

ICP-MS 测定地下水中 Ti、V 的不确定度评定

王静,王斌,张玉惠 (天津市环境监测中心,天津 300191)

摘要 [目的]评定 ICP-MS 测定地下水样品的不确定度。[方法]以地下水中 Ti、V 为例,建立 ICP-MS 对地下水样品中的 Ti、V 不确定度模型,分析了影响测量不确定度的主要来源,对标准溶液的配制、曲线拟合以及仪器测量重复性等影响不确定度的分量进行分析,最终给出扩展不确定度,使结果的表达更加客观和真实。[结果]当 Ti、V 的测量结果分别为 0.934、0.870 μg/L,其扩展不确定度分别为 0.026、0.020 μg/L。标准溶液配制是不确定度的主要影响因素,仪器重复性测量的影响较小。[结论]该研究可为实验室质疑控制和不确定度评定提供参考依据。

关键词 不确定度;Ti;V;地下水;ICP-MS

中图分类号 S273.4 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)14-06423-02

Uncertainty Evaluation of Ti and V in Groundwater by ICP-MS
WANG Jing et al (Tianjin Environmental Monitoring Center,Tianjin 300191)

Abstract [Objective] The research aimed to evaluate uncertainty of the sample from groundwater by ICP-MS. [Method] Uncertainty models of the Ti and V in groundwater were established by ICP-MS,and main influence factors of the measurement uncertainty were analyzed. Standard solution preparation,curve fitting and equipment measurement repeatability affecting uncertainty were analyzed. Finally,expanded uncertainty was obtained,making that result expression became objective and real. [Result] When Ti and V were respectively 0.934 and 0.870 μg/L,their expanded uncertainties were 0.026 and 0.020 μg/L. Standard solution preparation was main influence factor for uncertainty,and repeated measurement influence of the equipment was smaller. [Conclusion] The research could provide reference basis for questioned control and uncertainty evaluation in laboratory.

Key words Uncertainty; Ti; V; Groundwater; ICP-MS

测量不确定度就是对测量结果质量的定量表征,是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^[1-2],是评价结果的可信性、可比性和可接受性的主要指标^[3],是国家资质认定评审准则对实验室的要求^[4]。目前,关于 ICP-AES 法^[5-7]、原子吸收法^[8-10]、分光光度法^[11-12]等方法的测量不确定度的评定有一些报道。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为一种检出限低、灵敏度高、快捷、准确的测试手段,广泛地应用于地质、环保、食品等行业中微量元素的检测^[13-14],关于该方法不确定度评定的报道却很少。使用电感耦合等离子体质谱仪对地下水中 Ti、V 元素的含量进行测定,对测试结果进行误差来源的分析,给出扩展不确定度,为实验室质疑控制和不确定度评定提供参考依据。

1 试验材料与方法

1.1 主要仪器及试剂 所用仪器为 Agilent 7700X 电感耦合等离子体质谱,由美国安捷伦仪器公司提供;主要试剂硝酸,优级纯,J. T. Baker,产自泰国。ICP-MS 多元素混合标准

溶液 10 mg/L,由美国安捷伦公司提供;ICP-MS 内标溶液,由美国安捷伦公司提供;试验所用纯水电阻率为 18.5 MΩ·cm,使用 milli-Q 纯水机制备,由美国密理博公司提供。

1.2 分析过程

1.2.1 标准曲线配制。所用标准储备液为安捷伦公司提供的混标(Multi element solution 2),C(Ti、V)_原是 1 mg/L,使用 10 ml 的移液管和 100 ml 的容量瓶,加入 1 ml 的超纯硝酸,18.5 MΩ 超纯水定容,配置 100 μg/L 的 Ti、V 中间使用液。吸取不同体积的 Ti、V 中间使用液,用 1% 的稀硝酸稀释至 100 ml 的容量瓶中,配制成 0、1.00、2.00、5.00、10.00 μg/L 的 Ti、V 系列标准溶液。

1.2.2 仪器工作参数。ICP-MS 仪器工作参数:载气流量 1.01 L/min,射频功率 1 500 W;采样锥孔径 1.0 mm,截取锥孔径 0.4 mm,采样深度 7 mm,重复次数 3 次;在线内标。

1.2.3 测定结果。重复测定样品 10 次,测定试样中 Ti、V 的浓度,结果见表 1。

表 1 Ti、V 的浓度测定结果 μg/L

元素	测定结果								平均值	标准偏差 $S(\overline{X})$
Ti	0.951	0.937	0.926	0.941	0.936	0.947	0.921	0.925	0.922	0.936
V	0.863	0.872	0.869	0.884	0.897	0.851	0.854	0.861	0.886	0.859

2 不确定度评定

2.1 数学模型 $P(Ti、V) = C_{(Ti、V)}$ 。其中, $P(Ti、V)$ 为地下水中 Ti、V 的质量浓度(μg/L); $C_{(Ti、V)}$ 为从标准曲线上查得样品中 Ti、V 的质量浓度(μg/L)。

2.2 不确定度来源评定 ICP-MS 测定地下水中的重金属的不确定度主要来源于标准溶液配制过程的不确定度、标准曲线的不确定度以及重复性测量的不确定度。

2.2.1 配制标准溶液不确定度评定。用 1 ml(A 级)单标线移液管移取 1.00 ml Ti、V 标准储备溶液(10 mg/L)于 100 ml(A 级)容量瓶中,用 1% 硝酸溶液定容至标线,摇匀,得到浓度为 100 μg/L 的 Ti、V 中间液。Ti、V 标准储备溶液

作者简介 王静(1983-),女,河北石家庄人,工程师,硕士,从事环境监测研究,E-mail:wangjing7@mail.nankai.edu.cn。
收稿日期 2013-04-03

证书给出不确定度为 0.5%。按置信概率 95% 处理 ($k = 2$), 其相对不确定度: $U_{rel}(b) = \frac{0.5\%}{2} = 0.25\%$ 。

配制 Ti、V 中间液时引入的不确定度: 使用 1.0 ml A 级刻度移液管吸取 1 ml 标准储备液定容至 100 ml 容量瓶中。查得 1.0 ml 刻度吸管重复性标准不确定度 $u(V_{1.0,1}) = 0.008$ ml; 示值允许误差 ± 0.007 ml, 按均匀分布处理 ($k = \sqrt{3}$), 则 $u(V_{1.0,2}) = 0.007/\sqrt{3} = 0.004$ ml; 温度引起的不确定度: 20℃ 时水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 设水温为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 因此读数误差引起的容量最大误差为 $2.1 \times 10^{-4} \times (25 - 20) \times 1 = 0.001$ ml, 按均匀分布进行评定。则 $u(V_{1.1}) = 0.001/\sqrt{3} = 0.0006$ ml, $u(V_{1.0}) = \sqrt{u^2(V_{1.0,1}) + u^2(V_{1.0,2}) + u^2(V_{1.1})} = \sqrt{0.008^2 + 0.004^2 + 0.0006^2} = 0.0090$ ml, 那么 $u_{rel}(V_{1.0}) = u(V_{1.0})/1.0 = 0.90\%$ 。

100 ml A 级容量瓶重复性标准不确定度为 $u(V_{100,1}) = 0.012$ ml; 示值允许差 ± 0.10 ml, 按均匀分布, 则 $u(V_{100,2}) = 0.10/\sqrt{3} = 0.058$ ml; 温度引起的不确定度: 室温 25℃, 则 $2.1 \times 10^{-4} \times (25 - 20) \times 100 = 0.105$ ml, 按矩形分布, 则 $u(V_{1.1}) = 0.001/\sqrt{3} = 0.061$ ml。

$$\begin{aligned} u(V_{100}) &= \sqrt{u^2(V_{100,1}) + u^2(V_{100,2}) + u^2(V_{1.1})} \\ &= \sqrt{0.012^2 + 0.058^2 + 0.061^2} = 0.085 \text{ ml} \\ u_{rel}(V_{100}) &= u(V_{100})/100 = 0.085\% \\ u(c) &= \sqrt{u_{rel}^2(V_b) + u_{rel}^2(V_{1.0}) + u_{rel}^2(V_{100})} \\ &= \sqrt{0.0025^2 + 0.0090^2 + 0.00085^2} = 0.94\% \end{aligned}$$

2.2.2 标准曲线的标准不确定度评定。以 1% 硝酸为介质, 配制 0、1.00、2.00、5.00、10.00 $\mu\text{g/L}$ 的 Ti、V 标准曲线系列。每个浓度水平的标准溶液分别重复测定 3 次, 得到相应响应值的平均值。回归曲线方程: $Y = bX + a$ (b 为斜率, a 为截距), 相关系数: r 。地下水样品和全程序空白分别测定 10 次, 得到样品浓度的平均值 $\bar{X}$ 和空白值 $\bar{X}_0$ 。标准曲线的标准不确定度由下式计算:

$$u(\bar{X}) = \frac{S_y}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{m} + \frac{(X - c_0)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - c_0)^2}}$$

其中, $P = 10$ 次, 为实际样品的测定次数; $m = n \times$ 重复次数 (n 为标注系列点数 5 个, 重复次数 3 次); $\bar{c}_0$ = 标准系列各

点浓度平均值; $S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bc_i)]^2}{n - 2}}$ 为直线回归标准偏差, 用 EXCEL 回归计算。标准曲线测定相关参数及计算结果见表 2。

2.2.3 重复测定的标准不确定度。仪器重复性测量不确定度按 (JJF1059 - 1999) 4.1 节计算, 测量数据呈正态分布, 属 A 类评定。样品测量结果见表 1。样品测量重复性不确定度 $u_{\text{重}}(\bar{X}_0) = S(\bar{X}_0)/\sqrt{P}$, P 为测量次数, 所以 $u_{\text{重}}(\bar{X}_{\text{Ti}}) = 0.0104/\sqrt{10} = 0.0033 \mu\text{g/L}$; $u_{\text{重}}(\bar{X}_V) = 0.0151/\sqrt{10} =$

$0.0048 \mu\text{g/L}$ 。该不确定为合成不确定度。相对标准不确定度 $u_{\text{重}rel}(\bar{X}_{\text{Ti}}) = u_{\text{重}}(\bar{X}_{\text{Ti}})/\text{样品浓度} = 0.0033/0.934 = 0.35\%$; $u_{\text{重}rel}(\bar{X}_V) = u_{\text{重}}(\bar{X}_V)/\text{样品浓度} = 0.0048/0.870 = 0.55\%$ 。

表 2 标准曲线测量相关参数及计算结果

项目	Ti	V
测量次数	5 × 3	5 × 3
相关系数 r	0.999 4	0.999 9
回归方程 $Y = bX + a$	$1.44 \times 10^3 X + 784$	$3.29 \times 10^3 X + 19.2$
斜率 b	1.44×10^3	3.29×10^3
截距 a	784	19.2
标准偏差 $S(y)$	234	104
标液平均值 $c_0 // \mu\text{g/L}$	3.60	3.60
标准不确定度 $u(\bar{X}) // \mu\text{g/L}$	0.085 3	0.016 8
相对标准不确定度 $u_{rel}(\bar{X})$	9.13×10^{-3}	1.93×10^{-3}

2.3 相对合成标准不确定度及扩展不确定度 相对合成标准不确定度:

$$\begin{aligned} u_{rel}(\text{Ti}) &= \sqrt{u_{rel}^2(c) + u_{rel}^2(\bar{X}_{\text{Ti}}) + u_{\text{重}rel}^2(\bar{X}_{\text{Ti}})} \\ &= \sqrt{(0.94\%)^2 + (0.91\%)^2 + (0.35\%)^2} = 1.35\% \\ u_{rel}(\text{V}) &= \sqrt{u_{rel}^2(c) + u_{rel}^2(\bar{X}_V) + u_{\text{重}rel}^2(\bar{X}_V)} \\ &= \sqrt{(0.94\%)^2 + (0.91\%)^2 + (0.55\%)^2} = 1.11\% \end{aligned}$$

合成标准不确定度:

$$\begin{aligned} u(\text{Ti}) &= C_{\text{Ti}} \times u_{rel}(\text{Ti}) = 0.934 \times 1.35\% = 0.013 \mu\text{g/L} \\ v(\text{V}) &= C_V \times u_{rel}(\text{V}) = 0.870 \times 1.11\% = 0.010 \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

置信概率为 95% 时, 取包含因子 $k = 2$, 则扩展不确定度 $U_{\text{Ti}} = k \times u(\text{Ti}) = 2 \times 0.013 = 0.026 \mu\text{g/L}$; $U_V = k \times u(\text{V}) = 2 \times 0.010 = 0.020 \mu\text{g/L}$ 。

3 结果

该方法测定地下水中 Ti 的含量为 $C_{\text{Ti}} = (0.934 \pm 0.026) \mu\text{g/L}$; 样品中 V 的含量 $C_V = (0.870 \pm 0.020) \mu\text{g/L}$ 。标准溶液配制是不确定度的主要影响因素, 仪器重复性测量的影响较小。

参考文献

- [1] 国家质量技术监督局. 测量不确定度评定与表示 (JJF1059—1999) [S]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
- [2] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南 (CNAS GL06) [S]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [3] 郭兰典. 商品检测不确定度评定实例 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
- [4] 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.
- [5] 葛成相, 张霞. 电感耦合等离子体一原子发射光谱法测定塑料中的铅的不确定度评价 [J]. 光谱实验室, 2009, 26(5): 1336 - 1339.
- [6] 何志明. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定低合金钢中铜的不确定度评定 [J]. 冶金分析, 2009, 29(10): 76 - 80.
- [7] 沙艳梅. 等离子体发射光谱法测定土壤和沉积物中 6 个常量元素结果不确定度评定 [J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 474 - 478.
- [8] 卢晓蕊, 沈虹, 霍任锋. 原子吸收光谱法测定化妆品中铅含量的不确定度评定 [J]. 化学工程师, 2009, 23(12): 34 - 37.
- [9] 刘灵辉, 谷素英, 曾细嫦, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定尿铅的不确定度分析 [J]. 国际医药卫生导报, 2009, 15(22): 78 - 81.
- [10] 刘向东, 杨红, 赵东阳. 火焰原子吸收光谱法测定矿石中锑的不确定度评定 [J]. 黄金, 2009, 30(11): 55 - 58.

(下转第 6426 页)

金属污染主要是铅污染,与 10 年前相比,肉、蛋、奶等食品铅污染程度明显增加。

铅对人体健康有着极其严重的影响,首先过多的铅进入人体体会损伤肠胃功能,使消化道、肠道系统发生痉挛,出现腹绞痛、胃肠道出血等症状;其次铅能够毒害人体的肾脏功能,导致急性铅肾病和慢性铅肾病。最后铅可以损伤神经系统,早期可能出现神经机能障碍等问题,如果时间较长则可能造成器质性脑病及神经麻痹等症状^[5]。

虽然对铅的人体必需性方面的研究极少,主要集中在其毒性方面,但一些动物试验仍然发现铅能够改善发育不良大鼠的生长,微量的铅元素是正常生长和健康所需的观点逐渐获得支持。此外一些证据表明,如果铅缺乏可能影响铁及脂质代谢过程,对某些酶活性也具有一定的影响。

2.2 铬对人体健康的影响 自然界中铬主要分布于土壤中,而在水体和大气中含量较少。需要注意的是,铬主要以三价铬和六价铬的形式存在,其中三价铬是人体必需的微量元素,而六价铬对人体健康有着严重影响^[6-7]。铬及其化合物所引起的环境污染主要来源于一些工业生产过程以及燃料燃烧中排出的含铬废物。需要注意的是,铬中毒主要来源于六价铬,其通过饮用水、空气和食物进入人体,而且含有六价铬的化合物是不能被自然降解。无论是三价铬还是六价铬都是对人体健康有害的,通常认为六价铬的毒性更强,其毒性要比三价铬高 100 倍左右,相对来说六价铬更为人体吸收。六价铬具有致癌并诱发基因突变的作用,而过量的三价铬有致畸作用。三价铬是人体必需的微量元素,可以与胰岛素以及胰岛素受体中的巯基配位后形成三价铬配合物,是人体生长发育中不可缺少的重要元素。有研究发现,89% 生长发育不良的儿童有体内缺铬现象,在补充铬后生长发育恢复较好。

2.3 镉对人体健康的影响 镉是一种危害极大的无机污染物,主要是通过采矿、冶炼、塑料、玻璃、油漆等工业生产过程排入到环境中,曾造成极严重的环境污染,例如发生在 1955~1972 年间的日本富士县居民镉中毒事件,就是由于神通河上游选锌矿产生的污染物排入河水中,使沿岸农田镉污染^[8]。过量的镉进入人体内可能对血管造成损害;另外镉元素对肠道吸收铁也具有一定的抑制作用,还会干扰钴、铜、锌等微量元素的代谢过程,引起肺、肾、肝等人体脏器损害,最终可能导致致癌、致畸和致突变等作用。我国国家标准所规定的食品重金属残留限量中对镉含量的规定:水果为 0.03 mg/kg,蔬菜、禽蛋为 0.05 mg/kg。镉是人体非必需且有毒元

素,但有研究表明,微量的镉元素也是动物生长所必需的营养元素。首先镉元素可以促进动物的生长发育,有提高生长率的作用;其次镉元素与动物的繁殖性能也有着很大的关联,缺少可能导致繁殖紊乱;再次镉元素是一些酶的激活剂与抑制剂,可以改变其活性;最后镉元素能够对黄曲霉素的毒害作用起到降低与消除作用。

2.4 锌对人体健康的影响 锌是自然界中分布较广的金属元素,最多的是用在镀锌工艺中,这种工艺让金属制品具有防锈的功能。一些冶金企业、机器制造、镀锌厂和造纸厂等排放的工业废水中均含有大量的含锌化合物,每年全世界通过河流输入海洋的锌约为 393 万 t。另外锌对土壤的影响也是很严重,过量的锌会使土壤中一些酶失去活性,减少一些细菌的数目,使土壤中的微生物相互作用减弱^[7]。锌是一种人体所必需的微量元素,对人体的生殖发育起到举足轻重的作用。另外锌参与人体中多种酶的合成,有加速生长发育,增强创伤组织再生能力的作用。

3 结论

环境中所存在的重金属对人体产生一定影响时,往往不是一种重金属的作用,而是多种重金属的共同作用结果。当多种重金属进入人体后,除了增强各自的毒性外,也存在相互抑制毒性的作用。例如镉与锌同时存在时,锌可以抑制镉的毒性。重金属对人体健康的影响是一种量的积累过程,进入到人体中的重金属只有超过人体所能转化的量后,才会对人体产生重大影响。重金属进入人体的过程与重金属污染息息相关,当重金属污染到水体、土壤与空气后,由于人类活动与所在环境紧密相联,受污染后的水体与食品进入人体,就会对人体产生重大影响,总之关键是控制重金属对环境的污染。

参考文献

- [1] 田敏霞. 环境污染与人体健康[J]. 能源与节能, 2011(1): 57-59.
- [2] 常学秀, 文传浩, 王焕校. 重金属污染与人体健康[J]. 云南环境科学, 2000, 19(1): 59-61.
- [3] 陈阿江, 程鹏立. “癌症-污染”的认知与风险应对[J]. 学海, 2011(3): 30-41.
- [4] 李敏, 林玉锁. 城市环境铅污染及其对人体健康的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 6-10.
- [5] 张田勘. 重金属如何进入人体[J]. 中华养生保健, 2011(9): 36-37.
- [6] 柏芳青, 金仲岳. 铬与人体健康和疾病[J]. 微量元素与健康研究, 2002, 19(4): 71-78.
- [7] 任晓文, 李文杰. 微量元素铁、锰及重金属铅的营养概述及研究进展[J]. 中国畜禽种业, 2011(12): 42-43.
- [8] 于晓莉, 刘强. 水体重金属污染及其对人体健康影响的研究[J]. 绿色科技, 2011(10): 123-126.
- [9] 王松君, 王璞瑁, 侯天平. 落叶松和白桦树微量和稀土元素的 ICP-MS 检测方法研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 105-108.
- [10] 程和勇, 徐子刚, 黄旭, 等. 电感耦合等离子体质谱测定不同酒类中铬、砷、镉、汞、铅含量[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2009, 36(6): 679-682.
- [11] 张丽萍, 马晓贝. 茶叶中铝含量测定方法研究及不确定度[J]. 分析仪器, 2009(6): 40-44.
- [12] 康菁, 赵静. 分光光度法测定纯羊绒织片中甲醛含量结果的不确定度评定[J]. 毛纺科技, 2009, 37(12): 35-38.

(上接第 6424 页)