

电感耦合等离子体发射光谱法不确定度评定

李珍妮, 闫秦生, 周吉, 闫可可, 张彩露

(国家煤及盐化工产品质量监督检验中心(榆林), 陕西 榆林 719000)

摘要:为提高电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的可靠性及准确性,本文以镁及镁合金中锰含量的测定为例,对该方法的不确定度来源进行了研究,明确了在锰含量测定的不确定度来源中,标准溶液的浓度是主要的影响因素,确定了检测结果中的合成标准不确定度和扩展不确定度。

关键词:电感耦合等离子体发射光谱法;镁及镁合金;锰;不确定度

中图分类号:O657

文献标识码:A

文章编号:1004-7344(2021)31-0306-03

测量不确定度的评定用于表征被测量之值的分散性,是对测量结果的定量评价,能有效直观地反映测量结果的真实性和可信性^[1]。根据 IOS/IEC 17025 相关规定,检验检测机构需建立和保持应用评定测量不确定度的程序,在有相关要项时,报告测量不确定度^[2]。对检测方法和结果进行不确定度评定,是检验检测机构进行质量控制的重要手段,也是对检测仪器、方法以及人员的有效评价,因此开展检测方法的不确定度评定具有非常重要的意义。

ICP 光谱仪具有灵敏度高、检测限低、操作便捷以及可以同时测定多种元素的分析性能,被广泛应用于检验检测领域。本次实验用盐酸溶解试样,进行酸化,借助电 ICP 光谱仪对镁及镁合金中锰元素进行检测^[3],按照电感耦合等离子体发射光谱法测量结果不确定度评定等规范,分析了不确定度来源,对该元素进行不确定度评定^[4-6]。同时,通过评定结果确定最大分量,找到影响检测结果准确性的主要原因,有效地加以控制,以获得更加准确的测试结果,不断提高检验检测能力。

1 试验部分

1.1 测量方法

国家标准《镁及镁合金化学分析方法第 20 部分:ICP-AES 测定元素含量(GB/T 13748.20—2009)》,试料以盐酸溶解,在稀盐酸介质中,以氩等离子体光源激发,进行光谱测定,以基体匹配法校正基体对测定的影响。

1.2 主要仪器与试剂

ICP 光谱仪(Agilent 5100)。

电子天平:量程 0~220g,最小分度值 0.0001g。

锰标准贮备液 GSB04-1736-2004,浓度 1000 μ g/L。

1.3 试验步骤

1.3.1 锰标准溶液系列标准样品的配制

(1) 锰标准溶液 I:用移液管移取 10mL 锰标准储备液置

于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液浓度为 100 μ g/mL。

(2) 锰标准溶液 II:用移液管移取 20mL 锰标准溶液 I 置于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液浓度为 20 μ g/mL。

(3) 称量与试料相同质量的高纯镁于 250mL 烧杯中,加入 25mL 盐酸(1+1)溶液,待剧烈反应停止后,低温加热分解,加入适量的过氧化氢,至试料完全溶解,煮沸分解过量的过氧化氢,冷却至室温,移入 100mL 容量瓶中,加入 0mL、5mL、10mL、15mL 锰标准溶液 II,用水稀释至刻度,混匀。

1.3.2 样品制备

将 0.5000g 试样置于 250mL 烧杯中,加入 25mL 盐酸(1+1)溶液,待剧烈反应停止后,低温加热分解,加入适量的过氧化氢,冷却至室温,移入 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

1.3.3 样品分析

在选定的工作条件下,于波长 257.610nm 处测量标准溶液及试液的光谱强度,绘制工作曲线。在工作曲线上查得样品溶液中锰的质量浓度,计算试样中锰的质量分数。

2 不确定度讨论

2.1 建立数学模型

试样中锰含量 ω ,以质量分数(%)表示,用 ICP 光谱仪测量,按式(1)计算:

$$\omega = \frac{(c - c_0) \times V \times R \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: c —工作曲线上查得被测元素的浓度, μ g/mL; c_0 —工作曲线上查得空白试验中被测元素的浓度, μ g/mL; V —测定试液体积,mL; m —试样的质量,g; R —稀释系数。

2.2 不确定度来源分析

根据锰含量与输入量的函数关系式,认为 ICP 光谱仪测定镁

及镁合金中锰含量过程中引入的不确定度来源主要包括：①测量重复性不确定度 u_1 ，按 A 类方法评定；②标准溶液浓度不确定度 u_2 ，按 B 类方法评定；③容量瓶定容的不确定度 u_3 ，按 B 类方法评定；④试料质量的不确定度 u_4 ，按 B 类方法评定。

2.3 不确定度评定

2.3.1 测量重复性不确定度 u_1

对样品进行 6 次平行测定，结果如表 1 所示。

表 1 样品中锰含量的测定结果

序号	质量 m/g	浓度 c/($\mu\text{g/mL}$)	锰含量 $\omega/\%$	标准偏差 s/%
1	0.5014	1.0640	0.0212	1.63 $\times 10^{-4}$
2	0.5011	1.0690	0.0213	
3	0.5017	1.0750	0.0214	
4	0.5015	1.0800	0.0215	
5	0.5017	1.0800	0.0215	
6	0.5008	1.0570	0.0211	
平均值	0.5014	1.0708	0.0213	

其中： $V=100\text{mL}$ ， $R=1$ 。

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{1.63 \times 10^{-4}}{\sqrt{6}} = 6.65 \times 10^{-5} \% \quad (2)$$

$$u_{1\text{rel}} = \frac{6.65 \times 10^{-5}}{0.0213} = 3.12 \times 10^{-3} \quad (3)$$

2.3.2 标准溶液浓度不确定度 u_2

标准溶液浓度的不确定度由工作曲线的变动性、标准溶液的不确定度分量构成。

(1) 工作曲线变动性的不确定度 $u_{2,1}$ (见表 2)

表 2 标准曲线的锰标准溶液浓度与感应信号强度

浓度 c/(mg/L)	光谱强度 I_1 /(c/s)	光谱强度 I_2 /(c/s)	光谱强度 I_3 /(c/s)	平均值 I /(c/s)
0	2446	2424	2472	2447
1	40830	40650	40640	40707
2	79290	78990	79280	79187
3	118900	119400	119100	119133

根据表 2 的测量数据，拟合的工作曲线方程为 $I=38539.8c+2435.5$ ， $B_1=38539.8$ ， $B_0=2435.5$ ， $r=0.99995$ 。

本实验对样品进行了 6 次测定，平均质量浓度 $c=1.0708\mu\text{g/mL}$ ，则 c 的标准不确定度为：

$$u_{2,1} = \frac{S_R}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c-\bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (4)$$

式中： B_1 —工作曲线的斜率； P —样品 c 的测定次数； n —配制 4 个标准溶液浓度点，每个浓度点测定 3 次，共 12 次， $n=12$ ； S_R —工作曲线的标准偏差； \bar{c} —标准溶液的质量浓度平均值， $\mu\text{g/mL}$ ； c —样品浓度测得值， $\mu\text{g/mL}$ 。

则有：

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [I_i - (B_0 + B_1 c_i)]^2}{n-2}} = 366.3 \quad (5)$$

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^{12} c_i}{n} = 1.5 \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^{12} (c_i - \bar{c})^2 = 16.08 \quad (7)$$

代入式 (4) 计算可得：

$$u_{2,1} = \frac{366.3}{38539.8} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{12} + \frac{(1.0708-1.5)^2}{16.08}} = 0.00486 \mu\text{g/mL} \quad (8)$$

$$u_{2,1\text{rel}} = \frac{0.00486}{1.0708} = 4.54 \times 10^{-3} \quad (9)$$

(2) 锰标准溶液的不确定度 $u_{2,2}$

根据证书可得，锰标准溶液的相对扩展不确定度 ($k=2$) 为 0.7%，则 $u_{2,2\text{rel}}=3.5 \times 10^{-3}$ 。

综上所述，标准溶液浓度引入的不确定度为：

$$u_{2\text{rel}} = \sqrt{u_{2,1\text{rel}}^2 + u_{2,2\text{rel}}^2} = \sqrt{(4.54 \times 10^{-3})^2 + (3.5 \times 10^{-3})^2} = 5.73 \times 10^{-3} \quad (10)$$

2.3.3 容量瓶定容的不确定度 u_3

容量瓶定容的不确定度由容量瓶校准、温度变化及人员读书的不确定度分量构成。

(1) 容量瓶校准引入的不确定度分量 $u_{3,1}$

根据《常用玻璃量器 (JJG 196—2006)》检定规程查得^[7]，100mL A 级容量瓶的允许误差为 $\pm 0.10\text{mL}$ ，按均匀分布 $k=\sqrt{3}$ ，则：

$$u_{3,1} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.0577\text{mL} \quad (11)$$

(2) 温度变化的不确定度分量 $u_{3,2}$

已知水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} ，设实验室温差为 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，置信概率为 $P=0.95$ ，则 $k=1.96$ (查表)，体积变化为：

$$\Delta V = 100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 2 = 0.042\text{mL} \quad (12)$$

温度变化的不确定度为：

$$u_{3,2} = \frac{0.042}{1.96} = 0.0214\text{mL} \quad (13)$$

(3) 人员读书引入的不确定度分量 $u_{3,3}$

根据《化学分析中不确定度的评估指南》中有关数据^[8]，人员读数也许有 1% 的不准确性，即：0.01mL，按三角分布得：

$$u_{3,3} = \frac{0.01 \times 100}{\sqrt{6}} = 0.4082\text{mL} \quad (14)$$

综上所述，由容量瓶引入的不确定度分量为：

$$u_3 = \sqrt{u_{3,1}^2 + u_{3,2}^2 + u_{3,3}^2} = \sqrt{0.0577^2 + 0.0214^2 + 0.4082^2} = 0.4128\text{mL} \quad (15)$$

$$u_{3\text{rel}} = \frac{0.4128}{100} = 4.13 \times 10^{-3} \quad (16)$$

2.3.4 试料质量的不确定度 u_4

根据天平检定证书，该天平的最大允许误差为 $\pm 0.5\text{mg}$ ，即 $a=0.5\text{mg}$ ，按均匀分布， $k=\sqrt{3}$ ，则：

$$u_m = \frac{a}{k} = \frac{0.5\text{mg}}{\sqrt{3}} = 0.289\text{mg} \quad (17)$$

称量需两次：

$$u_{3,2} = \sqrt{u_m^2 + u_m^2} = \sqrt{0.289^2 \times 2} = 0.409\text{mg} \quad (18)$$

$$u_{4\text{rel}} = \frac{u_4}{m} = \frac{0.409}{501.4} = 8.16 \times 10^{-4} \quad (19)$$

2.3.5 合成标准不确定度

各不确定度分量不相关时，以各分量的相对标准不确定度的

方和根求相对合成标准不确定度:

$$u_{\text{crel}} = \sqrt{u_{1\text{rel}}^2 + u_{2\text{rel}}^2 + u_{3\text{rel}}^2 + u_{4\text{rel}}^2}$$

$$= \sqrt{(3.12 \times 10^{-3})^2 + (5.73 \times 10^{-3})^2 + (4.13 \times 10^{-3})^2 + (8.16 \times 10^{-4})^2}$$

$$= 0.0078 \quad (20)$$

$$u_c = u_{\text{crel}} \times \omega = 0.0078 \times 0.0213\% = 1.66 \times 10^{-6} \quad (21)$$

2.3.6 扩展不确定度

通常取 95% 置信水平, 包含因子 $k=2$, 扩展不确定度为:

$$U = u_c \times k = 1.66 \times 10^{-6} \times 2 = 3.32 \times 10^{-6} \quad (22)$$

2.3.7 不确定度报告

根据扩展不确定度来确定电感耦合等离子体发射光谱法测定镁及镁合金中锰含量为: $0.0213\% \pm 0.000332\%$, $k=2$ 。

3 结论

通过对电感耦合等离子体发射光谱法测定镁及镁合金中锰含量的不确定度进行系统的分析, 计算出合成不确定度, 给出电感耦合等离子体发射光谱法测定镁及镁合金中锰含量为 $0.0213\% \pm 0.000332\%$, $k=2$ 。锰含量的置信区间为: $[0.020968\%, 0.021632\%]$ 。

从各分量评定的量值看, 在诸多分量中, 工作曲线变动性和锰标准溶液对合成不确定度的贡献较大, 因此规范分析操作, 提高标准溶液配制的精确度, 不断优化仪器参数, 都可以减小工作曲线变动性和锰标准溶液对不确定度的影响, 对分析测试准确度和可靠性的提高非常重要。同时本文介绍的 ICP 光谱法测定

镁及镁合金中锰含量的不确定度的评定方法可以推广到其他元素的不确定度的评定。

参考文献

- [1] 唐语, 王亚鹏, 张鲁宁. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测高碳铬铁中锰钛磷含量的不确定度评定[J]. 工业计量, 2020, 30(1): 55-57.
- [2] IOS/IEC 17025: 2017, General requirements for the competence of calibration and testing laboratories[S]. 2017.
- [3] 镁及镁合金化学分析方法 第 20 部分: ICP-AES 测定元素含量 (GB/T 13748.20—2009) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] 电感耦合等离子体发射光谱法测量结果不确定度评定规范: CSM 01 01 01 04—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [6] 国家标准物质研究中心. 化学分析测量不确定度评定: JJF 1135—2005[S]. 2005.
- [7] 河南省计量科学研究院, 上海市计量测试技术研究院, 北京市计量检测科学院研究院. 常用玻璃量器检定规程: JJG 196—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [8] 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL06—2006[S]. 2006.

收稿日期: 2021-07-07

作者简介: 李珍妮(1990—), 女, 汉族, 陕西横山人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事产品检验检测工作。

(上接第 305 页)

表 1 不同模型的预测误差

预测模型	MAE	MSE	MAPE	
单一模型	SVR	0.377	0.317	52.3
	BP	0.385	0.294	60.3
	ELM	0.400	0.309	67.9
	KNN	0.444	0.398	70.4
	DT	0.483	0.438	66.6
混合模型	CEEMD-SVR	0.256	0.080	38.9
	CEEMD-DT	0.287	0.121	48.8
	CEEMD-BP	0.291	0.139	47.6
	CEEMD-KNN	0.317	0.184	49.1
	CEEMD-ELM	0.332	0.155	58.5

模型的预测结果曲线跟原曲线基本拟合, 预测值有偏差但偏差较小, 而且没有滞后的问题。结合图 2(a) 和 (b) 来看, 使用 CEEMD 对负荷数据进行分解可以有效挖掘负荷数据的内在特性, 提高预测的精准度。

由表 1 可知, 单一模型中, SVR 表现最好, 进一步推测相比于其他模型, SVR 可能更适合此类问题的预测; 混合模型中, CEEMD-SVR 表现最好, 它同时也是所有模型中表现最好的, MAE、MSE 和 MAPE 值都低于其他所有模型。同时, 表 1 中的数据也进一步验证了混合模型比其对应的单一模型的表现更好。

3 结论

对于非平稳的城市居民用电负荷时间序列的预测, 本文使用

互补集合经验模态分解对序列做平稳化处理并建立不同的支持向量回归子模型, 把各子模型预测结果的叠加求和作为最终预测结果。为了验证模型的优越性, 本文引入单一模型和不同混合模型进行对比实验。实验证明了 CEEMD 分解可充分挖掘具有非平稳性及随机性特征的负荷序列的内在规律, 提高模型预测的精度; 并且相比于其他的混合预测模型, CEEMD-SVR 模型的预测效果更佳。

参考文献

- [1] 邹治锐, 高坤, 朱伟, 等. 基于神经网络 BP 算法的局部电网短期负荷预测系统[J]. 湖南电力, 2020, 40(2): 74-77.
- [2] 孔祥玉, 李闯, 郑锋, 等. 基于经验模态分解与特征相关分析的短期负荷预测方法[J]. 电力系统自动化, 2019, 43(5): 46-52.
- [3] 郭建鹏, 余颖铃, 温步瀛. 基于 EEMD-ARIMA 模型的地区月负荷量预测[J]. 电力工程技术, 2018, 37(6): 28-32, 74.
- [4] WANG C, ZHANG H, MA P. Wind power forecasting based on singular spectrum analysis and a new hybrid Laguerre neural network[J]. Applied Energy, 2020, 259(9): 114139.

收稿日期: 2021-07-04

作者简介: 王乙儒(2000—), 男, 汉族, 河南周口人, 本科在读, 研究方向为人工智能。