

轨道交通客车及动车组地 板布中铅、镉等有害元素 含量测试技术规范

（征求意见稿）

不确定度评定

C.1 电感耦合等离子体光谱法检测结果不确定度评定示例

C.1.1 数学模型：

$$C = \frac{C_0 \times V}{1000}$$

式中：C——样品中可溶性铅、镉含量，mg/m²；

C₀——在工作曲线上读得的萃取液中重金属元素的浓度，μg/L；

V——样品的定容体积，mL。

不确定度来源：由分析方法和数学模型分析，测量过程中产生不确定度的主要来源有：①重复测量产生的不确定度；②定容体积不确定度；③标准工作溶液配制时产生的不确定度。

C.1.2 样品重复测量的不确定度 $u_{rel(rep)}$

称取7份已知可溶性铅、镉浓度为0的样品，加入0.6mL浓度为10mg/L的铅、镉储备溶液，铅、镉加标理论浓度均为0.120mg/L，计算7个样品的相对标准偏差（n=7）得到本方法的精密度，用其平均值计算回收率，样品测定结果的相对标准偏差（n=7）及平均加标回收率见表1。由表1可知，铅的相对标准偏差（RSD）为4.55%，镉的相对标准偏差（RSD）为5.03%，均小于10%。加标回收率在98.33%~100.83%之间，在标准要求的80%~120%范围内。结果表明该法精密度好，准确度高，符合分析测试质量管理规定。

重复测量的不确定度是由在一定时间内对样品中铅、镉的含量进行加标重复测定，根据7次加标测定结果计算出铅、镉元素仪器重复测量引入的不确定度分别为1.72%、1.90%。

元素	加标1 (mg/L)	加标2 (mg/L)	加标3 (mg/L)	加标4 (mg/L)	加标5 (mg/L)	加标6 (mg/L)	加标7 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
Pb	0.114	0.115	0.112	0.116	0.124	0.126	0.121	0.118	4.55	98.33
Cd	0.115	0.115	0.117	0.118	0.125	0.131	0.124	0.121	5.03	100.83

C. 1. 3 定容体积不确定度 $u_{rel(V)}$

本法制备样品溶液的过程中使用了50mL容量瓶, 按JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》, 该容器的最大允许误差为 $\pm 0.05\text{mL}$, 按均匀分布换算成标准偏差为

$\frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{3}}=0.029\text{mL}$ 。温度影响引起的不确定度, 实验室的温度在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 间变化, 水的体积膨胀

系数为 $2.1 \times 10^{-4} ^\circ\text{C}$, 产生体积变化为 $50 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \text{mL}=0.032\text{mL}$, 按均匀分布, 换算成

$\frac{0.032\text{mL}}{\sqrt{3}}=0.019\text{mL}$ 。因此, 定容体积的相对不确定度为:

$$\mu_{rel(V)} = \frac{\sqrt{0.029^2 + 0.019^2}}{50} \times 100\% = 0.07\%$$

C. 1. 4 样品校正结果引入的相对不确定度 $u_{rel(Co)}$

标准溶液引入的相对不确定度 $u_{rel(std)}$

由标准溶液证书给出铅、镉的相对扩展不确定度为1%, $k=2$, 则标准溶液引入的相对不确定度为:

$$\mu_{rel(std)}(\text{Pb}) = \frac{1\%}{2} = 0.5\%$$

$$\mu_{rel(std)}(\text{Cd}) = \frac{1\%}{2} = 0.5\%$$

配制工作曲线引入相对不确定度 $u_{rel(cal)}$

标准曲线制作过程, 移液器、容量瓶使用情况表28所示, 计算由移液器、容量瓶在配制过程中产生不确定度为:

$$u_{rel(cal)}(\text{Pb}) = \sqrt{6\left(\frac{0.1}{100 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.002}{0.2 \times 2}\right)^2 + \left(\frac{0.002}{0.5 \times 2}\right)^2 + \left(\frac{0.002}{1 \times 2}\right)^2 + \left(\frac{0.005}{2 \times 2}\right)^2 + \left(\frac{0.005}{5 \times 2}\right)^2} = 0.58\%$$

$$u_{rel(cal)}(\text{Cd}) = \sqrt{6\left(\frac{0.1}{100 \times \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.002}{0.2 \times 2}\right)^2 + \left(\frac{0.002}{0.5 \times 2}\right)^2 + \left(\frac{0.002}{1 \times 2}\right)^2 + \left(\frac{0.005}{2 \times 2}\right)^2 + \left(\frac{0.005}{5 \times 2}\right)^2} = 0.58\%$$

表 28 标准曲线制作使用器具统计表

元素	使用器具	使用量程	使用次数/个数	最大允许误差
Pb、Cd	100 mL容量瓶	100mL	6个	$\pm 0.1\text{mL}$

Pb、Cd	1mL移液器	0. 2mL/0. 5mL/1mL	1次/1次/1次	U=2 μ L, k=2
Pb、Cd	5mL移液器	2mL/5mL	1次/1次	U=5 μ L, k=2

校准曲线拟合引入的不确定度 $u_{rel(C1)}$

对标准工作溶液进行3次重复测定，3次校准结果分别拟合的曲线如下，拟合后的斜率及截距见表29。

Pb: $y_1 = 2451x - 1.92$, $y_2 = 2493x - 6.41$, $y_3 = 2395x - 4.23$
Cd: $y_1 = 27439x - 17.34$, $y_2 = 27837x - 20.49$, $y_3 = 27642x - 15.39$

表29 拟合后的斜率及截距

元素	斜率 B_1	截距 B_0
Pb	2446	-4.09
Cd	27639	-17.74

按实验方法，对样品溶液测量7次，各元素测定浓度 C_0 (Pb)为0.118mg/L， C_0 (Cd)为0.121mg/L，按照线性最小二乘法拟合曲线程序的不确定度公式计算。

$$u(c_1) = \frac{s}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}} / C_0$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [I_j - (B_0 + B_1 \cdot C_j)]^2}{n-2}}$$

$$u(c_1)_{\text{铅}} = 1.81\%$$

$$u(c_1)_{\text{镉}} = 0.69\%$$

式中：
 B_1 ——斜率；
 P ——测试 C_0 的次数；
 n ——测试校准溶液的次数；
 C_0 ——样品溶液中元素的浓度；
 $\bar{C}$ ——测试校准溶液的平均浓度；
 S_{xx} ——不同校准标准溶液浓度的平均值（n次）；
 I ——校准溶液浓度；
 j ——下标，指获得校准曲线的测量次数。

综上,

$$u_{rel(Co)}(Pb) = \sqrt{(u_{rel(std)})^2 + (u_{rel(cal)})^2 + (u_{rel(Cl)})^2} = 1.97\%$$

$$u_{rel(Co)}(Cd) = \sqrt{(u_{rel(std)})^2 + (u_{rel(cal)})^2 + (u_{rel(Cl)})^2} = 1.03\%$$

C. 1.5 可溶性铅、镉测试的合成不确定度 $u_{rel(c)}$

合成标准不确定度是由 $u_{rel(rep)}$ 、 $u_{rel(V)}$ 、 $u_{rel(Co)}$ 构成, 各分量的相对不确定度汇总于表30, 因而合成标准不确定度为:

$$u_{rel(c)}(Pb) = \sqrt{(u_{rep})^2 + (u_{rel(V)})^2 + (u_{rel(Co)})^2} = 2.62\%$$

$$u_{rel(c)}(Cd) = \sqrt{(u_{rep})^2 + (u_{rel(V)})^2 + (u_{rel(Co)})^2} = 2.16\%$$

表30 不确定度汇总表

元素	$u_{rel(rep)}$ (%)	$u_{rel(V)}$ (%)	$u_{rel(Co)}$ (%)	$u_{rel(c)}$ (%)
Pb	1.72	0.07	1.97	2.62
Cd	1.90	0.07	1.03	2.16

C. 1.5 扩展不确定度 U

取扩展系数K=2, 则铅、镉的相对扩展不确定度为:

$$U_{rel}(Pb) = K \times u_{rel(c)} = 2 \times 2.62\% = 5.24\%,$$

$$U_{rel}(Cd) = K \times u_{rel(c)} = 2 \times 2.16\% = 4.32\%$$