

海水中无机混合元素标准样品的研制

邢书才, 田 衍, 周裕敏

(环境保护部 标准样品研究所, 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029)

摘要: 对海水中无机混合元素标准样品进行了研究和制备。样品采用高纯试剂重量法制备, 以人工海水为样品介质, 用原子吸收法和原子荧光法对样品进行均匀性和稳定性研究; 多家实验室协作分析测定后数理统计确定标准值, 并进行不确定度评估。结果表明, 海水中无机混合元素标准样品的均匀性和稳定性良好; 可用于海水污染监测的仪器较准、分析方法的评价与验证、实验分析的质量控制和能力验证等方面。

关键词: 海水; 无机混合元素; 金属元素; 非金属元素; 标准样品

中图分类号: X834 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2015)01-0046-07

doi: 10.11759/hyxx20140321001

近年来, 对海洋污染的监测和治理已经受到世界各国的普遍重视。作为海洋环境监测质量控制用的海洋标准物质, 也得到了快速发展^[1-3]。目前已开发出近 2000 种用于数据质量保证的海洋标准物质, 涉及海水水质、海底底质和海洋生物体等诸多方面^[4-13]。

我国在治理海洋污染方面也做了大量工作。先后颁布了 GB 3097-1997《海水水质标准》和 GB 17378.4-2007《海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析》等国家标准。我国在海洋标准样品的研究上起步较晚, 尤其是用于海水监测质量控制的海水标准样品极度缺乏。海水标准样品, 是海水污染监测不可缺少的实物标准; 是海洋环境监测质量保证的物质基础。前期国内虽然已有海水标准样品的研制, 但只有单一元素和金属元素样品; 性能及包含元素种类有待进一步扩展和完善。因此, 研制一种适用于我国环境监测, 且包含代表性金属和非金属的多元素海水标准样品; 相对于我国的海洋环境监测及海洋污染防治具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

Z8200 原子吸收分光光度计(日立公司); AA800 原子吸收分光光度计(美国 PE 公司); 610A 型原子荧光光谱仪(北京瑞利公司); AE240 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司); 10 L 玻璃量器(德国 Brand 公司); 50 mL 高密度聚乙烯瓶(美国 Nalgene 公司)。

1.2 主要试剂

Cr 粉(99.95%, 北京纳克分析仪器有限公司); 铜标准溶液(500 mg/L): GSB05-1117-2000; 铅标准溶液(500 mg/L): GSB07-1258-2000; 砷标准溶液(100 mg/L): GSB07-1275-2000; 硒标准溶液(100 mg/L): GSB07-1253-2000。以上标准物质由环境保护部标准样品研究所提供。纯水为实验室自制, 电阻率>15 MΩ。

1.3 样品的制备方法^[14]

本标准样品在 20℃±1℃的超净实验室内, 采用“浓缩制样、稀释使用”工艺, 配制 5 倍浓缩样品, 将浓样分装于 50 mL 高密度聚乙烯瓶中, 冰箱低温冷藏保存, 配制体积 20 L。

主要制备步骤如下:

(1) 称量和溶解: 准确称量 0.100 0 g 高纯铬于小烧杯中, 加入少量纯水, 加入(1+1)盐酸盖上表面皿; 加热至全部溶解。冷却到 20℃, 移至 200 mL 的容量瓶中; 以 1%盐酸定至刻度, 混匀备用。

(2) 配制: 10 L 容量瓶中, 预先加入 2 L 1%盐酸溶液; 用移液管准确移取上述铬溶液 100.00 mL 于该 10 L 容量瓶中; 分别用移液管准确移取标准值为 500 mg/L 的铜标准溶液 40.00 mL、铅标准溶液 40.00 mL; 再分别用移液管准确移取标准值为 100 mg/L 的砷、硒

收稿日期: 2014-03-21; 修回日期: 2014-09-18

基金项目: 环境保护部国家标准制修订项目(567)

作者简介: 邢书才(1958-), 男, 北京人, 高级工程师, 主要从事环境监测和国家标准的研制, E-mail: 854559360@qq.com

标准溶液 30.00 mL 和 20.00 mL 于上述 10 L 容量瓶中; 并将称量溶解好的盐度试剂移入该 10 L 容量瓶中, 用 1% 盐酸定容至刻度。

(3) 定容: 将配制好的 10 L 溶液小心转入至洁净的 50 L 样品容器中, 并将容量瓶静止倒置, 使瓶中溶液尽干。准确配制 10 L 1% 的盐酸溶液, 反复冲洗用于配制标准样品的 10 L 容量瓶 3 次, 冲洗溶液全部转入 50 L 样品容器中, 充分搅拌均匀。

(4) 分装和保存: 将混匀的 20 L 溶液分装于洁净的 50 mL 高密度聚乙烯瓶中, 冰箱低温冷藏保存。在分装过程中, 分层随机抽取均匀性检测样品; 按每种元素抽取 10 瓶, 5 种元素共抽取 50 瓶。

1.4 样品的检验方法

1.4.1 均匀性检验与统计方法

均匀性是标准样品必须具备的基本属性之一。理论上, 如果某个给定特性值在单元间没有差异, 那么该材料对该特性而言是完全均匀的。而实际上, 当某个给定特性值在单元间的差异与定值不确定度分量相比可以忽略不计时, 就可以认为该材料对该特性而言是均匀的。

1.4.1.1 抽样及检测

根据 GB/T15000.3-2008《标准样品工作导则 标准样品定值的一般原则和统计方法》^[15], 在标准样品配制的前、中和后期按每种元素抽取 10 瓶样品, 共抽取检测样品 50 瓶(5 组, 10 瓶/组); 用于不同元素的均匀性检验。

均匀性检验应选择不低于定值方法的精密度和具有足够灵敏度的测量方法, 并在重复性实验条件下进行检测。

按照表 1 所列的分析方法对其所有特性元素进行了均匀性检测分析, 每瓶样品平行测定 3 次。

表 1 均匀性检测分析方法^[17]

Tab.1 The analysis methods for homogeneity study^[17]

元素	方法
Cu、Pb、Cr	原子吸收法
As、Se	原子荧光法

1.4.1.2 数据统计分析方法

采用单因素方差分析法对所研制的标准样品进行均匀性检验, 方差分析统计量的计算公式如下:

$$\text{瓶间平方和: } SS_{\text{间}} = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2, v_{\text{间}}=m-1;$$

$$\text{瓶内平方和: } SS_{\text{内}} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2, v_{\text{内}}=N-m;$$

$$\text{瓶间均方: } MS_{\text{间}}=SS_{\text{间}}/V_{\text{间}};$$

$$\text{瓶内均方: } MS_{\text{内}}=SS_{\text{内}}/V_{\text{内}};$$

其中, m 为抽检样品数; n 为每个样品平行测定次数; $N = \sum_{i=1}^m n_i$; $\bar{X}_i$ 为第 i 样品测量的均值; $\bar{\bar{X}}$ 为所有样品分析的总均值; X_{ij} 为第 i 样品第 j 次测量值, v 为自由度。

标准样品的均匀程度用标准样品的瓶间不确定度分量 u_{bb} 衡量, 如果检测方法的重复性水平很好, 能够灵敏反应瓶间很小的差别即不均匀性, 即 $MS_{\text{间}}$ 远大于 $MS_{\text{内}}$, 瓶间均匀性不确定度评价公式为:

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{MS_{\text{间}} - MS_{\text{内}}}{n}}$$

在均匀性检测分析方法的重复性欠佳的情况下, 即当 $MS_{\text{间}}$ 接近或小于 $MS_{\text{内}}$ 时, 采用下式估计瓶间均匀性不确定度。

$$u'_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{MS_{\text{内}}}{n}} \sqrt{2/v_{\text{内}}}$$

式中: n 为测量次数, v 为自由度

本研究采用单因子方差分析法对均匀性检验结果进行统计分析和 F 检验, 并计算由不均匀造成的不确定度水平。

1.4.2 稳定性检验与统计方法^[15-16]

标准样品的稳定性是指标准样品的特性量值随时间推移变化而发生变化的性质。标准样品的稳定性包括长期和短期稳定性, 由于样品中的目标元素是比较稳定的重金属或类金属元素, 因此主要考察标准样品在一定湿度低温保存条件下的长期稳定性; 运输等外部因素引起的短期稳定性可忽略不计。

1.4.2.1 稳定性检验模型

根据 GB/T 15000.3-2008^[15] 海水中无机混合元素标准样品稳定性检验采用一元线性回归模型为检验模型。即在稳定性监测数据显示标准样品特性没有显著变化趋势时, 假定特性量值(Y)与贮存时间之间(X)存在线性关系:

$$\bar{Y} = b_1 \bar{X} + b_0$$

式中 b_0 、 b_1 为回归系数, 则斜率的标准偏差估计值 ($S_{(b_1)}$) 为:

$$S_{(b_1)} = \frac{S}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

式中:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2}}$$

自由度为 $n-2$, 置信水平为 95% 时, 查表得到学生分布 t 临界值, 计算出 $t_{0.95, n-2} \cdot S_{(b_1)}$ 值, 通过比较 $|b_1|$ 与 $t_{0.95, n-2} \cdot S_{(b_1)}$ 值的大小评估抽检元素的稳定性。

当 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \cdot S_{(b_1)}$ 时, 斜率是不显著的, 可认为抽检元素在检验期间是稳定的; 反之, 则认为抽检元素在检验期间有不稳定趋势。

由长期稳定性引起的不确定度分量 $u_{\text{Its}} = S_{(b_1)} \cdot t$; 式中 t 为稳定性监测时间间隔(月)。

1.4.2.2 稳定性测定方法

稳定性检验采用同均匀性检验相同的检测方法, 每次检测样品瓶数不少于 3 瓶, 每瓶样品平行分析 3 次, 以测定总平均值做为单次稳定性的检验结果。海水中无机混合元素标准样品连续进行了 18 个月稳定性监测, 检测时间分别为标准样品配制完成后的当月、1 个月、3 个月、6 个月、12 个月和 18 个月。

1.5 标准值及不确定度的评定方法

依据 GB/T15000.3-2008《标准样品工作导则(3)标准样品 定值的一般原则和统计方法》, 本课题采取多家实验室协作定值。测定数据经数理统计后以其总平均值为标准值, 不确定度 u_{CRM} 由定值测定不确定度分量(u_{char})、均匀性不确定度分量(u_{bb})、短期稳定性不确定度分量(u_{sts})和长期稳定性不确定度分量(u_{Its})四部分组成, 即 $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{Its}}^2 + u_{\text{sts}}^2}$ 。相对于长期稳定性, 由运输等因素引起的短期稳定性不确定度可忽略不计。因此, 本标准样品的不确定度评价主要考虑 u_{char} 、 u_{bb} 和 u_{Its} 三个不确定度分量。其中还包含因子 k 值。

1.5.1 定值采用的测定方法

海水中无机混合元素标准样品采用多家实验室协作测定的方式进行分析定值。主要采用的测定方法^[17]见表 2。

表 2 协作定值采用的分析方法^[17]

Tab.2 The analysis methods for interlaboratory cooperative certification study^[17]

元素	分析方法
铜、铅、铬	原子吸收分光光度法
	电感耦合等离子体原子发射光谱法
	电感耦合等离子体质谱法
硒、砷	原子荧光光谱法

1.5.2 标准值统计确定方法

将各实验室的测定数据汇总后, 首先进行技术审查; 然后按以下程序进行数据处理: (1) 用 Grubbs 准则检验实验室内平行数据是否有异常值; (2) 用 Cochran 准则检验实验室间的定值数据精度是否相同; (3) 用 Dixon 准则检验各实验室的平均值是否有异常值; (4) 用偏度/峰度法对全部定值数据进行正态性检验。

对上述统计检验查得的歧离值或离群值, 原则上经 Grubbs 准则查得的统计离群值一般只标注, 但不舍去; 经 Cochran 准则查得的统计离群值, 经讨论后决定其取舍; 经 Dixon 准则查得的统计离群值均舍去。

经过上述统计处理后的协作定值数据, 按下面的统计方法计算标准样品的总平均值(标准值)和均值标准偏差及定值测定的不确定度。以多家实验室共同测定的总均值为定值元素的标准值。假定 p 个实验室对每批样品的测定结果和均值如下:

$$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n}; \bar{x}_1$$

.....

$$x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}; \bar{x}_i$$

.....

$$x_{p1}, x_{p2}, \dots, x_{pn}; \bar{x}_p$$

$$\text{总平均值: } \bar{Y} = \sum_{i=1}^p \bar{x}_i / p$$

$$\text{均值标准偏差: } S = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{Y})^2}$$

$$\text{定值测定不确定度: } u_{\text{char}} = \frac{S}{\sqrt{p}}$$

1.5.3 不确定度的评定方法^[18-20]

均匀性不确定度分量(u_{bb})、长期稳定性不确定度分量(u_{Its})和定值测定不确定度分量(u_{char})的评定方法, 已在 1.4.1.2、1.4.2.1 和 1.5.2 中做了论述; 相关计算公式为:

(1) 样品瓶间均匀性引起的不确定度 u_{bb} , 当瓶间均方 $MS_{\text{间}}$ 远大于瓶内均方 $MS_{\text{内}}$, 瓶间均匀性标准不确定度评价公式为:

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{MS_{\text{间}} - MS_{\text{内}}}{n}}$$

(2) 长期稳定性引起的不确定度分量: $u_{\text{Its}} = S_{(b_1)} \cdot t$

(3) 样品定值测定的不确定度 u_{char} 的计算方法:

$$u_{\text{char}} = \frac{s}{\sqrt{p}} \quad \text{不确定度的合成及扩展不确定度: 各元}$$

素的不确定度(u_{CRM})由 u_{char} 、 u_{bb} 和 u_{lts} 三个不确定度分量合成得到, 即 $u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2}$ 。扩展不确定度(U_{CRM})按下式计算得到: $U_{CRM} = k \cdot u_{CRM}$, 本研究取 $k = 2$ 。

2 结果与分析

2.1 目标元素和浓度水平的确定

样品所含目标元素的选择原则, 是在 GB 3097-1997《海水水质标准》^[21]中规定了标准限值的, 具有代表性的金属元素和非金属元素。同时参考国际同类标准样品的技术参数, 最终选择了环境监测工作中涉及较多的铜、铅、铬、砷、硒 5 种微量元素为研究目标元素。各特性元素的预期不确定度不超过 7 %。

表 3 《海水水质标准》中相关微量元素的标准限值 (mg/L)^[21]

Tab.3 The limits of trace elements for seawater quality control standards ((mg/L)^[21]

元素	第一类	第二类	第三类	第四类
铅≤	0.001	0.005	0.010	0.050
总铬≤	0.05	0.10	0.20	0.50
砷≤	0.020	0.030	0.050	
铜≤	0.005	0.01	0.05	
硒≤	0.010	0.020	0.050	

在综合考虑国家标准的实施、水体污染的实际情况和微量元素稳定性经验以及国外同类标准样品指标(欧洲 LGC 海水标准样品相关元素浓度值: Cu 为 0.190 mg/L, Pb 为 0.196 mg/L)等多方面因素确定配制浓度。其中铜 0.200 mg/L、铅 0.200 mg/L、铬 0.500 mg/L、硒 20.0 μg/L、砷 30.0 μg/L; 盐度为 33.4。盐度主要配制试剂为氯化钠、氯化镁、硫酸镁、氯化钾。

表 5 稳定性测定结果

Tab.5 The results of stability assay

时间间隔(月)	Cu (mg/L)	Pb(mg/L)	Cr (mg/L)	As(μg/L)	Se(μg/L)
0	0.199	0.198	0.490	29.9	19.2
1	0.188	0.198	0.483	20.0	20.1
3	0.194	0.196	0.487	29.6	19.7
6	0.190	0.201	0.497	30.3	20.5
12	0.192	0.199	0.477	30.0	20.0
18	0.201	0.194	0.495	29.9	19.6
$\bar{X}$	0.194	0.198	0.488	30.0	19.8
RSD(%)	2.63	1.25	1.70	0.82	2.49

2.2 均匀性检验结果

按 1.4.1.1~1.4.1.2 的抽样方式、测定方法和检验统计方法, 对海水中无机混合元素标准样品进行均匀性检验后; 各元素均匀性检验结果及均匀性不确定度分量(u_{bb})的计算结果见表 4, 由表 4 可见, 各元素瓶间均匀性相对不确定度均小于 3%, 瓶间均匀性相对不确定度远小于预期不确定度 7%, 且统计量 $F_{统计量} < F_{0.05}(9, 20) = 2.39$, 说明标准样品的均匀性良好。

表 4 均匀性检验结果

Tab.4 The results of uniformity detection test in homogeneity study

元素	总均值 ρ (mg/L)	RSD (%)	$u_{bb}\rho$ (mg/L)	相对 $u_{bb}(\%)$	$F_{统计量}$	检验 结果
Cu	0.200	2.2	0.004	1.7	2.28	均匀
Pb	0.201	3.0	0.005	2.2	2.12	均匀
Cr	0.503	1.5	0.004	0.72	1.30	均匀
As	29.5*	1.5	0.2*	0.37	1.06	均匀
Se	19.3*	1.7	0.3*	1.3	2.13	均匀

注: 标有 “*” 数值单位为 μg/L。下同

2.3 稳定性检验结果

标准样品的稳定性检测数据和统计分析见表 5、表 6。由表 6 可见, 斜率 $|b_1|$ 值均小于 $t_{0.95, n-2} \cdot S_{(b_1)}$ 值, 说明在 95% 的置信水平上, 斜率是不显著的, 即标准样品在研制期间稳定性良好; 后续稳定性检验还将在长时间内定期进行。

2.4 定值及不确定度评估结果

2.4.1 定值结果

海水中无机混合元素标准样品均匀性检验合格后, 由多家实验室进行协作定值。多家实验室的测定独立数据及统计结果(以铜为例)见表 7、表 8。

表 6 稳定性研究结果

Tab. 6 The results of stability study

项目	统计分析结果				
	Cu	Pb	Cr	As	Se
b_0	0.192	0.199	0.487	29.94	19.82
b_1	2.91E-04	1.40 E-04	1.35E-04	2.52E-03	3.37E-03
$S_{(b1)}$	3.32E-04	1.57E-04	5.28E-04	1.55E-02	3.14E-02
$t_{0.95, n-2} \cdot S_{(b1)}$	9.23 E-04	4.36 E-04	1.47 E-03	4.31 E-02	8.72 E-02
检验结果	$b_1 < t_{0.95, n-2} \cdot S_{(b1)}, (t_{0.95, 4} = 2.78)$				稳定性良好

表 7 铜的协作测定数据

Tab. 7 The results of certification for copper

实验室编号	测定数据 $\rho(\text{mg/L})$						测定均值 $\rho(\text{mg/L})$	$s(\text{mg/L})$	RSD (%)	Grubbs 检验结果
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6				
1	0.194	0.198	0.193	0.201	0.203	0.203	0.199	4.41E-03	2.22	通过
2	0.177	0.184	0.176	0.173	0.177	0.178	0.178	3.62E-03	2.04	通过
3	0.189	0.179	0.196	0.178	0.188	0.185	0.186	6.74E-03	3.62	通过
4	0.199	0.198	0.192	0.201	0.203	0.199	0.199	3.72E-03	1.87	通过
5	0.204	0.199	0.199	0.200	0.201	0.202	0.201	1.94E-03	0.97	通过
6	0.177	0.174	0.184	0.185	0.184	0.177	0.180	4.71E-03	2.61	通过
7	0.198	0.195	0.201	0.198	0.197	0.196	0.198	2.07E-03	1.05	通过
8	0.198	0.201	0.205	0.201	0.189	0.202	0.197	5.54E-03	2.78	通过
9	0.203	0.184	0.210	0.195	0.197	0.203	0.199	8.91E-03	4.49	通过
10	0.208	0.209	0.203	0.211	0.210	0.205	0.208	3.08E-03	1.48	通过
11	0.205	0.204	0.203	0.204	0.202	0.201	0.203	1.47E-03	0.72	通过
12	0.184	0.184	0.184	0.184	0.185	0.184	0.184	4.08E-04	0.22	5#离群, 保留
13	0.195	0.194	0.197	0.198	0.195	0.194	0.196	1.64E-03	0.84	通过

表 8 铜的协作测定数据统计分析结果

Tab. 8 The results of statistical analysis for copper

统计项	实验室序号
	1~13
Cochran 检验结果	9 号实验室离群, 保留
Dixon 检验结果	合格
正态性检验	合格
总均值 $\rho/(\text{mg/L})$	0.194
均值标准偏差 $s/(\text{mg/L})$	0.0094
不确定度 $u_{\text{char}}/(\text{mg/L})$	0.003

铅、铬、砷、硒的各实验室测定数据略, 其测定总均值、均值标准偏差和不确定度 u_{char} 的最终统计结果见表 9。

2.4.2 不确定度评估结果

按照不确定度的评估原则和评估方法, 计算样品分析定值的不确定度 u_{char} (数据见表 9) 和样品瓶间均匀性引起的不确定度 u_{bb} (数据见表 10); 长期稳定性不确定度分量 u_{its} 的计算结果见表 11。

表 9 定值和不确定度分量 u_{char} 的计算结果(mg/L)

Tab.9 The certified value and uncertainty component of u_{char} ((mg/L)

元素	标准值	标准偏差 s	定值测定不确定度 u_{char}
Cu	0.194	0.0094	0.003
Pb	0.196	0.012	0.004
Cr	0.507	0.019	0.006
As*	29.6	0.97	0.3
Se*	19.2	0.76	0.3

表 10 均匀性不确定度分量 u_{bb}

Tab.10 The uncertainty component of homogeneity

元素	总均值 $\rho(\text{mg/L})$	RSD(%)	$u_{\text{bb}}(\text{mg/L})$
Cu	0.200	2.2	0.004
Pb	0.201	3.0	0.005
Cr	0.503	1.5	0.004
As	29.5*	1.5	0.2*
Se	19.2*	1.7	0.3*

表 11 长期稳定性不确定度分量 u_{its}

Tab.11 The uncertainty component of long-term stability

元素	b_0	b_1	$s_{b1}/(\text{mg/L})$	$u_{\text{its}}/(\text{mg/L})$
Cu	0.192	2.91E-04	3.32E-04	0.006
Pb	0.199	1.40 E-04	1.57E-04	0.003
Cr	0.487	1.35E-04	5.28E-04	0.010
As	29.9	2.52E-03	1.55E-02*	0.3*
Se	19.8	3.37E-03	3.14E-02*	0.6*

2.4.3 不确定度的合成

海水中无机混合元素标准样品各元素的不确定度(u_{CRM})由 u_{char} 、 u_{bb} 和 u_{its} 三个不确定度分量合成得到, 即 $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{its}}^2}$ 。扩展不确定度(U_{CRM})按下式计算得到: $U_{\text{CRM}} = k \cdot u_{\text{CRM}}$ 。本研究取 $k=2$ 。海水中无机混合元素标准样品不确定度分量汇总表 12。

表 12 海水中无机混合元素标准样品不确定度分量表(mg/L)

Tab.12 The uncertainty component of seawater multiple inorganic Elements Reference Material (mg/L)

元素	u_{char}	u_{bb}	u_{its}	u_{CRM}	U_{CRM}
Cu	0.003	0.004	0.006	0.008	0.016
Pb	0.004	0.005	0.003	0.008	0.016
Cr	0.006	0.004	0.010	0.013	0.026
As*	0.3	0.2	0.3	0.5	1.0
Se*	0.3	0.3	0.6	0.8	1.6

2.4.4 标准值与扩展不确定度

数据经统计后, 海水中无机混合元素标准样品的标准值和扩展不确定度的计算结果见表 13。

表 13 海水中无机混合元素标准样品的标准值和扩展不确定度(mg/L)

Tab.13 The certified values and expanded uncertainty of Seawater multiple inorganic elements reference material (mg/L)

元素	统计结果	
	标准值	扩展不确定度($k=2$)
Cu	0.194	0.016
Pb	0.196	0.016
Cr	0.507	0.026
As*	0.507	1.0
Se*	19.2	1.6

3 结语

首次报道了海水污染监测质量控制用海水中无机混合元素标准样品的研制过程。按照国家标准 HJ/T173-2005《环境标准样品研制技术规范》要求,

海水中无机混合元素标准样品采用重量法制备; 用 GB/T 15000.3—2008《标准样品工作导则(3)标准样品定值的一般原则和统计方法》推荐的方法, 对样品进行均匀性检验和稳定性检验; 经检验, 样品的均匀性符合要求; 以聚乙烯瓶为样品包装, 低温冷藏保存条件下, 历时 18 个月的稳定性检验; 量值没有发生趋向性改变, 表明稳定性良好。样品采用多家实验室、多种分析方法进行联合分析定值; 定值结果与配制值一致性良好。以多家实验室协作定值统计结果的总平均值为标准值; 按标准样品工作导则和 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》的要求对不确定度进行评估; 不确定度由定值不确定度、均匀性不确定度和长期稳定性不确定度合成。最终各元素扩展不确定度的相对值, 均小于预期目标的相对扩展不确定度 7%。

本研究研制的海水中无机混合元素标准样品, 解决了国内海水污染监测中, 缺少质量控制标准样品的实际问题, 并为海水测定的多个国家标准分析方法提供了配套实物标准。

所用容量器皿、天平和分析仪器等均通过国家计量检定部门检定合格并在有效期内, 协作定值研究要求参加实验室采用国际或国家标准分析方法, 工作标准外购时应选择有证标准溶液和标准样品, 以确保本研究标准样品量值可以溯源到国家计量标准。海水中无机混合元素标准样品不仅用于海水污染监测质量控制, 还可用于分析测试中的方法评价、分析仪器校准、分析方法的验证、技术仲裁和实验室能力验证等方面。

参考文献:

- [1] 姚勇, 袁玲玲, 陈佳. 我国海洋标准样品发展探讨[J]. 海洋技术, 2011(3): 100-102.
- [2] 杨丹, 沈奕红, 姚龙奎. 我国海洋标准物质的发展状况与对策[J]. 海洋科学进展, 2011(4): 554-563.
- [3] 袁玲玲, 刘鹏, 许莉莉. 海洋环境保护标准化现状及对策[J]. 标准科学, 2012(8): 24-27.
- [4] 白亚之, 朱爱美, 崔菁菁. 中国近海沉积物氮和有机碳标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 2014(1): 74-80.
- [5] 陆龙根, 钱亚玲, 卢秀静. 海带中碘成分分析标准物质的研制[J]. 卫生研究, 2004(5): 618-619.
- [6] 韩恒斌, 吴涤尘, 刘淑琴. 海洋标准物质贻贝的制备、分析与定值[J]. 海洋环境科学, 1990(3): 69-73.
- [7] 赵卓英, 田孟安, 孙浩, 等. 标准海水研究现状及其

- 应用[J].海洋通报, 2011(3): 283-286.
- [8] 马传芳, 田锐.中国一级标准海水制备技术研究[J].海洋技术, 2004(1): 1-8.
- [9] 麦克唐纳.RW, 郑久华, 李锦波.海洋底质标准物质的制备和应用[J].海洋通报.1988(3): 76-82.
- [10] 邢书才, 孙自杰, 张太生.牡蛎生物环境标准样品的研制[J].中国环境监测, 2003(5): 34-37.
- [11] 吕海燕, 王正方.大黄鱼海洋标准物质的研制[J].科学技术与工程, 2003(5): 482-485.
- [12] 吕海燕, 王正方.海洋标准物质—海带的研制[J].科技通报.2004(4): 363-367.
- [13] 吕海燕, 刘琬镗.海水中砷标准物质的研制[J].东海海洋, 1997(01): 38-44.
- [14] 国家环境保护总局.HJ/T 173-2005 环境标准样品研制技术规范[S].2005.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会.GB/T 15000.3—2008 标准样品工作导则(3)标准样品定值的一般原则和统计方法[S].北京: 国家标准出版社, 2008.
- [16] 全浩, 韩永志.标准样品及其应用技术(第二版)[M].北京: 中国标准出版社, 2003.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会.GB17378.4-2007 海洋监测规范 第4部分: 海水分析[S].北京: 国家标准出版社, 2007.
- [18] 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]. 2012.
- [19] 王承忠.测量不确定度基本原理和评定方法及在材料检测中的评定实例[J].理化检验-物理分册, 2013, 49(9): 597-604.
- [20] 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, 2006.
- [21] 国家环境保护总局.GB3097-1997 海水水质标准[S].1997.

Development of seawater multiple inorganic elements reference material

XING Shu-cai, TIAN Kan, ZHOU Yu-min

(Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials Study, Beijing 100029, China)

Received: Mar., 21, 2014

Key words: seawater; multiple inorganic elements; metallic elements; nonmetallic elements; environmental reference material

Abstract: The preparation of multiple inorganic elements simulated seawater standard reference material was studied. This study describes the development of the standard Reference Material of Seawater. It was prepared using the weight method with reagent of high purity. The sample medium was artificial seawater. The homogeneity and stability were studied by atomic absorption spectrometry and Atomic fluorescence spectrometry. The certified concentration values and uncertainties for Seawater were obtained by the interlaboratory cooperative certification study conducted by several qualified laboratories. The results indicated that the sample was homogeneous and stable and it can be used for calibration instruments, evaluation methods, quality control of analysis, proficiency testing and other aspects.

(本文编辑: 康亦兼)