ICP-OES 法测定纺织品中可萃取重金属铜的不确定度评定

范文杰，赵桂兰*

（华南师范大学 分析测试中心，广东 广州 510006）

摘　要：采用电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）法对纺织品中可萃取重金属铜含量进行检测。建立不确定度数学模型，对影响测量不确定度的样品称量、溶液萃取体积、标准溶液、标准工作曲线拟合、样品重复性检测及 ICP-OES 仪器等因素进行分析评定。结果表明，当纺织品中重金属铜含量为 7.097 mg/kg 时，其标准合成不确定度为 0.177 mg/kg，扩展不确定度为 0.354 mg/kg。由此可知，纺织品中可萃取重金属铜含量测定的不确定度主要来源于 ICP-OES 仪器、样品重复性检测及标准溶液。

关键词：不确定度；ICP-OES；纺织品；可萃取重金属铜

中图分类号：TS197　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1673－0356(2020)07－0039－04

纺织品中的重金属能通过汗液进入人体，在体内积累到一定量时会对人体产生毒性，从而引发各种疾病[1]。为此，2009 年我国发布了《生态纺织品技术要求 GB/T 18885－2009》[2]，该标准明确限定了纺织品中可萃取重金属的含量，这成为判断纺织品是否合格的最直观的一项依据。因此，准确测定纺织品中重金属含量至关重要。

近些年来，随着不确定度评定在我国计量领域的广泛展开，越来越多的检测机构均会对检测项目进行不确定度的评定，以保证测定结果更具真实性、有效性和权威性[3]。不确定度作为一种合理地反映检测结果分散性的重要参数，它是对检测结果可靠性的定量表征，是影响实验室检测过程质量控制水平的重要因素。根据 ISO/IEC 17025：2017《检测和校准实验室能力的通用要求》，当存在以下 3 种情况时，应当对检测结果的不确定度进行评定：(1)不确定度与检测结果的有效性或应用有关；(2)不确定度影响与规范限量的符合性；(3)客户提出需求。因此，对测定纺织品中可萃取重金属含量进行不确定度的评定是保证检测结果可靠性的重要手段。

以纺织品中的可萃取重金属铜（Cu）为研究对象，以 JFF 1059.1－2012《测量不确定度评定与表示》[4] 和 CNAS-GL006《化学分析中不确定度的评估指南》[5] 为基础，结合当前的研究现状[6－10]，建立以电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）法测定纺织品中可萃取重金属铜含量的测量不确定度的方法。同时对影响测量不确定度的样品称量、溶液萃取体积、标准溶液、标准工作曲线拟合、样品重复性检测及 ICP-OES 仪器等因素进行分析评定，指出影响不确定度的主要因素，为 ICP-OES 法测定纺织品中可萃取重金属的不确定度评定提供参考。

1　试验部分

1.1　主要仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪（SPECTRO ARCOS）、水浴恒温振荡器（恒字 HSHZ-B）、pH 计（雷磁 PHSJ-5）、电子天平（梅特勒托利多 TLE204）、自动双重纯水蒸馏器（金叶 SZ-93）、超纯水系统（密理博 Milli-Q）。

1.2　化学试剂

Cu 标准储备液 1 000 μg/ml（国家有色金属及电子材料分析测试中心）；浓硝酸；L-组氨酸盐酸盐—水合物、氯化钠、磷酸二氢钠二水合物、0.1 mol/L 氢氧化钠。

1.3　萃取处理

用电子天平分别称取 0.5 g L-组氨酸盐酸盐—水合物、5.0 g 氯化钠、2.2 g 磷酸二氢钠二水合物，置于 1 000 ml 烧杯中，加入适量超纯水，用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调其 pH 值为 5.5±0.2，转移至 1 000 ml 容量瓶中，定容备用。

以锦纶布试样为例，用剪刀将其剪碎至 5 mm×5 mm 以下，混匀，用电子天平准确称取 4 g 试样，精确至 0.001 g，平均分成 10 份，分别置于 150 ml 带塞三角瓶中，并加入 80 ml 酸性汗液（现配），将纺织纤维充分浸湿 60 min，放入水浴恒温振荡器（温度 37±0.2 ℃，60

收稿日期：2020-04-23

作者简介：范文杰（1991-），女，助理实验师，硕士研究生，主要从事纺织品化学检测工作，E-mail：20175033@m.scnu.edu.cn。

* **通信作者**：赵桂兰（1961-），女，高级实验师，主要从事仪器分析与化学研究，E-mail：haushizhao@126.com。

r/min)中,震荡 60 min 取出,静置冷却至室温,用 0.45 μm 的过滤塞头过滤,供分析用。空白试样除无锦纶布外,其余操作与上述完全一致。

1.4 标准溶液配制

标准工作溶液:用 1 ml 的移液器准确移取 1 000 μg/ml 的 Cu 单元素标准储备液 1 ml 于 100 ml 容量瓶中,加入 5 ml 浓硝酸,用超纯水稀释至刻度,摇匀备用,即配制成 10 μg/ml 的 Cu 标准工作溶液。

系列标准工作溶液:将标准工作溶液分别稀释配置 0、0.05、0.10、0.50、1.00、1.50 mg/L 的 Cu 系列标准工作溶液,供试验用。详细配置方法见表 1。

表 1 系列标准溶液配制方法

	浓度 1 0/mg·L^{-1}	浓度 2 0.05/mg·L^{-1}	浓度 3 0.10/mg·L^{-1}	浓度 4 0.50/mg·L^{-1}	浓度 5 1.00/mg·L^{-1}	浓度 6 1.50/mg·L^{-1}
移液器/ml	/	1	1	5	10	10+5
取标液体积/μl	0	500	1.00	5.00	10.00	10.00+5.00
定容体积/ml	100	100	100	100	100	100

1.5 分析测定

锦纶布试样被酸性汗液萃取后,用电感耦合等离子体发射光谱仪在 324.754 nm 的分析波长下测定萃取液中 Cu 元素的发射强度,用标准工作曲线计算出 Cu 元素的浓度,再换算出锦纶布中可萃取重金属 Cu 的含量,以此确定该锦纶布中 Cu 元素的扩展不确定度。

2 测量不确定度的来源

纺织品中重金属测定的扩展不确定度来源于 6 个方面:

(1)天平称量引入的相对标准不确定度 $U_{rel(m)}$;

(2)溶液萃取体积引入的相对标准不确定度 $U_{rel(v)}$;

(3)标准溶液引入的相对标准不确定度 $U_{rel(s)}$;

(4)标准工作曲线拟合引入的相对标准不确定度 $U_{rel(std)}$;

(5)样品重复性检测引入的相对标准不确定度 $U_{rel(frep)}$;

(6)电感耦合等离子体发射光谱仪引入的相对标准不确定度 $U_{rel(ICP)}$。

3 数学模型

根据标准要求的检测方法,纺织品中重金属含量计算的数学模型为:

$$X_i = \frac{(c_i - c_{i0})V}{m} \tag{1}$$

式(1)中,X_i 为试样中可萃取重金属元素的含量,mg/kg;c_i 为样液中被测元素的质量浓度,mg/L;c_{i0} 为空白萃取液中被测元素的质量浓度,mg/L;V 为萃取液总体积,ml;m 为试样质量,g。取 2 次测定结果的算术平均值作为试验结果。

4 测量不确定度的评估

4.1 相对标准不确定度

4.1.1 天平称量引入的相对标准不确定度 $U_{rel(m)}$(B 类)

试验使用 TLE204 型电子天平,其最小分度值为 0.1 mg,测量范围 0~220 g。检定证书给出的最大允许误差为±0.000 5 g(0~50 g 称量范围内),按均匀分布处理,$K=\sqrt{3}$,其标准不确定度为:

$U_{(m)}=0.000\ 5/\sqrt{3}=2.887\times10^{-4}$ g

相对标准不确定度为:

$U_{rel(m)}=2.887\times10^{-4}$ g/4.00 g$=7.218\times10^{-5}$

4.1.2 溶液萃取体积引入的不确定度 $U_{rel(v)}$(B 类)

4.1.2.1 量筒(Ex)引起的相对标准不确定度

试验使用 100 ml 量筒量取 80 ml 萃取汗液,该 100 ml 量筒(Ex)的检定证书给出的容量允许误差为±1.0 ml,按均匀分布处理,$K=\sqrt{3}$,则萃取液体积引入的相对标准不确定度为:

$U_{(\triangle V)}=1.0/\sqrt{3}=0.577$ ml,$U_{rel(\triangle V)}=U_{\triangle V}/V=0.577/80=0.007$

4.1.2.2 温度效应引起的相对标准不确定度

试验是在 25 ℃的条件下进行,与校准时的水温(22.5 ℃)不同,由温度效应引起的体积变化为:

80 ml×2.5 ℃×2.1×10^{-4}/℃=0.042 ml(式中的 2.1×10^{-4}/℃为水体积的膨胀系数)

按均匀分布处理,$K=\sqrt{3}$,则温度效应引入的相对标准不确定度为:

$U_{(temp)}=0.042/\sqrt{3}=0.024$ ml,$U_{rel(temp)}=U_{(temp)}/V$

$=0.024/80=3.000\times10^{-4}$

体积引入的相对标准不确定度为：

$$U_{rel(v)}=\sqrt{U_{rel(\triangle V)}^2+U_{rel(temp)}^2}=\sqrt{0.007^2+(3.000\times10^{-4})^2}=0.007$$

4.1.3　标准溶液引入的相对标准不确定度 $U_{rel(s)}$（B 类）

4.1.3.1　标准溶液配制引入的不确定度

由 Cu 标准溶液证书可知，其相对扩展不确定度为 0.7%，$K=2$，则其相对标准不确定度为：

$U_{rel(C储备液)}=0.7\%/2=3.500\times10^{-3}$

4.1.3.2　系列标准工作溶液配制引入的相对标准不确定度

系列标准工作溶液由两级稀释配置，按均匀分布处理，计算其标准不确定度、相对标准不确定度（表 2）。

标准不确定度 $U_{(V)}=\sqrt{n}\times$最大允差 $/K$，n 为取用次数，$K=\sqrt{3}$；

相对标准不确定度 $U_{rel(V)}=U_{(V)}/V$，V 为取用体积（ml）。

表 2　量具校准引入的不确定度

量具取用体积（取用次数）	最大允差±/ml	标准不确定度 $U_{(V)}$ /ml	相对标准不确定度 $U_{rel(V)}$
0.1～1 ml 移液器取用 0.50 ml(1 次)	0.002 5	$0.002\ 5/\sqrt{3}=0.001\ 44$	$U_{rel(V_1)}=2.880\times10^{-3}$
0.1～1 ml 移液器取用 1.00 ml(2 次)	0.003	$\sqrt{2}\times0.003/\sqrt{3}=0.002\ 45$	$U_{rel(V_2)}=2.450\times10^{-3}$
0.5～5 ml 移液器取用 5.00 ml(2 次)	0.01	$\sqrt{2}\times0.01/\sqrt{3}=0.008\ 16$	$U_{rel(V_3)}=1.632\times10^{-3}$
1～10 ml 移液器取用 10.00 ml(2 次)	0.02	$\sqrt{2}\times0.02/\sqrt{3}=0.016\ 3$	$U_{rel(V_4)}=1.633\times10^{-3}$
100 ml 容量瓶(5 次)	0.05	$\sqrt{5}\times0.05/\sqrt{3}=0.064\ 55$	$U_{rel(V_5)}=6.455\times10^{-4}$

由量具体积引入的合成相对标准不确定度为：

$$U_{rel(C标L)}=\sqrt{U_{rel(v_1)}^2+U_{rel(v_2)}^2+U_{rel(v_3)}^2+U_{rel(v_4)}^2+U_{rel(v_5)}^2}=4.477\times10^{-3}$$

4.1.3.3　温度引入的相对标准不确定度

试验是在 25 ℃的条件下进行的，但移液器校准时的水温为 21.5 ℃，容量瓶校准时的水温为 22.5 ℃，故可计算温度效应引入的标准不确定度、相对标准不确定度（见表 3）。

标准不确定度 $U_{(T)}=\sqrt{n}\times V\times$温差$\times$水的膨胀系数 $/K$，$K=\sqrt{3}$；

相对标准不确定度 $U_{rel(C标T)}=U_{(T)}/V$

表 3　温度引入的不确定度

量具取用体积(取用次数)	标准不确定度 $U_{(T)}$ /ml	相对标准不确定度 $U_{rel(C标T)}$
0.1～1 ml 移液器取用 0.50 ml (1 次)	$0.5\times3.5\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}=0.000\ 212$	$U_{rel(T_1)}=4.244\times10^{-4}$
0.1～1 ml 移液器取用 1.00 ml(2 次)	$\sqrt{2}\times1\times3.5\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}=0.000\ 600$	$U_{rel(T_2)}=6.001\times10^{-4}$
0.5～5 ml 移液器取用 5.00 ml(2 次)	$\sqrt{2}\times5\times3.5\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}=0.003\ 00$	$U_{rel(T_3)}=6.001\times10^{-4}$
1～10 ml 移液器取用 10.00 ml(2 次)	$\sqrt{2}\times10\times3.5\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}=0.006\ 0$	$U_{rel(T_4)}=6.001\times10^{-4}$
100 ml 容量瓶(5 次)	$\sqrt{5}\times100\times2.5\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}=0.067\ 8$	$U_{rel(T_5)}=6.778\times10^{-4}$

由温度引入的合成相对标准不确定度为：

$$U_{rel(C标T)}=\sqrt{U_{rel(T_1)}^2+U_{rel(T_2)}^2+U_{rel(T_3)}^2+U_{rel(T_4)}^2+U_{rel(T_5)}^2}=1.311\times10^{-3}$$

由以上数据可得，标准溶液配制过程引入的相对标准不确定度为：

$$U_{rel(s)}=\sqrt{U_{rel(c储备液)}^2+U_{rel(c标L)}^2+U_{rel(c标T)}^2}=5.832\times10^{-3}$$

4.1.4　标准工作曲线拟合产生的相对标准不确定度 $U_{rel(std)}$（A 类）

标准工作曲线拟合产生的相对标准不确定度 $U_{rel(std)}$ 采用 6 个浓度梯度的 Cu 标准溶液，分别测定 3 次，得到相应的计数率，平均值 y，用最小二乘法拟合得到直线方程 $y=ax+b$。同时对试验样品进行 10 次测量，Cu 的平均浓度 $\bar{c}=0.355$ mg/L，标准工作曲线拟合引入的相对标准不确定度可由下述公式计算得到：

$$U_{(std)}=\frac{S}{a}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(\bar{c}-\bar{c}_{标})^2}{\sum_{i=1}^{n}(c_i-\bar{c}_{标})^2}}\tag{2}$$

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i-y_{fi})^2}{n-2}}\tag{3}$$

$$y_{fi}=ac_i+b\tag{4}$$

$$c_i=A_1\times A+A_0\tag{5}$$

式中　S 为直线回归标准偏差，a 为标准曲线斜率，b 为标准曲线截距，p 为样品重复测定次数，n 为标准系列点数 6×重复次数 3，$\bar{c}$ 为样品溶液平均值，$\bar{c}_{标}$ 为标准溶液平均值，c_i 为设置浓度值。

其中 $\bar{c}_{标}=0.525$ mg/L，$p=10$，$n=18$，Cu 的标准曲线斜率 $a=2.662\times10^{5}$，标准偏差 $S=559.941$ mg/L。

由以上数据带入公式(2)、公式(3)可得：

$U_{(std)}=8.701\times10^{-4}$ mg/L，$U_{rel(std)}=2.451\times10^{-3}$

4.1.5 样品重复性检测引入的相对标准不确定度 $U_{rel(frep)}$（A 类）

取 10 个样品作平行测定，单次测量的实验标准差按公式(6)计算：

$$U_{(X)}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=10}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} \tag{6}$$

在日常分析中，平行测定 2 次，以 2 次测定浓度平均值的相对标准偏差作为重复性系数的不确定度，如式(7) 所示：

$$U_{(frep)}=\frac{U_{(x)}}{\bar{x}\sqrt{2}} \tag{7}$$

Cu 元素的平行测定值如下表所示：

表 4 样品中 Cu 元素的重复测定结果

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu/mg·kg^{-1}	7.181	7.034	6.937	7.046	6.978	7.101	7.246	7.258	7.127	7.063

对表 4 中 Cu 元素的重复测定值进行计算，得其平均值及相对标准不确定度：

$\bar{X}=7.097$ mg/kg，$U_{rel(frep)}=0.011$

4.1.6 电感耦合等离子体发射光谱仪的相对标准不确定度(B 类)

$$U_{rel(ICP)}=\frac{U_{ICP(std)}}{\bar{X}}=\frac{U_{扩}}{k\bar{X}}=\frac{U_{rel扩}\times\bar{X}}{k\bar{X}}=\frac{U_{rel扩}}{k}=4\%/2=2\%$$

4.2 标准合成不确定度

由于以上各不确定度分量相互独立，Cu 的合成相对标准不确定度为：

$$U_{crel}=\sqrt{U_{rel(m)}^2+U_{rel(v)}^2+U_{rel(s)}^2+U_{rel(std)}^2+U_{rel(frep)}^2+U_{rel(ICP)}^2}=0.025$$

Cu 的标准合成不确定度为：

$U=\bar{X}\times U_{crel}=0.177$ mg/kg

4.3 扩展不确定度

取置信水平 $P=0.9545$、扩展因子 $k=2$，则上述尼龙布中可萃取重金属 Cu 的扩展不确定度为：

$U=0.354$ mg/kg，$k=2$，$P=0.9545$

5 结论

不确定度评定结果显示，ICP-OES 仪器、样品重复性检测及标准溶液对纺织品中重金属 Cu 含量的测量不确定度影响较大，而样品称量、萃取液体积、标准工作曲线拟合影响较小，可以忽略。因此，在实际的检测操作过程中，可以通过以下方法降低测定结果的不确定度：(1)检测人员应对仪器进行定期维护保养，必要时进行校准以确保仪器的准确度和精密度；(2)增加平行试验次数，削弱样品重复性检测对不确定度总量的影响；(3)在标准溶液配置过程中，应严格按照规范操作；(4)对检测人员进行定期的能力验证和技术培训，提高检测人员规范操作的意识和持续稳定的检验能力；(5)对试验环境进行有效的监督和记录，保证其稳定性，减少由环境造成的随机误差。本试验综合考虑了人员、仪器、原料、方法、环境等各个因素的影响，旨在提供一种测定纺织品中重金属元素含量的不确定度评定方法，为后续不确定度的评定提供借鉴和参考。

参考文献：

[1] 李昊菁，李天宝，易碧华，等.纺织品中可萃取重金属安全评价与检测技术分析[J].中国纤检，2013，(16)：82－85.

[2] 中国国家标准化管理委员会.生态纺织品技术要求：GB/T 18885－2009[S].北京：中国标准出版社，2009.

[3] 郭 雷，周长明，宋 宇，等.电感耦合等离子体质谱法测定人血白蛋白中铝含量的不确定度评定[J].中国新药杂志，2018，27(24)：2 944－2 948.

[4] 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：JJF 1059.1－2012[S].北京：中国质检出版社，2013.

[5] 中国合格评定国家认可委员会.化学分析中不确定度的评估指南：CNAS-GL006：2019[S].北京：中国计量出版社，2019.

[6] 崔成民，聂锦梅. ICP-OES 测定纺织品中重金属 Cr 的不确定度评定[J].北京服装学院学报(自然科学版)，2017，37(2)：75－84.

[7] 吴 丽，杨爱景.ICP-MS 测定纺织品中可萃取重金属镉的不确定度[J].天津纺织科技，2016，(3)：75－78.

[8] 徐建云，陈美君，王田田，等.ICP-OES 测定纺织品中铅镉含量不确定度的评定[J].合成纤维工业，2017，40(1)：77－81.

[9] 吴胜明，张秀虹，牟德海，等. ICP-OES 法测定纺织品铜含量的测量不确定度评定[J].中国纤检，2014，(16)：80－83.

[10] 黄圆圆，范 娟.ICP-OES 测定纺织品中总铅总镉的不确定度评定[J].质量技术监督研究，2018，(3)：9－12.

(下转第 52 页)

4 结语

当前成人装的流行装饰元素一定要符合儿童穿着的感官与体验，不要盲目采用不合适的装饰，这样会缺失童装的稚嫩与纯真形象。在呵护儿童身心健康的同时更重要的是创新与借鉴适用于国人的成人风装饰元素，多从儿童与消费者的角度出发，提升童装的整体艺术气质，从而建立良好的童装市场环境。

参考文献：

[1] 孙艳妮.成人风侵袭下的童装危机四伏[J].剑南文学(经典教苑)，2012，(4)：229.

[2] 赵 荀，徐青青.浅论童装生态设计理念的应用[J].西部皮革，2019，41(11)：75.

[3] 刘 蕊，邢明杰.基于皮亚杰认知发展理论的 4～6 岁童装图案设计[J].服装学报，2019，4(4)：337－341.

[4] 郑 斌.表象、思维、情感与艺术创作的想象力[J].云梦学刊，2006，27(2)：106－107.

[5] 李 荣. 国内童装成人化现象探析[D].北京：北京服装学院，2010.

[6] 曾四英. 成人化童装设计研究[D].长沙：湖南师范大学，2016.

[7] 石亚丽.浅析现代童装的装饰设计[J].辽宁丝绸，2019，(2)：25－27.

Analysis on the Phenomenon of Adult Style on Children's Wear Decoration Design

LI Yi-li, CHEN Xiao-ling*

(College of Textile and Garment, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Taking the combination of adult style element and children's clothing decoration design as the research subject, in view of the problem that children's clothing was affected by external adult style in current clothing market, the method of decorative art concept research in children's clothing design was used. It was found that children's clothing for accepting adult style presented an upward trend, but the awareness of applicable elements in adult style was not enough, the classification of boys' and girls' dress style was not clear. It was pointed out that in the process of pursuing adult style, children's clothing should be more suitable for children. Combined with examples, the design way of children's clothing decoration under the influence of adult style was summarized from the application of pattern, color and style. It was concluded that children's clothing design should be more comprehensive to meet the needs of consumers, and it was necessary to seek suitable clothing for Chinese children in the context of popular trends, to provide reference for the development of children's wear enterprises in China.

Key words: adult style; children's wear decoration design; element style; children's clothing brand

(上接第 42 页)

Uncertainty Evaluation for the Determination of Extracted Heavy Metal Copper in Textile by ICP-OES

FAN Wen-jie, ZHAO Gui-lan*

(Analysis and Testing Center, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Extracted heavy metal copper in textile was determined by ICP-OES. The mathematical model of uncertainty was established. The sample weighing, solution extraction volume, standard solution, standard working curve fitting, sample repeatability detection and ICP-OES instrument which could influence the uncertainty of measurement were analyzed and evaluated. The result showed that the standard composite uncertainty was 0.177 mg/kg and the expanded uncertainty was 0.354 mg/kg when the content of extracted copper in textile was 7.097 mg/kg. It could be seen that the uncertainty of the determination of extracted heavy metal copper in textile mainly came from the ICP-OES instrument, sample repeatability detection and standard solution.

Key words: uncertainty; ICP-OES; textile; extracted heavy metal copper