

ICP-AES 测试玩具样品中铅的不确定度研究

王 铮 许 实 邹 亚 娟

(上海交通大学分析测试中心 上海市华山路 1954 号 200030)

摘 要 电感耦合等离子体-原子发射光谱对低含量的样品测试的灵敏度不及氢化物发生法, 但是根据铅元素的测量不确定度的评定, 可以认为作为玩具合格与否的判定依据, 采用电感耦合等离子体-原子发射光谱对玩具中铅元素的迁移进行测试是可行的。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法, 玩具, 铅, 不确定度。

中图分类号: O 657. 31 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)05-0905-04

1 前言

为减少儿童与玩具中有害元素的接触并保证在现有生产条件下可达到的限量的分析可行性, 我国参照欧洲经济共同体(EEC)的相关指令, 以铅元素的生物利用率为依据制定了玩具铅元素迁移应达到的控制指标。用于确定玩具材料摄入量的数据十分有限, 铅元素每天的生物利用率不得超过 $0.7\mu\text{g}$, 目前能被接受的各种玩具材料每天平均摄入量估计约为 8mg , 以此作为一个可行的假设, 将每天的摄入量和生物利用率数值结合起来, 经过调整后得到铅元素的摄入量上限为 90mg/kg (见参考文献[1])。

选用的测试方法是模拟材料在吞咽后与胃酸持续接触一段时间的条件下, 从玩具材料中提取出的溶出物。玩具材料的铅元素总含量与标准测试条件下该元素的可迁移的可溶性含量之间并无直接联系, 因此规定元素总含量的最高限量是一种较好的解决办法。对于含量较低的样品, 采用 ICP-AES 不如氢化物发生法灵敏度高, 本文通过 ICP-AES 测试铅元素的不确定度的研究来探讨该方法的可信性和合理性。

2 实验部分

2.1 实验仪器

IR ISA Advantage 1000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES), 美国热电公司。
HW Y-100 恒温摇床(上海安亭电子仪器厂)。

2.2 工作条件

ICP-AES: 工作频率 27.12MHz, 耦合功率 1.1kW, 载气流量 $1.0\text{L}/\text{min}$, 雾化器压力: 172.37kPa, 积分时间: 长波 10s, 短波 20s;
恒温摇床: 温度 37°C , 转速: 75 转/分。

2.3 试剂

盐酸(GR 级)。

联系人, 手机: (0)13524740000-64505; E-mail: zhwang@sjtu.edu.cn

作者简介: 王铮(1979—), 女, 哈尔滨市人, 硕士在读, 研究实习员, 从事光谱的分析测试及研究工作。

收稿日期: 2008-04-14; 接受日期: 2008-04-30

实验用水为去离子水。

标准样品为 SPEXCertiPrep Custom Assurance Standard, Pb 含量为 1000mg/L。

2.4 Pb 分析标准溶液的配制

取混合标准液, 配制 Pb 元素系列浓度为 0.1, 0.5, 1, 1.5, 3mg/L。

2.5 样品预处理

选取玩具中具有一定代表性的涂层样品, 采用机械刮削的方法获取涂层, 粉碎过孔径为 0.5mm 的金属筛。称取 0.5000g 样品置于 100mL 烧杯中, 加入 25mL 温度为 37℃ 的 0.07mol/L 的盐酸溶液, 混合摇匀, 调整 pH 值至 1.0—1.5, 放入恒温摇床, 在温度为 37℃ 时振荡 1h, 然后在 37℃ 继续放置 1h。接着将溶液过滤后上机检测。

3 结果与讨论

3.1 Pb 元素的检出限

将 25mL 的 0.07mol/L 的盐酸溶液, 放入恒温摇床, 在温度为 37℃ 时振荡 1h, 然后在 37℃ 继续放置 1h, 取出后重复测量 10 次, 以其标准偏差的 3 倍作检出限, 见表 1。

3.2 Pb 元素标准溶液测试

将配制好的溶液分别测试 5 次, 得到 5 组校准曲线, 见表 2—6。所有实验均选用分析线 Pb 220.3nm。

表 1 方法的检出限

元素	检出限 (mg/L)
Pb	0.06

表 2 第一次 Pb 分析线 (220.3nm) (mg/L)

标准溶液	实测浓度	绝对误差	相对误差 (%)	误差限 (%)
0.1	0.11225	0.01225	12.250	
0.5	0.48386	-0.01614	-3.228	
1	0.96574	-0.03426	-3.426	12.25
1.5	1.6131	0.1131	7.540	
3	2.9251	-0.0749	-2.497	

表 3 第二次 Pb 分析线 (220.3nm) (mg/L)

标准溶液	实测浓度	绝对误差	相对误差 (%)	误差限 (%)
0.1	0.11807	0.01807	18.070	
0.5	0.48408	-0.01592	-3.184	
1	0.96526	-0.03474	-3.474	18.07
1.5	1.6584	0.1584	10.560	
3	2.8742	-0.1258	-4.193	

表 4 第三次 Pb 分析线 (220.3nm) (mg/L)

标准溶液	实测浓度	绝对误差	相对误差 (%)	误差限 (%)
0.1	0.1075	0.0075	7.500	
0.5	0.47244	-0.02756	-5.512	
1	0.9513	-0.0487	-4.870	10.17
1.5	1.6526	0.1526	10.173	
3	2.9162	-0.0838	-2.793	

表 5 第四次 Pb 分析线 (220.3nm) (mg/L)

标准溶液	实测浓度	绝对误差	相对误差 (%)	误差限 (%)
0.1	0.10252	0.00252	2.520	
0.5	0.47321	-0.02679	-5.358	
1	0.95712	-0.04288	-4.288	9.92
1.5	1.6488	0.1488	9.920	
3	2.9183	-0.0817	-2.723	

表 6 第五次 Pb 分析线 (220.3nm) (mg/L)

标准溶液	实测浓度	绝对误差	相对误差 (%)	误差限 (%)
0.1	0.10426	0.00426	4.260	
0.5	0.48049	-0.01951	-3.902	
1	0.95855	-0.04145	-4.145	9.91
1.5	1.6487	0.1487	9.913	
3	2.908	-0.092	-3.067	

比较 5 次的的数据, 得出各不同浓度的标准溶液的偏差值, 见表 7。

表 7 各浓度标准溶液多次测量值的比较 Pb 分析线 (220.3nm) (mg/L)

标准溶液	实测浓度 1	实测浓度 2	实测浓度 3	实测浓度 4	实测浓度 5	平均值	偏差 (%)
0.1	0.11225	0.11807	0.1075	0.10252	0.10426	0.109	0.56
0.5	0.48386	0.48408	0.47244	0.47321	0.48049	0.479	0.51
1	0.96574	0.96526	0.9513	0.95712	0.95855	0.960	0.54
1.5	1.6131	1.6584	1.6526	1.6488	1.6487	1.644	0.16
3	2.9251	2.8742	2.9162	2.9183	2.9080	2.9080	0.18

3.3 Pb 元素测试不确定度的计算

3.3.1 校准曲线非线性引起的标准不确定度分项

校准曲线相关系数及误差限, 见表 8。

表 8 校准曲线相关系数及误差限比较 (Pb220 3nm)

	1	2	3	4	5
相关系数	0.9988821	0.9977833	0.9981682	0.9983315	0.9983397
误差限 (%)	12.3	18.1	10.2	9.92	9.91

校准曲线非线性不确定度区间的半宽度为 $a = 18.1\%$, 取包含因子为 $k = \sqrt{3}$, 则校准曲线非线性引起的标准不确定度分项:

$$u_{rel}(x_1) = \frac{a}{k} = \frac{18.1\%}{\sqrt{3}} = 10.5\%$$

3.3.2 容量瓶、标准物质等引起的标准不确定度分项

$$u_{rel}(x_2) = 0.24\% \text{ (见参考文献 [2])}$$

3.3.3 样品称量引起的标准不确定度分项

样品质量的不确定度来源于天平的不确定度和天平重复称样误差引起的不确定度, 忽略后者。

根据天平的检定证书, 天平称量的扩展不确定度为 0.0003g , 按均匀分布评定, $k = 3$, 则 $u_{rel}(m) = 0.0003/3 = 0.0001(\text{g})$, 相对标准不确定度 $u_{rel}(m) = 0.0001/0.5000 = 0.0002$, 可忽略不计 (见参考文献 [3])。

3.3.4 测定样品浓度时不重复性引起的标准不确定度分项

见表 9。

表 9 样品重复测试结果 Pb2203nm

测定次数	1	2	3	4	5	平均值	偏差 (%)
测量结果	1.636	1.689	1.742	1.693	1.664	1.685	3.93

重复性条件下进行了 5 次测量, 以算术平均值作为测量结果, 则测定样品浓度时不重复性引起的标准不确定度分项:

$$u_{rel}(x_3) = 3.93\%$$

3.3.5 合成标准不确定度

$$u_{crel} = \sqrt{\sum_{j=1}^n u_j^2} = \sqrt{(10.5\%)^2 + (0.24\%)^2 + (3.93\%)^2} = 11.21\%$$

4 结论

由计算得到的合成标准不确定度可以看出, 其主要来源于校准曲线非线性的影响, 通过对校准曲线进行重复测定, 可进一步降低样品测试的不确定度。特别是含量为 0.1mg/L 的标准溶液, 由于已经接近了检出限 0.06mg/L , 因此相对误差较大。而样品浓度在 1.5mg/L 左右时, 其影响已经有所减小。玩具样品可溶性铅的限量是 90mg/L , 在含量低于 1mg/L 的情况下, 即使 11.21% 的不确定度也不至于对玩具的合格判定产生影响。因此, 使用 ICP-AES 测试灵敏度可以达到检测的要求。

参考文献

[1] 中国国家质量监督检验检疫总局 国家玩具安全技术规范[S]. GB 6675-2003 北京: 中国标准出版社, 2003. 75—85.

[2] 中国实验室国家认可委员会 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002. 141—146.

[3] 刘翠平,夏碧琪 ICP-AES 测定塑料中的镉的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2007, 24(2): 73—77.

Study on Uncertainty Evaluation in Determination of Pb in Toys by ICP-AES

WANG Zheng XU Shi ZOU Ya-Juan

(Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China)

Abstract ICP-AES is not as sensitive as HG to determine samples with low content of Pb. But according to the uncertainty in analytical measurement of Pb, it's feasible in the determination of Pb in toys.

Key words ICP-AES, Toys, Pb, Uncertainty.

致本期及以往各期每篇论文的联系 人拟赠《光电光谱分析》一书的通知

各有关同志:

《光电光谱分析》是我们编辑出版的一套丛书,共分4册(净重1.7kg),主要内容如下文所述。如果你认为对你有参考价值的话,可以赠送你一套(邮资自付,普通印刷品8元,挂号另加3元,请用邮票支付),有意者来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

电话: (010)62452937, 电邮: gpsys@263.net; gpsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn,
联系地址: 北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095

《光电光谱分析》主要内容如下:

本书(增刊)由周开亿主编,韦雅文、谢荣厚等为技术顾问。由《光谱实验室》编辑部编辑,已出版。1套4册,16开,共1236页,185万字。

第1册: 光电光谱分析原理,30万字。论述了光电光谱分析的特点和应用范围、激发光源、分光系统、接收系统、计算机、定量分析方法、数据处理等。主要执笔者为南开大学翁永和教授。

第2册: 光电光谱仪,70万字。介绍了国产的和进口的(美、英、日、德、瑞士等国)光电光谱仪的仪器结构、特点、功能、软件、日常操作等。由各个公司提供材料,主要执笔者有长城铝业公司金海泉高级工程师、贵阳钢厂李锦光高级工程师、华山机械厂郝庚民高级工程师、天津师范大学高宝岩副教授、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、大连耐酸泵厂王春德高级工程师、钢铁研究总院谢荣厚教授等。

第3册: 光电光谱分析方法和应用,65万字。其中有钢铁分析、有色金属分析、地质物料分析、化工环保试样分析、同位素分析等。主要执笔者由钢铁研究总院韦雅文高级工程师、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师、河南岩石矿物测试中心陈方伦高级工程师、北京铀矿地质研究所谭世源高级工程师、复旦大学杨之昌教授等。

第4册: 附录 光电光谱分析简明手册,20万字。介绍了从事光电光谱分析常用的物理-化学常数,常用分析线波长,谱线和背景干扰状况,试样化学处理方法,计量单位的换算等。由沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师编写,中国科学院物理研究所赵玉珍研究员等审校。

本书(增刊)比较全面地总结了三十年来我国光电光谱分析工作的经验,比较集中地反映了各种高新技术和电子计算机在光谱分析中的应用,是理论与实际密切结合并兼有手册性的著作。

《光电光谱分析》1套4册,价值110元。