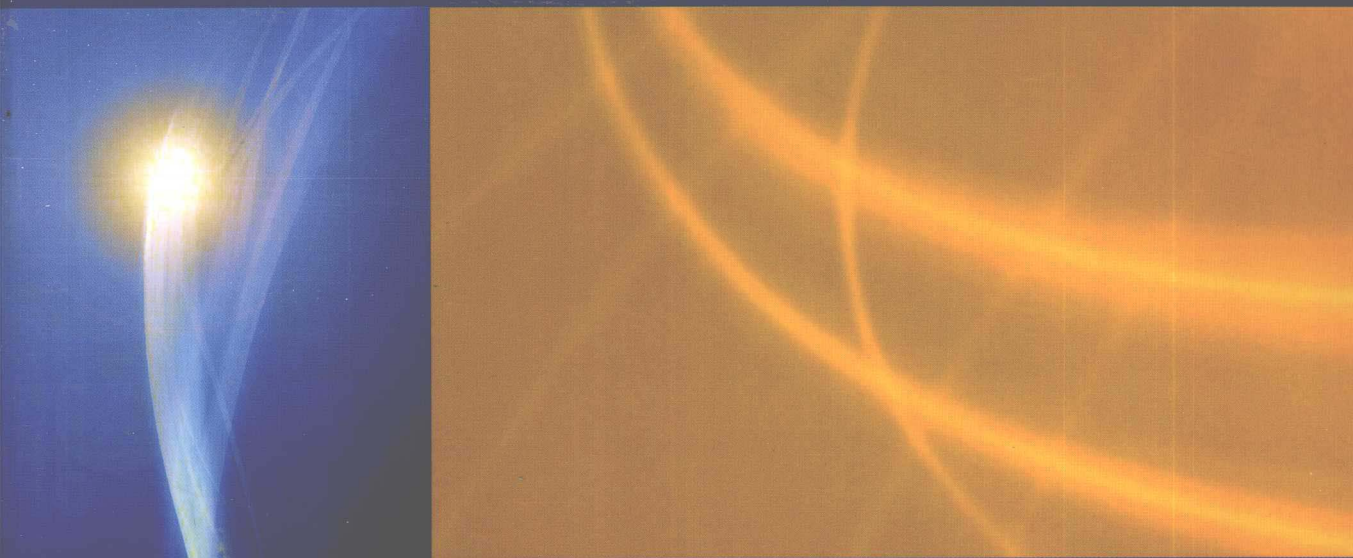




Practical Plasma Emission Spectrum Analysis Technology

实用等离子体发射 光谱分析技术

周西林 李启华 胡德声 主编



国防工业出版社
National Defense Industry Press

内 容 简 介

本书涵盖了等离子体发射光谱分析基础知识和现代分析仪器检测技术,介绍了相关基础知识(不确定度、标准物质、数据处理等)、仪器安装及维护保养、等离子体发射光谱分析基本原理、等离子体发射光谱仪器结构单元及特性(气路系统、RF 发生器系统、光源系统、进样系统、分光系统、检测系统)、前处理、仪器操作经验与故障排除技术、黑色金属应用、有色金属应用、矿物及硅酸盐应用试料、有机物进样技术的应用和其他方面应用等。

本书可供学习化学分析专业知识的学生,化学检测分析学员,初级、中级、高级工业化学分析工以及工厂化验室岗位培训教师,理化检测中心、科研单位和大专院校等有关科技人员使用及参阅。

图书在版编目(CIP)数据

实用等离子体发射光谱分析技术/周西林,李启华,胡德声主编. —北京:国防工业出版社,2012. 5
ISBN 978-7-118-08099-5

I. ①实... II. ①周...②李...③胡... III. ①等离子体
—发射光谱分析 IV. ①O657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 102006 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 16 $\frac{1}{4}$ 字数 410 千字

2012 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 45.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

编写人员名单

主 编 周西林 李启华 胡德声

副主编 李 芬 蔡可可

编写成员 (以姓氏笔画为序)

朱铁民	新疆可众维矿业有限公司
孙新平	重庆宗申动力机械股份有限公司
李 芬	重庆工业职业技术学院
李木其	北京北机机电工业有限责任公司
李启华	重庆长安工业(集团)有限责任公司
李夏庆	重庆华邦制药股份有限公司
张光海	首钢集团贵阳钢铁公司
杨福成	重庆市第六人民医院
周西林	重庆市计量质量检测研究院
胡德声	重庆工业职业技术学院
贾海平	北京北机机电工业有限责任公司
蔡可可	江西东华计量测试研究所

前 言

为了适应生产企业现代化生产的快节奏;提高光谱分析人员的能力;提高等离子体发射光谱仪器分析的检测工作效率及质量;更好地为学习化学专业知识的学生、化学检测分析学员、工业化学分析工、工厂实验室、科研单位和大专院校等有关科技人员提供实实在在的经验借鉴,我们编写了《实用等离子体发射光谱分析技术》,本书依据作者二十余年来的相关生产及科研经验、相关最新实用国家标准资料、重庆市光谱学会举办的等离子体发射光谱分析学术交流会及培训班教学经验等精心撰写而成。

本书涵盖了等离子体发射光谱分析基础知识和现代分析仪器检测技术,全书由基础知识、仪器安装及维护保养、等离子体发射光谱分析基本原理、等离子体发射光谱仪器结构单元及特性(气路系统、RF 发生器系统、光源系统、进样系统、分光系统、检测系统)、样品前处理、仪器操作经验与故障排除技术、黑色金属应用、有色金属应用、矿物及硅酸盐应用、有机物进样技术的应用和其他方面应用等 11 章组成。

全书由周西林负责统稿,李启华负责校对,胡德声负责整理。编写人员分工如下:

第 1 章:李启华、蔡可可、贾海平、李木其;第 2 章:周西林;第 3 章:胡德声、李芬、李启华;第 4 章:周西林;第 5 章:5.1 节李夏庆;5.2 节蔡可可;5.3 节李芬;5.4 节~5.7 节周西林;第 6 章:6.1 节~6.6 节周西林;6.7 节~6.9 节胡德声;第 7 章:7.1 节、7.2 节张光海;7.3 节、7.4 节李启华;7.5 节、7.6 节周西林;第 8 章:8.1 节、8.2 节、8.8 节、8.9 节孙新平;8.3 节~8.5 节李启华;8.6 节、8.7 节、8.10 节、8.11 节周西林;第 9 章:9.1 节、9.2 节周西林、蔡可可;9.3 节朱铁民;第 10 章:周西林;第 11 章:11.1 节~11.5 节周西林;11.6 节杨福成;附录:胡德声。

在本书的编写过程中,重庆市计量质量检测研究院院长戚宁武先生、重庆宗申动力机械股份有限公司总裁胡显源先生、攀钢集团劳动卫生防护研究所所长高恩革先生、重庆钢铁股份有限公司钢研所标样室主任黄启波先生、四川大学电子与环境学院博士生导师但德忠教授、重庆工业职业技术学院化学工程系主任李应博士、重庆科技学院化学工程学院姜和副教授、重庆市光谱学会理事长高飞先生、重庆市机械工程学会理化分会理事长叶建平先生等给予了大力支持和鼓励,在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中不足和错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正。以利共同提高。

编者

2012 年 2 月于重庆

目 录

第 1 章 基础知识	1
1.1 不确定度	1
1.2 标准物质	8
1.3 检测标准	11
1.4 分析方法的评价	13
第 2 章 仪器安装及维护保养	15
2.1 仪器安装基本条件	15
2.2 仪器的维护保养	24
2.3 开机前后注意事项	35
第 3 章 光谱分析基本原理	38
3.1 等离子体发射光谱分析原理	38
3.2 定性和定量分析方法	41
3.3 工作参数	46
3.4 灵敏度、检出限、精密度和背景等效浓度	49
3.5 干扰效应与校正	52
3.6 ICP 应用范围及其发展前景	57
第 4 章 仪器结构单元及特性	61
4.1 气路系统及其附属设施	61
4.2 ICP 光源系统	65
4.3 进样系统	70
4.4 分光系统	76
4.5 检测系统	81
第 5 章 试料前处理	86
5.1 制样	86
5.2 试料处理前的工作	88
5.3 试料溶解	92

5.4	分离和富集	97
5.5	微波消解法	100
5.6	固体试料引入法	111
5.7	氢化物发生引入法	113
第6章	仪器操作经验与故障排除技术	116
6.1	前处理和辅机设备	116
6.2	点火故障	120
6.3	谱线强度值的升降	125
6.4	数据精密度差	128
6.5	进样系统	129
6.6	炬管故障问题	131
6.7	仪器开关“跳闸”	132
6.8	光谱谱线问题	133
6.9	标准曲线校正失败	133
第7章	黑色金属中的应用	135
7.1	钢铁及其合金的分析	135
7.2	生铁及其铸铁的分析	141
7.3	铁合金的分析	144
7.4	铁基粉末冶金的分析	153
7.5	黑色金属纯物质及其氧化物的分析	153
7.6	黑色金属中微量、痕量元素的分析	155
第8章	有色金属中的应用	159
8.1	铝及铝合金分析	159
8.2	铜合金分析	162
8.3	锌合金分析	164
8.4	镁合金分析	165
8.5	镍合金分析	167
8.6	钴合金分析	168
8.7	钨合金分析	169
8.8	钛及钛合金分析	170
8.9	贵金属分析	172
8.10	有色金属及催化剂的分析	173
8.11	纯金属及其氧化物分析	176

第 9 章 矿物和硅酸盐类中的应用	187
9.1 地质和矿物质分析	187
9.2 耐火材料及硅酸盐类分析	196
9.3 冶金辅料及炉渣分析	201
第 10 章 有机物进样技术中的应用	206
10.1 有机物进样技术适用范围	206
10.2 有机物的传统溶样方法	206
10.3 进样系统及配置	208
10.4 分析参数的选择	210
10.5 稀释剂	211
10.6 干扰效应	212
10.7 有机物中无机元素的测定	212
第 11 章 其他方面中的应用	217
11.1 高分子材料分析	217
11.2 环境与水分析	220
11.3 食品卫生药品类分析	223
11.4 化工产品分析	230
11.5 电镀溶液分析	234
11.6 生物及生物试料分析	237
附录 ICP-AES 常用谱线、检出限及干扰元素	244
参考文献	249

第1章 基础知识

1.1 不确定度

1.1.1 不确定度的由来

“不确定度”一词起源于1927年,德国物理专家海森堡首次在量子力学领域中提出了测不准原理。

1963年,美国NBS(原美国国家标准局)的Eisenhart首先在计量校准中提出了定量表示不确定度的建议。

1999年,原国家质量技术监督局发布了国家计量技术规范JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》(Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement)。

2000年,原国家质量技术监督局发布了GB/T 15481—2000《检测和校准实验室能力的通用要求》。

1.1.2 基本名词术语

1. 测量不确定度 (Uncertainty of Measurement)

(1) 与测量结果相关联的、表征合理的赋予被测量值分散性的参数。

该定义主要有3个含义:

① 该参数是一个分散性参数,它是一个可以定量表示测量结果的质量指标,可以是标准差或其倍数,或说明了置信水平的区间半宽度。

② 该参数一般由若干分量组成,统称它们为不确定度分量。

③ 该参数用于完整表征测量结果。完整表征测量结果应包括对被测量的最佳估计及其分散性参数两个部分(JJF 1059—1999)。

(2) 由于测量误差的存在,导致分析结果不能肯定的程度(GB/T 17433—1998)。

(3) 表征被测定的真值处在某个数值范围的一个估计(GB/T 14666—2003)。

2. 标准不确定度 (Standard Uncertainty)

用标准偏差表示的测量结果的不确定度,用符号 u 表示。

3. A类标准不确定度 (Type A Standard Uncertainty)

用对观测列的统计分析来评定的标准不确定度。

4. B类标准不确定度 (Type B Standard Uncertainty)

用不同于观测列的统计分析来评定的标准不确定度。

5. 合成标准不确定度 (Combined Standard Uncertainty)

当测量结果由若干其他量(输入量、也包括影响量)得来时,测量结果的合成标准不确定度等于这些量的方差或协方差加权求和的正平方根,其中权系数按测量结果随这些量变化的情

况而定。合成标准不确定度用符号 u_c 表示。

6. 扩展不确定度 (Expanded Uncertainty)

确定测量结果区间的量,合理赋予被测量之值分布的大部分可望含于此区间。扩展不确定度有时也称为展伸不确定度,或范围不确定度,或总不确定度。扩展不确定度用符号 U 表示。

7. 相对标准不确定度 (Related Standard Uncertainty)

测量不确定度与估计值的比值,用符号 $u_{c,rel}$ 表示。

1.1.3 测量误差与测量不确定度的区别和联系 (表 1-1)

表 1-1 测量误差与测量不确定度

序号	测量误差	测量不确定度	备注
1	测量结果与真值之差,有正负之分	与测量结果相关联的、表征合理的赋予被测量值分散性的参数。用标准偏差或其倍数或置信区间的半宽度表示,恒为正值	定义
2	表示测量结果偏离真值的大小	表示测量结果不能肯定的程度,即被测量值的分散性	含义
3	客观存在,不以人的认识程度改变	与人们对被测量及测量过程的认识程度有关	主客观性
4	由于真值未知,故误差不能准确得到,用约定真值代替真值可以得到其估计值,对不同性质的误差需分别处理和合成	根据可获得信息,或用统计方法(A类)或用其他的方法(B类)来评定测量不确定度分量的大小;有合成不确定度的方法	可操作性
5	误差按性质分为随机误差和系统误差,对它们分别进行统计分析,随机误差和系统误差都是理想概念	评定不确定度分量时不必按性质区分	性质的区分性
6	已知系统误差的估计值时,可以对测量结果进行修正,得到已修正的测量结果。待修正而未修正的误差,应在测量结果中予以单独说明;除此之外,其他误差只在测量结果中予以出现	测量结果必须合理地给出测量不确定度的大小	结果的说明

1.1.4 不确定度的评定步骤

1. 概述

将测量方法的依据、环境条件、测量标准(使用的计量器具、仪器设备等)、被测对象、测量过程及其他有关说明等叙述清楚。

2. 建立数学模型

根据测试方法的原理建立被测量 y 与输入量 x 间的函数关系式,即建立 $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 。

3. 测量不确定度来源分析

按测量方法和条件对测量不确定度的来源进行认真分析,找出测量不确定度的主要来源。

4. (相对)标准不确定度分量的评定

(1) 标准不确定度的 A 类评定:贝塞尔法、最大残差法、极差法、合并样本标准偏差、最小

二乘法等。

(2) 标准不确定度的 B 类评定

① B 类评定的信息来源:以前的测量数据;校准证书、检定证书、测试报告及其他证书文件;仪器说明书;手册提供的不确定度;测量的经验、有关仪器的特性和其他材料的知识。

② B 类评定的方法:已知 $U(x_i)$ 求 u 情况;均匀分布情况;正态分布情况;其他分布情况。

(3) 相对标准不确定度分量的评定。

在实际工作中,一般用标准不确定度分量对测量结果进行评定比较方便。但是,当标准偏差数值的量纲不一致的时候,无法直接计算合成标准不确定度。此时,宜将标准不确定度分别转换为相对标准不确定度 $u_{c,rel}$,以便于不确定度的合成。

5. 计算合成(相对)标准不确定度

1) 合成标准不确定度

当测量结果(输出量 y)是由若干其他量(输入量 x_i)的值求得时,合成标准不确定度(u_c)按各量的方差或协方差计算。

2) 合成相对标准不确定度

当所有输入量 x_i 相互独立或者说不相关以及量纲不一致时,

$$u_{c,rel}^2(y) = \sum_{i=1}^n u_{rel}^2(x_i) = \sum_{i=1}^n u_{i,rel}^2(y)$$

6. 计算扩展不确定度

扩展不确定度是测量结果分散在某区间的半宽度,也就是该测量结果的不确定度的几倍。这个倍因子又称为包含因子,常用符号 k 或 k_p 表示, p 称为置信水平。

$$U_p(y) = k_p u_c(y)$$

在不致于发生混淆的情况下,可以简记为

$$U = k u_c$$

包含因子的确定方法:自由度法、超越系数法、简易法。包含因子的取值一般为 2~3。大部分情况下,推荐使用 $k=2$,置信水平约为 95%。

7. 测量不确定度的报告与表示

1) 用合成标准不确定度 $u_c(y)$ 的表示方式

例如:某标准砝码的质量为 Y ,其测量结果为 $m_s = 100.02147\text{g}$,合成标准不确定度 $u_c(m_s) = 0.35\text{mg}$, $\nu=9$ 。则表示方式为:

(1) $m_s = 100.02147\text{g}$,合成标准不确定度 $u_c(m_s) = 0.35\text{mg}$ 。

(2) $m_s = 100.02147(35)\text{g}$;括号内的数是按标准差给出,其末位数与前面结果的末位数对齐,单位相同;最好再给出自由度 $\nu=9$ 。

(3) $m_s = 100.02147(0.00035)\text{g}$;括号内的数是按标准差给出,单位相同;最好再给出自由度 $\nu=9$ 。

(4) $m_s = (100.02147 \pm 0.00035)\text{g}$;正负号后面的值是按标准差给出,它是 ISO 31《量和单位》中规定的一种表示方式,它并非置信区间。

2) 用扩展不确定度 $U_p(y) = k_p u_c(y)$ 的表示方式

已知 $m_s = 100.02147\text{g}$, $u_c(y) = 0.35\text{mg}$, $\nu_{\text{eff}} = 9$,取包含因子 $k_p = t_p(\nu_{\text{eff}}) = t_{95}(9) = 2.26$,

$p=95\%$,同时给出扩展不确定度 $U_p(y)=k_p u_c(y)=2.26 \times 0.00035=0.00079\text{g}$,则测量结果的表示方式为:

(1) $m_s=(100.02147 \pm 0.00079)\text{g}, k_p=t_{95}(9)=2.26, v=9$ 。

(2) $m_s=100.02147\text{g}, U_p=0.00079\text{g}, k_p=t_{95}(9)=2.26, v=9$ 。

3) 用扩展不确定度 $U=ku_c(y)$ 的表示方式

已知 $m_s=100.02147\text{g}, u_c(y)=0.35\text{mg}$,取包含因子 $k=2, U=ku_c(y)=2 \times 0.35=0.70\text{mg}$,则测量结果的表示方式为:

(1) $m_s=100.02147\text{g}, U=0.70\text{mg}, k=2$ 。 (2) $m_s=(100.02147 \pm 0.00070)\text{g}, k=2$ 。

(3) $100.0207\text{g} \leq m_s \leq 100.02217\text{g}, k=2$ 。 (4) $m_s=100.02147(1 \pm 7.0 \times 10^{-6})\text{g}, k=2$ 。

(5) $m_s=100.02147\text{g}, U=0.00070\text{g}, k=2$ 。 (6) $m_s=100.02147\text{g} \pm 0.00070\text{g}, k=2$ 。

1.1.5 注意事项

(1) 根据格拉布斯(Gruss)准则,当残差的绝对值大于 $\lambda(\alpha, n) \cdot S$ 时,则测量结果 x_i 应被剔除。这里的 $\lambda(\alpha, n)$ 是与给定的置信水平 α 及测定次数 n 有关的数值,可通过查阅 $\lambda(\alpha, n)$ 数值表得到。

(2) 测量结果的有效位数的选择应符合材料和测量方法等有关技术要求。应考虑到测量结果的修约区间应等于 U 的修约区间,按“数值修约规则”进行修约,不确定度数值的位数对齐。

(3) 标准不确定度和相对标准不确定度的有效位数一般取两位,多余的部分按“不为零即进位”原则处理。在某些情况下,为了在连续计算中避免修约误差而必须保留多余的位数。

(4) 不确定度 U 的第一位有效数字为 1、2 时, U 取两位有效数字;第一位有效数字为 3 或 3 以上时, U 只取一位有效数字,按“三分之一法则”进行修约,即当取整数位时,小于 $1/3$ 的小数舍去,大于 $1/3$ 的小数进 1。

(5) 不确定度的修约采用“三分之一法则”的优点是:符合 7 个国际组织“测量不确定度表示指南”;界限易于操作,没有小数恰在界限 $1/3=0.333\cdots$ 的数; $1/3$ 与微小误差的 $1/3$ 准则相呼应。

1.1.6 在 ICP 光谱分析中的应用

不确定度计算在 ICP 光谱分析中应用是比较广泛的。下面以电感耦合等离子发射光谱法测定铝合金中铁的不确定评定为例说明。

1. 测量过程概述

(1) 测量过程。称取 0.1000g 试料(125#ZL305 铝合金)于 150mL 锥形瓶中,加入 10mL 盐酸溶液(1+1)溶解,2mL 过氧化氢助溶。煮沸,冷却过滤。将滤液收集于 100mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀。于铁分析线 259.940(129)nm 处,以水调零,测量铁的光强度。从工作曲线上查出相应的铁量。

(2) 测定条件。功率 1150W;雾化器压力 28PSI;泵速 100r/min;辅助气流量 0.5L/min;曝光时间 20s。

(3) 工作曲线的绘制。移取 0mL,1.00mL,2.00mL,3.00mL,4.00mL,5.00mL 铁标准溶液

(100 $\mu\text{g/mL}$)于一组 100 mL 容量瓶中,依次分别加入 10 mL 盐酸溶液(1+1),以下同分析操作。用 0mL 铁标准溶液调零,测量铁的光强度。以铁量为横坐标,光强度为纵坐标,绘制工作曲线。

2. 数学模型

试料中铁量以铁(Fe)的质量分数 $\omega(\text{Fe})$ 计,数值以%表示,按下列公式计算:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_0} \times 100\%$$

式中 m_1 ——从工作曲线上查得的铁量(μg);

m_0 ——试料的质量(g)。

3. 不确定度来源分析

主要来源于五个方面:从工作曲线上查得的铁量、称取的试料量、示值误差、铁标准溶液和铝合金试料重复性检测。

4. 标准不确定度分量的评定

从工作曲线上查得的铁量不确定度 $u(m_1)$ 由光强度测量值残差标准不确定度 $u(A)$ 、斜率的标准不确定度 $u(K)$ 和截距的标准不确定度 $u(b)$ 进行合成。

1) 建立线性回归方程。

其拟合方程为: $A = 1.184 \times 10^5 m_1 + 0.3510$ 斜率 $K = 1.184 \times 10^5$ 截距 $b = 0.3510$ 。

2) 光强度测量值残差标准不确定度 $u(A)$

$$u(A) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (A_{ij} - \bar{A}_i)^2}{n \times m - 2}} = 0.2262$$

式中 n ——测量点数;

m ——单点的重复测量次数;

A_{ij} ——各个测量值;

$\bar{A}_i$ ——回归直线的计算值。

3) 截距的标准不确定度 $u(b)$

$$\begin{aligned} \bar{m}_{\text{Fe}} &= \frac{\sum_{i=1}^n m_{\text{Fe},i}}{n} = 300 \times 10^{-6} \\ u(b) &= u(A) \cdot \frac{\sum_{i=1}^n m_{\text{Fe},i}^2}{mn \sum_{i=1}^n (m_{\text{Fe},i} - \bar{m}_{\text{Fe}})^2} \\ &= 0.08295 \end{aligned}$$

4) 斜率的标准不确定度 $u(K)$

$$u(K) = \frac{u(A)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (m_{\text{Fe},i} - \bar{m}_{\text{Fe}})^2}} = 0.7154 \times 10^3$$

5) 计算 $u(m_1)$

从工作曲线上查得的铁量为: $m_1 = \frac{A-b}{K}$, 其传播系数为:

$$c(b) = \frac{\partial m_1}{\partial b} = -\frac{1}{k} = -8.446 \times 10^{-6}$$

$$c(A) = \frac{\partial m_1}{\partial A} = \frac{1}{k} = 8.446 \times 10^{-6}$$

$$c(k) = \frac{\partial m_1}{\partial k} = -\frac{1}{k^2}(A-b)$$

$$= -1.499 \times 10^{-9} \text{ (光强度 } A \text{ 取测量平均值 } 21.37, \text{ 见表 } 1-2)。$$

表 1-2 光强度测量值

铁标准溶液/mL	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
$\omega(\text{Fe})/\%$	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
m_{Fe}/g	100×10^{-6}	200×10^{-6}	300×10^{-6}	400×10^{-6}	500×10^{-6}
光强度/(cts/s)	12.01	24.18	35.98	47.96	59.30
	11.98	24.08	36.10	47.98	59.25
	12.00	24.10	35.96	48.01	59.28
平均值	12.00	24.12	36.01	47.98	59.28

$$\begin{aligned} u(m_1) &= \sqrt{[c(A)u(A)]^2 + [c(k)u(k)]^2 + [c(b)u(b)]^2} \\ &= [(8.446 \times 10^{-6} \times 0.2262)^2 + (-1.499 \times 10^{-9} \times 0.7154 \times 10^3)^2 \\ &\quad + (-8.446 \times 10^{-6} \times 0.08295)^2]^{1/2} \\ &= 2.30 \times 10^{-6}(\text{g}) \end{aligned}$$

6) 称取的试料量的标准不确定度 $u(m_0)$

$$u(m_0) = 0.000075\text{g}。$$

7) 试料的总体积标准不确定度 $u(V)$

$$u(V) = \sqrt{0.058^2 + 0.020^2 + 0.054^2} = 0.082(\text{mL})$$

8) 示值误差的标准不确定度 u_4

电感耦合等离子发射光谱仪的示值误差为 0.01, 按均匀分布处理:

$$u_4 = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058$$

9) 铁标准溶液的相对标准不确定度 $u_{\text{Fe,rel}}$

铁标准溶液的标准不确定度 $u_{\text{Fe,rel}}$ 由基准纯铁纯度的 $u_{1,\text{rel}}$ 、1000mL 容量瓶体积的 $u_{2,\text{rel}}$ 、100mL 容量瓶体积的 $u_{3,\text{rel}}$ 、10mL 移液管的 $u_{4,\text{rel}}$ 和 5mL 分度吸量管的 $u_{5,\text{rel}}$ 进行合成。

(1) 基准纯铁纯度的相对标准不确定度 $u_{1,\text{rel}}$ 。

基准纯铁纯度 P 是 99.98% $\pm 0.02\%$ 。 $u(P) = 0.0002/3^{1/2} = 0.00012$

$$\text{相对标准不确定度 } u_{1,\text{rel}} = \frac{u(P)}{P} \times 100\% = \frac{0.00012}{0.9998} \times 100\% = 0.012\%$$

(2) 1000mL 容量瓶的体积的相对标准不确定度 $u_{2,rel}$ 。

① 体积的不确定性标准不确定度为: $0.40\text{mL}/\sqrt{3} = 0.24\text{mL}$ 。

② 重复性标准不确定度为: 0.14mL 。

③ 温度的差异性标准不确定度为: $\frac{1000\text{mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.54\text{mL}$

$$u(V_{1000}) = \sqrt{0.24^2 + 0.14^2 + 0.54^2} = 0.61$$

$$u_{2,rel} = \frac{0.61}{1000} \times 100\% = 0.061\%$$

(3) 100mL 容量瓶的体积的相对标准不确定度 $u_{3,rel}$ 。

同理: 100mLA 级容量瓶 $u(V_{100}) = \sqrt{0.058^2 + 0.02^2 + 0.054^2} = 0.082(\text{mL})$

$$u_{3,rel} = \frac{0.082}{100} \times 100\% = 0.0082\%$$

(4) 10 mL 移液管的相对标准不确定度 $u_{4,rel}$ 。

同理: $u(V_{10}) = \sqrt{0.012^2 + 0.003^2 + 0.0054^2} = 0.014(\text{mL})$

$$u_{4,rel} = \frac{0.014}{10} \times 100\% = 0.14\%$$

(5) 5mL 分度吸量管的相对标准不确定度 $u_{5,rel}$ 。

同理: $u(V_5) = \sqrt{0.0087^2 + 0.001^2 + 0.0027^2} = 0.0092(\text{mL})$

$$u_{5,rel} = \frac{0.0092}{5} \times 100\% = 0.19\%$$

$$u_{Fe,rel} = \sqrt{u_{1,rel}^2 + u_{2,rel}^2 + u_{3,rel}^2 + u_{4,rel}^2 + u_{5,rel}^2}$$

$$= [(0.012\%)^2 + (0.061\%)^2 + (0.0082\%)^2 + (0.14\%)^2 + (0.19\%)^2]^{1/2} = 0.25\%$$

10) 试料检测重复性不确定度 u_{rep}

见表 1-3。

表 1-3 试料检测结果及数据处理

序号	光强度/(cts/s)	检测结果/%	v /%
1	21.43	0.186	0.004
2	21.30	0.177	0.005
3	21.38	0.183	0.001
4	21.36	0.182	0.000
5	21.40	0.184	0.002
6	21.41	0.185	0.003
7	21.33	0.179	0.003
8	21.35	0.181	0.001
9	21.36	0.182	0.000
10	21.38	0.183	0.001
11	21.35	0.181	0.001
$n=11$ 平均光强度 = 21.37 $\bar{x} = 0.182\%$ $S = 0.0026\%$ $\lambda(0.05, 11) = 2.355$ $\lambda \cdot S = 0.0061\%$ $m_1 = 183 \times 10^{-6} \text{g}$ $u_{rep} = 0.00078\%$			

5. 合成标准不确定度的评定

(1) 标准不确定度汇总见表 1-4。

表 1-4 标准不确定度汇总表

项目	不确定度来源	数值	标准不确定度 u	$u_{j,rel}$
$u(m_1)$	查得的铁量	$183 \times 10^{-6} \text{g}$	$2.30 \times 10^{-6} \text{g}$	1.26%
$u(m_0)$	称取的试料量	0.1000g	0.000075g	0.075%
$u(V)$	试料的总体积	100mL	0.082mL	0.082%
u_4	示值误差	21.37	0.00058	0.0027%
$u_{Fe,rel}$	铁标准溶液			0.25%
u_{rep}	重复性检测	0.182%	0.00078%	0.43%

(2) 合成相对标准不确定度的计算。

$$\begin{aligned} u_{c,rel} &= \sqrt{\sum_{j=1}^m u_{j,rel}^2} \\ &= \sqrt{1.26\%^2 + 0.075\%^2 + 0.082\%^2 + 0.0027\%^2 + 0.25\%^2 + 0.43\%^2} \\ &= 1.36\% \end{aligned}$$

6. 扩展不确定度

$$u_c = 0.182\% \times 1.36\% = 0.00248\% \quad U = k \times u_c = 2 \times 0.00248\% = 0.005\%$$

7. 测量不确定度的报告与表示

电感耦合等离子发射光谱法测定铝合金中铁的不确定度评定报告为：

$$\omega(\text{Fe}) = 0.182\% \pm 0.005\%, k = 2$$

1.2 标准物质

1.2.1 标准物质和标准样品的产生

标准物质和标准样品的研究、发布和使用是在 20 世纪初从冶金标准物质开始的。原美国标准局(NBS)于 1906 年发布了第一批铸铁标准物质,于 1911 年颁布了铜、铜矿石等标准物质。英国、法国、德国、日本也相继开展了标准物质的研究工作。我国于 1952 年,由上海材料研究所等开始研制并发布了第一批冶金标准物质。

1.2.2 标准物质和标准样品的分类、分级、编号和管理程序

1. 标准物质

我国按照“计量法”和“标准物质管理办法”的规定,将标准物质作为计量器具实施法制管理。

1) 标准物质的分类

标准物质是一种实物标准。目前,已有几千种标准物质。大体上分为 3 类,即化学成分类、物理性质类和工程类。国际标准化组织/标准委员会,将标准物质划分为 17 类。我国将

标准物质共分为 13 大类。大部分属于化学成分分类。

2) 标准物质的分级

我国标准物质分为一级和二级。

一级标准物质的代号,是以国家标准物质的汉语拼音中 Guo、Biao、Wu3 个字的字头,以 GBW 表示。一级标准物质(JJF 1006—1994 中华人民共和国国家计量技术规范一级标准物质)是统一全国量值的一种重要依据。其特性量值采用绝对测量方法或其他准确、可靠的测量方法,测量准确度达到国内最高水平并附有证书的标准物质,此类标准物质由国家最高计量行政部门批准、颁布并授权生产。

二级标准物质的代号,是以国家标准物质的汉语拼音中 Guo、Biao、Wu3 个字的字头 GBW 加上二级的汉语拼音中 Er 字的字头 E,并以小括号括起来,以 GBW(E)表示。二级标准物质,其特性量值采用准确、可靠的测量方法或直接与一级标准物质相比较的测量方法,测量准确度满足现场测量的需要并附有证书的标准物质。此类标准物质经有关业务主管部门批准并授权生产。

3) 标准物质的编号

标准物质的编号由国家质量监督检验检疫总局统一指定、颁发。

国家一级标准物质的编号方法是用 GBW 加五位阿拉伯数字组成,即 GBW XXXXX。其中 GBW 01101 ~ GBW 01999 为钢铁类标准物质;GBW 02101 ~ GBW 02999 为有色金属类标准物质。

国家二级标准物质的编号方法是用 GBW(E)加五位阿拉伯数字组成,即 GBW(E)XXXXX 表示。

4) 标准物质的管理程序

国家质量监督检验检疫总局→中国计量测试学会全国标准物质管理委员会(标准物质管理委员会⇌标准物质专业委员会)→研制单位。

2. 标准样品

根据国家实物标准暂行管理办法[国家标准局 1986 年 1 月 2 日国标发(1986)004 号文件发布],国家实物标准(称为标准样品)是国家标准化组织适用于与文字标准有关的以实物形态出现的国家实物标准的管理。

(1) 标准样品的分类。我国一级标准样品(即国家标准样品)分为 16 类,按行业进行分类,由两位阿拉伯数字组成。

(2) 标准样品的分级。我国标准样品分为国家标准样品和行业标准样品,都属于有证标准样品。行业标准样品不等于在水平上低于国家标准样品,只是批准的主管部门不同而异。

(3) 标准样品的编号。

① 国家标准样品的编号。国家实物标准样品的代号为国家实物标准的汉语拼音中 Guo、Shi、Biao 三个字的字头,以 GSB 表示。编号方法是用 GSB 加上《标准文献分类法》的一级类目、二级类目的代号与二级类目范围内的顺序号、年代号相结合的办法组成,即 GSB X XX XXX - XX。

② 行业标准样品的编号。各个行业有本行业的编号规则,冶金为 YSB 代号表示,有色金属为 YSS 代号表示。

目前,行业标准样品的品种及数量以冶金行业为最多。冶金行业标准样品的编号为 YSB

X XX XXX - XX。若编号为 YSB C XX XXX - XX 表示化学分析用冶金行业标准样品;若编号为 YSB S XX XXX - XX 表示仪器分析用冶金行业标准样品。

(4) 标准样品的管理程序。国家质量监督检验检疫总局→中国国家标准化管理委员会→全国标准样品各分技术委员会→研制单位→销售单位。

1.2.3 标准物质和标准样品的相关说明

(1) 标准物质可在一地与另一地之间传递量值。它可以是纯粹的或混合的气体、液体或固体,甚至是一件简单的制品。一批标准物质在正式使用之前,必须确定其一种或多种性质,而且应具有可靠的稳定性,亦即标准物质的任一适当小量都应在描述的不确定限内,表现出全部标准物质的特性量值。

(2) 对于标准物质,实验室应做到合理选择、严格保管、正确使用。合理选择是指品种要能覆盖检测项目,而且储量不应过大。因为标准物质在过长的保存期内可能发生量值变化,如钢铁标准物质的磷、硫含量;严格保管指存放条件应符合规定要求,取用应遵守使用规则;正确使用指操作者应根据被测对象,正确选用适当的标准物质。例如,用光度法分析样品成分,所选标准物质的组成应与被测物质组成相近似,被测样品中被测元素含量应在所选的数个标准物质含量之内。

(3) 从标准物质和标准样品的定义看,冶金、地质等行业,两者没有本质区别。其英文的描述均是相同的(RM、CRM)。在不同的领域有不同的称呼。在我国,计量工作者将其称为“标准物质”,又简称为“标物”;标准化工作者将其称为“标准样品”,又简称为“标样”。对于研制工作者来说,其研制程序是相同的,对其内在质量要求也是一样的。对于使用者而言,其作用也是相同的,均是作为一种标准,所不同是管理的程序不同,分别所属不同的管理机构。

(4) 我国的冶金标准物质或标准样品,俗称为标样或标钢。

(5) 标准物质和标准样品的定义及定值方法、准确度、稳定性、包装形式等条件基本相同,统称为标准物质。

1.2.4 标准溶液

在化学分析中,标准溶液就是已知准确浓度的溶液。在滴定分析中,称为标准滴定溶液,常用作滴定剂。在其他的分析方法中用标准溶液绘制工作曲线或作计算标准。在 ICP 光谱分析中,其标准溶液可分为单元素标准溶液和多元素混合标准溶液两类。

1. 单元素标准溶液

用于 ICP 光谱分析的单元素标准溶液可以采用市售的,也可以由操作者自行配置。配制过程应注意事项如下:

(1) 配制标准溶液所用金属、氧化物或盐类纯度均应达到 99.9% 以上。用作基体的金属或化合物纯度应该保证在(99.99 ~ 99.999)% 范围内,其性质必须稳定并不易分解、吸潮和被空气氧化等,使用前应该将氧化物和盐类进行干燥处理,具体要求按照 GB/T 602—2002 的规定。

(2) 尽量避免采用碱熔法配制标准溶液,由于引入大量的碱金属离子对雾化进样将产生不利影响,严重时可导致雾化器严重堵塞,在分析中如果采用高盐进样系统可酌情使用。