

石墨炉原子吸收法测定饮用水中镉的不确定度分析^{*}

Uncertainty Analysis in Determination of Cadmium in Drinking Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

于振花^{1,2}, 安 乾^{1,2**}, 鲁 莉^{1,2}

YU Zhenhua^{1,2}, AN Qian^{1,2}, LU Li^{1,2}

(1. 青岛市疾病预防控制中心, 山东青岛 266031; 2. 青岛市预防医学研究院, 山东青岛 266031)

(1. Qingdao Municipal Center for Disease Control and Prevention, Qingdao, Shandong, 266031, China; 2. Qingdao Institute of Preventive Medicine, Qingdao, Shandong, 266031, China)

摘要:【目的】通过对饮用水中镉含量的测定, 研究石墨炉原子吸收法测水中镉(GB/T 5750.6—2006)不确定性因素的影响。【方法】通过建立数学模型, 研究测试结果分散性与测量结果参数的联系, 以及测量结果不确定的来源。【结果】该饮用水中镉含量测定值为 (0.005 ± 0.0002) mg/L ($k=2$), 测定值的不确定主要与测试的重复性、标准物质、玻璃器皿、标注曲线拟合等因素有关。【结论】此方法可用于评估按照 GB/T 5750.6—2006 测定饮用水中镉含量的不确定度。

关键词: 饮用水 镉 石墨炉原子吸收法 不确定性分析

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2017)02-0134-05

Abstract:【Objective】The influence of Cadmium (GB / T 5750.6—2006) on the uncertainty of water in Graphite was studied by the determination of Cadmium in drinking water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry method. 【Methods】The mathematical model was established, the quantitative component of uncertainty was analyzed in the measurement process, combined standard uncertainty and expanded uncertainty were calculated, and the sources of uncertainties in the measurement results were studied. 【Results】The determination of Cadmium in drinking water was (0.005 ± 0.0002) mg/L ($k=2$). The uncertainty of the measured values was mainly related to the reproducibility of the test, the standard substance, the glassware, the calibration curve related. 【Conclusion】This method is suitable for assessing the uncertainty of Cadmium content in drinking water according to GB/T 5750.6—2006.

Key words: drinking water, Cd, graphite furnace atomic absorption spectrometry, uncertainty analysis

收稿日期: 2017-01-10

作者简介: 于振花(1977—), 女, 主管技师, 主要从事环境中污染物的检测研究。

^{*} 青岛市医疗卫生优秀青年医学人才培养项目资助。

^{**} 通信作者: 安 乾(1981—), 女, 主管技师, 主要从事环境中污染物的检测研究, E-mail: anwawa@126.com。

0 引言

【研究意义】随着经济的发展和水平的提高,人们的环保意识逐渐增强,对日常饮用水的水质也有了很高的要求。镉是一种原子序数为 48 的具有毒性的重金属元素,被美国毒物管理委员会列为第 6 位对人类健康有毒的物质^[1]。它主要用于生产镍镉电池、锌铅矿和电镀等,也广泛存在于土壤^[2-7]、水^[8-11]等环境中,近年由于环境中水或事物等镉污染引发的人体危害^[12-13]而广受关注。我国很早在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)当中就把镉元素列为水质常规毒理指标,标准规定镉含量限量标准为小于 0.005 mg/L。**【前人研究进展】**水中镉的测定方法有石墨炉原子吸收法^[14-15]和火焰原子吸收法^[16-17],石墨炉原子吸收法相较于火焰原子吸收法实验过程和样品处理简单,不产生有害物质,对大批次样品的检测有较高的效率^[18]。大量研究显示石墨炉原子吸收法主要用于农作物、土壤、水中等镉元素含量检测^[12,19-20],张建辉等^[21]和穆芳^[22]分别使用该方法测定了大米和面粉中镉含量的不确定度。**【本研究切入点】**用石墨炉原子吸收法测定镉含量,其灵敏度和精密度受诸多因素影响,且各因素的交互作用较强,因此本研究采用石墨炉原子吸收法,按照生活饮用水标准检验方法(GB/T 5750.6-2006)对某地生活饮用水进行检测,并对饮用水中镉含量的不确定度进行分析。**【拟解决的关键问题】**找出影响测量不确定度的因素,对石墨炉原子吸收法测定水中镉的结果进行测量不确定度的评定,反映测量的置信度和准确度,并对所用方法及出具数据的准确性、可靠性进行科学评估。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

石墨炉原子吸收仪购自 PerkinElmer 公司,型号为 AA600。磷酸二氢铵和硝酸镁为优级纯,镉标准溶液购自国家标准物质中心。

中间液的制备:用 10 mL 单标线吸管移取 1 000 mg/L 镉标准储备液于 1 000 mL 容量瓶中,定容,终浓度为 10 mg/L。

标准使用液的制备:用 1 mL 单标线吸管移取此中间液于 100 mL 容量瓶中,定容,即为标准使用液,浓度 $\rho(\text{Cd})=0.10 \text{ mg/L}$ 。用 1 mL 和 10 mL 分度吸管移取标准使用液 0.0 mL、1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,分别加入磷

酸二氢铵 10 mL、硝酸镁 1 mL,定容,配成 $\rho(\text{Cd})=0 \text{ mg/L}$ 、0.001 mg/L、0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.007 mg/L 的标准系列。

1.2 方法

用 10 mL 单标线吸管移取水样于 10 mL 比色管中,用 2 mL 分度吸管及 1 mL 分度吸管分别加入 1 mL 磷酸二氢铵溶液及 0.10 mL 硝酸镁溶液,混匀,在最佳工作环境及最佳仪器条件下,上机测定,以标准曲线法定量。

1.3 测量数学模型

根据测量方法建立数学模型: $y=a+bx$, 其中 x 为被测量值,mg/L; y 为吸光度; b 为标准曲线斜率; a 为标准曲线截距。

1.4 测量不确定度分量的评定

测量不确定度是指表征合理地赋予被测量值的分散性与测量结果相联系的参数。对影响测量不确定度的因素进行分析,并对石墨炉原子吸收法测定水中镉的结果按照国标(GB/T 5750.6-2006)要求进行测量不确定度的评定。

2 结果与分析

2.1 测量不确定度的来源

此次不确定度评定是对石墨炉原子吸收法测定水中重金属镉含量进行的预评定。本实验是用石墨炉原子吸收分光光度计对水中重金属镉含量进行测定,因此石墨炉原子吸收仪仪器自身的计量性能会导致仪器的不确定度^[23-24]。此外,在曲线配制等过程中所使用的玻璃器皿等也会给结果带来不确定度,实验过程中测量重复性也会引入不确定度^[23,25-26]。再者,标准物质提供的标准值不准确^[27]、标准曲线的拟合度也会引入不确定度^[28-29]。

2.2 测量重复性带来的不确定度 u_A

对测定的样品进行 6 次重复测定,所得的测定值为 0.005 1 mg/L、0.005 0 mg/L、0.004 9 mg/L、0.004 9 mg/L、0.005 1 mg/L 和 0.005 0 mg/L,平均值为 0.005 0 mg/L。实验标准偏差 $u(X)$ 为

$$u(X) = s(\bar{x}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)} = 8.94 \times 10^{-5},$$

样品测定重复性引入的相对标准不确定度 $u_A = u(X) / \bar{x} = 1.79\%$ 。

2.3 其他 B 类不确定度分量 u_B

(1) 标准物质引起的不确定度 u_{B1}

本实验所用镉标准物质由标物中心购买,相对

扩展不确定度为 0.2%, $k = 2$, 于是 $u_{B1} = 0.002/2 \times 100\% = 0.10\%$ 。

(2) 玻璃器皿带来的不确定度 u_{B2}

标准溶液配制过程中需要用到 A 级 100 mL 和 1 000 mL 单标线容量瓶, A 级 1.00 mL 和 10.00 mL 单标线吸量管, A 级 1 mL、2 mL 和 10 mL 分度吸量管。按三角分布考虑, 包含因子 $k = 6$, 玻璃器皿引入的不确定度如表 1 所示。

表 1 玻璃器皿引入的不确定度

Table 1 The uncertainty introduced by glassware

玻璃器皿 Glassware	最大允差 Maximum allowable error (mL)	相对标准不确定度 Relative standard uncertainty (%)
10 mL 单标线吸量管 10 mL single line pipette	± 0.02	0.13
1 mL 单标线吸量管 1 mL single line pipette	± 0.007	0.40
1 000 mL 容量瓶 1 000 mL volumetric flask	± 0.4	0.06
100 mL 容量瓶 100 mL volumetric flask	± 0.2	0.13
10 mL 分度吸量管 10 mL fractional pipette	± 0.05	0.30
2 mL 分度吸量管 2 mL fractional pipette	± 0.025	0.72
1 mL 分度吸量管 1 mL fractional pipette	± 0.008	0.46

表 1 数据的相对标准不确定度合成后得玻璃器皿引入的相对标准不确定度为 $u_{B2} = 1.01\%$ 。

(3) 标准曲线拟合引入的不确定度 u_{B3}

本实验配制并测定了 5 个不同浓度的标准工作溶液, 根据吸光度建立标准曲线回归方程 $y = 2.537 \times 10^{-3} + 18.63x$, 相关系数为 0.999 5。应用该曲线测定样品处理液 6 次, 即 $p = 6$, 测定样品浓度 c_0 为 0.005 0 mg/L, 则标准曲线拟合的标准不确定度 $u(\text{cur})$ 为

$$u(\text{cur}) = (S/b) \times$$

$$\sqrt{1/p + 1/n + (\bar{c} - \bar{c}_0)^2 / \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} = 7.022 \times 10^{-5},$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n [A_i - (a + bc_i)]^2 / (n - 2)} =$$

0.001 9,

其中, b 为标准曲线的斜率, $b = 18.63$; p 为试样处理液测定次数, $p = 6$; n 为标准溶液的点数, $n = 5$; c_0 为试样浓度, mg/L; \bar{c} 为标准溶液浓度的平均值, mg/L; c_i 为系列标准溶液的浓度, mg/L; S 为吸光度的

标准偏差。

则标准曲线拟合引入的相对标准不确定度

$$u_{B3} = u(\text{cur})/c_0 = 7.022 \times 10^{-5} / 0.005 = 1.40\%。$$

由标准物质、玻璃器皿及标准曲线相对标准不确定度分量合成所得的相对标准不确定度为

$$u_B = \sqrt{u_{B1}^2 + u_{B2}^2 + u_{B3}^2} = \sqrt{0.10^2 + 1.01^2 + 1.40^2} = 1.73\%。$$

2.4 合成标准不确定度 u_c 及相对扩展不确定度 U

由上述各相对标准不确定度合成的相对标准不确定度 u_c 为

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{1.79^2 + 1.73^2} = 2.49\%。$$

根据测量不确定度评定指南的要求, 在置信概率 $P = 95\%$ 时, 包含因子 $k = 2$, 则相对扩展不确定度:

$$U = k \times u_c = 2 \times 2.49\% = 4.98\%。$$

测得样品含量为 0.005 mg/L, 则扩展不确定度为 $4.98\% \times 0.005 \text{ mg/L} = 0.000 2 \text{ mg/L}$ 。

3 结论

本实验用石墨炉原子吸收法测定饮用水中镉含量, 得出其结果为 $(0.005 \pm 0.000 2) \text{ mg/L}$ ($k = 2$)。用该方法测定水中镉含量的不确定度主要与测试的重复性、标准物质、玻璃器皿、标注曲线拟合等因素有关; 测试的重复性, 玻璃器皿及标准曲线的拟合带来的不确定度是不确定度的主要来源。此方法适用于评估按照 GB/T 5750.6-2006 测定饮用水中镉含量的不确定度。

参考文献:

- [1] ZHANG Z W, SHIMBO S, OCHI N, et al. Determination of Lead and Cadmium in food and blood by inductively coupled plasma mass spectrometry: A comparison with graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Science of the Total Environment, 1997, 205 (2/3): 179-187.
- [2] 唐守寅, 董海霞, 赵明柳, 等. 羟基磷灰石对铅、镉在土壤-水稻体系中吸收和转移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(2): 266-273.
TANG S Y, DONG H X, ZHAO M L, et al. Effects of hydroxyapatite on absorption and transfer of Pb and Cd in soil-rice system[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(2): 266-273.
- [3] 王风花, 任超, 李新燕, 等. 三种肥料对镉污染土壤中小白菜吸收镉的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2016(1):

- 124-128.
- WANG F H, REN C, LI X Y, et al. Effects of three fertilizers on Cd uptake by pakchoi in Cd-contaminated soil[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2016(1): 124-128.
- [4] 刘达,涂路遥,赵小虎,等. 镉污染土壤施硒对植物生长及根际镉化学行为的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3):999-1005.
- LIU D, TU L Y, ZHAO X H, et al. Effect of selenium application to the Cadmium-polluted rhizosphere on plant growth and chemical behavior of Cadmium[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(3):999-1005.
- [5] 代允超,吕家珑,刁展,等. 改良剂对不同性质镉污染土壤中有效镉和小白菜镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1):80-86.
- DAI Y C, LV J L, DIAO Z, et al. Effects of soil amendments on Cd bioavailability to and uptake by *Brassia chinensis* in different Cd-contaminated soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(1):80-86.
- [6] 邹紫今,周航,吴玉俊,等. 羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):45-52.
- ZOU Z J, ZHOU H, WU Y J, et al. Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(1):45-52.
- [7] 朱晴,罗惠莉,吴根义,等. 改性赤泥-沸石修复材料对土壤中镉的稳定化研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5):907-912.
- ZHU Q, LUO H L, WU G Y, et al. Stabilization of Cadmium in soil using modified red mud-zeolite composite material[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(5):907-912.
- [8] 曾成城,陈锦平,马文超,等. 水淹生境下秋华柳对镉污染土壤研究修复能力[J]. 生态学报, 2016, 36(13):3978-3986.
- ZENG C C, CHEN J P, MA W C, et al. The remedial capability of *Salix variegata* for Cd-contaminated soil under flooding environments[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(13):3978-3986.
- [9] 许文杰,魏清伟,许振成,等. 电沉积处理含镉废水的性能研究[J]. 环境工程, 2015, 33(1):23-26, 31.
- XU W J, GUO Q W, XU Z C, et al. Performance of Cadmium wastewater treatment by electrodeposition [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(1):23-26, 31.
- [10] 陶媛,戴伟明,韦真周,等. 处理镉废水的复合螯合吸附剂的制备[J]. 有色金属工程, 2016, 6(1):81-84.
- TAO Y, DAI W M, WEI Z Z, et al. Synthesis of composite chelate adsorbent for treatment of wastewater containing Cadmium [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(1):81-84.
- [11] 张磊. 螯合剂强化棉花对镉污染土壤修复的初步研究 [J]. 水土保持学报, 2015, 29(4):321-326.
- ZHANG L. Preliminary study on chelate-enhanced phytoremediation of Cadmium-contaminated soil by cotton plants[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015, 29(4):321-326.
- [12] 苗亚琼,林清. 广西土壤重金属镉污染及对人体健康的危害[J]. 环境与可持续发展, 2016, 41(5):171-173.
- MIAO Y Q, LIN Q. Pollution caused by heavy metal cadmium to the soil in Guangxi and its harm to human health[J]. Environment and Sustainable Development, 2016, 41(5):171-173.
- [13] 邓新,温璐璐,迟鑫姝. 镉对人体健康危害及防治研究进展[J]. 中国医疗前沿, 2010, 5(10):4-5.
- DENG X, WEN L L, CHI X S. Cadmium hazards to human health and the prevention and treatment research New[J]. National Medical Frontiers of China, 2010, 5(10):4-5.
- [14] 罗惠方,柯岫,晏琼,等. 环境中镉含量测定的3种方法比较[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(6P):320-323, 353.
- LUO H F, KE S, YAN Q, et al. The comparison of three methods for the detection of Cadmium in the environment[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(6P):320-323, 353.
- [15] 肖乐勤. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中镉[J]. 仪器仪表与分析监测, 2007(3):38-39.
- XIAO L Q. Determination of Cadmium in water by furnace atomic absorption spectrometry [J]. Instrumentation Analysis Monitoring, 2007(3):38-39.
- [16] 高甲友. 流动注射在线富集-火焰原子吸收光谱法测定水中痕量镉[J]. 冶金分析, 2007, 27(1):61-63.
- GAO J Y. Determination of trace Cadmium in water samples by flame atomic absorption spectrometry with flow injection on-line preconcentration[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(1):61-63.
- [17] 姚远,王清,李婷婷,等. 火焰原子吸收光谱法和 ICP-AES 测定空气中铅、镉的比较[J]. 污染防治技术, 2015, 28(4):48-50.
- YAO Y, WANG Q, LI T T, et al. A comparison between two methods measuring Lead & Cadmium in the air [J]. Pollution Control Technology, 2015, 28(4):48-50.

- [18] 李存圣,赵汝丽. ADPC-MIBK 萃取火焰吸收法与石墨炉原子吸收法测定地表水中镉、铅、铜的对比研究[J]. 环境科学导刊, 2016, 35(1): 93-97.
LI C S, ZHAO R L. Comparison of testing Cadmium, Lead and Copper in surface water by ADPC-MIBK extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Environmental Science Survey, 2016, 35(1): 93-97.
- [19] 胡加文, 吴茵琪, 蒋小良. 不同消化方法-石墨炉原子吸收法测定大米中镉的比较[J]. 包装与食品机械, 2014, 32(1): 69-72.
HU J W, WU Y Q, JIANG X L. Comparison determination of Cadmium in rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry with different digestion ways [J]. Packaging and Food Machinery, 2014, 32(1): 69-72.
- [20] 俎志平, 高丽红, 胡亚奇, 等. 石墨炉原子吸收法测定土壤中的微量镉[J]. 河南预防医学杂志, 2014, 25(1): 30-31.
ZU Z P, GAO L H, HU Y Q, et al. Graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of trace Cadmium in soil [J]. Henan Journal of Preventive Medicine, 2014, 25(1): 30-31.
- [21] 张建辉, 张继红, 张丽, 等. ICP-MS法和石墨炉原子吸收法测定大米中镉含量不确定度评估的比较[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 185-189.
ZHANG J H, ZHANG J H, ZHANG L, et al. Comparative study of uncertainty evaluation for the determination of Cadmium content in rice by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Science, 2016, 37(18): 185-189.
- [22] 穆芳. 石墨炉-原子吸收光谱法测定面粉中镉不确定度的评定[J]. 预防医学情报杂志, 2014, 30(7): 570-573.
MU F. Measurement uncertainty of Cadmium in flour with graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2014, 30(7): 570-573.
- [23] 姚朝英, 任兰. 石墨炉原子吸收法测定土壤中镉的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2007, 16(1): 11-13.
YAO C Y, REN L. Evaluation of the uncertainty of measurement of Cadmium in soil by GFAAS [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2007, 16(1): 11-13.
- [24] 田艳茹. 原子吸收分光光度计石墨炉法测镉检出限的测量结果不确定度分析评定[J]. 计量与测试技术, 2009, 36(7): 65-66.
TIAN Y R. The assessing of the measuring uncertainty of detection limit of Cadmium by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. Metrology & Measurement Technique, 2009, 36(7): 65-66.
- [25] 孙爱琴, 王焱, 王苏明, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定农业地质调查土壤样品中镉的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 51-54.
SUN A Q, WANG Y, WANG S M, et al. Uncertainty evaluation of measurement results for the determination of Cadmium in soil samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(1): 51-54.
- [26] 吕贻胜, 伍胜利. 镉原子吸收标准曲线相关系数测定的不确定度评价[J]. 计量与测试技术, 2007, 34(11): 3-4.
LV Y S, WU S L. Evaluation of uncertainty for determination of correlation coefficient of Cadmium (Cd) standard curve by GFAAS [J]. Metrology & Measurement Technique, 2007, 34(11): 3-4.
- [27] 赵斌, 蔡玉曼, 常青. 石墨炉原子吸收光谱法测定芦蒿样品中镉的不确定度评定[J]. 地质学刊, 2009, 33(3): 288-292.
ZHAO B, CAI Y M, CHANG Q. Uncertainty evaluation of Cadmium determination in celery wormwood by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Geology, 2009, 33(3): 288-292.
- [28] 张淑霞, 高亚辉, 张少文, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定山药中镉含量的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1734-1740.
ZHANG S X, GAO Y H, ZHANG S W, et al. Uncertainty evaluation for determination of Cadmium in Dioscorea by GFAAS [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(3): 1734-1740.
- [29] 赵东阳, 刘丹. 石墨炉原子吸收法测定土壤中痕量金检出限的不确定度分析[J]. 吉林地质, 2014, 33(4): 64-65, 72.
ZHAO D Y, LIU D. Determination of trace Gold in soil detection limit uncertainty analysis by graphite furnace atomic absorption method [J]. Jilin Geology, 2014, 33(4): 64-65, 72.

(责任编辑:米慧芝)