

城镇水系统全流程水质监测技术专栏

张淼, 王红伟, 付慧. 电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中钼元素的不确定度评定[J]. 净水技术, 2026, 45(5): 186-193.

Zhang M, Wang H W, Fu H. Uncertainty evaluation of inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of molybdenum in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2026, 45(5): 186-193.

电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中钼元素的不确定度评定

张淼, 王红伟, 付慧*

(中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京 100021)

摘要 【目的】根据《生活饮用水标准检验方法 第6部分:金属和类金属指标》(GB/T 5750.6—2023),应用电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中的金属元素钼,对测定结果进行不确定度评定。【方法】取约5 mL待测水样于15 mL塑料离心管中,立即上机测定。以铑元素为内标,绘制以钼元素响应值与内标元素响应值的比值与标准系列质量浓度的标准曲线定量,计算水样中钼元素质量浓度。根据测定原理建立数学模型,从样品采集过程以及测定过程对影响测定结果的因素进行分析,使用Excel 2016软件进行不确定度相关计算、统计。【结果】当包含因子 $k=2$ (95%置信概率)时,钼元素测定结果为 (3.41 ± 0.18) $\mu\text{g/L}$,测定过程引入的不确定度贡献比为95.8%,其中贡献占比最大的是线性回归,不确定度贡献比为39.2%,其次依次是标准溶液制备,不确定度贡献比为26.6%,测量重复性的不确定度贡献比为16.4%,仪器本身的不确定度贡献比为13.6%。取样过程引入的不确定度占比最小,不确定度贡献比为4.2%。【结论】电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中钼元素的不确定度主要来源是测定过程引入的不确定度分量。因此,在试验过程中应加以关注,重视相应的质量控制措施的制定,包括测量范围的合理选择、计量器具的选择、使用与定期检定、校准以及仪器的定期维护、保养等,使检测结果更加准确、可靠。

关键词 电感耦合等离子体质谱 饮用水 钼 测定 不确定度

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)05-0186-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.05.022

Uncertainty Evaluation of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Determination of Molybdenum in Drinking Water

Zhang Miao, Wang Hongwei, Fu Hui*

(National Institute of Environmental Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China)

Abstract [Objective] Uncertainty evaluation for the determination of molybdenum in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry is carried out according to *Standard Examination Method for Drinking Water—Part 6: Metal and Metalloid Indices* (GB/T 5750.6—2023). [Methods] 5 mL water sample was transferred into a 15 mL plastic centrifuge tube and analyzed immediately. Using rhodium as internal standard, a calibration curve was constructed by plotting the ratio of molybdenum response value to that of the internal standard against the mass concentrations of the calibration standards, the mass concentration of molybdenum in sample was calculated. Based on the measurement principles, a mathematical model was established. Factors influencing the results were analyzed from both sampling and analytical steps; uncertainty calculations and statistics were performed with Excel 2016 software.

[收稿日期] 2025-09-11

[基金项目] 公共卫生领域卫生健康标准化前期研究项目(BZ2023-Q094)

[作者简介] 张淼(1983—),女,副研究员,研究方向为环境化学检测,E-mail: zhangmiao@nieh.chinacdc.cn。

[通信作者] 付慧(1982—),女,副研究员,研究方向为环境卫生研究,E-mail: fuhui@nieh.chinacdc.cn。

[**Results**] Determining molybdenum in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry method, the content of molybdenum was $(3.41 \pm 0.18) \mu\text{g/L}$ when coverage factor $k=2$ (at a confidence level of 95%). The analytical procedure contributed 95.8% of the combined uncertainty, among which linear regression was the dominant component (39.2%), followed by standard solution preparation (26.6%), measurement repeatability (16.4%), and instrumental uncertainty (13.6%). Sampling contributed the smallest fraction, accounting for 4.2%. [**Conclusion**] The main source of uncertainty in the determination of molybdenum in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry is the uncertainty component during the measurement process. Therefore, quality control measures should be formulated during the experiment, including the selection of measurement range, the selection of volumetric equipment and their regular calibration/verification, and routine maintenance of the instrument, so as to ensure accurate and reliable results.

Keywords inductively coupled plasma mass spectrometry drinking water molybdenum determination uncertainty

钼元素是一种人体必需的微量元素,也是我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[1]中要求必检的金属、类金属水质指标之一。对生活饮用水中的钼元素以及其他金属、类金属水质指标进行准确测定是重要的。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为一种高效、灵敏、可多元素同时测定的分析技术,已广泛应用于生活饮用水中金属、类金属元素检测^[2-4],也是国标《生活饮用水标准检验方法 第6部分:金属和类金属指标》(GB/T 5750.6—2023)^[5]中规定的标准检验方法。由于任何测量都存在一定不确定度^[6],检测实验室早已开展不确定度评定的相关研究^[7-9],通过将“误差”概念量化为概率区间,判断、识别样品前处理过程^[10]、仪器信号漂移^[11]、标准曲线线性拟合^[12]等对测定结果的影响,严格控制影响因素从而提高试验准确度。2025年7月1日,《检测和校准实验室能力认可准则的应用要求》(CNAS-CL01-G001;2024)发布实施,其中对合格评定机构抽样部分变更的内容特别提示抽样包含采样和取样^[13],同样新修订的配套国标《检测和校准实验室能力的通用要求》(GB/T 27025—2019)也提到在评定测量不确定度时,应采用适当的分析方法考虑所有显著贡献,包括来自抽样的贡献^[14]。

本文按照国标测定生活饮用水中必检金属元素钼,评定测量不确定度时包含样品采集过程和测定过程2个方面对测定结果的影响因素,为检测标准规范化实施以及检测方法优化提供基础数据。

1 试验材料和方法

1.1 主要仪器与试剂

ICP-MS 仪:8900-ICP-QQQ 型(美国 Agilent 科

技有限公司);涡旋振荡器:Vortex-genie 2 型(美国 SI 公司);PFA 容量瓶:10 mL 和 50 mL(德国 VITLAB 公司);可调移液器:1 mL 和 5 mL(德国 Eppendorf 公司)。

水中钼元素标准储备溶液(100 mg/L,编号为 PE-CAL2-ASL-1)和内标溶液(100 mg/L,编号为 AG-INTSTD-ASL-1)均购自美国百灵威科技有限公司;硝酸:半导体级超高纯,AA-100 型(日本多摩化学工业株式会社);试验用水为屈臣氏蒸馏水。

1.2 工作条件

调谐 ICP-MS 仪背景、氧化物产率、双电荷钡离子等参数至最佳工作条件,此时射频功率为 1 500 W,载气氩气流量为 15.0 L/min,雾化气流量为 0.92 L/min,辅助气流量为 1.20 L/min,测定模式为单杆-碰撞模式,氦气流量为 4.4 mL/min。

1.3 试验步骤

1.3.1 样品采集

取约 5 mL 待测水样于 15 mL 塑料离心管中,立即上机测定。

1.3.2 标准溶液配制

用 1 mL 移液器吸取钼元素标准储备溶液 0.50 mL 于 10 mL 容量瓶中,用体积分数为 1%硝酸溶液定容配制钼元素标准中间液(钼元素质量浓度为 5.00 mg/L);用 1 mL 移液器吸取钼元素标准中间液 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容配制钼元素标准使用液(钼元素质量浓度为 500 $\mu\text{g/L}$)。

用 5 mL 移液器吸取钼元素标准使用液 0、0.05、0.10、0.20、0.50 mL 和 2.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容至刻度,摇匀,得到钼元素质量浓度为 0、0.50、1.00、2.00、5.00 $\mu\text{g/L}$ 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

用体积分数为 1% 硝酸溶液配制含钼元素质量浓度为 1.00 mg/L 的内标溶液(样品进样管内径与内标进样管内径截面积为 20 : 1)。

1.3.3 测定方法

参照《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分:金属和类金属指标》(GB/T 5750.6—2023)^[5],采用 ICP-MS 法测定生活饮用水中钼元素。

1.3.4 样品测定

将内标溶液放入内标进样管,依次将样品进样管中标准系列溶液、空白溶液、待测水样与内标溶液同时泵入等离子体炬焰测定,绘制以钼元素响应值与内标元素(铑元素)响应值的比值与标准系列质量浓度的标准曲线,计算水样中钼元素质量浓度。

1.3.5 数学模型建立

根据测定原理,建立数学模型如式(1)。

$$\rho_{Mo} = f_{sam} \times \rho \times f_{rep} \quad (1)$$

其中: ρ_{Mo} ——水样中钼元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

f_{sam} ——水样取样一致性对测量结果的影响因子;

ρ ——从标准曲线得到钼元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

f_{rep} ——测量重复性对测量结果的影响因子。

1.4 统计计算

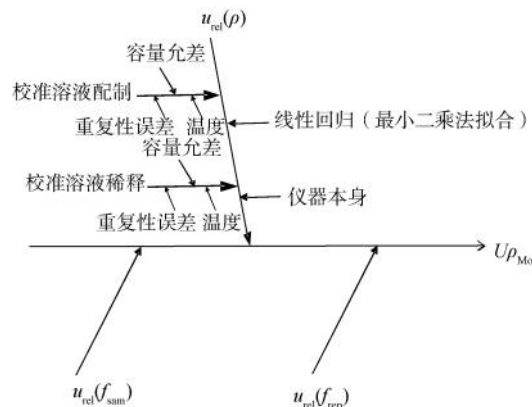
将测定结果录入 Excel 2016,编辑公式计算、统计不确定度各分量。

2 结果和讨论

2.1 不确定度来源识别

通过数学模型分析(不确定度来源关系如图 1

所示),识别 ICP-MS 法测定生活饮用水中钼元素的不确定度主要来源为:(1)水样取样一致性引入的相对标准不确定度;(2)从标准曲线得到钼元素质量浓度引入的相对标准不确定度(包括标准系列溶液配制和稀释过程、线性回归以及仪器本身 4 个方面);(3)测量重复性。



注: u_{rel} ——相对标准不确定度; U ——扩展不确定度。

图 1 ICP-MS 法测定生活饮用水中钼元素不确定度来源因果图

Fig. 1 Diagram of Uncertainty Sources for Determination of Molybdenum in Drinking Water by ICP-MS

2.2 不确定度评定结果

2.2.1 $u_{rel}(f_{sam})$ 的评定

采用瓶间均匀性评估方法评定水样取样一致性引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(f_{sam})$ 。从待测水样中随机取样 10 份,每份水样平行测定 2 次,应用 Excel 2016 软件“数据分析”模块中的单因素方差分析运算直接得到组间方差(s_1)²和组内方差(s_2)²,瓶间标准偏差(s_{bb})等同于水样取样一致性导致的不确定度分量,试验结果如表 1 所示。

表 1 水样取样一致性引入的相对标准不确定度检验结果

Tab. 1 Test Results of Relative Standard Uncertainty for Water Sampling Consistency

样品编号	测定结果 1/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定结果 2/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	总平均结果(\bar{x})/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	(s_1) ²	(s_2) ²	s_{bb}	F	F_α
1 [#]	3.34	3.41						
2 [#]	3.43	3.36						
3 [#]	3.36	3.32						
4 [#]	3.37	3.34						
5 [#]	3.43	3.38						
6 [#]	3.32	3.43	3.39	0.003 1	0.002 4	0.019	1.31	3.02
7 [#]	3.30	3.40						
8 [#]	3.50	3.45						
9 [#]	3.45	3.39						
10 [#]	3.43	3.36						

注: F —单因素方差分析 F 值; F_α — F 临界值; α —显著性水平, $\alpha=0.05$ 。

$F < F_{\alpha}$, s_{bb} 的计算如式(2)。

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{(s_1)^2 - (s_2)^2}{n}} \quad (2)$$

其中: n ——水样平行测定次数,当 $(s_1)^2 > (s_2)^2$ 时, $n=2$ 。

水样取样一致性引入的相对标准不确定度如式(3)。

$$u_{rel}(f_{sam}) = \frac{s_{bb}}{\bar{x}} = 0.0056 \quad (3)$$

2.2.2 $u_{rel}(\rho)$ 的评定

从标准曲线得到钼元素质量浓度引入的相

对标准不确定度 $u_{rel}(\rho)$ 包括标准系列溶液引入的不确定度分量 $u_{rel}(\rho_1)$ 、线性回归引入的不确定度分量 $u_{rel}(\rho_2)$ 以及仪器本身的不确定度分量 $u_{rel}(\rho_3)$ 。

2.2.2.1 $u_{rel}(\rho_1)$ 的计算

从标准物质证书中得标准储备溶液的不确定度为 2.4% (包含因子 $k=2$), 则标准储备溶液的相对标准不确定度 u (标准储备液) 为 0.012。

标准使用溶液配制过程和标准使用溶液稀释过程所使用的容量瓶、移液器量器体积测量引入的相对标准不确定度由容量允许误差、重复性误差以及温度引入的不确定度分量组成, 计算结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 标准使用溶液配制过程量器体积测量引入的相对标准不确定度计算结果

Tab. 2 Calculated Results of Relative Standard Uncertainty for Instrument Volume Measurement in Standard Solution Preparation Process

浓度点标称值(V_i)/mL	容量允许误差(ε)/mL	u_{ε}	重复性误差(r)/mL	u_r	u_{temp}	$u(V_i)$	$u(V_i)/V_i$
0.5(V_1)	0.0003	0.00014	0.0009	0.00052	0.00030	0.00062	0.0012
1.0(V_2)	0.0005	0.00029	0.0018	0.00100	0.00061	0.00110	0.0012
10.0(V_3^*)	0.0400	0.01600	0.0038	0.00220	0.00610	0.01700	0.0017

注: V_i —不同量器体积,*表示容量允许误差的不确定度分量按三角形分布计算; u_{ε} —容量允许误差引入的不确定度分量; u_r —重复性误差引入的不确定度分量; u_{temp} —温度引入的不确定度分量按 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、水的体积膨胀系数按 $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ 计算; $u(V_i)$ —量器体积测量的标准不确定度; $u(V_i)/V_i$ —量器体积测量的相对标准不确定度。

u_{ε} 和 u_{temp} 的计算如式(4)和式(5)。

$$u_{\varepsilon} = \varepsilon / \sqrt{3} \quad (4)$$

$$u_{temp} = \frac{V_i \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

标准使用溶液配制过程中产生的相对标准不确定度如式(6)。

u_{rel} (标准溶液配制) =

$$\sqrt{u^2(\text{标准储备液}) + \frac{u(V_1)}{V_1} + \frac{u(V_2)}{V_2} + 2 \frac{u(V_3)}{V_3}} = \sqrt{0.012^2 + 0.0012^2 + 0.0012^2 + 2 \times 0.0017^2} = 0.012 \quad (6)$$

表 3 标准使用溶液稀释过程量器体积测量引入的相对标准不确定度计算结果

Tab. 3 Calculated Results of Relative Standard Uncertainty for Instrument Volume Measurement in Standard Solution Dilution Process

浓度点标称值/mL	ε /mL	u_{ε}	r /mL	u_r	u_{temp}	$u(V_i)$	$u(V_i)/V_i$
0.05(V_4)	0.0002	0.0001	0.00028	0.00016	0.000030	0.00019	0.0038
0.10(V_5)	0.0004	0.0002	0.00056	0.00032	0.000061	0.00038	0.0038
0.20(V_6)	0.0008	0.0003	0.00110	0.00063	0.000120	0.00071	0.0036
0.50(V_7)	0.0020	0.0012	0.00280	0.00160	0.00030	0.00200	0.0040
2.00(V_8)	0.0010	0.0006	0.00300	0.00170	0.00120	0.00220	0.0011
50.00(V_9^*)	0.0600	0.0240	0.00800	0.00460	0.03100	0.03900	0.0008

标准使用溶液逐一稀释过程中产生的相对标准不确定度如式(7)。

$$u_{\text{rel}}(\text{标准溶液稀释}) = \sqrt{\frac{\frac{u(V_4)}{V_4} + \frac{u(V_5)}{V_5} + \frac{u(V_6)}{V_6} + \frac{u(V_7)}{V_7} + \frac{u(V_8)}{V_8} + 5 \frac{u(V_9)}{V_9}}{0.003^2 + 0.003^2 + 0.003^2 + 0.004^2 + 0.001^2 + 5 \times 0.0008^2}} = 0.0077 \quad (7)$$

标准系列溶液引入的相对标准不确定度如式(8)。

$$u_{\text{rel}}(\rho_1) = \sqrt{u^2(\text{标准溶液配制}) + u^2(\text{标准溶液稀释})} = \sqrt{0.012^2 + 0.0077^2} = 0.014 \quad (8)$$

2.2.2.2 $u_{\text{rel}}(\rho_2)$ 的计算

标准系列溶液的测定结果如表 4 所示,其中标准曲线 6 个质量浓度点(标准曲线使用 0 ~ 20.0 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度),每个浓度点重复测量 3 次,得到标准曲线回归方程如式(9)。

$$A = 0.0018c + 0.00003 \quad (9)$$

其中: A ——浓度点响应值与内标元素响应值的比值;
 c ——质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

表 4 标准系列溶液测定结果

Tab. 4 Determination Results of Standard Solution

序号	$c/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		A	
1	0	0	0	0
2	0.50	0.0009	0.0009	0.0009
3	1.00	0.0019	0.0019	0.0018
4	2.00	0.0037	0.0037	0.0036
5	5.00	0.0093	0.0092	0.0090
6	20.0	0.0370	0.0360	0.0360

由最小二乘法拟合标准不确定度如式(10)和式(11)。

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [A_i - (a + bc_i)]^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{5.8 \times 10^{-8}}{16}} = 0.00022 \quad (10)$$

$$s(\rho) = \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (11)$$

其中: s_y ——从标准曲线求 y 时引入的不确定度;

$s(\rho)$ ——标准溶液响应值与内标元素钨响应值的比值残差的标准差(贝塞尔公式);

p ——样品溶液测定次数,取值为 6;

N ——标准溶液测定个数,取值为 18;

a ——截距,取值为 0.00003;

b ——斜率,取值为 0.00180;

c_0 ——水样中钼元素的平均质量浓度, $c_0 = 3.41 \mu\text{g/L}$;

\bar{c} ——标准溶液中 6 个质量浓度点的平均值,取值为 4.75 $\mu\text{g/L}$, $\mu\text{g/L}$;

c_i ——标准溶液各质量浓度点, $\mu\text{g/L}$ 。

线性回归引入的相对标准不确定度如式(12)。

$$u_{\text{rel}}(\rho_2) = s(\rho) = \frac{0.058}{3.41} = 0.017 \quad (12)$$

2.2.2.3 $u_{\text{rel}}(\rho_3)$ 的计算

从仪器校准证书中检测限测定结果的相对扩展不确定度(6%, $k=2$)估算仪器本身产生的不确定度为 2% ($k=2$),则仪器本身产生的相对标准不确定度如式(13)。

$$u_{\text{rel}}(\rho_3) = \frac{U_{\text{仪器}}}{k} = \frac{2\%}{2} = 0.010 \quad (13)$$

其中: $U_{\text{仪器}}$ ——仪器本身产生的扩展不确定度;
 k ——包含因子。

标准曲线得到钼元素质量浓度引入的相对标准不确定度如式(14)。

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \sqrt{u_{\text{rel}}(\rho_1)^2 + u_{\text{rel}}(\rho_2)^2 + u_{\text{rel}}(\rho_3)^2} = \sqrt{0.014^2 + 0.017^2 + 0.010^2} = 0.024 \quad (14)$$

2.2.3 $u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}})$ 的评定

取待测水样重复测定 6 次,水样中钼元素的测定结果如表 5 所示。

单次测量的标准偏差 $s(x)$,测量的重复性相对标准偏差如式(15)。

表 5 饮用水样中钼元素测定结果 ($n=6$)
Tab. 5 Determination Results of Molybdenum in Drinking Water Samples ($n=6$)

项目	结果
测定结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	3.30
	3.41
	3.37
	3.48
	3.54
	3.35
平均值 $\bar{x}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	3.41

$$s_{\text{rel}}(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}} = \frac{0.088}{3.41} = 0.026 \quad (15)$$

测量重复性引入的相对不确定度如式(16)。

$$u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}}) = \frac{s_{\text{rel}}(x)}{\sqrt{6}} = 0.011 \quad (16)$$

2.3 标准不确定度合成

ICP-MS 法测定生活饮用水中的钼元素质量浓度的测量不确定度分量如表 6 所示。

合成标准不确定度如式(17)。

$$u_c(\rho_{\text{Mo}}) = \rho \sqrt{u_{\text{rel}}(f_{\text{sam}})^2 + u_{\text{rel}}(\rho)^2 + u_{\text{rel}}(f_{\text{rep}})^2} = 3.41 \sqrt{0.0056^2 + 0.0024^2 + 0.011^2} = 0.092 \quad (17)$$

其中： $u_c(\rho_{\text{Mo}})$ ——ICP-MS 法测定生活饮用水中的钼元素质量浓度的合成标准不确定度。

2.4 测定结果

当包含因子 $k=2$ 时,扩展不确定度如式(18)。

表 6 ICP-MS 法测定生活饮用水中钼元素测量不确定度分量

Tab. 6 Uncertainty Components of Molybdenum Determination in Drinking Water by ICP-MS Method

名称	描述	标准不确定度 $u(x)$	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(x)/x$
f_{sam}	水样取样一致性引入的不确定度分量	0.019	0.0056
ρ_1	标准系列溶液引入的不确定度分量	0.014	0.014
ρ_2	线性回归引入的不确定度分量	0.058	0.017
ρ_3	仪器本身产生的相对不确定度分量	0.02	0.010
f_{rep}	测量重复性引入的不确定度分量	0.011	0.011

$$U_{\rho_{\text{Mo}}} = k u_c(\rho_{\text{Mo}}) = 2 \times 0.092 = 0.18 \mu\text{g}/\text{L} \quad (18)$$

其中： $U_{\rho_{\text{Mo}}}$ ——ICP-MS 法测定生活饮用水中的钼元素质量浓度的扩展不确定度, $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

ICP-MS 法测定生活饮用水中钼元素的测定结果为 $(3.41 \pm 0.18) \mu\text{g}/\text{L}$ ($k=2, 95\%$ 置信概率)。

2.5 结果分析

通过各测量不确定度分量计算不确定度贡献比,不确定度贡献比 E 计算如式(19),结果如图 2 所示。

$$E = u_{\text{rel}(i)}^2 / \sum_{i=1}^n u_{\text{rel}(i)}^2 \times 100\% \quad (19)$$

本文的不确定度来源有取样过程和测定过程 2 个方面。其中,取样过程引入的不确定度分量不大,不确定度贡献比仅为 4.2%;不确定度的主要来

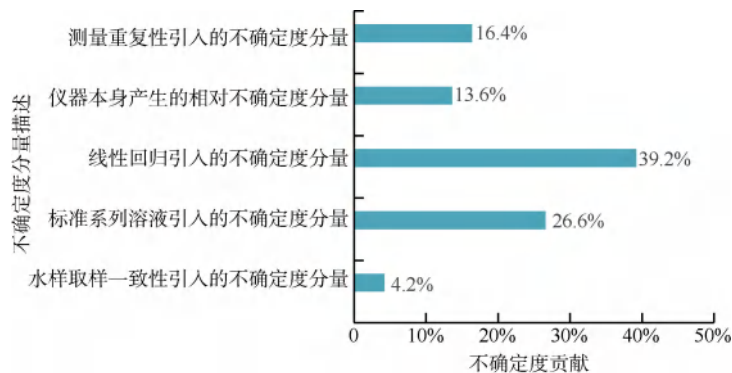


图 2 ICP-MS 法测定生活饮用水中钼元素不确定度分量贡献图

Fig. 2 Contribution Graph of Uncertainty Components for Molybdenum Determination in Drinking Water by ICP-MS

源仍是测定过程引入的不确定度分量,不确定度贡献比为 95.8%,其中贡献占比最大的是线性回归,不确定度贡献比为 39.2%,其次依次是标准溶液(标准系列溶液配制和稀释),不确定度贡献比为 26.6%,测量重复性的不确定度贡献比为 16.4%,仪器本身不确定度贡献比最小为 13.6%。

与刘岩等^[15]、王琳琳等^[16]使用单刻度移液管稀释标准溶液后进行 ICP-MS 上机测定的不确定度研究结果是接近的,也进一步说明使用移液器吸取标准溶液所引入的不确定度分量比较小,吸取标准溶液配制、稀释标准系列溶液提高了试验的便捷度,是可行的。

3 结论

建立数学模型,从样品取样和测定过程中的影响因素两方面对 ICP-MS 法测定生活饮用水中钼元素进行了不确定度评定。钼元素在 0~20.0 $\mu\text{g/L}$ 内具有良好的线性关系,测定结果为 3.41 $\mu\text{g/L}$ 时的扩展不确定度为 0.18 $\mu\text{g/L}$ ($k=2$,置信概率为 95%)。取样过程引入的不确定度分量不大,不确定度的主要来源仍是测定过程引入的不确定度分量(不确定度贡献比为 95.8%)。可以此为例,根据测定结果计算 ICP-MS 法测定其他必检金属、类金属元素指标的不确定度。不确定度的评定结果说明制定相应的质量控制措施在试验过程中是有实际意义的。如应考虑选择使用与待测元素质量数相邻的内标元素进行基体校正,选择合理的测量范围,以减小线性回归引入的不确定度;针对标准溶液制备过程中的影响因素,质量控制措施中可明确使用 A 级计量器具配制、稀释标准溶液且定期对计量器具进行校准;虽然测量重复性和仪器本身的不确定度并非最主要来源,但也应重视对 ICP-MS 仪的调谐以及样品锥、矩管和雾室等部件的清洗,定期更换泵管以及定期的维护、保养,包括仪器腔体内部的清洁、真空泵油的更换以及循环水冷却器等辅助仪器的维护,使仪器保持良好的测量状态。测量不确定度的评定可以判断、识别影响测定结果的因素,有助于分辨试验误差来源、提高试验准确度、获得更加准确、可靠的检测结果。在今后的试验工作中,可考虑单次测量模型的不确定度的设计、计算,关注人工智能技术在不确定度评定工作中的应用,实现不确定度评定工作的简便、高效和实用性提升。

参考文献

- [1] GB 5749—2022 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749—2022 Standards for drinking water quality[S].
- [2] 林孔亮,许董超,金雪,等.基于 ICP-MS 法的自来水中重金属元素含量检测方法[J].中国资源综合利用,2025,43(6):12-14.
Lin K L, Xu D C, Jin X, et al. Detection method of heavy metal element content in tap water based on ICP-MS method[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2025, 43(6): 12-14.
- [3] 柯维丰.电感耦合等离子体质谱技术在水体中痕量重金属元素检测中的应用与优化研究[J].实验室检测,2024,2(12):29-31.
Ke W F. Application and optimization of inductively coupled plasma mass spectrometry technology in the detection of trace heavy metal elements in water[J]. Laboratory Testing, 2024, 2(12): 29-31.
- [4] 张作禄.ICP-MS 在水中重金属元素检测中的应用探究[J].当代化工,2024,53(7):1746-1749.
Zhang Z L. Application of ICP-MS in detection of heavy metal elements in water[J]. Contemporary Chemical Industry, 2024, 53(7): 1746-1749.
- [5] GB/T 5750.6—2023 生活饮用水标准检验方法 第 6 部分:金属和类金属指标[S].
GB/T 5750.6—2023 Standard examination methods for drinking water—Part 6: Metal and metalloid indices[S].
- [6] 魏昊.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.
Wei H. Guide for evaluation of uncertainty in chemical analysis [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2002.
- [7] 李珍,孟云,张湖林,等.ICP-MS 法测定水中 Pb 含量的不确定度评估[J].饮料工业,2024,27(2):19-23.
Li Z, Meng Y, Zhang H L, et al. Uncertainty evaluation of Pb content in water by ICP-MS[J]. Beverage Industry, 2024, 27(2): 19-23.
- [8] Samanta S, Cloete R, Look J, et al. Determination of trace metal (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Cd and Pb) concentrations in seawater using single quadrupole ICP-MS: A comparison between offline and online preconcentration setups[J]. Minerals, 2021, 11(11): 1289. DOI: 10.3390/min11111289.
- [9] 林杰雄,袁嫣昊.ICPMS 法测定生活饮用水中砷含量的不确定度评定[J].山东化工,2021,50(6):102-104,108.
Lin J X, Yuan Y H. Uncertainty evaluation of arsenic content determination in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) [J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(6): 102-104, 108.
- [10] 罗安秀,杨雨桐.电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和原子荧光光谱仪(AFS)测定水中 As 和 Se 的比较[J].当代化工研究,2025(7):70-72.

- Luo A X, Yang Y T. Comparison of determination of as and Se in water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic fluorescence spectrometry AFS[J]. *Modern Chemical Research*, 2025(7): 70-72.
- [11] 赵海波, 赵少雷, 张宜文, 等. ICP-MS 灵敏度及检出限测量不确定度评定[J]. *分析仪器*, 2023(1): 112-116.
Zhao H B, Zhao S L, Zhang Y W, et al. Evaluation of measurement uncertainty of ICP-MS sensitivity and detection limit [J]. *Analytical Instrumentation*, 2023(1): 112-116.
- [12] 王意, 邓小娟, 薛涛, 等. 标准曲线配制对电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中重金属元素的影响研究[J]. *计量学报*, 2022, 43(6): 819-825.
Wang Y, Deng X J, Xue T, et al. Study on the influence of standard curve preparation on heavy metals analysis in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry method [J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2022, 43(6): 819-825.
- [13] CNAS-CL01-G001; 2024 检测和校准实验室能力认可准则的应用要求[S].
CNAS-CL01-G001; 2024 Application of accreditation criteria for the competence of testing and calibration laboratories[S].
- [14] GB/T 27025—2019 检测和校准实验室能力的通用要求[S].
GB/T 27025—2019 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories[S].
- [15] 刘岩, 章舒祺, 刘慧, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地表水中铅的不确定度研究[J]. *中国资源综合利用*, 2022, 40(5): 16-20.
Liu Y, Zhang S Q, Liu H, et al. Study on uncertainty of determination of lead in surface water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2022, 40(5): 16-20.
- [16] 王琳琳, 樊晓翠, 何东郡, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水水表浸泡液中铅的不确定度评定[J]. *化学分析计量*, 2024, 33(5): 124-129.
Wang L L, Fan X C, He D J, et al. Uncertainty evaluation for the determination of lead in drinking water meter soak by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2024, 33(5): 124-129.

(上接第 185 页)

- [26] Zhi W, Feng D P, Tsai W P, et al. From hydrometeorology to river water quality: Can a deep learning model predict dissolved oxygen at the continental scale? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(4): 2357-2368.
- [27] Yu C, Wang K J, Tian C, et al. Aerobic granular sludge treating low-strength municipal wastewater: Efficient carbon, nitrogen and phosphorus removal with hydrolysis-acidification pretreatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 792: 148297. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148297.
- [28] 李运东. 基于深度学习+耦合模型的城市河流水质模拟与减排方案研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2024.
Li Y D. Deep learning + integrated model based urban river water quality simulation and emission reduction research [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2024.