平均值标准偏差为:

$$u_i = u(x_i)/\sqrt{n} = 0.110/\sqrt{11} = 0.0330$$

相对不确定度为:

$$u_{rel}(\bar{x}) = u(\bar{x})/\bar{x} = 0.0016$$

3.5 仪器引起的不确定度 $u(e)$

电感耦合等离子体发射光谱仪被校准了的最小光谱带宽及检出限、重复性及稳定性 (Zn、Ni、Mn、Cr、Cu、Ba), 根据校准证书得到测量结果的相对扩展不确定度为: 2.0%, $k=2$ 。则仪器的相对不确定度为:

$$u_{rel}(e) = 2/(2 \times 100) = 0.010$$

4 合成标准不确定度

通过分析影响土壤钾含量测定结果的相对不确定度分量结果, 发现其中标准溶液配制引入的不确定度最大, 而影响钾含量测定结果的合成相对标准

不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{rel}(w) &= \sqrt{u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(c)^2 + u_{rel}(V)^2 + u_{rel}(\bar{x})^2 + u_{rel}(e)^2} \\ &= \sqrt{0.00371^2 + 0.0129^2 + 0.00084^2 + 0.0016^2 + 0.010^2} \\ &= 0.0168 \end{aligned}$$

当采用酸溶-ICP-OES法测定土壤地球化学样品(NST-4, 四川紫色土)中钾含量为20.2 g/kg时, 合成标准不确定度为:

$$u_w = u_{rel}(w) \times 20.2 = 0.0168 \times 20.2 = 0.34 \text{ g/kg}$$

5 扩展不确定度

当该测量误差的分布类型属于正态分布, 置信水平为95%, 扩展因子 $k=2$ 时, 则扩展不确定度为:

$$U = 0.34 \times k = 0.34 \times 2 = 0.7 \text{ g/kg}$$

6 结论

本文评定了ICP-OES法测定土壤中全钾含量的测量不确定度, 利用可得到的信息, 讨论了测量不确定度的来源, 如对样品称样质量 m 、待测溶液中钾含量 c 、线性曲线拟合、待测溶液定容体积 V 、重复性实验、仪器等产生的不确定度分量进行量化, 得到土壤地球化学样品(NST-4, 四川紫色土)中钾含量为20.2 g/kg的测量扩展不确定度是0.7 g/kg(它是由标准不确定度乘以2修约得到的); 发现当采用多次重复测量数据平均值作为最后结果时, 标准溶液稀释配制引入的不确定度最大, 但若以单次结果作为测量结果时, 方法重复性引入的不

确定度更大。因此, 在采用ICP-OES法测定土壤中全钾含量时, 标准溶液配制应给予足够的重视, 且建议报出数据时尽量做两个以上的实验重复, 以减小土壤全钾测量结果的分散性, 使测量结果的表达更加客观和真实。

参考文献:

- [1] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010.
- [2] LY/T 1234-2015, 森林土壤钾的测定[S].
- [3] 魏双, 王力强, 郑智健. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤样品中的硼[J]. 地质调查与研究, 2019(4): 256-258, 262.
- [4] 宋鉴达, 白龙律, 金学俊, 等. 利用电感耦合等离子体发射光谱仪测定水培人参与传统土培人参中的无机元素的研究[J]. 人参研究, 2019(6): 7-9.
- [5] 何炎娇. ICP-AES法测定土壤中镉元素的干扰分析[J]. 世界有色金属, 2019(20): 283-284.
- [6] 刘蜜, 范洪黎, 柴晓, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效锌含量的不确定度评估[J]. 中国土壤与肥料, 2018(2): 170-175.
- [7] 李沃颖, 卢嘉华, 黄慧燕, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定镍钴锰氢氧化物中硫酸根含量的不确定度评定[J]. 分析测试技术与仪器, 2019, 25(2): 135-140.
- [8] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL01-G003 测量不确定度的要求[M]. 北京: 中国计量出版社, 2019.
- [9] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL006 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2018.
- [10] GB/T 27418-2017, 测量不确定度评定和表示[S].
- [11] GB/T 27025-2008, 检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [12] ISO/IEC 17025-2017, 检测及校准实验室能力通用要求[S].

Evaluation and expression of measurement uncertainty in determination of total potassium in soil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry

ZHANG Li-ping, WANG Jiu-rong*, XU Li-wei, YUAN Hong-zhao, HE Zhen, CHEN Wen, GENG Mei-mei (Key Laboratory of the Institute of Subtropical Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changsha Hunan 410125)

Abstract: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry was used to determine the potassium content in soil geochemical samples (NST-4, Sichuan purple soil), and the uncertainty of the measurement results was evaluated and expressed. Analyzed the sources of uncertainty in the testing process, including sample weighing, standard solution preparation, calibration curve fitting, glass measuring tools, instruments and test repeatability components, and calculated the relative standard uncertainty of each component, and it was found that the uncertainty of measurement result was most affected by the dilution and preparation of the standard curve. Evaluation according to GB/T 27418-2017 "Evaluation and expression of uncertainty in measurement", the expanded uncertainty of measurement for soil samples (NST-4, Sichuan purple soil) with potassium content of 20.2 g/kg was 0.7 g/kg (a coverage factor $k=2$, at probability 95% level).

Key words: inductively coupled plasma optical emission spectrometry; uncertainty of measurement; soil; potassium