

# ICP-MS 和 F-AAS 法测量水中铜不确定度

何璇

河北省水文勘测研究中心

DOI:10.12238/hwr.v8i7.5584

**[摘要]** ICP-MS法和F-AAS法都是测定水体中铜元素常用的检测方法。通过系统分析两种检测方法不确定度的影响因素,并计算各个因素引入的不确定度,分析比较两种方法的评估结果,当铜元素的含量接近0.497ug/L时,两种方法的扩展不确定度分别为0.039和0.043。

**[关键词]** ICP-MS; F-AAS; 不确定度

**中图分类号:** TV **文献标识码:** A

## ICP-MS and F-AAS methods for the measurement of copper uncertainty in water

Xuan He

Hebei Hydrology Survey and Research Center

**[Abstract]** Both ICP-MS method and F-AAS method are commonly used for the determination of copper elements in water bodies. By systematically analyzing the factors affecting the uncertainty of the two detection methods and calculating the uncertainty introduced by each factor, the evaluation results of the two methods are analyzed and compared. When the content of copper element is close to 0.497 ug / L, the extended uncertainty of the two methods is 0.039 and 0.043, respectively.

**[Key words]** ICP-MS; F-AAS; Uncertainty

### 引言

铜元素作为天然水体中常规监测指标,是《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)和《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)限值评价指标,因此水中铜含量的定量监测对于保障水质安全、维护生态平衡、保护人类健康以及促进工业生产的可持续发展具有重要意义。

### 1 仪器、方法和试剂选择

ICP-MS法实验仪器为电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞),型号为ICAP-RQ,选用方法为《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ700-2014);F-AAS法实验仪器为原子吸收分光光度计(北京普析通用),型号为TAS990,选用方法为《水质铜、锌、铅、镉的测定原子吸收分光光度法》(GB 7475-1987)。按照标准要求配置两种方法标准曲线浓度均为0ug/L、100ug/L、200ug/L、300ug/L、400ug/L 500ug/L。为保证量值溯源的准确性,标准溶液、标准物质和内标液均选用国家有证标准物质,标准物质铜元素标准值为 $479 \pm 25$ ug/L,批号:200939。

### 2 实验结果比较

#### 2.1 不确定度影响因素

根据实验的操作过程,检测水中铜元素时引入不确定度的

影响因素主要有4个方面:检测时的随机效应、标准曲线拟合计算属于、有证标准溶液、样品的均质化(由于样品是液体,震荡后具有良好的均匀性,此项导致的不确定度可以忽略)。其中,前两项引入的不确定度为A类评定,后两项引入的为B类评定。

#### 2.2 不确定度分量的合成计算

##### 2.2.1 检测时随机效应引入的不确定度计算

检测样品时随机效应所导致的不确定度可以通过样品的重复测定进行评定,属于A类评定,重复测定4次标准样品,依据贝塞尔公式法<sup>[1]</sup>计算结果见表1。

实验标准偏差(1):  $S=R_i/C$

不确定度(2):  $u_A = \frac{S}{\sqrt{n}}$  (n=4)

相对不确定度(3):  $u_{Arel} = \frac{u_A}{X}$

其中, $R_i$ 为极差,C为极差系数,当测量n等于4时 $C=2.06$ ,实验标准偏差可近似评定为S。

#### 2.2.2 标准曲线拟合所引入的不确定度

ICP-MS法和FAAS法对每一个标准曲线点进行2次测量, ICP-MS法曲线浓度点所对应的强度分别为17360、2494081、5016762、7673553、10374546、12886384; FAAS法所对应的曲线吸光度分别为0.001、0.014、0.029、0.044、0.055、0.068。两个方法曲线处理过程相同, 采用最小二乘法拟合标液浓度和仪器响应值, 得到 $A=a+bc$ 线性回归方程, 计算方程的相关系数 $r$ 和残余标准误差 $S$ 见表2。标准曲线拟合引入的不确定度按公式(4)、(5)、(6)计算<sup>[2]</sup>, 标准不确定度计算结果见表2。

表 1

测定结果 (ug/L) 方法	测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	$\bar{x}$	R1	$u_x$	$u_{Arel}$
ICP-MS法	482	485	487	488	486	4	0.971	0.002
F-AAS法	486	490	492	495	491	9	2.184	0.004

相对标准不确定度(4):  $u_{brel} = S/b \times [1/n+1/p+(c-\bar{c}_i)^2/S_{cc}]^{1/2}$

标准溶液质量浓度残差和(5):  $S_{cc} = 2 \sum (c_i - \bar{c}_i)$

残余标准差(6):  $S = \sqrt{\sum_{i=1}^n [A_i - (a+bc)]^2 / (n-2)}$

式中: 标准溶液质量浓度残差和(ug/L)为 $S_{cc}$ ; 残余标准差(ug/L)为 $S$ ;  $\bar{c}_i$ 为绘制标准曲线的全部 $c_i$ 值的平均值(ug/L); 拟合曲线截距为 $b$ ; 标准溶液测定总次数为 $n$ , 其中 $n=12$ ; 样品的测量次数为 $p$ ,  $p=2$ ; 被测样品溶液质量浓度的平均值表示(ug/L)为 $c$ 。

表 2

测定参数 方法	a	b	r	n	$S_{cc}$	S	$u_{brel}$
ICP-MS法	17409.04	24902.146	0.9998	12	175000	366310	0.038
F-AAS法	0.0004	0.00014	0.9990	12	175000	0.00315	0.042

### 2.2.3标准溶液引入的不确定度

标准溶液引入的不确定度包括其本身的不确定度和溶液配置时引起的不确定度。

查询标液证书可知铜元素其相对扩展不确定度 $u_{cr} = 0.02$ ,  $k=2$ , 则相对标准不确定度 $u_{crel} = 0.02/k/1000 = 0.00001$ 。

配制标准曲线和标准样品需要的容量瓶和移液管: 100mL容量瓶6个, 250mL容量瓶1个, 10mL移液管1支、5mL移液管1支、1mL移液管1支, 依据《常用玻璃器皿检定规程》20℃时其允差分

别为±0.10、±0.15mL、±0.05、±0.025、±0.008, 依据矩形分布 $k=3/2$ 计算, 对应的标准不确定度分别为0.058、0.087、0.029、0.015、0.0046, 相对标准不确定度分别为0.00058、0.00035、0.0029、0.0030、0.0046。

除去移液管和容量瓶允差引起的不确定度, 其读数和定容时也会引入不确定度: 1、5、10mL移液管最小刻度分别为0.01、0.05、0.1mL, 最大估读最大误差分别为0.005、0.025、0.05mL, 遵循三角分布 $k=6^{1/2}$ , 得到标准不确定度分别为0.002、0.010、0.020mL, 相对标准不确定度均为0.002; 选用滴管定容时1滴蒸馏水的体积一般为0.05mL, 根据定容至标线时观察得知液体液面与容量瓶标线相切的视觉误差一般为1/2滴以内[3], 则估读引入的不确定度为0.025mL, 按 $k=3^{1/2}$ 矩形分布, 100和250 mL容量瓶的标准不确定度为0.014mL, 相对标准不确定度分别为0.00014和0.000056。移液管和容量瓶使用时的温度为20℃与校正时温度一致, 故温度变化导致体温改变所引入的不确定度忽略不计。

通过上述分析可以得出, 1mL移液管引入的相对标准不确定度为 $u_{1ml} = (0.0046^2 + 0.002^2)^{1/2} = 0.0050$ , 同理计算出 $u_{5ml} = 0.0036$ ,  $u_{10ml} = 0.0035$ ,  $u_{100ml} = 0.00060$ ,  $u_{250ml} = 0.00035$ 。为减小实验条件的差异性, 两种实验方法选用相同的标准溶液、移液管和容量瓶, 所以其引入的不确定度相同, 即标准溶液引入不确定度为 $u_c = (u_{1ml}^2 + u_{5ml}^2 + u_{10ml}^2 + 6u_{100ml}^2 + u_{250ml}^2 + u_{crel}^2)^{1/2} = 0.0080$ 。

### 2.3相对标准合成不确定度计算

通过计算铜元素检测时随机效应引起的不确定度、标准曲线拟合所引入的不确定度、标准溶液引入的不确定度, 依据公式 $u_{rel} = (u_A^2 + u_B^2 + u_C^2)^{1/2}$ 合成两种方法的相对标准不确定度, 见表3。

表 3

不确定度分量	不确定度来源	类型	相对标准不确定度分量	
			ICP-MS法	F-AAS法
$u_A$	随机效应	A	0.002	0.004
$u_B$	曲线拟合	A	0.038	0.042
$u_C$	标准溶液和标准物质	B	0.0080	0.0080
$u_{rel}$	相对标准合成不确定度	/	0.040	0.042

### 3 结论

(1) 通过表3相对标准不确定度可以计算得出, 批号为200939的水质铜元素标准物质用ICP-MS法和F-AAS法分别得出的铜元素含量为 $486 \pm 19\mu\text{g/L}$ 和 $491 \pm 21\mu\text{g/L}$ , 此结果的真值和不确定度均满足标准物质要求, 因此两种方法对水中铜元素的检定效果均较好。

(2) 比较两种方法引入的不确定度来源, 主要是由曲线拟合过程所引起的, 因此, 在使用两种方法检测水中铜元素时要保证曲线的相关系数、精密度和准确度满足检测标准要求; 随机效应和曲线拟合引入的相对标准不确定度F-AAS法均大于ICP-MS

法, 因此对于准确度和精密度要求高的试验样品, 优先选择 ICP-MS法。

**[参考文献]**

[1] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.1—2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.

[2] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL06:2006 化学分

析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.

[3] 龚剑, 占永革. 常用玻璃容量瓶容量测量结果不确定度评定[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2011, 10(2): 85-87.

**作者简介:**

何璇(1985—), 女, 汉族, 河北石家庄人, 硕士, 河北省水文勘测研究中心, 高级工程师, 从事水文水资源研究工作。