

ICP-MS 法测定纺织品可萃取重金属含量不确定度分析

李艳玲^{1,2}

(1.北京市纺织纤维检验所,北京 100024;

2.国家纺织及皮革产品质量监督检验中心,北京 100024)

摘要:采用 ICP-MS 法测试了纺织品中 9 种可萃取重金属含量,对试验过程中引入的不确定度,进行了分析和计算,并合成不确定度,给出了扩展不确定度。结果表明,对测试方法影响较大的不确定度分量是标准工作曲线配制,而天平称量产生的不确定度影响最小。

关键词:不确定度;ICP-MS;纺织品;重金属

中图分类号:TS107

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2018)11-0040-04

纺织品中常见的重金属元素有铬、钴、镍、铜、砷、镉、锑、铅和汞等,其来源主要是加工过程中使用的染料和助剂。若不严格控制其含量将危害人体健康,同时也会造成环境污染,因此准确测定纺织品中重金属含量至关重要,而不确定度可以作为对检测数据客观真实性评价的标准之一。ICP-MS 法具有检出限低、分析精密度高、分析速度快、动态线性范围宽且谱线简单等特征,已被证实可作为纺织品和皮革中多种重金属如铬、钴、镍、铜、砷、镉、锑、铅和汞的检测^[1-4],但是对于方法的不确定度研究较少。本文采用 ICP-MS 法测定纺织品中 9 种可萃取重金属含量,并参照 JJF 1059.1^[5]对测量不确定度进行了分析。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

仪器:Agilent 7500cx ICP-MS。

试剂:硝酸,氯化钠,二超纯水磷酸二氢钠,氢氧化钠,L-组氨酸盐酸盐。

模拟酸性汗液:准确称取 0.5 g L-组氨酸盐酸盐,5.0 g 氯化钠,2.2 g 二超纯水磷酸二氢钠,置于 1 L 容量瓶中,超纯水定容。用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调整试液 pH 值至 5.5±0.2。

标准溶液:铬(1 000 μg/ml)、钴(1 000 μg/ml)、镍(1 000 μg/ml)、铜(100 μg/ml)、砷(100 μg/ml)、镉(1 000 μg/ml)、锑(100 μg/ml)、铅(1 000 μg/ml)、汞(1 000 μg/ml)。

1.2 测试原理

试样经模拟酸性汗液萃取后,使用 ICP-MS 测试萃取液中 9 种重金属含量。试样中重金属含量的数学模型为:

$$X_i = \frac{C_0 \times V \times F}{1\ 000\ m} \quad (1)$$

式中: X_i 为试样中重金属含量(mg/kg); C_0 为仪器根据元素标准工作曲线测定的浓度值(μg/L); V 为试样萃取液总体积(ml); m 为试样质量(g); F 为稀释因子,本试验稀释 10 倍, $F = 10$ 。

1.3 测试过程

1.3.1 标准工作曲线绘制

1.3.1.1 汞标准工作溶液配制

(1)使用 1 ml 移液管移取 1 ml 汞标准溶液于 100 ml 容量瓶中,用 5%硝酸溶液定容至刻度,得到浓度为 10 μg/ml 的汞标准储备液;

(2)使用 10 ml 移液管移取 10 ml 汞标准储备液于 100 ml 容量瓶中,用 5%硝酸溶液定容至刻度,得到浓度为 1 μg/ml 的汞标准中间液;

(3)使用 5 ml 移液管分别移取 0、0.5、1、2、5 ml 汞标准中间液于 100 ml 容量瓶中,并用超纯水定容至刻度,得到汞标准工作溶液浓度分别为 0、5、10、20、50 μg/L。

1.3.1.2 其余元素标准工作溶液配制

(1)使用 1 ml 移液管分别移取 1 ml 各元素标准溶液于 100 ml 容量瓶中,用 5%硝酸溶液定容至刻度,得到铬、钴、镍、镉、铅浓度均为 10 μg/ml 以及铜、砷、锑浓度均为 1 μg/ml 的标准储备液;

(2)使用 1 ml 移液管分别移取 1 ml 铬、钴、镍、镉、

收稿日期:2018-06-29

作者简介:李艳玲(1989-),女,工程师,硕士研究生,主要从事纺织品和皮革化学检测工作,E-mail:liyanling867303715@163.com。

铅的标准储备液于 100 ml 容量瓶中,均用 5% 硝酸溶液定容至刻度,得铬、钴、镍、镉、铅浓度均为 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准中间液;

(3)使用 5 ml 移液管分别移取 0.5、1、1.5、2、2.5 ml 铬、钴、镍、镉、铅的标准中间液和铜、砷、锑的标准储备液于 100 ml 容量瓶中,并用超纯水定容至刻度,得到各元素标准工作溶液浓度分别为 5、10、15、20、25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3.1.3 标准工作曲线拟合

采用 ICP-MS 法测定每种元素不同浓度水平的响应值,以各元素浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$) 为横坐标,仪器响应值 (CPS) 为纵坐标,应用最小二乘法拟合得到标准工作曲线。

1.3.2 样品测定

参照 GB/T 17953.2 的样品前处理方法^[6],取有代表性样品,剪碎至 5 mm \times 5 mm 以下,混匀,称取 4 g 试样,精确至 0.01 g。置于具塞三角瓶中,加入 80 ml 模拟酸性汗液,将纤维充分浸湿,放入恒温 (37 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴振荡器中振荡 60 min 后取出,静置,冷却至室温并过滤。采用 ICP-MS 测定萃取液中铬、钴、镍、铜、砷、镉、锑、铅和汞的含量。

1.4 分析不确定度来源

从数学模型和测试过程分析试验产生的不确定度,来源主要包括:天平称量、样品萃取液体积、标准工作溶液配制、标准工作曲线拟合、重复测量等。

2 评定不确定度量

2.1 天平称量引入的不确定度 $U_{rel}(W)$

试验采用分度值为 0.000 1 g 的电子分析天平,称取 4 g 试样,精确至 0.01 g。其校准证书给出的最大允差为 $\pm 0.000 2$ g。天平称量分皮重和毛重 2 次完成,按均匀分布计算天平称量产生的标准不确定度:

$$U(W) = \sqrt{U_{皮重}^2 + U_{毛重}^2} =$$

$$\sqrt{\left(\frac{0.000 2}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.000 2}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.000 16 \text{ g}$$

相对标准不确定度:

$$U_{rel}(W) = \frac{U(W)}{m} = \frac{0.000 16}{4} = 0.004\%$$

2.2 样品萃取液体积引入的不确定度 $U_{rel}(L)$

试验采用 100 ml 量筒移取 80 ml 萃取液,萃取液体积引入的不确定度包括量筒校准产生的不确定度和

试验温度与校准温度差异产生的不确定度。已知 100 ml 量筒的容量允差为 ± 1.0 ml,校准温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,试验温度在 (20 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 范围内,水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,按照均匀分布计算样品萃取液体积引入的标准不确定度:

$$U(L) = \sqrt{U^2(L_{校准}) + U^2(L_{差异})} = \sqrt{\left(\frac{1.0}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 100}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.58 \text{ ml}$$

相对标准不确定度:

$$U_{rel}(L) = \frac{U(L)}{V_{量筒}} = \frac{0.58}{100} = 0.58\%$$

2.3 萃取液稀释产生的不确定度 $U_{rel}(X)$

使用 1 ml 单标移液管移取 1 ml 经酸性汗液处理后的萃取液于 10 ml 容量瓶中,并用酸性汗液定容至刻度,引入的不确定度如表 1 所示。

表 1 萃取液稀释引入的不确定度

量具	容量允差 / ml	$U(V_{校准})$ / ml	$U(V_{差异})$ / ml	$U_{rel}(V)$ / %
1 ml 移液管	± 0.007	0.004	0.000 6	0.40
10 ml 容量瓶	± 0.02	0.012	0.006 0	0.13

8 种元素萃取液稀释产生的相对标准不确定度均为: $U_{rel}(X) = \sqrt{U_{rel}^2(V_{1 ml}) + U_{rel}^2(V_{10 ml})} = 0.42\%$ 。

2.4 标准工作溶液配制过程引入的不确定度 $U_{rel}(B)$

按照 1.3.1 章节的步骤进行各元素标准工作溶液配制。试验过程中的不确定来源主要是标准物质浓度和系列工作溶液稀释。

2.4.1 标准物质浓度引入的不确定度 $U_{rel}(S)$

各元素标准物质检定证书中提供的不确定度信息(浓度标准值、扩展不确定度或相对扩展不确定度)及计算得到的相对标准不确定度 $U_{rel}(S)$ 列于表 2。

表 2 标准物质浓度及其不确定度

元素名称	标准值 / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	扩展不确定度 ($k=2$) / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	相对扩展不确定度 ($k=2$) / %	$U_{rel}(S)$ / %
铬(Cr)	1 000	1	—	0.05
钴(Co)	1 000	1	—	0.05
镍(Ni)	1 000	1	—	0.05
铜(Cu)	100	—	0.8	0.40
砷(As)	100	—	0.8	0.40
镉(Cd)	1 000	2	—	0.10
锑(Sb)	100	1	—	0.50
铅(Pb)	1 000	2	—	0.10
汞(Hg)	1 000	1	—	0.05

2.4.2 系列工作溶液稀释引入的不确定度 $U_{rel}(V)$

系列工作溶液稀释产生的不确定度来源主要是稀

释过程中所用量具,每种量具的不确定度均包括校准产生的不确定度和试验温度与校准温度差异产生的不确定度。

试验所用量具为 1.5、10 ml 移液管以及 100 ml 容量瓶。校准温度为 20 °C,试验温度在(20±5) °C 范围内,水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ 。按照均匀分布并参照 2.2 中的计算方法得出系列工作液稀释引入的不确定度如表 3 所示:

表 3 系列工作液稀释引入的不确定度

量具	容量允差 /ml	U(V 校准) /ml	U(V 差异) /ml	U _{rel} (V) /%
1 ml 移液管	±0.007	0.004	0.000 6	0.40
5 ml 移液管	±0.050	0.029	0.003 0	0.60
10 ml 移液管	±0.050	0.029	0.006 0	0.30
100 ml 容量瓶	±0.1	0.060	0.060 0	0.08

综上,系列工作液配制过程中引入的相对不确定度 $U_{rel}(B) = \sqrt{U_{rel}^2(S) + U_{rel}^2(V_1)U_{rel}^2(V_5)U_{rel}^2(V_{10})U_{rel}^2(V_{100})}$, 将上述各元素不确定度分量计算值代入式中,得到各标准工作溶液配制过程中引入的相对标准不确定度列于表 4。

表 4 各元素标准工作溶液配制过程中引入的相对不确定度

元素名称	U _{rel} (B)
铬(Cr)	1.45
钴(Co)	1.45
镍(Ni)	1.45
铜(Cu)	1.47
砷(As)	1.47
镉(Cd)	1.45
铈(Sb)	1.50
铅(Pb)	1.45
汞(Hg)	1.32

2.5 标准工作曲线拟合引入的不确定度 U_{rel}(std)

试验中 9 个元素均采用 5 个浓度水平的标准工作液,分别测定 3 次,以浓度水平 μg/L 为横坐标(X),仪器响应值(CPS)为纵坐标(Y),应用最小二乘法拟合得到各元素的标准工作曲线方程。

由标准曲线拟合带来的标准不确定度:

$$U(std) = \frac{S_y}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C)^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - C)^2}}$$

其中 $S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (bC_i + a)]^2}{n - 2}}$, 相对标准不

确定度: $U_{rel}(std) = \frac{U(std)}{C_0}$ 。

表 5 各元素标准工作曲线方程及线性相关系数

元素名称	标准工作曲线方程	线性相关系数 r
铬(Cr)	Y=2 391X-148	0.999 7
钴(Co)	Y=21 830X-8 528	0.999 9
镍(Ni)	Y=4 604X+138	0.999 9
铜(Cu)	Y=15 610X+2 628	0.999 5
砷(As)	Y=3 546X-1 365	0.999 8
镉(Cd)	Y=2 908X-1 089	0.999 9
铈(Sb)	Y=10 570X-3 215	0.999 8
铅(Pb)	Y=8 322X+3 278	0.999 9
汞(Hg)	Y=3 271X+312	0.999 8

式中: S_y —拟合曲线标准偏差; b —拟合曲线斜率; P —样品溶液的测试次数, $P=6$; n —标准溶液测量次数, $n=15$; C_0 —样品溶液测量 P 次($P=6$)的平均浓度, μg/L; C — n 个标准工作液浓度的平均值, μg/L; C_i —各个标准工作液的浓度, μg/L; $Y_i = (bC_i + a)$ 为标准工作液浓度为 C_i 时的仪器响应值与根据拟合曲线计算值之差。

根据公式计算得到的 S_y 、 $U(std)$ 和 $U_{rel}(std)$ 见表 6。

表 6 标准工作曲线拟合引入的不确定度

元素名称	C_0 /μg·L ⁻¹	C /μg·L ⁻¹	S_y	$U(std)$ /μg·L ⁻¹	$U_{rel}(std)$ /%
铬(Cr)	21.28	15.00	1 121	0.226 5	1.06
钴(Co)	14.22	15.00	316.6	0.007 3	0.05
镍(Ni)	17.44	15.00	869.6	0.091 3	0.52
铜(Cu)	15.23	15.00	1 169	0.037 7	0.25
砷(As)	11.55	15.00	625.4	0.091 6	0.79
镉(Cd)	19.18	15.00	456.4	0.076 2	0.40
铈(Sb)	15.42	15.00	1 241.25	0.056 7	0.37
铅(Pb)	15.72	15.00	1 592.17	0.093 2	0.59
汞(Hg)	19.97	17.00	520.46	0.077 7	0.39

2.6 重复测量产生的不确定度 U_{rel}(rep)

选取阳性纺织样品,按照 1.3.2 的方法,样品经模拟汗液处理后,采用 ICP-MS 测定样品中 9 种重金属元素的浓度值,重复测定 6 次。得到样品中 9 种重金属含量如表 7 所示。

重复测量产生的标准不确定度:

$$U(rep) = \frac{S}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N(N-1)}}$$

相对标准不确定度: $U_{rel}(rep) = \frac{U(rep)}{X}$

式中: N 为测试次数, $N=6$; S 为 N 次测试的标准偏差; X_i 为样品中重金属含量的重复测定值, mg/kg; X 为样品中重金属含量的平均值, mg/kg。

由公式计算得到的 S 、 $U(rep)$ 和 $U_{rel}(rep)$ 如表 8 所示。

表 7 样品中 9 种重金属含量 单位:mg/kg

元 素	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X
铬(Cr)	8.64	8.46	8.54	8.52	8.38	8.52	8.52
钴(Co)	5.86	5.74	5.60	5.76	5.60	5.56	5.68
镍(Ni)	6.94	6.98	6.86	7.04	7.10	6.94	6.98
铜(Cu)	6.24	6.02	6.00	5.98	6.06	6.26	6.10
砷(As)	4.68	4.66	4.48	4.68	4.58	4.68	4.62
镉(Cd)	7.56	7.76	7.70	7.86	7.58	7.58	7.68
锑(Sb)	6.22	6.12	6.10	6.14	6.24	6.16	6.16
铅(Pb)	6.42	6.34	6.38	6.28	6.20	6.10	6.28
汞(Hg)	7.82	8.06	8.06	7.94	7.94	8.00	7.98

注:表中 X_i ($i = 1 \sim 6$) 为样品中重金属含量的重复测定值,mg/kg;
 X 为样品中重金属含量的平均值,mg/kg。

表 8 重复测量引入的不确定度计算结果

元素名称	X /mg · kg ⁻¹	S /mg · kg ⁻¹	$U(rep)$ /mg · kg ⁻¹	$U_{rel}(rep)$ /%
铬(Cr)	8.52	0.086 5	0.035 3	0.42
钴(Co)	5.68	0.117 8	0.048 1	0.85
镍(Ni)	6.98	0.084 3	0.034 4	0.49
铜(Cu)	6.10	0.124 4	0.050 8	0.85
砷(As)	4.62	0.081 6	0.033 3	0.72
镉(Cd)	7.68	0.121 1	0.049 4	0.66
锑(Sb)	6.16	0.055 7	0.022 8	0.38
铅(Pb)	6.28	0.119 8	0.048 9	0.80
汞(Hg)	7.98	0.163 3	0.050 1	0.83

2.7 不确定度结果表示

合成标准不确定度 $U_{crel}(X)$ 和扩展不确定度 U (置信概率 95%, $k = 2$):

$$U_{crel}(X) =$$

$$\sqrt{U_{rel}^2(W) + U_{rel}^2(L) + U_{rel}^2(B) + U_{rel}^2(std) + U_{rel}^2(rep)},$$

$$U = k \times U_{crel}(X) \times C'_0$$

计算得到的 $U_{crel}(X)$ 和 U 以及不确定的结果表示见表 9。

表 9 各元素不确定度结果表示

元素名称	$U_{crel}(X)$ /%	U /mg · kg ⁻¹	结果表示($k = 2$) /mg · kg ⁻¹
铬(Cr)	1.76	0.30	(8.52±0.30)
钴(Co)	1.83	0.21	(5.68±0.21)
镍(Ni)	1.71	0.24	(6.98±0.24)
铜(Cu)	1.84	0.22	(6.10±0.22)
砷(As)	1.82	0.17	(4.62±0.17)
镉(Cd)	1.75	0.27	(7.68±0.27)
锑(Sb)	1.71	0.21	(6.16±0.21)
铅(Pb)	1.82	0.23	(6.28±0.23)
汞(Hg)	1.65	0.25	(7.98±0.25)

3 结论

采用 ICP-MS 法测定纺织品中 9 种可萃取重金属含量,并计算试验过程中引入的不确定度,明确了测试的准确性,根据各不确定度分量的贡献来看,影响最大的是标准工作溶液配制过程产生的不确定度 $U_{rel}(B)$,而样品称量产生的不确定度 $U_{rel}(W)$ 影响最小,可以忽略不计。在今后的检测中,通过优化仪器参数、测试条件及选择高精密度的容器等来降低测定的不确定度,提高准确性。

参考文献:

- [1] 王欣,幸苑娜,陈泽勇.ICP-MS 法测定纺织品中 9 种可迁移重金属元素[J].质谱学报,2011,32(4):246-251.
- [2] 马书民,刘佳,芦春梅,等.ICP-MS 法测定纺织品中可萃取重金属[J].印染,2015,41(16):45-47.
- [3] 白子竹,袁媛,崔禹.ICP-MS 快速测试纺织品中游离态重金属含量[J].中国纤检,2016,(2):97-99.
- [4] 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.
- [5] 全国法制计量管理计量技术委员会.测量不确定度评定与表示:JJF1059.1-2012[S].北京:中国质检出版社,2013.
- [6] 全国纺织品标准化技术委员会基础分会.纺织品 重金属的测定 第 2 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法:GB/T 17953.2-2007[S].北京:中国标准出版社,2007.

Uncertainty Analysis of Determination of Heavy Metals in Textiles by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LI Yan-ling^{1,2}

(1.Beijing Textile Fiber Testing Institute, Beijing 100024, China;

2. National Textile and Leather Product Quality Supervision Testing Center, Beijing 100024, China)

Abstract: Nine kinds of heavy metals in textiles were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Uncertainties and extended uncertainties introduced during the experiment were analyzed and calculated. The results showed that the main factor affecting the determination was the preparation of standard working curve, and sample weighing had the least effect.

Key words: uncertainty; ICP-MS; textiles; heavy metal