

# 原子荧光法测定考核水样中砷的不确定度评定

荀 晔(江苏省建湖县疾病预防控制中心 224700)

**【摘要】** 目的 建立原子荧光法测定考核水样(编号:103)中砷含量的不确定度分析方法,以评定测量结果的可信度。**方法** 根据方法以 GB/T5750.6-2006,建立不确定度的数学模型,应用测量不确定度评定理论,结合实验方法,确定和计算测定过程各不确定度分量。**结果** 得出该法测定考核水样中砷含量为 0.060 4 mg/L 时的扩展不确定度为 0.002 7 mg/L(K=2);不确定度最主要的来源是绘制工作曲线中产生。**结论** 此方法适用于评估 AFS 仪测定考核水样中砷含量的不确定度。

**【关键词】** 不确定度; 原子荧光法; 生活饮用水; 砷

DOI:10.3969/j.issn.1672-9455.2010.23.012

中图分类号:R122.11

文献标志码:A

文章编号:1672-9455(2010)23-2584-03

Uncertainty evaluation of arsenic in water sample detected by atomic fluorescence spectrometry XUN Ye, Jianhu County Center of Disease Prevention and Control, Jianhu, Jiangsu 224700, China

**【Abstract】 Objective** To establish the analytical method of uncertainty of arsenic content in water sample by atomic fluorescence spectrometry(AFS) for evaluating the reliability of the detection results. **Methods** According to GB/T5750.6-2006, the mathematical model of uncertainty was established. Using uncertainty of measurement evaluation theory and combining with the experimental methods, the components of various uncertainties in the process of detection were determined and calculated. **Results** When the arsenic content in water sample was 0.0604 mg/L, the expanded uncertainty was 0.0027 mg/L(K=2) by this method. The main origin of uncertainty was caused by drawing the working curve. **Conclusion** This method is suitable to evaluate the uncertainty of arsenic content in water sample detected by AFS.

**【Key words】** uncertainty; atomic fluorescence spectrometry; drinking water; arsenic

任何测量系统测试的目的,都是要得出被测量的真实值。但在实际工作中,要想获得测量的真值是不可能的。为评价测定结果的质量,需要进行不确定度评定。为此,作者对 2010 年省地方病环境研究所发放质控考核水样中砷采用 AFS 仪检测,并对测定结果的不确定度进行分析,建立一套合理的评定方案。

## 1 材料与方法

**1.1 考核样品条件** (1)考核样品:由江苏省地方病环境研究所发放,含砷水样(编号:103 号);(2)考核要求:使用国家标准<sup>[1-3]</sup>方法,将水样样品吸取 10 mL 用纯水定容到 250 mL(稀释 25 倍),报告稀释后的测定结果;单位为 mg/L;报告结果为小数点后 4 位。

**1.2 仪器与试剂** AFS-230E 型双道原子荧光光度计,砷硒特制空心阴极灯(北京海光仪器公司);盐酸:优级纯( $\rho_{20} = 1.19$  g/mL);硼氢化钾溶液(20 g/L):称取 10.0 g 硼氢化钾并使其溶于 500 mL 的氢氧化钠溶液(2 g/L)中;5%盐酸液;砷标准储备液 $[\rho(\text{AS}) = 1000 \mu\text{g/mL}]$ ,编号 GBW08611 由中国计量科学研究院提供;砷标准使用液 $[\rho(\text{AS}) = 1.00 \mu\text{g/mL}]$ :用 10 mL 移液管、100 mL 容量瓶分 3 次将 1 000  $\mu\text{g/mL}$  的砷标准储备溶液逐级稀释成 1.00  $\mu\text{g/mL}$  标准应用液,临用前现配。实验纯水电阻率为 18.2 m $\Omega$ /cm。

**1.3 仪器条件** 负高压 280 V;灯电流 30 mA;载气流量 400 mL/min;屏蔽气流量 900 mL/min;原子化器高度 8 mm;原子化器加热温度 200  $^{\circ}\text{C}$ 。延时时间 1 s;读数时间 10 s。

**1.4 测定方法** 开机,设定仪器最佳工作条件,点燃原子化器,稳定 30 min 后开始测定标准系列及样品荧光强度,绘制标准曲线,计算回归方程( $Y = a + bX$ )。式中:Y-荧光强度(A) b-

斜率;X-标准浓度,mg/L;a-截距<sup>[4-5]</sup>。

**1.5 数学模型** 根据原子荧光法测量过程,水样中砷含量计算公式: $C = \frac{C_x \times V_2}{V_1}$ 式中 C 水样中砷的含量  $\mu\text{g/mL}$ 。C 试样中

砷的含量( $\mu\text{g/mL}$ ), $C_x$  试样中砷的含量( $\mu\text{g/mL}$ )由试样荧光强度 Y 在工作曲线上计算求得。 $V_1$ -取水样体积 mL。 $V_2$ -样品测定定容体积 mL(当水样不经稀释,直接测量时, $C = C_x$ )。

## 2 结果

**2.1 不确定度来源分析** 根据测试过程和计算方法,测量不确定度主要来源,(1)取样产生的不确定度;(2)绘制标准曲线求 X 及配制标准溶液系列(或标准物质)产生的不确定度;(3)测量重复性产生的不确定度;(4)如有稀释还应考虑  $V_1, V_2$  输入量。

### 2.2 不确定度分量计算

**2.2.1 取样体积产生的不确定度** 将质控砷水样分 2 次稀释,用 10 mL A 级大肚移液管吸取 10 mL 用纯水定容到 250 mL A 级容量瓶(稀释 25 倍),再用 10 mL A 级大肚移液管吸取 10 mL 到 100 mL A 级容量瓶,加纯水定容(再稀释 10 倍),报告结果时乘以 10(注:检测时发现荧光强度过高,再稀释 10 倍)。

(1)10 mL A 级大肚移液管的最大允许误差(MPE)为  $\pm 0.020$  mL,按矩形分布采用 B 类评定  $K = \sqrt{3}$ ,则其不确定度分量  $U(V_1)$ 为: $U(V_1) = \frac{|MPE|}{K} = \frac{0.020}{\sqrt{3}} = 0.012$  mL。

其相对不确定度分量  $U_{rel}(V_1) = \frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{0.012}{10} = 0.0012$ 。

(2)100 mL A 级容量瓶(MPE =  $\pm 0.10$  mL)按矩形分布采用 B 类评定  $K = \sqrt{3}$ ,则其不确定度分量  $U(V_{100})$ 为: $U(V_{100})$

$= \left| \frac{MPE}{K} \right| = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mL}$ 。其相对不确定度分量

$$U_{rel}(V_{100}) = \frac{u(v_{100})}{V_{100}} = 0.058/100 = 0.00058。$$

(3) 250 mL A 级容量瓶 (MPE = ±0.15 mL) 按矩形分布采用 B 类评定  $K = \sqrt{3}$ ，则其不确定度分量  $U(V_{250})$  为  $U(V_{250}) =$

$$\left| \frac{MPE}{K} \right| = \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.086 \text{ mL}。其相对不确定度分量$$

$$U_{rel}(V_{250}) = \frac{u(v_{250})}{V_{250}} = 0.086/250 = 0.00034。$$

综上分量合成的标准不确定度、相对标准不确定度分别

$$为: u_{rel}(c) = \sqrt{\sum_{k=1}^4 u_{rel}^2(v_k)} = \sqrt{\left(\frac{0.02/\sqrt{3}}{10}\right)^2 + 2\left(\frac{0.10/\sqrt{3}}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.15/\sqrt{3}}{250}\right)^2} = \sqrt{0.0012^2 + 2 \times 0.00058^2 + 0.00034^2} = 0.00183。$$

### 2.2.2 测量溶液浓度的不确定度

(1) 绘制标准曲线求 X 产生的不确定度评定  $U(C_x)$  根据回归方程  $Y = a + bX$  由样品测得荧光强度反推样品浓度的计算公式为  $X = \frac{Y - a}{b}$ 。式中  $y$ - 荧光强度 (A);  $a$ - 工作曲线截距;  $b$ - 工作曲线斜率;  $x$ - 测式液中砷的浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )。配制浓度为 1.0、3.0、5.0、7.0、10.0、20.0 ( $\mu\text{g/L}$ ) 标准系列, 每一个标准测量 2 次, 结果见表 1。

表 1 工作曲线砷与对应吸光度

序号	砷标准浓度 $x_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	荧光强度 $y_i$ (A)	$a + bx_i$	$[y_i - (a + bx_i)]^2$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	1.0	166.415	169.135	7.392961	44.44
2	1.0	165.526	169.135	13.017664	44.44
3	3.0	458.820	461.860	9.229444	21.78
4	3.0	459.210	461.860	7.011904	21.78
5	5.0	761.895	754.585	53.479969	7.11
6	5.0	761.782	754.585	51.84	7.11
7	7.0	1044.010	1047.310	10.863616	0.444
8	7.0	1044.012	1047.310	10.850436	0.444
9	10.0	1490.057	1486.398	13.432225	5.445
10	10.0	1490.112	1486.398	13.8384	5.445
11	20.0	2948.113	2950.023	3.606201	152.113
12	20.0	2948.002	2950.023	4.0401	152.113
$\Sigma$	92	-	-	198.60292	462.667

注:  $r = 0.9999$ ,  $a = 22.664$ ,  $b = 146.369$ 。- 表示无数据。

将质控样品水样按要求测量发现荧光过高, 又稀释 10 倍, 再用 10 mL 移液管吸取样品至 100 mL 容量瓶中, 在重复试验中重复测量 10 次, 结果见表 2。

表 2 考核水样重复性试验结果表

项目	重复 5 次				
	1	2	3	4	5
荧光强度 $Y_i$ (A)	905.76	963.075	958.494	960.630	924.377
浓度 $c_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	6.0317	6.4200	6.3932	6.4078	6.1601
重复次数	6	7	8	9	10
荧光强度 $Y_i$ (A)	961.084	965.6803	942.438	962.577	962.797
浓度 $c_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	6.4109	6.4423	6.2835	6.4211	6.4226

注:  $c_{10\text{倍稀释}} = \sum_{i=1}^{10} c_i = 6.3398 \mu\text{g/L}$ ,  $s = 0.139$ 。

用已知标准样品校正考核水样浓度。国家环保总局编号为 200425, GSBZ50004-88 [ $\rho(\text{AS}) = 0.153 \text{ mg/L}$ ], (不确定度

$\pm 0.026 \text{ mg/L}$ , 相对不确定度  $U_{rel} = \frac{0.026}{2} = 0.013 \mu\text{g/mL}$ ) 的

标准样品稀释 50 倍, 浓度为  $3.06 \mu\text{g/L}$ , 实际测得为  $3.2298 \mu\text{g/L}$ , 则样品实际测得结果校正为:  $\bar{C}_{10\text{倍稀释}} = C \text{标} \times C \text{样测} / C \text{标测} = 6.3398 \times 3.06 / 3.2298 = 6.043 \mu\text{g/L}$ ,  $C_{\text{稀释}} = 10 \times 6.043 \mu\text{g/L} = 60.43 \mu\text{g/L} = 0.0604 \text{ mg/L}$ 。由工作曲线变动性引起的浓度  $C_x$  的不确定度分量  $U(C_x)$  为  $U$ : 其中  $U(c_x) =$

$$\frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 0.0143 \mu\text{g/L}。其中  $S_{y/x} =$$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (a + bx_i)]^2}{n - 2}} = 4.4565, \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 7.67 \mu\text{g/L}。由工$$

作曲线变动性引起的浓度  $C_x$  的相对不确定度分量为  $U_{rel}$ :  $U_{rel} = \frac{u(C_{\text{样}})}{\bar{c}} = \frac{0.0143}{6.3398} = 0.00226 \mu\text{g/L}$ 。式中:  $S_{y/x}$  工作曲线变动性标准差;  $\bar{x}$  为标准系列浓度的平均值;  $p$  为被测样品溶液测量次数  $p = 5 \times 2 = 10$ ;  $n$  为标准系列浓度测量次数  $n = 6 \times 2 = 12$ ; 从而求得被测样品量的不确定度。

(2) 标准溶液不确定度分量  $U(C_s)$  标准溶液的不确定度分量是由标准液浓度的不确定度和分取标准溶液的体积及溶液稀释体积的不确定度构成。

① 标准溶液不确定度分量  $U(C_{s0})$  砷标准溶液 (GBW08611) 标准值  $C_{s0} = 1000 \mu\text{g/mL}$ , 其证书上给出的扩展

$$不确定度  $U = 1 \mu\text{g/mL}$ ,  $K = 2$ , 其标准不确定度  $U(C_{s0}) = \frac{u}{kl}$$$

$$= \frac{1}{2} = 0.5 \mu\text{g/mL}, 相对标准不确定度  $U(C_{s0}) = \frac{u(C_{s0})}{C_{s0}} =$$$

$$\frac{0.5}{1000} = 0.0005。$$

② 由标准溶液不确定度逐级稀释产生的不确定度分量  $U(C_{AL})$  用 10 mL A 级大肚移液管 (MPE = ±0.020 mL)。100 mL A 级容量瓶 (MPE = ±0.10 mL), 分 3 次将 1000  $\mu\text{g/mL}$  的砷标准溶液逐级稀释成 1.000  $\mu\text{g/L}$  标准应用液。  $C_{AL} = c_{al} \times v_1 \times v_3 \times v_5 / (v_2 \times v_4 \times v_6)$ 。由于在 3 次稀释中使用不同的移液管和容量瓶, 相关系数  $r = 0$ , 可直接用方和根计算而在于不必求灵敏系数。  $u_{rel}^2(C_{al}) = u_{rel}^2(C_{s0}) + \sum_{i=1}^6 u_{rel}^2(V_k)$ ;

$$u_{rel}(C_{al}) = \sqrt{u_{rel}^2(C_{s0}) + \sum_{k=1}^6 u_{rel}^2(V_k)} =$$

$$\sqrt{0.005^2 + \left(\frac{0.02/\sqrt{3}}{10}\right)^2 \times 3 + \left(\frac{0.10/\sqrt{3}}{100}\right)^2 \times 3} = 0.00229。$$

再用 5 mL A 级滴定管 (MPE = ±0.0150 mL) 分取 0.10、0.30、0.50、0.70、1.00、2.00 mL 定容至 100 mL, 按三角分布进行评定标准不确定度为  $\frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.0061$ , 6 次移液应用液的

相对标准不确定度可用其均方根计算:  $U_{rel}(C_{a2}) =$

$$\sqrt{\left(\frac{0.0061}{0.1}\right)^2 + \left(\frac{0.0061}{0.3}\right)^2 + \left(\frac{0.0061}{0.5}\right)^2 + \left(\frac{0.0061}{0.7}\right)^2 + \left(\frac{0.0061}{1.0}\right)^2 + \left(\frac{0.0061}{2.0}\right)^2} = 0.06536。$$

③ 标准溶液相对标准不确定度分量  $U(C_0)$ :  $U_{rel}(C_0) = \sqrt{u_{rel}^2(C_{a1}) + u_{rel}^2(C_{a2})} = \sqrt{0.00229^2 + 0.06536^2} = 0.02080。$

### 2.2.3 测量重复性不确定度分量评定 对样品进行 10 次重

复测定, 计算标准差:  $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (c_i - \bar{c})^2}{10 - 1}} = 0.139 \mu\text{g/L}$ 。标准不

确定度  $U(S)$ :  $Y(s) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.139}{\sqrt{10}} = 0.04396 \mu\text{g/L}$ 。相对不确

定度  $U_{rel}: U_{rel} = \frac{u(s)}{\bar{c}} = \frac{0.04396}{6.3398} = 0.006934 \mu\text{g/L}$ 。

### 2.3 合成标准不确定度评定

各个确定度分量相互独立,采用相对不确定度用方和根合成  $u_{rel}(c) = \sqrt{u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(c_x) + u_{rel}^2(c_s) + u_{rel}^2(S)} = \sqrt{0.00183^2 + 0.00226^2 + 0.0208^2 + 0.006934^2} = 0.00221$ 。  
 $u(c) = u_{rel}(c) \times c = 0.0221 \times 60.43 = 1.336 \mu\text{g/L}$ 。

### 2.4 扩展不确定度评定

根据 JJF1135-2005 和 EURACHEM/CTTAC 量化分析测量不确定度指南,在化学分析结果不确定度的评定中,推荐采用  $K=2$  计算扩展不确定度  $U$ 。 $U = K \times U(C) = 2 \times 1.336 = 2.67 \mu\text{g/L}$ 。

### 2.5 测量结果的报告

考核水样中砷浓度  $\rho(\text{As}) = (60.43 \pm 2.67) \mu\text{g/L} = (0.0604 \pm 0.0027) \text{mg/L}$ ,  $k=2$ , 见表 3。

表 3 AFS 测定质控水样砷不确定度汇总

不确定度来源	评定方法	标准不确定度	相对标准不确定度
取样体积	B类	—	0.00183
工作曲线求样品浓度	A类	0.0143 $\mu\text{g/L}$	0.00226
标准溶液浓度及稀释	B类	1.00 $\mu\text{g/mL}$	0.00229
标准溶液	B类	—	0.06536
分取体积	B类	—	0.0208
测量重复性 S	A类	0.04396 $\mu\text{g/L}$	0.006934
合成不确定度	合成	2.67 $\mu\text{g/L}$	0.0441
扩展不确定度	扩展	1.336 $\mu\text{g/L}$	—

注:—表示无数据。

(上接第 2583 页)

方法,若插管顺利而无尿液流出,或仅有少量的新鲜尿液,或从导尿管中抽出血块均应高度怀疑膀胱破裂。以膀胱灌注实验确定膀胱是否破裂简单易行,灌注生理盐水 300~400 mL,抽出液体量与灌入量不符提示膀胱破裂。应注意灌注量不宜太少,否则易引起假阴性。本组 29 例经此检查而确诊。然而有时因裂口小,膀胱裂口可暂时被肠管或大网膜、血块阻塞,膀胱逼尿肌收缩、裂口周围水肿等,致使注水实验呈假阴性,本组 3 例有这样的情况,其中 2 例经腹腔穿刺抽出血性尿液确诊,1 例经膀胱逆行造影确诊,另有 1 例女性患者在 Foley/s 三腔尿管行导尿过程中其中因阴道壁破裂,导尿管插入阴道内,误认为未从尿道口插入。膀胱逆行造影是诊断膀胱破裂的可靠方法,方法得当,准确率可达 85%~100%<sup>[3]</sup>,造影剂的注入量和摄片方法是避免假阳性的关键。应先注入 250~300 mL 造影剂,摄正位片,如无外溢,再灌入 150 mL,摄正位、双侧斜位片,然后将造影剂排空冲洗后再摄正位片,但在病情危重或需要减少搬动时即难以进行。腹腔穿刺法能抽到大量的淡红色尿液,无疑亦为诊断腹膜内型膀胱破裂的佐证。

创伤性膀胱破裂多合并有骨盆骨折及其他脏器损伤,往往有休克表现,应积极抢救治疗<sup>[4-5]</sup>。本组 21 例(55.26%)伴有休克,所以,收治后应积极纠正休克,为下一步治疗创造条件。膀胱破裂一旦确诊,即应手术治疗。手术原则为:修补膀胱,膀胱造瘘,耻骨后间隙引流。对腹膜内型膀胱破裂,术中除吸尽腹腔内尿液外,尚需置管引流腹腔。如系混合型,在膀胱修补并造瘘后,腹腔和耻骨后间隙应分别予以充分引流。修补膀胱后,是否膀胱造瘘应根据术中情况而定。膀胱损伤严重,裂口大者用膀胱造瘘,否则可单纯留置 Foley/s 三腔尿管 7~10 d

### 3 讨论

通过对用氢化物原子荧光法测定质控考核水样中砷的不确定度进行分析评定,发现标准溶液引入及标准工作曲线;重复性测定的不确定度分量占较大的比例,因此,测定过程中对这 3 个方面应给予足够的重视,得到其最主要的不确定度来源是绘制工作曲线,在移取标准溶液体积时,量小引入相对不确定度就大,故在绘制工作曲线时宜采用适中浓度的标准溶液。仪器变动性不确定度已在测量重复性不确定度分量中包含,不再评定。随着实验室条件的改善,环境状态能调节控制,其产生的影响可忽略。

### 参考文献

- [1] 中国国家质量监督检验检疫总局. JJF1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国计量出版社,1999.
- [2] 中国国家标准委员会. GB/T5750. 6-2006. 生活饮用水标准检验方法金属指标[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [3] 杜洪凤,朱岚. 原子荧光光谱法测定食品中砷的不确定度[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(10):1068-1070.
- [4] 方跃强,马冰洁. 氢化物原子荧光法测定生活饮用水中砷的不确定度评定[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(3):542-543.
- [5] 李淑敏,李连元. 氢化物原子荧光法测定饮用水中砷含量的不确定度分析[J]. 现代科学仪器,2007,17(5):122-124.

(收稿日期:2010-07-13)

加膀胱持续冲洗 2 d。本组 5 例属后者,引流冲洗也很通畅,痊愈出院。对于腹膜外型膀胱破裂,有报道认为,根据患者情况可单纯留置尿管而避免手术<sup>[6-7]</sup>,本组只有 1 例采用非手术疗法。作者认为对一些腹膜外型的膀胱破裂,如裂口小、膀胱出血不严重且不需要剖腹探查其他脏器损伤,非手术疗法亦可取得满意的效果。

### 参考文献

- [1] 余家俊,庞俊,杨嗣星,等. 创伤性膀胱破裂的诊断与治疗(附 47 例报告)[J]. 临床外科杂志,2003,11(2):107-108.
- [2] Hayes EE, Lang GJ. Pelvic ring injury with urologic trauma: a report of bladder extravasation into the hip joint[J]. Am J Orthop, 2000, 29: 885-888.
- [3] 吴阶平,马永江. 实用泌尿外科学[M]. 北京:人民军医出版社,1993:282-284.
- [4] 靳风烁. 加强泌尿生殖系损伤诊治的研究[J]. 中华创伤杂志,2000,16(9):517-518.
- [5] Cass AS. Management of extraperitoneal rupture of bladder caused by external trauma[J]. Urology, 1989, 33(3): 179-183.
- [6] 吴川革,郑祥奇,王陆希,等. 交通事故致膀胱破裂合并严重多发伤的诊治[J]. 创伤外科杂志,2003,5(1):61.
- [7] 张军卫,靳风烁,李黔生,等. 创伤性后尿道狭窄或闭锁的腔内治疗[J]. 创伤外科杂志,2001,3(4):249-251.

(收稿日期:2010-07-12)