城镇水系统全流程水质监测技术专栏

赵静, 谭亮, 冀恬, 等. GF-AAS 与 ICP-MS 测定水中总铬含量的方法比对及其不确定度评定[J]. 净水技术, 2023, 42(3):181-188. ZHAO J, TAN L, JI T, et al. Comparison of determination methods between GF-AAS and ICP-MS for total chromium content in water and the uncertainty evaluation[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(3):181-188.

GF-AAS 与 ICP-MS 测定水中总铬含量的方法比对及其不确定 度评定

赵 静^{1,2,3}, 谭 亮³, 冀 恬³, 任倩雯³, 李玉林^{1,2,3}, 王 环^{1,2,3,*}

(1.中国科学院藏药研究重点实验室,青海西宁 810008;2.中国科学院西北高原生物研究所青海省藏药药理学和安全性评价研究重点实验室,青海西宁 810008;3.中国科学院西北高原生物研究所分析测试中心,青海西宁 810008)

摘 要 石墨炉原子吸收光谱(GF-AAS)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法是灵敏度较高的2种测定水中铬含量的方法。文中采用357.9 nm 与429.0 nm 波长条件下 GF-AAS法、52 与53 质核比条件下 ICP-MS 法测定水质铬标准物质中总铬元素含量,从标准曲线、准确性、重复性、加标回收率、检出限、定量限、测量不确定度评定多个方面进行对比分析。结果表明,4 组测定条件下,标准物质测定结果均在标准值不确定度范围内。其中,429.0 nm 波长 GF-AAS 法测定结果相对其他3 组显著偏低(*P*<0.05);ICP-MS 法在检出限、定量限方面优于 GF-AAS 法;GF-AAS 法测定结果 357.9 nm 波长优于 429.0 nm 波长。 关键词 石墨炉原子吸收光谱法 电感耦合等离子体质谱法 铬 测量不确定度评定 方法对比 中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)03-0181-08 DOI: 10.15890/j. cnki. jsjs. 2023. 03. 023

Comparison of Determination Methods between GF-AAS and ICP-MS for Total Chromium Content in Water and the Uncertainty Evaluation

ZHAO Jing^{1,2,3}, TAN Liang³, JI Tian³, REN Qianwen³, LI Yulin^{1,2,3}, WANG Huan^{1,2,3,*}

(1. Key Laboratory of Tibetan Medicine Research, Chinese Academy of Scineces, Xining 810008, China;

2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Tibetan Medicine Pharmacology and Safety Evaluation, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

3. Analysis and Testing Center, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are two methods for determining the Cr content in water with high sensitivity. In this paper, GF-AAS methods at 357.9 nm and 429.0 nm wavelength and ICP-MS methods at 52 and 53 mass nuclear ratio were used to determine the content of total chromium in chromium reference materials for water quality. A comparative analysis was made from the aspects of standard curve, accuracy, repeatability, standard recovery rate, detection limit, quantitation limit and evaluation of measurement uncertainty. The results showed that the determination results of reference materials were within the scope of the standard uncertainty. The results of 429.0 nm wavelength GF-AAS method were significantly lower than other determination methods (P<0.05). ICP-MS method was better than GF-AAS method in terms of detection limit and quantitation limit. In GF-AAS method, 357.9 nm wavelength was better than 429.0 nm wavelength. **Keywords** graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

[[]收稿日期] 2022-05-27

[[]基金项目] 中国科学院兰州区域中心自主知识课题(1z2023g105)

[[]作者简介] 赵静(1990—),女,硕士,研究方向为分析化学,E-mail:zhaojing@nwipb.cas.cn。

[[]通信作者] 王环(1976—),女,副研究员,研究方向为分析化学, E-mail: tanliang@ nwipb. cas. cn。

Cr measurement uncertainty evaluation methods comparison

铬广泛分布于自然界中,主要由⁵²Cr、⁵³Cr、⁵⁴Cr 3 种稳定同位素组成,通常以不同的氧化物形态存 在。铬根据化学形态的不同产生不同的生物学活 性,部分铬具有很强的生理毒性,是国际公认的 3 种致癌金属物之一,可诱发基因突变导致癌症的 发生^[1-2]。当饮用水中铬含量较高时,从饮用水中 摄入的铬也会相应增加,从而增加对身体健康产 生不良影响的风险^[1,3]。因此,准确测定水中铬含 量对于提高水质检测水平和保护人体健康意义 重大。

目前, 铬测定方法较多, 有火焰原子吸收光谱 法、石墨炉原子吸收光谱(GF-AAS)法、极谱分析 法、电感耦合等离子发射光谱(ICP-MS)法、电感耦 合等离子体质谱法等^[4]。ICP-MS法是将 ICP 的高 温电离特性与四级杆质谱仪的灵敏快速扫描优点相 结合而形成的一种测定液体试样中微量元素和同位 素的新型分析方法。它具有检出限低、线性动态范 围宽、精密度高、分析速度快、同时测定元素多、提供 同位素信息精确等优点^[5-6]。GF-AAS 法是基于待 测基态原子对特征谱线的吸收而建立的一种分析方 法, 国内外实验室测定总铬时广泛使用。该方法发 展时间长、技术较为成熟, 具有灵敏度高、检出限低、 应用广泛等优点^[7]。

GF-AAS 法和 ICP-MS 法作为水中总铬痕量测 定常用的 2 种方法,应用于《食品安全国家标准 饮 用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2016)、《生活 饮用水标准检测方法 金属指标》(GB/T 5750.6— 2006)等多个检测标准中,但该 2 种方法之间的具体 差别少有相关文献报道。为进一步比较 2 种方法之 间的差异,本文分别采用 357.9 nm 与 429.0 nm 波 长条件下 GF-AAS 法、52 与 53 质核比条件下 ICP-MS 法,分 4 组从标准曲线、准确性、重复性、加标回 收率、检出限、定量限、测量不确定度评定多个角度 对水质铬标准物质中总铬的含量进行测定。研究全 面分析比较不同检测方法与检测条件对水中总铬含 量测定结果的影响,为更准确、便捷测定水中总铬含 量提供试验参考。

1 试验材料和方法

1.1 仪器与设备

AA 240Z 型石墨炉原子吸收光谱仪(美国安捷

伦科技有限公司);NexION 5000型电感耦合等离子体质谱仪(美国铂金埃尔默公司);11820D型纯水机(重庆摩尔水处理设备有限公司);移液管(天津市天玻玻璃仪器有限公司);容量瓶(天津市天玻玻璃仪器有限公司)。

1.2 材料与试剂

铬标准溶液(500 mg/L, BW3000-500-20, 坛墨 质检科技股份有限公司); 钪标准溶液(1000 mg/L, BW30061-1000-N-50, 坛墨质检科技股份有限公 司); 硝酸(电子级, 上海恤世化学技术有限公司); 试验用水均为一级纯水。

试样采用水质标准物质:水质中总铬(批号: 201629),购买自生态环境部标准试样研究所。

1.3 试验方法

1.3.1 试样前处理

量取 1.0 mL 试样于 25 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 硝酸溶液,用纯水定容至刻度,混合均匀。取 10 mL 混合试样于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硝酸溶液,用纯水定容至刻度,混匀待测,同时做试剂空白试验。空白溶液除不加试样溶液外,其余条件与试样溶液完全一致。

1.3.2 加标回收试验

量取 1.0 mL 试样于 25 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 硝酸溶液,用纯水定容至刻度,混合均匀。取 10 mL 混合试样于 100 mL 容量瓶中,加入 3.7 mL 2 000 µg/L 的铬标准溶液,其中铬加标溶液质量浓 度为 74 µg/L。

1.3.3 检出限和定量限试验

使用设备测定 11 次空白试样溶液含量,用所得 的空白试样浓度的标准偏差来计算此次试验中铬的 检出限和定量限。

1.3.4 GF-AAS

(1)GF-AAS 法仪器测定参数

波长:357.9、429.0 nm;测量模式:峰面积;灯电流:7.0 mA;背景校正:扣背景;狭缝宽度:0.2 nm; 升温程序如表1所示。

(2)GF-AAS 法测定水中铬标准曲线绘制

仪器开机,打开氩气和循环水,空烧仪器空白 后,将配制好的标准系列溶液 0、20、40、80、160、200 μg/L分别移取 10 μL 注入石墨炉中,测定吸光度

— 182 —

表1 石墨炉升温程序

1 ab. 1	Graphite-Furnace Temperature-Rising Program			
步骤	温度/℃	时间/s	气体流量/(L·min ⁻¹)	
1	85	5.0	0.3	
2	95	40.0	0.3	
3	120	10.0	0.3	
4	1 000	6.0	0.3	
5	1 000	2.0	0.0	
6	2 100	2.8	0.0	
7	2 100	2.0	0.3	

值,绘制标准曲线。

1.3.5 ICP-MS

(1) ICP-MS 仪器测定参数

试样测定参数如表2所示。

表2 ICP-MS 参数 Tab 2 Parameters of ICP MS

Tab. 2 Tarameters of ICI -MIS			
参数	指标		
射频功率/kW	1.3		
载气流量/(L·min ⁻¹)	15.5		
雾化器流量/(L·min ⁻¹)	0. 69		
采样锥型	铂锥		
截取锥型	铂锥		
反应模式	KED 模式		
采集模式	跳峰		
雾化器	高盐雾化器		
峰测定点数/个	20		
内标加入方式	在线加入		
内标	Sc		
质量数	52,53		

(2) ICP-MS 法铬标准曲线绘制

仪器开机点火后,使用调谐液调整仪器灵敏度、 氧化物等各项指标,使各项指标达到测定要求。将 用配制好的标准系列溶液 20、40、80、160、200 μg/L 分别注入仪器中,测定强度值,绘制标准曲线。

1.3.6 试样检测

标准曲线绘制完成后,在相同仪器条件下,将制备好的试样溶液分别引入仪器进行测定。通过回归方程计算出试样中元素的浓度。ICP-MS法每个试 样均测定3次,GF-AAS法每个试样均测定2次,取 平均值作为最终结果。按照试样、加标试样、空白试 样的顺序进行测定。

1.4 数据分析

试验数据结果应用于 SPSS 21 统计软件,采用 one-way ANOVA 分析中的 LSD 分析法进行分析,P< 0.05 时具有统计学意义。

2 结果和讨论

2.1 标准曲线

铬标准曲线分析结果如表 3 所示。357.9、 429.0 nm 波长条件 GF-AAS 法和 52、53 质核比条件 下 ICP-MS 法绘制的标准曲线线性关系良好,相关 系数均在 0.999 以上,满足《合格评定 化学分析方 法确认和验证指南》(GB/T 27417—2017)、《食品安 全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538— 2016)、《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/ T 5750.6—2006)等不同标准中对水中总铬检测标 准曲线相关系数的要求。

表 3 铬标准曲线分析 Tab. 3 Analysis of Standard Curve of Cr

方法	线性方程	相关系数 R ²
GF-AAS(357.9 nm)	<i>I</i> =0.010 21 <i>C</i> +0.007 47	0. 999 6
GF-AAS(429.0 nm)	<i>I</i> =0.00272 <i>C</i> +0.02622	0.9995
ICP-MS(52)	I = 0.097C + 0	0.9997
ICP-MS(53)	<i>I</i> =0.012 <i>C</i> +0	0.9998

2.2 准确性和重复性测定

量取7份水质铬标准物质试样,试样中铬稀释 25倍测定结果如表4所示。GF-AAS(357.9 nm) 法、GF-AAS(429.0 nm)法、ICP-MS(52)法、ICP-MS (53)法测定均值分别为0.735、0.716、0.746、0.749 mg/L,测定结果与标准值偏差均在扩展不确定度 0.032 mg/L(数据来自标准物质证书)范围内,且测 定结果的相对标准偏差均小于5%。其中,ICP-MS 法测定结果相对 GF-AAS 法测定结果更接近于标准 值,ICP-MS(53)法测定结果最高,GF-AAS(429.0 nm)法测定结果最低。统计分析结果显示,采用 GF-AAS(429.0 nm)法测定结果相对 GF-AAS (357.9 nm)法、ICP-MS(52)法、ICP-MS(53)法测定 结果显著偏低(P<0.05),其他3组测定结果没有显 著性差异(P>0.05)。

2.3 加标回收率测定

量取 6 份加标试样,测定水质铬标准物质含量 加标回收率,结果如表 5 所示,GF-AAS(357.9 nm) 法测定加标回收率测定结果均值为 101.0%,相对

— 183 —

表4 水中铬测定结果 (n=7)

Tab. 4 Determina	ation Results	of Cr in Wate	r (n=7)
士社	均值/	相对标准	标准值/
刀伝	$(\mathrm{mg}{\boldsymbol{\cdot}}\mathrm{L}^{-1})$	偏差 RSD	$(\mathrm{mg}\!\cdot\!\mathrm{L}^{-1})$
GF-AAS(357.9 nm)	0. 735 *	0.79%	
GF-AAS(429.0 nm)	0.716	2.12%	0 748+0 032
ICP-MS(52)	0. 746 *	1.53%	0. 740±0. 052
ICP-MS(53)	0. 749 *	1.12%	

注:与 GF-AAS(429.0 nm)法比较,^{*}表示 0.01<P<0.05,对比组之间的差异具有显著性意义。

表 5 水中铬加标回收率结果 (n=6) Tab. 5 Results of Standard Recovery Rate of Cr in

	Water $(n=6)$		
方法	加标质量浓度/ (µg·L ⁻¹)	回收率	RSD
GF-AAS(357.9 nm)	74.0	101.0%	2.87%
GF-AAS(429.0 nm)	74.0	103.9%	4.45%
ICP-MS(52)	74.0	99.5%	4.49%
ICP-MS(53)	74.0	100.2%	4.31%

标准偏差(RSD)值为2.87%;GF-AAS(429.0 nm) 法加标回收率测定结果均值为103.9%,RSD值为 4.45%;ICP-MS(52)法加标回收率测定结果均值为 99.5%,RSD值为4.49%;ICP-MS(53)法加标回收 率测定结果均值为100.2%,RSD值为4.31%。4组 加标回收率结果均在80.0%~120.0%,表明4组加 标回收率结果均满意。

2.4 检出限和定量限测定

结果如表 6 所示, 357.9、429.0 nm 波长条件下 GF-AAS 法测定 11 次空白试样计算出铬检出限分 别为 0.10、1.31 µg/L, 定量限分别为 0.34、4.36 µg/L。52、53 质核比条件下 ICP-MS 法测定 11 次空 白试样计算出铬检出限分别为 0.023、0.032 µg/L, 定量限分别为 0.077、0.107 µg/L。结果表明,采用 不同测定方法,检出限和定量限具有较大差别。 ICP-MS 法相对于 GF-AAS 法具有更低的检出限与 定量限。其中,最低为 ICP-MS(52)法,最高为 GF-AAS(429.0 nm)法。

2.5 测量不确定度评定

 2.5.1 测量不确定度的数学模型 测量不确定度的数学模型如式(1)。

$$\rho(\mathbf{w}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times f}{V_1 \times 1000} \tag{1}$$

表6 水中铬检出限和定量限结果 (n=11)

Tab. 6 Results of Detection and Quantification Limits of Cr in Water (n=11)

	, ,	
方法	检出限/(µg·L ⁻¹)	定量限/(µg·L ⁻¹)
GF-AAS(357.9 nm)	0.10	0.34
GF-AAS(429.0 nm)	1.31	4.36
ICP-MS(52)	0.023	0.077
ICP-MS(53)	0.032	0. 107

其中:ρ(w)----试样中元素的铬质量浓度,mg/L;

 ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中铬的质量浓度, μ g/L;

 ρ_0 ——从标准曲线上查得空白试样中铬的质量浓度, μ g/L;

 V_1 ——量取试样体积,mL;

V——试样定容体积,mL;

f----稀释倍数。

2.5.2 测量不确定度的来源分析

根据测定方法及不确定度的数学模型分析,并 参考相关文献^[7-8],水中总铬含量的测定过程中引 入的测定不确定度可大致分为以下4部分内容:

(1)试样前处理过程中引入的相对标准不确定 度 $u_{rel}(m)$,主要包括量取试样体积 V_1 引入的相对 标准不确定度、试样定容体积V引入的相对标准不 确定度;

(2)标准系列溶液配制过程中引入的相对标准 不确定度 $u_{rel}(v)$;

(3)标准曲线拟合时引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(c);$

(4) 测量重复性引入的相对标准不确定度 *u*_{rel}(**r**)。

2.5.3 测量不确定度计算

(1)试样前处理过程中引入的相对标准不确定 度 $u_{rel}(m)$

本次测定的试样为液体状,试样均匀,代表性充足,由此所产生的不确定度可忽略不计。取1mL水 样定容至25mL容量瓶,测定时取10mL稀释溶液 至100mL容量瓶,定容后进行测定,按B类进行评 定。试样前处理过程中所涉及到的各器皿引入的相 对标准不确定度如表7所示。

合成以上相对标准不确定度,则计算如式(2), 结果为 0.004 088。

March 25th, 2023

表7 各器皿的相对标准不确定度

Tab. 7	Relative	Standard	Uncertainty	of Each	Vessel
			2		

	器皿			
坝目	1 mL 分度吸量管(m ₁)	25 mL 容量瓶(m ₂)	10 mL 分度吸量管(m ₃)	100 mL 容量瓶(m ₄)
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	±0.008	±0.030	±0.050	±0.100
量器体积的准确性引起的标准不确定度	0.003 27	0.012 20	0.02040	0.040 80
校正时温度不同引起的标准不确定度	6. $060 \times 10^{-4}$	$1.515 \times 10^{-2}$	6. $060 \times 10^{-3}$	6. $060 \times 10^{-2}$
相对标准不确定度	$3.32 \times 10^{-3}$	7.79×10 ⁻⁴	2.13×10 ⁻³	7. $31 \times 10^{-4}$

注:膨胀系数  $\alpha$  为 2. 1×10⁻⁴  $C^{-1}$ ;实验室温度为(20±5) C;体积假设分布为三角分布( $\sqrt{6}$ );温度假设分布为均匀分布( $\sqrt{3}$ )。

$$u_{\rm rel}({\rm m}) = \sqrt{u_{\rm rel}^2({\rm m}_1) + u_{\rm rel}^2({\rm m}_2) + u_{\rm rel}^2({\rm m}_3) + u_{\rm rel}^2({\rm m}_4)} \quad (2)$$

(2)标准系列溶液配制过程中引入的相对标准 不确定度 *u*_{rel}(v)

①标准储备液质量浓度的相对标准不确定度  $u_{rel}(v_1)$ 

检测所用的水中铬标准溶液质量浓度为 500 mg/L,标准证书所给出的相对扩展不确定度为 1%,包含因子 k 为 2。则引入的相对标准不确定度  $u_{rel}(v_1) = 1/(100 \times 2) = 5 \times 10^{-3}$ 。

②标准溶液稀释过程中引入的相对标准不确定 度 u_{rel}(v₂)

试验中,取4 mL 500 mg/mL 铬标准溶液,加入 100 mL 容量瓶中,使用 2%硝酸溶液定容至刻度,混 匀后得到 20 mg/L 铬标准使用液;取 10 mL 20 mg/L 铬标准使用液,加入 100 mL 容量瓶中,使用 2%硝 酸溶液定容至刻度,混匀后得到 2 000  $\mu$ g/L 铬标准 使用液;分别取 1、2、4、8、10 mL 2 000  $\mu$ g/L 铬标准 使用液,加入 100 mL 容量瓶中,使用 2%硝酸溶液 定容至刻度,得到 20、40、80、160、200  $\mu$ g/L 标准品 使用液。期间共使用了 1 支 5 mL 移液管、2 支 10 mL 移液管、7 个 100 mL 容量瓶。

③5 mL 移液管的相对标准不确定度 u_{rel}(v₂₁)

5 mL 移液管不确定度来源主要有 2 种(B 类)。 体积:由标准证书给出,5 mL 移液管的最大允许误 差为±0.025 mL,按三角分布计算成标准不确定度  $u(v_{211})=0.025/\sqrt{6} \approx 0.010$  2。温度:移液管在 20 ℃校准,而实验室温度为(20±5)℃。水的膨胀 系数为 2.1×10⁻⁴℃⁻¹。由温度引起的体积不确定度  $u(v_{212})=2.1×10^{-4}×5×5/\sqrt{3} \approx 0.003$  031。以上分量 是独立不相关变化,则相对标准不确定度如式(3), 结果约为 2.13×10⁻³。

$$u_{\rm rel}(v_{21}) = \frac{\sqrt{u^2(v_{211}) + u^2(v_{212})}}{5} = \frac{\sqrt{0.010\ 2^2 + 0.003\ 031^2}}{5}$$
(3)

10 mL 移液管、100 mL 容量瓶引入的相对标准 不确定度如表 7 所示,则  $u_{rel}(v_{22}) \approx 2.13 \times 10^{-3}$ ,  $u_{rel}(v_{23}) \approx 7.31 \times 10^{-4}$ 。以上分量是独立不相关变 化,则相对标准不确定度如式(4),结果约为 4.16×  $10^{-3}$ 。

$$u_{\rm rel}(\mathbf{v}_2) = \sqrt{u_{\rm rel}^2(\mathbf{v}_{21}) + u_{\rm rel}^2(\mathbf{v}_{22}) \times 2 + u_{\rm rel}^2(\mathbf{v}_{23}) \times 7}$$
(4)

合成以上相对标准不确定度,则标准溶液稀释 过程中引入的相对标准不确定度如式(5),结果约 为6.51×10⁻³。

$$u_{\rm rel}(v) = \sqrt{u_{\rm rel}^2(v_1) + u_{\rm rel}^2(v_2)}$$
(5)

(3)标准工作曲线拟合时引入的相对标准不确 定度 *u*_{rel}(c)

采用 GF-AAS、ICP-MS 法测定试样溶液浓度是 相对测定法,该方法测定被测组分时需要制作标准 工作曲线。标准曲线用最小二乘法拟合时,引入了 不确定度。不确定度的评定计算如下。

校准曲线拟合时引入的被测组分含量的标准不确定度如式(6)~式(7)。

$$u(\mathbf{x}) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6)$$
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [I_i - (bx_i + a)]^2}{n - 2}} \quad (7)$$

其中:u(x)——拟合时引入的被测组分含量的

— 185 —

标准不确度定;

s----校准标准曲线的标准方差:

c ——根据测得的质谱净强度值/吸光度 平均值,利用校准曲线求得的试料中被测 组分的质量浓度,µg/L;

x ——标准系列溶液中被测组分的平均 质量浓度,µg/L;

x;——建立校准曲线的标准系列溶液中 被测组分的质量浓度,μg/L;

n----建立标准曲线所用标准系列溶液测 量总次数;

I. ——建立校准曲线用标准系列溶液中 被测组分的质量浓度所对应的质谱净强 度值/吸光度:

P----对试料中被测组分平行测量次数;

b----校准曲线的斜率:

a----校准曲线的截距。

以 52 质核比条件下 ICP-MS 法为例,选择质核 比为 52 的 ICP-MS 法绘制标准曲线时铬标准系列 溶液的质量浓度与相应的质谱净强度值如表 8 所示。

表8 铬标准系列溶液的质量浓度与相应的质谱净强度值 Tab. 8 Mass Concentration of Cr Standard Series Solution and Corresponding Net Intensity Value of Mass Spectrometry

铬质量浓度/(μg·L ⁻¹ )	净强度平均值 $I_i$
0	0
20	1.926
40	3. 788
80	7. 564
160	15.038
200	19.779

线性方程为 I = 0.097×C+0,则 b=0.097。本次 试验标准系列每份重复测定3次,试样溶液重复测定 7次,则  $P = 7; n = 3 \times 6 = 18; \bar{x} = \sum_{i=1}^{n} x/6 = 500/6 =$ 83.33 μg/L; c = 74.557 μg/L; s = 0.163。铬标准曲 线拟合时引入的标准不确定度为 u(c) = 0.794 5 μg/L,相对标准不确定度为 u_{rel}(c) = 0.794 5/ 74.557≈0.0107。以此类推,4种测定条件下铬标 准曲线引入的相对标准不确定度如表9所示。

表 9	铬标准曲线引入的相对标准不确定度
Tab. 9	Relative Standard Uncertainty Introduced by

Cr Standard Working Curve

方法	$u_{\rm rel}({ m c})$
GF-AAS(357.9 nm)	0.007 20
GF-AAS(429.0 nm)	0.008 70
ICP-MS(52)	0.010 70
ICP-MS(53)	0.008 71

(4)重复性测量引入的相对标准不确定度 u_{rel}(r) 称取多份试样,按测定方法测定,相对标准不确 定度按 A 类进行评定, 重复性测量引入的标准不确 定度 u(r) 及重复性测量引入相对标准不确定度 u_{rel}(r)如式(8)~式(9),4种测定条件下重复性测 量引入的相对标准不确定度结果如表 10 所示。

$$u(\mathbf{r}) = \frac{Y}{\sqrt{P}} \tag{8}$$

$$u_{\rm rel}(\mathbf{r}) = \frac{u(\mathbf{r})}{w} \tag{9}$$

其中:Y----测定值标准偏差; w----测定值均值,mg/L。 (5)合成标准不确定度和扩展标准不确定度 合成标准不确定度和扩展标准不确定度如式  $(10) \sim 式(11)_{\circ}$ 

	表 1	0 重复性测量引入的	的相对标准不确定度	
	Tab. 10 Relative St	andard Uncertainty Int	roduced by the Repeatability Me	easure
方法	测定值均值 w/ (mg·L ⁻¹ )	测定值标准偏差	重复性测量引入的标准 不确定度 u(r)	重复性测量引入的相对 标准不确定度 $u_{rel}(r)$
GF-AAS(357.9 nm)	18.4	0. 152	$0.152/\sqrt{7} \approx 0.0575$	0.057 5/18.4≈0.003 12
GF-AAS(429.0 nm)	17.9	0.379	0. $379/\sqrt{7} \approx 0.143$	0. 143/17. 9≈0. 008 01
ICP-MS(52)	18.6	0. 285	$0.285/\sqrt{7} \approx 0.108$	0. 108/18. 6 ~ 0. 005 78
ICP-MS(53)	18.7	0.202	$0.202/\sqrt{7} \approx 0.0763$	0.076 3/18.7≈0.004 08

— 186 —

$$u_{\rm rel} = \sqrt{u_{\rm rel}^{2}(m) + u_{\rm rel}^{2}(v) + u_{\rm rel}^{2}(c) + u_{\rm rel}^{2}(r)} (10)$$
$$u(w) = u_{\rm rel} \times w (11)$$

u(w)——合成标准不确定度。

取包含因子 k=2,各元素质量浓度的扩展不确 定度为 U= u(w)×k,4 组相对标准不确定度结果如

--合成相对标准不确定度; 其中:u_{rel}一

表 11 所示。

	表 11 合成相对标准不确定度的有关量值	
Tab. 11	Relevent Values of Combined Relative Standard Uncertainty	

方法	$u_{\rm rel}({\rm m})$	$u_{\rm rel}(v)$	$u_{\rm rel}({ m c})$	$u_{ m rel}({ m r})$	$u_{ m rel}$	<i>u</i> (w)	U	质量浓度/ (mg·L ⁻¹ )
GF-AAS(357.9 nm)	4.09×10 ⁻³	6. 51×10 ⁻³	7. $20 \times 10^{-3}$	3. 12×10 ⁻³	0.011 0	0.22	0.4	18.4±0.4
GF-AAS(429 nm)	4.09×10 ⁻³	6. $51 \times 10^{-3}$	8.70×10 ⁻³	8. 01×10 ⁻³	0.014 1	0.25	0.5	17.9±0.5
ICP-MS(52)	4.09×10 ⁻³	6. 51×10 ⁻³	0.0107	5.78×10 ⁻³	0.014 4	0.27	0.5	18.6±0.5
ICP-MS(53)	4. $09 \times 10^{-3}$	6. 51×10 ⁻³	8. 71×10 ⁻³	4. $08 \times 10^{-3}$	0.012 3	0.23	0.5	18.7±0.5

### 3 结论

本试验测定水中总铬含量时,试样溶液制备采 用相同的前处理方法,在357.9 nm、429.0 nm 波长 条件下 GF-AAS 法与 52、53 质核比条件下 ICP-MS 法4组不同检测条件下,绘制的标准曲线相关系数 均在 0.999 以上,表明 4 组条件下,绘制的标准曲线 线性关系均为良好。在准确性和重复性测定方面,4 组不同条件下,采用的水质铬标准物质试样测定结 果均在证书标准值范围内,同时测定结果的相对标 准偏差均小于5%,表明测定结果准确且重复性好。 在加标回收率测定方面,4组不同条件下,加标回收 率结果在 99.5%~103.9%,均处于 80%~120%,表 明测定加标回收率结果良好。测量不确定度评定方 面,从结果可看出由于采用同样的试样、试样溶液制 备方法、标准溶液、玻璃器皿等相同的条件,4种不 同条件下的测量不确定度评定结果并没有较大差 别。以上方面测定结果均满足《合格评定 化学分析 方法确认和验证指南》(GB/T 27417—2017)、《食品 安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2016)、《生活饮用水标准检测方法 金属指 标》(GB/T 5750.6—2006)等不同检测标准要求,表 明4组不同条件均能满足日常检测需求,且测定结 果没有较大差异。

GF-AAS 和 ICP-MS 均是灵敏度较高、可以测定 痕量结果的设备,但在检出限和定量限测定方面,此 次测定条件下,4组不同条件下检出限和定量限结 果为 GF-AAS(429.0 nm)>GF-AAS(357.9 nm)> ICP-MS(52)>ICP-MS(53),表明 ICP-MS 法测定水 中铬相比 GF-AAS 法具有更好的灵敏度和检出限。 因此,在测定高含量生活饮用水、矿泉水等水中铬试 样时选用4种测定方法均可准确测定,测定低含量 生活饮用水、矿泉水等水中铬试样时更推荐选用 ICP-MS法,如果使用GF-AAS法测定时更推荐使用 357.9 nm 波长进行测定。不同方法测定水中铬含 量各有利弊, ICP-MS 法相对 GF-AAS 法运行成本 高,且存在质谱干扰,但检测速度快,在实际检测过 程中应根据试样、实验室条件等具体情况和检测需 求合理选择测定方法。

#### 参考文献

- [1] DESMARIAS T L, COSTA M. Mechanisms of chromium-induced toxicity[J]. Current Opinion in Toxicology, 2019, 14: 1-7. DOI: 10. 1016/j. cotox. 2019. 05. 003.
- [2] 张英. 原水中铬污染处理的可行方法探讨[J]. 净水技术, 2016, 35(s1): 89-90. ZHANG Y. Feasible methods of treatment of chromium pollution in raw water [ J ]. Water Purification Technology, 2016, 35 (s1): 89-90.
- [3] COETZEE J J, BANSAL N, CHIRWA E. Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation [ J ]. Exposure and Health, 2020, 12(1): 51-62. DOI: 10.1007/ s12403-018-0284-z.
- [4] 吕小丽,郭平, 王文君, 等. 食品及食品接触材料中铬元素 形态分析研究进展[J]. 江西农业学报, 2019, 31(2): 74-79

LÜ X L, GUO P, WANG W J, et al. Research progress in form analysis of chromium in food and food contact materials [J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2019, 31(2): 74-79.

[5] WILSCHEFSKI S C, BAXTER M R. Inductively coupled plasma mass spectrometry: Introduction to analytical aspects [J]. The Clinical Biochemist Reviews, 2019, 40(3): 115-133. DOI: 10.33176/AACB-19-00024.

- [6] BEAUCHEMIN D. Inductively coupled plasma mass spectrometry
   [J]. Analytical Chemistry, 2021, 82(12): 4455-4486.
- [7] 谷善勇,骆骄阳,刘好,等. 铬元素及其形态分析研究进展
  [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(23): 4622-4631.
  GUSY, LUOJY, LIUH, et al. Research progress of chromium and its speciation analysis [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2018, 43(23): 4622-4631.

(上接第38页)

- [59] MACINTOSH C, ASTALS S, SEMBERA C, et al. Successful strategies for increasing energy self-sufficiency at Grüneck wastewater treatment plant in Germany by food waste co-digestion and improved aeration [J]. Applied Energy, 2019, 242: 797-808. DOI: 10.1016/j.apenergy. 2019. 03. 126.
- [60] 刘智晓. 基于在线营养盐控制的污水处理曝气优化及应用
  [J]. 中国给水排水, 2017,33(12): 24-29.
  LIU Z X. Application and aeration optimization in wastewater treatment process on the basis of on-line nutrient control [J].
  China Water & Wastewater, 2017,33(12): 24-29.
- [61] MAKTABIFARD M, ZABOROWSKA E, MAKINIA J. Achieving energy neutrality in wastewater treatment plants through energy savings and enhancing renewable energy production [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2018, 17: 655-689. DOI: 10.1007/s11157-018-9478-x.
- [62] 郝晓地,黄鑫,刘高杰,等. 污水处理"碳中和"运行能耗赤 字来源及潜能测算[J]. 中国给水排水,2014,30(20):1-6.
  HAO X D, HUANG X, LIU G J, et al. Energy deficits and their potential replenishments of wastewater treatment operation towards carbon neutral[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(20): 1-6.
- [63] 曹业始,郑兴灿,刘智晓,等.中国城市污水处理的瓶颈、缘由及可能的解决方案[J].北京工业大学学报,2020(11): 1290-1302.
  CAO Y S, ZHENG Y C, LIU Z X, et al. Bottlenecks and causes, and potential solutions for municipal sewage treatment in China[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2020 (11): 1290-1302.
- [64] GU Y F, LI Y, LI X, et al. Energy self-sufficient wastewater treatment plants: Feasibilities and challenges [J]. Energy Procedia, 2017, 105: 3741-3751. DOI: 10.1016/j.egypro. 2017.03.868.
- [65] MATA-ALVAREZ J, DOSTA J, ROMERO-GÜIZA M S, et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 36: 412-427. DOI: 10.1016/j.rser.2014.04.039.
- [66] 郝晓地,饶志峰,李爽,等. 污水余温热能蕴含着潜在碳交易额[J]. 中国给水排水,2021,37(12):7-13.

- [8] 赵静,王环,杲秀珍,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测 定饲料中8种元素含量的不确定度分析[J]. 饲料研究.
  2021,44(1):83-87.
  ZHAO J, WANG H, GAO X Z, et al. The uncertainty analysis of measurement of 8 elements in feed by inductively coupled
  - of measurement of 8 elements in feed by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Feed Research, 2021, 44 (1): 83-87.

HAO X D, RAO Z F, LI S, et al. Potential carbon trading volume of thermal energy contained in wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2021,37(12): 7–13.

- [67] CULHA O, GUNERHAN H, BIYIK E, et al. Heat exchanger applications in wastewater source heat pumps for buildings: A key review[J]. Energy and Buildings, 2015, 104: 215-232. DOI: 10.1016/j. enbuild. 2015. 07. 013.
- [68] AVERFALK H, INGVARSSON P, PERSSON U, et al. Large heat pumps in Swedish district heating systems [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 79: 1275-1284. DOI: 10. 1016/j. rser. 2017. 05. 135.
- [69] GUO X F, HENDEL M. Urban water networks as an alternative source for district heating and emergency heat-wave cooling [J]. Energy, 2018, 145: 79-87. DOI: 10.1016/j.energy.2017. 12.108.
- [70] The Swiss Federal Council. Water protection ordinance [EB/ OL]. (2020-04-01) [2021-06-30]. https://www.fedlex. admin.ch/eli/cc/1998/2863_2863_2863/en% 20 (accessed% 20on%201%20October%202020).
- [71] WONG L T, MUI K W, GUAN Y. Shower water heat recovery in high-rise residential buildings of Hong Kong [J]. Applied energy, 2010, 87(2): 703-709.
- [72] NAGPAL H, MURALI M K, SPRIET J, et al. Heat recovery from wastewater—A review of available resource [J]. Water, 2021, 13(9): 1274. DOI:10.3390/w13091274.
- [73] 郝晓地,叶嘉洲,李季,等. 污水热能利用现状与潜在用途
  [J].中国给水排水,2019,35(18):15-22.
  HAO X D, YE J Z, LI J, et al. Status and potential applications of thermal energy from wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2019,35(18):15-22.
- [74] HAO X D, LI J, LOOSDRECHT V M C M, et al. Energy recovery from wastewater: Heat over organics [ J ]. Water Research, 2019, 161: 74-77. DOI: 10.1016/j. watres. 2019. 05.106.
- [75] ĐURĐEVIĆ D, BALIĆ D, FRANKOVIĆ B. Wastewater heat utilization through heat pumps: The case study of city of Rijeka
  [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 231: 207 213. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.05.235.

— 188 —