

海洋沉积物中铜含量测量不确定度评定

——电热板加热消解法与微波消解法的对比

丰卫华,郑芳琴,王志富,钱健

(自然资源部第二海洋研究所工程海洋学重点实验室 杭州 310012)

摘要:电热板加热消解法和微波消解法是目前海洋沉积物样品消解的常用方法。为了比较这两种处理方法对检测结果准确性的影响程度,文章依据《测量不确定度的评定与表示》技术规定中的相关要求对海洋沉积物中铜含量测定过程中采取的两种消解方法进行了不确定度评定与对比,建立了模型,并对各不确定度分量进行分析和量化,计算出两种消解方法测量沉积物中铜含量的相对合成不确定度分别为 0.067 21 和 0.040 33,扩展不确定度分别为 4.0 mg/kg 和 2.4 mg/kg。通过比较两种消解方法对测定结果不确定度的贡献,发现微波消解法明显优于电热板加热法。

关键词:海洋沉积物;铜;火焰原子吸收法;不确定度

中图分类号:P734.4+2

文献标志码:A

文章编号:1005-9857(2021)03-0049-06

Evaluation of the Uncertainty for Measurement of Copper in Marine Sediment: Comparison of Microwave Digestion and Electrothermal Plate Digestion

FENG Weihua, ZHENG Fangqin, WANG Zhifu, QIAN Jian

(Key Laboratory of Engineering Oceanography, Second Institute of Oceanography, MNR, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Electric-plate heating and micro-wave digestion system are common methods for digesting the marine sediment. To compare these two kinds of pretreatment methods on the accuracy of detection results, the uncertainty assessment and comparison of the two digestion methods for the determination of copper content in marine sediments was carried out in this paper according to the relevant requirements of the technical provisions of "Measurement Uncertainty Evaluation and Expression". A mathematical model was established for analyzing and quantifying all uncertainty components. And then the relative combined uncertainty of two digestion methods were 0.067 21 and 0.040 33, respectively, and the expanded uncertainty were 4.0 mg · kg⁻¹ and 2.4 mg · kg⁻¹. By comparing, it was found that micro-wave digestion method was superior to electric-plate heating digestion method.

Keywords: Marine sediments, Copper, Flame atomic absorption method, Uncertainty

收稿日期:2020-04-20;修订日期:2021-02-24

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY15D060004)。

作者简介:丰卫华,工程师,硕士,研究方向为海洋环境监测

通信作者:王志富,高级工程师,博士,研究方向为海洋环境监测

0 引言

电热板消解法是固体物质中化学元素含量测定传统的前处理技术,应用广泛,易于操作,适用于多种类型的样品,但因其属于敞开体系分解,分解能力一般,不适合难溶样品的分解,且容易受环境污染或污染环境^[1]。微波消解法是一种新的样品分解技术,是将样品放置在微波炉内特制的溶样罐中,利用微波辐射加热分解样品,按照严格的程序控制溶样的过程^[2]。与传统的电热板加热方式相比,微波消解法具有消解速率高、反应条件可控制性强、样品消解更完全、待测元素损失小、对环境和操作人员影响小等优点^[3]。微波消解法已广泛用于地质、冶金、生物、环境、食品等领域中^[1,4-6]。海洋环境监测中也将微波消解作为生物体和沉积物样品前处理的推荐技术^[7]。但是,微波消解样品同样存在缺点,即溶样量小、样品分解后还需后续敞开式赶酸处理。为了比较这两种消解技术在海洋沉积物中铜元素测量结果的准确性,可通过测量不确定度进行评定。测量不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数^[8],是判断测量结果可靠程度的重要指标,对分析方法的评估具有科学性^[9]。目前,测量不确定度已被许多实验室和计量机构使用^[10-12]。我国于1999年颁布了计量技术规范《测量不确定度的评定与表示》(JJF1059—1999)^[13],对监测结果及其质量的评定、表示和比较进行了规范。

海洋重金属污染是我国近岸海洋生态环境面临的重要问题之一,严重威胁着海洋生物生境安全和人类健康膳食^[14]。而沉积物既是海洋污染物的汇,也是水体污染物的次生源^[15]。因此测量海洋沉积物中重金属含量的准确度关系到评价海洋生态环境质量和海产品安全食用的科学性。采用测定不确定度理论对海洋沉积物铜含量测定方法过程进行分析研究,具有重要的理论意义和现实应用价值。本研究以《海洋监测规范》(GB17378.5—2007)^[7]中“火焰原子吸收分光光度法测定铜”以及《海洋沉积物与海洋生物体中重金属分析前处理 微波消解法》(HY/T 132—2010)^[16]为例,依据技术规范的要求,分别以微波消解法与电热板加热消解法

测定海洋沉积物中铜含量,依据《测量不确定度的评定与表示》(JJF1059—1999)^[13]技术规范分析这两种方法的测量不确定度的来源,并对其测量结果的不确定度进行评定。旨在比较电热板加热消解法与微波消解法对海洋沉积物中铜含量测量结果准确性的影响程度。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电子天平,检定允许差 ± 0.1 mg/L(BSA224S型,赛多利斯,中国);原子吸收光谱仪(PinAAcle 900T, PE, 美国);微波消解仪(MW PRO, Anton Paar, 奥地利);可控温电热板(康路, 中国);超纯水机(Milli-Q A10, Millipore, 美国);100 mL和25 mL容量瓶,允许差分别为 ± 0.1 mL和 ± 0.03 mL(A级, 中国);铜标准溶液,扩展不确定度 k 为 $2(1 \pm 0.007$ g/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心);浓硝酸、浓高氯酸、浓氢氟酸、浓盐酸均为超纯级(中国)。

1.2 实验方法

将取自于浙江近岸海域的表层沉积物样品置于烘箱,在 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 下烘干,进研钵磨细并过160目孔径的尼龙筛,粉末状样品置于干燥器内保存备用。

(1)电热板加热消解法:用万分之一的电子分析天平准确称取0.2 g待测沉积物粉末状样品于特氟龙容器中,消解氧化剂采用硝酸、氢氟酸和高氯酸组合酸。步骤如下:①加入5 mL浓硝酸,冷反应1小时(预消解);②将消解容器转移于电热板上,并逐渐将加热温度上升至 180°C 左右,加热至消解液近干(约0.5 mL);③加入1 mL浓硝酸、2 mL浓氢氟酸和2 mL浓高氯酸,继续加热直至近干;④用少许超纯水淋洗样品容器壁并蒸至白烟冒尽,取下冷却;⑤用盐酸溶液(1:1)浸提残留消解液,并全量转入25 mL容量瓶中;⑥用火焰原子吸收光谱仪测定铜含量。

(2)微波消解法:用万分之一的电子分析天平准确称取0.2 g待测样品于微波消解罐中,消解氧化剂采用硝酸、氢氟酸和高氯酸组合酸。步骤如下:①加入9 mL浓硝酸、3 mL浓氢氟酸和3 mL浓高氯酸,常温常压下冷反应1小时;②转移至微波消解仪中,按四步升温程序进行微波消解;③待消解

罐内温度降至室温后,取出;④降消解罐置于赶酸器上赶酸至近干(约 0.5 mL),取下稍冷;⑤用盐酸溶液(1:1)浸提残留消解液,将消解液全量转入 25 mL 容量瓶中;⑥用火焰原子吸收光谱仪测定铜含量。

表 1 两种消解方法测定海洋沉积物中铜含量的结果

方法	称样量/g	定容体积/mL	铜质量分数/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%(n=9)
微波消解法	0.200 0	25.00	29.8	89.2,89.8,91.0,92.9,95.4,96.0,96.7,102.3,102.6
电热板加热消解法	0.200 0	25.00	30.1	86.4,87.8,91.4,91.6,96.1,105.3,107.6,107.8,108.3

2 测量数学模型建立

海洋沉积物中铜含量的计算公式为:

$$W = \frac{(X - X_0) \times V \times D}{m \times 1\,000}$$

式中:W 为待测沉积物样品中铜的含量,单位为 mg/kg; X 为消解液中铜的浓度,单位为 mg/L; X₀ 为试剂空白中铜的浓度,单位为 mg/L; V 为定容体积,单位为 mL; D 为消解液的稀释倍数; m 为沉积物样品重量,单位为 g; 1 000 为由 g 转化为 kg 的换算系数。

3 测量不确定度的主要来源及其分析

电热板加热消解法和微波消解法测定海洋沉积物中铜含量测量不确定度的主要来源,主要包括样品前处理、测量校准、重复性实验等过程。

3.1 样品前处理过程

样品前处理过程引入的不确定度主要包括样品的称取环节、消解过程、定容环节等。

3.2 测量校准过程

消解液测量校准过程引入的不确定度包括标准储备液的不确定度、标准溶液制备过程产生的不确定度、最小二乘法拟合标准曲线产生的不确定度等。

3.3 重复性实验

重复性实验过程引入的不确定度包括称量重复性,体积重复性,仪器重复性,回收率重复性等,其引入的不确定度均已反映在测量结果的重复性分量中。

4 标准不确定度的评定

4.1 样品制备

4.1.1 称重

样品的称取环节产生的不确定度可以根据仪

1.3 实验数据

采用电热板加热消解法和微波消解法测得的海洋沉积物样品中铜含量分别为 30.1 mg/kg 和 29.8 mg/kg,加标回收率分别为 86.4%~108.3% 和 89.2%~102.6%(表 1)。

器检定证书中扩展不确定度计算。实验中所采用的 BSA224S 型电子天平称量的扩展不确定度为 ±0.000 1 g,按 B 类进行不确定度评定。视其为均匀分布,包含因子 $k=\sqrt{3}$,称样量为 0.200 0 g,则天平引入的标准不确定度为:

$$u(m) = \frac{0.000\,1}{\sqrt{3}} = 0.000\,057\,7\,g$$

$$u_{rel}(m_{\text{电热板}}) = u_{rel}(m_{\text{微波}}) = \frac{u(m)}{m} = \frac{0.000\,057\,7}{0.200\,0} = 0.000\,288\,5$$

4.1.2 消解

由于沉积物样品消解过程被器皿或沉降污染、浓酸杂质污染、飞溅损失、转移过程中残留损失或消解不彻底等,使得消解过程具有一定的随机性,沉积物样品中铜元素不能 100% 进入最终消解液中,此过程引入的不确定度对测定结果不确定度的贡献较大。该过程所引入的不确定度可以通过回收实验进行评估。因回收率关于中心对称即 $b_{-}=b_{+}$,本实验微波消解法回收率范围为 89.2%~102.6%, $b_{-}=10.8\%$, $b_{+}=2.6\%$;电热板加热消解法回收率范围为 86.4%~108.3%, $b_{-}=13.6\%$, $b_{+}=8.3\%$;根据 JJF1059—1999《测量不确定度评定与表示》5.8 节规定计算,消解环节引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(rec_{\text{微波}}) = \frac{b_{-}+b_{+}}{\sqrt{12}} = \frac{10.8\%+2.6\%}{\sqrt{12}} = 3.868\% = 0.038\,68$$

$$u_{rel}(rec_{\text{电热板}}) = \frac{b_{-}+b_{+}}{\sqrt{12}} = \frac{13.6\%+8.3\%}{\sqrt{12}}$$

$$=6.322\% = 0.063\ 22$$

4.1.3 定容

消解液定容过程引入的不确定度由两方面组成:一是定容体积的不确定度;二是定容时温度变化引起溶液体积波动的不确定度。

(1)定容体积的不确定度

20℃时 25 mL A 级容量瓶的允许差为±0.03 mL,假定爲三角形分布,包含因子 $k=\sqrt{6}$,则消解液定容体积引入的相对标准不确定度为:

$$u(V_{25\text{mL}}) = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012\ 25\ \text{mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{25\text{mL}}) = \frac{u(V_{25\text{mL}})}{V_{25\text{mL}}} = 0.000\ 49$$

(2)定容时温度变化引起溶液体积的不确定度

由于实验过程中对温度缺乏控制而产生的不确定度。实验过程中环境温度条件为(20±4)℃,定容时溶液温度与容器校准时的温差 $\Delta t = \pm 4^\circ\text{C}$ (置信水平为 95%, k 取值为 1.96),水的膨胀系数 $\alpha = 2.1 \times 10^{-4}$ 。按均匀分布计算,则消解液定容时温度变化引入的相对标准不确定度为:

$$u(V_t) = \frac{V\alpha\Delta t}{k} = \frac{25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.008\ \text{mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_t) = \frac{u(V_t)}{V} = \frac{0.008}{25} = 0.000\ 32$$

此两项合成得到消解液定容过程产生的标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{微波}}) = u_{\text{rel}}(V_{\text{电热板}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(V_{25\text{mL}})^2 + u_{\text{rel}}(V_t)^2} = 0.000\ 585\ 2$$

4.1.4 样品制备过程产生的标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(s_{1\text{电热板}})$$

$$= \sqrt{[u_{\text{rel}}(m_{\text{电热板}})]^2 + [u_{\text{rel}}(rec_{\text{电热板}})]^2 + [u_{\text{rel}}(V_{\text{电热板}})]^2} = 0.063\ 22$$

$$u_{\text{rel}}(s_{1\text{微波}})$$

$$= \sqrt{[u_{\text{rel}}(m_{\text{微波}})]^2 + [u_{\text{rel}}(rec_{\text{微波}})]^2 + [u_{\text{rel}}(V_{\text{微波}})]^2} = 0.038\ 69$$

4.2 校准过程

4.2.1 标准储备液的不确定度

本实验铜标准储备液购于国家标准物质网,由国家有色金属及电子材料分析测试中心生产制备。

原液质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,其标准证书给出的扩展不确定度 $U=7\ \mu\text{g/mL}$,包含因子 $k=2$,则铜标准储备液的标准不确定度为 $u(c_{\text{储备液}}) = U/k = 3.5\ \mu\text{g/mL}$,相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(c_{\text{储备液}}) = u(c_{\text{储备液}})/1\ 000 = 0.003\ 5$ 。

4.2.2 标准溶液配置过程产生的不确定度

本实验配制的标准浓度系列最高浓度点为 1.0 mg/L ,需将 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 铜标准储备液依次按 1:100 和 1:10 进行 2 次稀释,得到 1.0 mg/L 铜标准系列点浓度。

$$c_{1.0} = \frac{c_{1\ 000}}{f_1 \times f_2}$$

式中: $c_{1.0}$ 为铜标准系列最高点浓度,1.0 mg/L ; $c_{1\ 000}$ 为铜标准储备液浓度,1 000 $\mu\text{g/mL}$; f_1, f_2 为稀释因子。

两次稀释均使用 10 mL 的单标线移液管(A 级)和 100 mL 的容量瓶(A 级)。

20℃时 10 mL A 级单标移液管的容量允许差为±0.02 mL,假设为三角形分布,包含因子 $k=\sqrt{6}$,则该移液管产生的标准不确定度为:

$$u(V_{10}) = \frac{0.020}{\sqrt{6}} = 0.008\ 165$$

$$u_{\text{rel}}(V_{10}) = \frac{u(V_{10})}{V_{10}} = 0.000\ 816\ 5$$

上述操作两次使用同一移液管,两分量相关,相关系数 $r=1$,按线性合成:

$$u_{\text{rel}}(V_{2 \times 10}) = 2u_{\text{rel}}(V_{10}) = 0.001\ 633$$

20℃时 100 mL A 级容量瓶的容量允许差为±0.1 mL,假设为三角形分布,包含因子 $k=\sqrt{6}$,则该容量瓶产生的标准不确定度为:

$$u(V_{100}) = \frac{0.1}{\sqrt{6}} = 0.040\ 82$$

$$u_{\text{rel}}(V_{100}) = \frac{u(V_{100})}{V_{100}} = 0.000\ 408\ 2$$

$$u_{\text{rel}}(V_{2 \times 100}) = 0.000\ 816\ 5$$

标准溶液定容时温度变化造成的不确定度同样品消解液定容时所产生的不确定度,即

$$u_{\text{rel}}(V_t) = 0.000\ 32$$

三项合成得出标准溶液配制过程产生的不确定度为:

$$u_{rel}(c_{1.0})$$
$$= \sqrt{u_{rel}(V_{2 \times 10})^2 + u_{rel}(V_{2 \times 100})^2 + u_{rel}(V_t)^2}$$
$$= \sqrt{0.001\,633^2 + 0.000\,816\,5^2 + 0.000\,32^2}$$
$$= 0.001\,854$$

4.2.3 最小二乘法拟合标准曲线产生的不确定度

本实验铜的测定采用了 6 个浓度水平的标准系列,每个浓度平行测定 3 次,测量过程中原子吸收光谱仪 AAS 各项参数均调整最佳,测量结果见表 2。采用最小二乘法对铜标准系列浓度的 6 个测值进行线性拟合,得到回归方程 $Y_i = aX_i + b$ 。

表 2 不同浓度标准溶液对应的吸光值

$X_i /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸光值 Y_i			
	Y_1	Y_2	Y_3	$\bar{Y}$
0.00	0.000 1	0.000 1	0.000 2	0.000 1
0.25	0.039 1	0.040 9	0.041 2	0.040 4
0.50	0.076 0	0.081 0	0.079 1	0.078 7
0.75	0.119 2	0.120 3	0.121 7	0.120 4
1.00	0.159 2	0.160 5	0.158 9	0.159 5
1.25	0.195 3	0.197 9	0.195 9	0.196 4

$$\bar{X} = 0.625 \quad \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = 1.094$$
$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = 0.000\,043\,30$$

其中 $\bar{Y} = 0.157\,74X + 0.000\,67$, $r = 0.999\,9$, 铜标准曲线的拟合线性较好。

由上述可得,标准溶液吸光值残差的标准偏差为:

$$s(Y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{0.000\,043\,30}{18 - 2}}$$
$$= 0.001\,645$$

对样品进行平行 6 次测定,即 $P = 6$,采用电热板加热消解法与微波消解法处理后,样品消解液中铜含量的平均值分别为 0.239 mg/L 和 0.240 mg/L。

则铜标准曲线拟合引入的不确定度为:

$$u(X_{\text{电热板}}) = \frac{s(Y)}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_{\text{样品}} - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$
$$= \frac{0.001\,645}{0.157\,74} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{18} + \frac{0.148\,9}{1.094}}$$
$$= 0.006\,243$$

$$u(X_{\text{微波}}) = \frac{s(Y)}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_{\text{样品}} - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$
$$= \frac{0.001\,645}{0.157\,74} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{18} + \frac{0.147\,9}{1.094}}$$
$$= 0.006\,235$$

$$u_{rel}(X_{\text{电热板}}) = \frac{u(X_{\text{电热板}})}{X_{\text{电热板}}} = \frac{0.006\,243}{29.8}$$
$$= 0.000\,209\,5$$

$$u_{rel}(X_{\text{微波}}) = \frac{u(X_{\text{微波}})}{X_{\text{微波}}} = \frac{0.006\,235}{30.1}$$
$$= 0.000\,207\,1$$

4.2.4 校准过程产生的标准不确定度

$$u_{rel}(s_{2\text{电热板}})$$
$$= \sqrt{[u_{rel}(c_{\text{储备液}})]^2 + [u_{rel}(c_{1.0})]^2 + [u_{rel}(X_{\text{电热板}})]^2}$$
$$= 0.003\,966$$

$$u_{rel}(s_{2\text{微波}})$$
$$= \sqrt{[u_{rel}(c_{\text{储备液}})]^2 + [u_{rel}(c_{1.0})]^2 + [u_{rel}(X_{\text{微波}})]^2}$$
$$= 0.003\,966$$

4.3 重复性实验

在重复性条件下,对样品进行了 6 次独立分析测试,电热板消解法 6 次测量结果分别为:30.4 mg/kg、32.1 mg/kg、29.2 mg/kg、28.7 mg/kg、31.2 mg/kg、27.7 mg/kg,平均值为 29.9 mg/kg;微波消解法 6 次测量结果分别为:30.6 mg/kg、30.1 mg/kg、28.8 mg/kg、29.7 mg/kg、30.0 mg/kg、31.1 mg/kg,平均值为 30.1 mg/kg。

单次测量的标准不确定度为:

$$u(W_{i\text{电热板}}) = s(W_{i\text{电热板}}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_i - \bar{W})^2}{n - 1}}$$
$$= 1.646\,\text{mg/kg}$$

$$u(W_{i\text{微波}}) = s(W_{i\text{微波}}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_i - \bar{W})^2}{n - 1}}$$
$$= 0.786\,8\,\text{mg/kg}$$

平均值的标准不确定度为:

$$u(\bar{W}_{\text{电热板}}) = \frac{u(W_{i\text{电热板}})}{\sqrt{n}} = \frac{1.646}{\sqrt{6}}$$
$$= 0.672\,0$$

$$u(\bar{W}_{\text{微波}}) = \frac{u(W_{i\text{微波}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.786\,8}{\sqrt{6}}$$

$$\begin{aligned} &=0.321\ 2 \\ u_{rel}(\overline{W}_{\text{电热板}}) &= \frac{u(\overline{W}_{\text{电热板}})}{\overline{W}_{\text{电热板}}} = \frac{0.672\ 0}{29.9} \\ &=0.022\ 47 \\ u_{rel}(\overline{W}_{\text{微波}}) &= \frac{u(\overline{W}_{\text{微波}})}{\overline{W}_{\text{微波}}} = \frac{0.321\ 2}{30.1} \\ &=0.010\ 67 \end{aligned}$$

5 合成相对标准不确定度

$$\begin{aligned} &u_{rel}(S_{\text{电热板}}) \\ &= \sqrt{[u_{rel}(s_{1\text{电热板}})]^2 + [u_{rel}(s_{2\text{电热板}})]^2 + [u_{rel}(\overline{W}_{\text{电热板}})]^2} \\ &= \sqrt{0.063\ 22^2 + 0.003\ 966^2 + 0.022\ 47^2} \\ &=0.067\ 21 \\ &u_{rel}(S_{\text{微波}}) \\ &= \sqrt{[u_{rel}(s_{1\text{微波}})]^2 + [u_{rel}(s_{2\text{微波}})]^2 + [u_{rel}(\overline{W}_{\text{微波}})]^2} \\ &= \sqrt{0.038\ 69^2 + 0.003\ 966^2 + 0.010\ 67^2} \\ &=0.040\ 33 \end{aligned}$$

6 结果报告

本次实验所测定的沉积物中铜含量均值为 29.9 mg/kg(电热板加热消解法)、30.1 mg/kg(微波消解法)。则不确定度为：

$$\begin{aligned} u_{c(\text{电热板})} &= u_{rel}(S_{\text{电热板}}) \times \overline{W} = 0.067\ 21 \times 29.9 \\ &= 2.010\ \text{mg/kg} \\ u_{c(\text{微波})} &= u_{rel}(S_{\text{微波}}) \times \overline{W} = 0.0403\ 3 \times 30.1 \\ &= 1.214\ \text{mg/kg} \end{aligned}$$

取 $k=2$ (置信水平为 95%)，则扩展不确定度为：

$$\begin{aligned} U &= k \times u_{c(\text{电热板})} = 2 \times 2.010 = 4.020\ \text{mg/kg} \\ U &= k \times u_{c(\text{微波})} = 2 \times 1.214 = 2.428\ \text{mg/kg} \end{aligned}$$

海洋沉积物中铜的测量结果可表示为：电热板加热消解法为 $(29.9 \pm 4.0)\text{mg/kg}$ ，微波消解消解法为 $(30.1 \pm 2.4)\text{mg/kg}$ 。

7 结论

通过比较各不确定度分量对测量不确定度贡献的大小可以看出，电热板加热消解法和微波消解法测量海洋沉积物中铜含量的不确定度主要来自样品制备过程，而消解过程产生的不确定度是样品制备过程中不确定度主要来源，因此，选择合适的

消解方法对降低沉积物中铜的测量不确定度有主要作用。本次实验所采用的电热板加热消解法与微波消解法在消解过程产生的相对不确定度分别为 0.063 22 和 0.038 68，微波消解产生的不确定度明显低于电热板加热消解，因此，在条件允许的条件下，应优先选用微波消解法。

参考文献

[1] 王爱月,李永利.微波消解法测定食品中砷、汞元素的研究[J].河南预防医学杂志.2002,13(2):106—108.

[2] KINGSTONE H,JASSIE I.Introduction to Microwave sample preparation[M].Washington DC:American Chemical Society,1988.

[3] 冯信平.微波消解 ICP—MS 测定土壤中铅、镉的不确定度评估[J].热带生物学报.2010,1(1):31—36.

[4] 张健,王爱莲.微波消解方法在贵金属分析中的应用[J].理化检验—化学分册,2009,44(5):488—489.

[5] 张丽萍,刘京.土壤样品中铅和镉的微波消解法研究[J].云南环境科学,2001,20(1):61—62.

[6] 张太生,吴忠祥.微波消解法在生物样品分析中的应用[J].中国环境监测,1996,3:20—21.

[7] 国家海洋局.HY/T 132—2010 海洋沉积物与海洋生物体中重金属分析前处理—微波消解法[S].2010.

[8] 国家质量技术监督局计量司.测量不确定度评定与表示指南[M].北京:中国计量出版社,2000.

[9] 中国实验室国家认可委员会.化学分析中不确定度的评估指南[M].北京:中国计量出版社,2002.

[10] PERAMAKI P,SAARI E,JALONEN J.Measurement uncertainty in the determination of total petroleum hydrocarbons (TPH) in soil by GC-FID[J].Chemometrics and Intelligent Laboratory System,2008,92(1):3—12.

[11] 孙爱琴,王焯,王苏明,等.石墨炉原子吸收光谱法测定农业地质调查土壤样品中镉的不确定度评定[J].岩矿测试,2007,26(1):51—54.

[12] 于加乾.氢化物原子荧光光度法测定食品中汞含量不确定度评定[J].谷物化学与品质分析,2013,3(42):43—46.

[13] 国家质量技术监督局计量司.JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示[S].1999.

[14] 田金,李超,宛立,等.海洋重金属污染的研究进展[J].水产科学,2009,28(7):413—418.

[15] 丰卫华,陈立红,宋伟华,等.象山港及其邻近海域表层沉积物中重金属的水平分布特征及其污染评价[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2016,46(4):71—78.

[16] 国家海洋局.GB 17378,5—2007 海洋监测规范第 5 部分:沉积物分析[S].2007.