

# 电感耦合等离子体质谱法测定 水中重金属含量的不确定度评定

康静艳, 王明明, 王 宁, 郑 杰, 魏新达\*

(中国大唐集团科学技术研究院有限公司华中电力试验研究院, 郑州 450000)

**摘 要: 目的** 对电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定水中 6 种重金属(铬、铜、镍、锰、镉、铅)及类金属砷 7 种元素的测量结果不确定度进行评估。**方法** 根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 CNAS-GL 006: 2018《化学分析中不确定度的评估指南》对测定不确定度的相关要求,建立了不确定度评定的数学模型,分析不确定度的主要来源,并将各分量进行合成。**结果** 当砷浓度为 9.68  $\mu\text{g/L}$ ,置信区间为 95%时,其扩展不确定度为 1.39  $\mu\text{g/L}$  ( $k=2$ )。标准物质和标准曲线拟合是引入不确定度分量的最主要分量。在实验过程中应选用国家认可的、给定的相对扩展不确定度较小的标准物质,合适的标准曲线范围能提高测量结果准确度。**结论** 该不确定度评定研究可为 ICP-MS 测定水中重金属含量的不确定度评定提供参考。

**关键词:** 不确定度; 电感耦合等离子体质谱法; 重金属; 标准物质; 标准曲线

## Uncertainty evaluation of heavy metal content determination in water by inductively coupled plasma mass spectrometry

KANG Jing-Yan, WANG Ming-Ming, WANG Ning, ZHENG Jie, WEI Xin-Da\*

(China Datang Corporation Science and Technology Research Institute Central-China Branch, Zhengzhou 450000, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the uncertainty of content determination of six heavy metals (chromium, copper, nickel, manganese, cadmium and lead) and arsenic in water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** According to the relevant requirements of JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of measurement uncertainty* and CNAS-GL 006: 2018 *Guide for evaluation of uncertainty in chemical analysis* for measuring uncertainty, a mathematical model for uncertainty assessment was established, the main sources of uncertainty were analyzed, and the components were synthesized. **Results** When the arsenic concentration was 9.68  $\mu\text{g/L}$  and the confidence interval was 95%, the expanded uncertainty was 1.39  $\mu\text{g/L}$  ( $k=2$ ). It was found that standard material and standard curve fitting were the most important components to introduce uncertainty component. In the process of the experiment, the standard material which was approved by the state and given with less uncertainty of relative extension should be selected. Appropriate standard curve range could improve the accuracy of measurement results. **Conclusion** The uncertainty evaluation study can provide reference for the uncertainty evaluation of ICP-MS in the determination of heavy metal content in water.

\*通讯作者: 魏新达, 工程师, 主要研究方向为水质监督、检验检测。E-mail: weixinda717@163.com

\*Corresponding author: WEI Xin-Da, Engineer, China Datang Corporation Science and Technology Research Institute Central-China Branch, No.56, Mingli Road, Zhengdong New District, Zhengzhou 450000, China. E-mail: weixinda717@163.com

**KEY WORDS:** uncertainty; inductively coupled plasma mass spectrometry; heavy metal; standard material; standard curve

## 1 引言

近年来,我国水体重金属污染问题日益严重,重金属元素以水为载体,流经江、河、湖、泊等地表水或渗透到地下水中,造成地下水 and 地表水污染<sup>[1]</sup>。重金属不能被生物降解,相反却能在食物链的生物放大作用下富集,最后进入人体,干扰人的正常生理功能,危害人体健康。一些重金属元素如锰、铜等在人体及动植物体内具有一定的生物化学功能,但是过量摄入仍然具有毒性<sup>[2]</sup>。一些有毒、高危重金属元素镉、铅具有极大的生物毒性,富集在人体内会造成极大的危害<sup>[3]</sup>。

目前,测定水中金属含量常用的分析方法主要有火焰原子吸收法<sup>[4]</sup>、原子荧光法<sup>[5,6]</sup>、石墨炉原子吸收法<sup>[7,8]</sup>、等离子体发射光谱法<sup>[9]</sup>和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)<sup>[10,11]</sup>等。随着环境保护工作的日益深入,分光光度法的灵敏度、准确度已不能完全满足环境管理的要求。电感耦合等离子体质谱法以其简便快速、高效灵敏度高的优点迅速被人们用于超痕量分析,其在元素周期表元素覆盖广,几乎可以分析周期表上所有的元素<sup>[12]</sup>。

测量不确定度是指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<sup>[13]</sup>。根据中国合格评定国家认可委员会 CNAS-CL 07:2011《测量不确定度的要求》中检测实验室应有能力对每一项有数值要求的测量结果进行测量不确定度评估<sup>[14]</sup>,本研究依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[15]</sup>和 CNAS-GL 006:2018《化学分析中不确定度的评估指南》<sup>[13]</sup>,分析评定用 ICP-MS 测定水中金属含量的不确定度,分析不确定度分量,评估总不确定度,确保过程稳定、受控,并保证测量结果的有效性,以期在实际工作中得到更好的应用。

## 2 材料与方法

### 2.1 主要仪器和试剂

Agilent 7800 型电感耦合等离子体质谱仪(配 MicroMist 雾化器,美国 Agilent 公司产品);MDS-6G 型多通道微波消解/萃取系统(配 8 个消化位,上海新仪微波化学科技有限公司)。

8 种金属混合标准溶液(100 μg/mL, BW30001-100-NC-100, 相对扩展不确定度( $k=2$ )为 5%,北京坛墨质检科技有限公司);水中砷单元素溶液标准物质(1000 μg/mL, GBW08611, 扩展不确定度( $k=2$ )为 1 μg/mL, 中国计量科学研究院);内标溶液(100 μg/mL, 美国 Agilent 公司产品);硝酸(MOS 级,天津市科密欧化学试剂有限公司);30%过

氧化氢(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

### 2.2 ICP-MS 工作参数

用 ICP-MS 调谐溶液对仪器的质量轴、灵敏度、氧化物、双电荷和分辨率进行调谐,使各项指标达到测定要求。

表 1 ICP-MS 工作参数  
Table 1 Parameters of mass spectrometer

参数	设定值	参数	设定值
RF 功率	1550 W	雾化气流量	1.05 L/min
蠕动泵	0.10 r/s	辅助气体流量	0.90 L/min
雾化室温度	2 °C	等离子体气体流量	15.0 L/min
扫描次数	100 次	重复测量次数	3 次
测量方式	脉冲	--	--

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 样品前处理

本研究检测方法依据标准 HJ 678-2013《水质 金属总量的消解 微波消解法》<sup>[16]</sup>和 HJ 700-2014《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》<sup>[17]</sup>。

量取 25 mL 混合均匀的试样于微波消解罐中,加入 1.0 mL 30%过氧化氢,5.0 mL 浓硝酸,观察溶液,如有大量气泡产生,置于通风橱中静置,待反应平稳后加盖旋紧。放入微波消解仪中进行消解。

消解完毕,置于通风橱中冷却至室温,放气,开盖,移出罐内消解液,用纯水荡洗消解罐内壁 2 次,收集所有溶液于 50 mL 容量瓶中,加水至标线,待测。

用纯水代替试样按上述步骤与样品同步进行消解,做空白实验。

## 3 结果与分析

### 3.1 不确定度评定数学模型

$$\rho = (\rho'_1 - \rho_0) \times f$$

式中:  $\rho$ ——样品中元素浓度, μg/L;

$\rho'_1$ ——稀释后样品中元素的浓度, μg/L;

$\rho'_0$ ——稀释后实验室空白样品中元素的浓度, μg/L;

$f$ ——稀释倍数。

### 3.2 不确定度来源分析

根据检测方法和数学模型,不确定度分量主要来源于样品消解定容、标准物质、标准曲线拟合、样品重复测定和方法回收率。

根据 GB/T 12808-2015《实验室玻璃仪器 单标线吸量

管》<sup>[18]</sup>、GB/T 12806-2011《实验室玻璃仪器 单标线容量瓶》<sup>[19]</sup>和 JJG 646-2006《移液器》<sup>[20]</sup>的要求,可知单标线吸量管、单标线容量瓶和移液器的容量允差引起的不确定度,假设其为三角分布( $k=\sqrt{6}$ ),标准不确定度  $u(V_0)$ =容量允差/ $\sqrt{6}$ 。温度误差引起的不确定度:玻璃仪器、移液器和溶液的温度与校正时的温度不同引起的体积不确定度(温差  $\Delta T$  按 5 °C 计算,水的体积膨胀系数  $\alpha=2.1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ),按矩形分布( $k=\sqrt{3}$ )换算,标准不确定度  $u(V_T)=V\times\Delta T\times\alpha/\sqrt{3}$ 。则相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(V)=\sqrt{u^2(V_0)+u^2(V_T)}/V$ 。移液器和玻璃仪器引入的不确定度分别见表 2 和表 3。

表 2 玻璃仪器引入的不确定度  
Table 2 Uncertainty introduced by glassware

玻璃仪器 类型(A 级)	单标线吸量管			容量瓶	
	1 mL	5 mL	25 mL	50 mL	100 mL
容量允差 $\pm$ /mL	0.007	0.015	0.030	0.05	0.10
标准不确定度 $u(V_0)$ /mL	0.0029	0.0061	0.0122	0.0204	0.0408
温度误差/ $^{\circ}\text{C}$	5	5	5	5	5
标准不确定度 $u(V_T)$ /mL	0.0006	0.0030	0.0152	0.0303	0.0606
相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$	0.0029	0.0014	0.0008	0.0007	0.0007

表 3 移液器引入的不确定度  
Table 3 Uncertainty introduced by pipettes

移液器 标称容量/ $\mu\text{L}$	移取体积/ $\text{mL}$	容量允 许误差 $\pm$ /%	标准不确定度		相对标准 不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$
			$u(V_0)$ /mL	$u(V_T)$ /mL	
100	0.025	3.0	0.0003	0.00002	0.0123
	0.050	3.0	0.0006	0.00003	0.0123
	0.100	2.0	0.0008	0.00006	0.0082
200	0.200	1.5	0.0012	0.00012	0.0062
	0.250	2.0	0.0020	0.00015	0.0082
1000	0.500	1.0	0.0020	0.0003	0.0041
	0.800	1.0	0.0033	0.00048	0.0041
	1.00	1.0	0.0041	0.00061	0.0041
2500	1.50	1.0	0.0061	0.00091	0.0041
	1.60	1.0	0.0065	0.00097	0.0041
	2.00	0.5	0.0041	0.00121	0.0021
	2.50	0.5	0.0051	0.00152	0.0021

### 3.2.1 样品消解定容时引入的不确定度

样品消解定容引入的不确定度即稀释倍数的不确定度。此过程包含 25 mL 单标线吸量管、1000  $\mu\text{L}$  移液器、5 mL 单标线吸量管和 50 mL 容量瓶引入的不确定度,由表 2 和表 3 可知,样品消解定容引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(f)=\sqrt{0.0008^2+0.0041^2+0.0014^2+0.0007^2}\approx 0.0045。$$

### 3.2.2 标准物质引入的不确定度

①配制混合标准使用液 1 (10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )的相对标准不确定度

用 5 mL 单标线吸量管(A 级)移取 5.00 mL 8 种金属混合标准溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),用 2%硝酸溶液定容至 50 mL 容量瓶(A 级)。其数学模型为  $\rho_0 V_5=\rho_1 V_{50}$ ,所以  $\rho_1=\rho_0 V_5/V_{50}$ 。

式中:  $\rho_0$  为标准溶液的浓度(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ );  $\rho_1$  为标准使用液 1 的浓度(10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$V_5$  为移取标准溶液体积(5.00 mL);  $V_{50}$  为标准使用液 1 定容体积(50 mL)。

标准中间液的相对标准不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_1)=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0)+u_{\text{rel}}^2(V_5)+u_{\text{rel}}^2(V_{50})}。$$

标准使用液 1 浓度  $\rho_1$  的相对标准不确定度:根据混合标准物质(BWT30001-100-NC-100)证书给出浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,相对扩展不确定度( $k=2$ )为 5%。

则标准溶液的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_0)=5\%/2=0.025。$$

参照表 2 中数据,可得标准使用液 1 的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(\rho_1)=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0)+u_{\text{rel}}^2(V_5)+u_{\text{rel}}^2(V_{50})} \\ =\sqrt{0.025^2+0.0014^2+0.0007^2}\approx 0.0250。$$

②配制混合标准使用液 2(1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )的相对标准不确定度

用 1 mL (A 级)单标线吸量管移取 1.00 mL 8 种金属混合标准溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )于 100 mL (A 级)容量瓶中,用 2%硝酸溶液定容至标线,摇匀。其不确定度计算过程与 3.2.2 中①相同,其数学模型为  $\rho_2 V_{100}=\rho_0 V_1$ ,所以:  $\rho_2=\rho_0 V_1/V_{100}$ 。

式中:  $\rho_2$  为标准使用液 2 的浓度(1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ );  $\rho_0$  为标准溶液的浓度(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$V_1$  为移取标准溶液体积(1.00 mL);  $V_{100}$  为标准使用液 2 定容体积(100 mL)。

标准使用液的相对标准不确定度计算公式为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_2)=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0)+u_{\text{rel}}^2(V_1)+u_{\text{rel}}^2(V_{100})}。$$

参照表 2 中数据,可得标准使用液的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(\rho_2)=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0)+u_{\text{rel}}^2(V_1)+u_{\text{rel}}^2(V_{100})} \\ =\sqrt{0.025^2+0.0029^2+0.0007^2}\approx 0.0252。$$

③配制标准系列溶液的相对标准不确定度

用手动移液器移取混合标准使用液于 50 mL 容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容至刻度,摇匀,得到 3 个标准系列浓度,如表 4。其不确定度计算过程同 3.2.2 中①。

标准系列溶液配制过程中用移液器移取标准使用液 7 次,定容 8 次,则标准物质引入的相对标准不确定度分别为:

$$u_{\text{rel}}(\text{标}1)=\sqrt{7u_{\text{rel}}^2(\rho_2)+u_{\text{rel}}^2(V_{\text{移}})+8u_{\text{rel}}^2(V_{50})} \\ =\sqrt{7\times 0.0252^2+0.0214^2+8\times 0.0007^2}\approx 0.0701；$$

表 4 配制标准系列溶液移液器引入的相对标准不确定度  
Table 4 Relative standard uncertainty of pipette introduction when preparing standard series solution

	标准系列浓度/(μg/L)	取样体积/mL	移取溶液浓度/(mg/L)	标称容量/μL	移液器引入相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{移})$
标准系列 1	0.00	0	1.00	/	0.0214
	0.50	0.025	1.00	100	
	1.00	0.050	1.00	100	
	2.00	0.100	1.00	100	
	4.00	0.200	1.00	200	
	10.0	0.500	1.00	1000	
	16.0	0.800	1.00	1000	
标准系列 2	20.0	1.00	1.00	1000	0.0199
	0.00	0	1.00	/	
	0.50	0.025	1.00	100	
	1.00	0.050	1.00	100	
	4.00	0.200	1.00	200	
	10.0	0.500	1.00	1000	
	20.0	1.00	1.00	1000	
标准系列 3	32.0	1.60	1.00	2500	0.0167
	50.0	2.50	1.00	2500	
	0.00	0	10.0	/	
	10.0	0.050	10.0	100	
	50.0	0.250	10.0	1000	
	100	0.500	10.0	1000	
	200	1.00	10.0	1000	
300	1.50	10.0	2500		
400	2.00	10.0	2500		
500	2.50	10.0	2500		

$$u_{rel}(\text{标}2) = \sqrt{7u_{rel}^2(\rho_2) + u_{rel}^2(V_{移}) + 8u_{rel}^2(V_{50})}$$

$$= \sqrt{7 \times 0.0252^2 + 0.0199^2 + 8 \times 0.0007^2} \approx 0.0696;$$

$$u_{rel}(\text{标}3) = \sqrt{7u_{rel}^2(\rho_1) + u_{rel}^2(V_{移}) + 8u_{rel}^2(V_{50})}$$

$$= \sqrt{7 \times 0.0250^2 + 0.0167^2 + 8 \times 0.0007^2} \approx 0.0682。$$

3.2.3 标准曲线拟合引入的不确定度

3 个不同浓度范围的混合标准系列溶液, 重复测定次数为 3, 以标准系列溶液浓度为横坐标, 以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线, 得曲线方程为  $Y=a \cdot C+b$ 。以标准曲线范围 0~50 μg/L 的砷元素为例, 检测结果及计算结果见表 5, 其中  $a=0.0221$ ,  $b=0.0005$ 。

根据表 5 所列数据, 校准曲线拟合的相对标准不确定度可由以下步骤计算得到。

校准曲线拟合的比率平均值为:

$$\bar{Y}' = \frac{0.0005 + 0.0120 + 0.0222 + 0.0866 + 0.2232 + 0.4402 + 0.6943 + 1.1138}{8} \approx 0.3241$$

当  $\bar{Y}'=0.3241$  时, 相应的曲线拟合浓度值为:

$$C_0 = \frac{\bar{Y}' - b}{a} = \frac{0.3241 - 0.0005}{0.0221} \approx 14.64。$$

校准曲线理论浓度平均值为:

$$\bar{C}_{标} = \frac{0 + 0.50 + 1.00 + 4.00 + 10.0 + 20.0 + 32.0 + 50.0}{8} \approx 14.69$$

校准曲线拟合剩余标准差为:

$$S_Y = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y)^2 / (p - 2)} \approx 0.0178。$$

校准曲线拟合的标准不确定度为:

$$u(Y) = \frac{S_Y}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_0 - \bar{C}_{样})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{标i} - \bar{C}_{标})^2}}$$

$$= \frac{0.0178}{0.0221} \times \sqrt{\frac{1}{24} + \frac{1}{11} + \frac{(14.64 - 9.68)^2}{2315}}$$

$$\approx 0.3052 \mu\text{g/L}$$

其中:  $p$  为测定工作曲线系列浓度的总数量—8 个浓度, 重复测定次数 3 次,  $p=24$ ;

$n$  为重复测定样品的次数,  $n=11$ ;

$C_{标i}$  为砷标准系列溶液各点的浓度。

因此, 由标准曲线拟合引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(Y) = \frac{u(Y)}{C_{样}} = \frac{0.3052}{9.68} \approx 0.0315。$$

3.2.4 样品重复测定引入的不确定度

水样依照标准方法 HJ 700-2014 重复测试结果列于下表 6:

由表 6 数据可得出, 样品测定的标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_{样i} - \bar{C}_{样})^2}{m - 1}} \approx 0.222 \mu\text{g/L}。$$

表 5 标准系列溶液测定结果  
Table 5 Contents of standard series solution

$C_{\text{标}i}/(\mu\text{g/L})$	比率 $Y_i$	平均值 $\bar{Y}$	曲线模拟响应值 $Y$	$(Y_i - Y)^2 \times 10^{-7}$	$(C_{\text{标}i} - \bar{C}_{\text{标}})^2$
	0.0004			0.1256	
0.00	0.0005	0.0005	0.0005	0.0125	215.7
	0.0005			0.0045	
	0.0120			1.617	
0.50	0.0122	0.0120	0.0116	3.697	201.3
	0.0119			1.230	
	0.0219			4.435	
1.00	0.0235	0.0222	0.0226	8.009	187.3
	0.0212			20.53	
	0.0850			151.9	
4.00	0.0862	0.0866	0.0889	72.95	114.2
	0.0885			1.832	
	0.2224			7.910	
10.0	0.2300	0.2232	0.2215	715.5	21.97
	0.2173			175.1	
	0.4446			42.08	
20.0	0.4379	0.4402	0.4425	210.8	28.22
	0.4382			186.3	
	0.6897			3236	
32.0	0.6947	0.6943	0.7077	1692	299.7
	0.6985			847.1	
	1.1514			21111	
50.0	1.0507	1.1138	1.1055	30044	1247
	1.1392			11371	
$\sum_{i=1}^n (Y_i - Y)^2$	-	-	-	69905	-
$\sum (C_{\text{标}i} - \bar{C}_{\text{标}})^2$	-	-	-	-	2315

表 6 水中砷含量的测定结果  
Table 6 Determination of arsenic content in water

测样次数(m)	比率	样品溶液浓度 $C_{\text{样}i}'/(\mu\text{g/L})$	空白溶液浓度 $C_{\text{白}}/(\mu\text{g/L})$	样品溶液浓度 $C_{\text{样}i}/(\mu\text{g/L})$	样品溶液浓度平均值 $\bar{C}_{\text{样}}/(\mu\text{g/L})$
1	0.1121	5.050	0.041	10.018	
2	0.1069	4.814	0.041	9.547	
3	0.1087	4.896	0.041	9.710	
4	0.1097	4.941	0.041	9.800	
5	0.1106	4.982	0.041	9.882	
6	0.1056	4.756	0.041	9.429	9.68
7	0.1103	4.968	0.041	9.855	
8	0.1088	4.900	0.041	9.719	
9	0.1082	4.873	0.041	9.665	
10	0.1034	4.656	0.041	9.230	
11	0.1074	4.837	0.041	9.592	

11 次重复测定平均值的标准不确定度:

$$u(C_{\text{样}}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.222}{\sqrt{11}} \approx 0.067 \mu\text{g/L}。$$

因此, 样品重复测定引入的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(C_{\text{样}}) = \frac{u(C_{\text{样}})}{C_{\text{样}}} = \frac{0.067}{9.68} \approx 0.0069。$$

### 3.2.5 加标回收率引入的不确定度

平行量取 6 份 25 mL 混合均匀的试样于微波消解罐中, 分别加入 0.02 mL 10.0  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准使用液 1, 其余步骤同 2.3.1 样品前处理。

由于待测样品在前处理过程中会损失或污染, 待测元素不能 100% 的进入测定液, 此过程可以通过加标回收率进行评估<sup>[21]</sup>。对 2.3.2 制备的加标样品进行测定, 以砷为例计算得到加标回收率结果, 如表 7。其中  $u(P) = S(P) / \sqrt{m}$ ,  $u_{\text{rel}}(P) = u(P) / \bar{P}$ 。

用  $t$  检验法检验, 公式为:  $t = |\bar{P} - 100\%| / u(P)$ , 判断结果是否有显著性差异。此次回收率实验中  $t = 0.92$ 。由 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[15]</sup>中附录 B 可知: 当置信度为 95%, 自由度  $\nu = m - 1 = 5$  时,  $t = 2.57$ , 大于 0.92,

则回收率与 100% 具有不显著性。

表 7 加标回收率结果  
Table 7 Results of standard addition recovery

测样次数(m)	回收率 P/%	平均回收率 $\bar{P}$ /%	标准偏差 S(P)/%	标准不确定度 U(P)/%	相对标准不确定度 $U_{rel}(P)$
1	96.8				
2	102.2				
3	95.6				
4	96.7	98.9	2.88	1.1751	0.0119
5	100.5				
6	101.7				

### 3.3 不确定度分量汇总

参照 3.2.3、3.2.4 和 3.2.5, 计算其他 6 种金属元素由标准曲线拟合、样品重复测定和加标回收率引入的相对标准不确定度, 数据汇总见表 8。

由表 8 中数据可知, 标准物质引入的相对标准不确定度是不确定度的主要来源, 且标准曲线范围越大, 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度越大。

若忽略各个因素间的相关性, 以砷为例, 标准曲线范围为 0~20  $\mu\text{g/L}$ , 则合成相对标准不确定度为:

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel}^2(f) + u_{rel}^2(\text{标}) + u_{rel}^2(Y) + u_{rel}^2(C_{\text{标}}) + u_{rel}^2(P)} \approx 0.072。$$

经 11 次重复测定得出样品溶液中的砷浓度为 9.68  $\mu\text{g/L}$ , 则合成标准不确定度为:

$$u = 9.68 \times 0.072 \approx 0.697 \mu\text{g/L}。$$

计算扩展不确定度: 若置信水平为 95%, 包含因子

$k=2$ , 则测量结果的扩展不确定度  $U$  为:

$$U = 2u = 2 \times 0.697 \approx 1.39 \mu\text{g/L}。$$

### 3.4 标准物质对不确定度的影响

如若选择水中砷标准物质(1000  $\mu\text{g/mL}$ , GBW08611, 来源于中国计量科学研究院)为标准溶液, 根据证书给出浓度为 1000  $\mu\text{g/mL}$ , 相对扩展不确定度( $k=2$ )为 1  $\mu\text{g/mL}$ 。同 3.2.2 中计算, 可得出此标准物质引入的相对标准不确定度, 与混合溶液中砷结果对比, 见表 9。

## 4 结 论

采用 ICP-MS 测定水中金属元素含量, 通过以上不确定度来源分析可以看出, 标准物质和标准曲线拟合是引入不确定度的主要来源。通过比对 2 个不同标准物质(100  $\mu\text{g/mL}$  8 种金属混合标准溶液 BWT30001-100-NC-100 和 1000  $\mu\text{g/mL}$  水中砷单元素溶液标准物质 GBW08611)引入的相对标准不确定度, 在实验过程中应选用国家认可的标准物质中心生产的标准物质, 且给定的相对扩展不确定度较小。通过对比 3 个不同标准曲线 0~20、0~50 和 0~500  $\mu\text{g/L}$  引入的相对标准不确定度, 选择合适的标准曲线能使测量结果更加准确。这就要求实验人员要善于归纳总结检测测试样的结果, 选用合适的标准曲线范围, 以确保所出具数据的准确性。同时实验人员应具备熟练操作实验的技能, 减少因重复性差或样品加标回收率低引入的不确定度, 从而使测量结果更加准确。因此, 该不确定度评定研究对 ICP-MS 测定水中重金属含量的不确定度具有一定的参考意义。

表 8 不确定分量汇总  
Table 8 Summary of uncertain components

$u_{rel}(f)$	$u_{rel}(\text{标})$			$u_{rel}(Y)$			$u_{rel}(C_{\text{标}})$	$u_{rel}(P)$
	0~20 $\mu\text{g/L}$	0~50 $\mu\text{g/L}$	0~500 $\mu\text{g/L}$	0~20 $\mu\text{g/L}$	0~50 $\mu\text{g/L}$	0~500 $\mu\text{g/L}$		
铬				0.0077	0.0303	0.3793	0.0007	0.0146
铜				0.0153	0.0322	0.2552	0.0029	0.0081
镍				0.0068	0.0303	0.3254	0.0063	0.0159
锰	0.0045	0.0701	0.0696	0.0682	0.0075	0.0300	0.2696	0.0032
砷				0.0079	0.0299	0.2917	0.0069	0.0119
镉				0.005	0.0296	0.2041	0.0056	0.0049
铅				0.0032	0.0274	0.1684	0.0044	0.0048

表 9 不同标准物质引入的不确定度对比  
Table 9 Comparison of uncertainty introduced by different standard substances

	水中砷标准物质			混合标准溶液中砷		
	0~20 $\mu\text{g/L}$	0~50 $\mu\text{g/L}$	0~500 $\mu\text{g/L}$	0~20 $\mu\text{g/L}$	0~50 $\mu\text{g/L}$	0~500 $\mu\text{g/L}$
标准物质 $u_{rel}(\text{标})$	0.0233	0.0219	0.0186	0.0701	0.0696	0.0682
合成相对标准不确定度 $u_{rel}$	0.029	0.040	0.293	0.072	0.077	0.300
合成标准不确定度 $u/(\mu\text{g/L})$	0.281	0.387	2.84	0.697	0.745	2.90
扩展不确定度 $U$	0.56	0.77	5.68	1.39	1.49	5.80
结果/ $(\mu\text{g/L})$	9.68±0.56	9.68±0.77	9.68±5.68	9.68±1.39	9.68±1.49	9.68±5.80

## 参考文献

- [1] 刘冰冰, 刘佳, 张辰凌, 等. 离子交换树脂-固相萃取富集-电感耦合等离子体光谱法测定水中重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(12): 3917-3922.  
Liu BB, Liu J, Zhang CL, *et al.* Preconcentration and determination of heavy metals in water samples by ion exchange resin solid phase extraction with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Spect Spec Anal, 2018, 38(12): 3917-3922.
- [2] Andrew F, Derya K. Determination of rare earth elements in natural water samples-A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies [J]. Anal Chim Acta, 2016, 935: 1-29.
- [3] 唐逢杰, 张凤, 金庆辉, 等. 石墨烯修饰铂电极传感器测定水中微量重金属镉和铅[J]. 分析化学, 2013, 41(2): 278-282.  
Tang FJ, Zhang F, Jin QH, *et al.* Determination of trace cadmium and lead in water based on graphene-modified platinum electrode sensor [J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(2): 278-282.
- [4] GB 7475-1987 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法[S]. GB 7475-1987 Water quality determination of copper, zinc, lead and cadmium-Atomic absorption spectrometry [S].
- [5] 陈京京. 原子荧光法测定水中铅和镉[J]. 污染防治技术, 2018, 31(6): 72-74.  
Chen JJ. Determination of lead and cadmium in water by atomic fluorescence spectrometry [J]. Poll Con Tech, 2018, 31(6): 72-74.
- [6] 顾晓明, 张晓赞, 苏明玉, 等. 原子荧光法和电感耦合等离子体质谱法测定水中铅的比较[J]. 污染防治技术, 2017, 30(5): 62-64, 97.  
Gu XM, Zhang XY, Su MY, *et al.* Comparison between AFS and ICP-MS in the determination of lead in water [J]. Poll Con Tech, 2017, 30(5): 62-64, 97.
- [7] 张泽华, 钟怡洲, 罗幸玲, 等. 共萃取辅助浊点萃取-石墨炉原子吸收法测定水中铅[J]. 分析试验室, 2017, 36(6): 690-692.  
Zhang ZH, Zhong YZ, Luo XL, *et al.* Co-extraction-assisted cloud point extraction for determination of trace lead in water sample by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 36(6): 690-692.
- [8] 王露, 王芹, 宋鑫, 等. 磁固相萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定水中铅[J]. 分析科学学报, 2019, (3): 367-371.  
Wang L, Wang Q, Song X, *et al.* Determination of lead in water based on magnetic solid phase extraction-Graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. J Anal Sci, 2019, (3): 367-371.
- [9] 原雯, 马新成. 电感耦合等离子体发射光谱法测定炼厂含油排污水中铅镉铬镍钒金属含量[J]. 化学工程师, 2017, 31(10): 23-24, 33.  
Yuan W, Ma XC. Determination of lead, cadmium, chromium and nickel in refinery wastewater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chem Eng, 2017, 31(10): 23-24, 33.
- [10] 张立雄, 张涛, 高水宏. 电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定矿泉水中 7 种微量元素[J]. 光谱实验室, 2009, 26(3): 653-656.  
Zhang LX, Zhang T, Gao SH. Determination of trace elements of Pb, As, Cu, Cd, Mn, Li and Sr in mineral water by ICP-MS [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2009, 26(3): 653-656.
- [11] 母清林, 方杰, 余运勇, 等. 在线稀释/预浓缩-电感耦合等离子体质谱法分析海水中 11 种痕量元素[J]. 分析化学, 2015, 43(9): 1360-1365.  
Mu QL, Fang J, She YY, *et al.* Determination of trace metals (Cr, Mo, Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Ni, V, Co) in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line injection technique [J]. Chin J Anal Chem, 2015, 43(9): 1360-1365.
- [12] 贾会来, 尹蓝, 王茜, 等. 微波消解-ICP-MS 测定皮革中 7 种重金属元素[J]. 分析试验室, 2016, 35(6): 709-712.  
Jia HL, Yin L, Wang Q, *et al.* Determination of 7 heavy metals in leather with microwave digestion and ICP-MS [J]. Chin J Anal Lab, 2016, 35(6): 709-712.
- [13] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL006: 2018 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2018.  
CNAS. CNAS-GL006: 2018 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [M]. Beijing: China Metrology Press, 2018.
- [14] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL07: 2011 测量不确定度的要求[M]. 北京: 中国计量出版社, 2011.  
CNAS. CNAS-CL07: 2011 Requirements for Measurement Uncertainty [M]. Beijing: China Metrology Press, 2011.
- [15] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [16] HJ 678-2013 水质 金属总量的消解 微波消解法[S]. HJ 678-2013 Water quality-Determination of total metal -Microwave digestion [S].
- [17] HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S]. HJ 700-2014 Water quality-Determination of 65 kinds of elements-Inductively coupled plasma mass spectrometry [S].
- [18] GB/T 12808-2015 实验室玻璃仪器 单标线吸量管[S]. GB/T 12808-2015 Laboratory glassware-One-mark pipettes [S].
- [19] GB/T 12806-2011 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶[S]. GB/T 12806-2011 Laboratory glassware-One-mark volumetric flasks [S].
- [20] JJG 646-2006 移液器[S]. JJG 646-2006 Locomotive pipette [S].
- [21] 闫顺华, 王秀霞, 严娅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高钙片中铅、砷、铬和镉含量的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 118-123.  
Yan SH, Wang XX, Yan Y, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of Pb, As, Cr and Cd in high calcium tablets by ICP-MS [J]. Food Res Dev, 2019, 40(16): 118-123.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



康静艳, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为水质、食品检验检测。  
E-mail: 253149925@qq.com



魏新达, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水质监督、检验检测。  
E-mail: weixinda717@163.com