

分析与监测

水质分析校准用锂溶液标准样品的研制

邢书才^{1,2}, 田 衍^{1,2}, 周裕敏^{1,2}, 郭伟臣^{1,2}, 田中男^{1,2}, 杨 永^{1,2},
赵彦辉^{1,2}

(1. 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; 2. 环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

摘 要: 研究和制备了分析校准用锂溶液标准样品, 用于环境监测和检测实验室的分析标准等相关用途。依据《标准样品工作导则》和《环境标准样品研复制技术规范》的技术要求, 以经过纯度验证的高纯锂盐制备锂溶液标准样品, 并对样品进行均匀性研究和稳定性考察。经检验, 锂溶液标准样品均匀性良好, 18个月内样品组分无显著性变化, 稳定性良好; 在实验室内用不同原理的检测方法对配制值进行验证, 样品的量值与配制值一致性良好, 标准值及扩展不确定度分别为 500 mg/L 和 ± 10 mg/L, 量值准确可靠。可用于实验室仪器校准、方法评价和质量监控等方面, 满足环境监测及各行业检测实验室等领域相关分析测试的工作需求。

关键词: 锂; 标准样品; 检测标准; 量值传递

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)08-0116-04

Development of the Certified Reference Material Used as a Calibration Standard of Lithium Solution

XING Shu-cai^{1,2}, TIAN Kan^{1,2}, ZHOU Yu-min^{1,2}, GUO Wei-chen^{1,2}, TIAN Zhong-nan^{1,2},
YANG Yong^{1,2}, ZHAO Yan-hui^{1,2}

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials Study, Beijing 100029, China; 2. Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

Abstract: The certified reference material used as a calibration standard of lithium solution had been studied and prepared for environmental monitoring, and the testing of laboratory analysis standards etc. According to the technical requirements of *Directives for the Work of Reference Materials* and *Technical Specifications for Development of Environmental Reference Materials*, homogeneity study and stability review had been carried out on the samples. The lithium solution standard samples were prepared with high purity lithium salt, which had already passed the purity verification. The tests showed that the homogeneity of the lithium solution was in good conditions, and the constituents experienced no significant changes in 18 months, and the stability was fine. Testing methods of different principles were adopted in the laboratory to verify the preparation values, and the consistency between the measured

value and preparation value of the samples was good. The certified value and expanded uncertainty were 500 mg/L and ± 10 mg/L respectively, the measured values were correct and reliable. The solution was applicable to laboratory appliance calibration, method evaluation and quality monitoring, meeting the needs of the analysis and tests in environmental monitoring and the testing laboratories of various industries.

Key words: lithium; reference material; test standard; value transfer

锂及其化合物在工业和科技发展中具有重要的作用,但含锂废水处理不当,也会对地表水、地下水及土壤等产生污染^[1-4]。当锂的浓度达到 5 mg/L 以上时,会对人和温血动物产生致毒作用。国际上部分国家和地区已将饮用水中锂的最高允许浓度限定为 5 mg/L,美国 EPA 还建议土壤灌溉用水中锂的最高含量标准为 5 mg/L。目前,我国虽然还未对饮用水和地表水中锂的最高允许浓度作出明确规定,但在已发布的国家标准中,不仅《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水》(GB 8537—2018)对饮用天然矿泉水中锂的最低浓度进行了限制要求,同时《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2016)、《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)、《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776—2015)等标准方法都将锂列入了检测项目。在实际检测分析中,与上述分析方法配合使用的锂标准样品,提供渠道较少,在此之前,环境标准样品体系中,没有进行锂溶液标准样品的研制,为了完善环境标准样品体系,为环境监测提供技术支持,立项进行锂溶液标准样品的研制。

1 实验材料和方法

1.1 设备和材料

原子吸收分光光度计(日立公司,Z-8200);电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦公司,5100);德国 Brand 公司生产各种规格移液管、10 L 容量瓶;楚天科技产自动安瓿灌封机;纯水制备装置(北京启源基业科技开发有限公司,IT/H 型)。

高纯碳酸锂(纯度 $\geq 99.99\%$,国药集团化学试剂有限公司);盐酸(MOS 级,北京化学试剂研究所);高纯去离子水。

1.2 配制试剂的纯度检验

采用国家标准《化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则》(GB/T 23942—2009),由北京化学试剂研究所对碳酸锂进行纯度验证。经检

测,碳酸锂的纯度为 $(99.99 \pm 0.04)\%$,检验结果与试剂生产商提供的纯度值具有一致性。

1.3 锂溶液标准样品的配制方法

根据国内外同类样品的浓度水平和分析方法的实际检测需求,配制浓度选择 500 mg/L。预期相对扩展不确定度不大于 5%。配制体积为 20 L。

样品的配制:在 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的超净间内,准确称量碳酸锂纯品 26.614 1 g,用少量稀盐酸溶解,并完全转移至预先加入 200 mL 6 mol/L 盐酸的 10 L 容量瓶中,纯水定容后充分摇匀。配制上述溶液 2 份,将 2 份溶液移入灌封容器中,经均匀化处理后,用全自动安瓿灌封设备,以每瓶 21 mL 的灌装量,灌封于 20 mL 玻璃安瓿中,共配制品 600 余瓶。

2 结果与讨论

2.1 锂溶液的均匀性检定

抽样方法采用模拟分层随机抽取的方式^[5-6],于样品的灌装过程中,在前期、中期和后期 3 个阶段,共抽取样品 10 支,用原子吸收光谱法进行分析测定。检测数据的统计和评价,按照单因素方差分析法进行。统计计算结果见表 1。

表 1 均匀性检验及统计结果

Tab. 1 Homogeneity test and statistical results

项目	平方和 SS	均方 MS	自由度	F 检验	F 临界值
瓶间	740	82.2	9	统计量 F	$F_{0.95}(9,20)$
瓶内	873	43.6	20	1.88	2.39
$u_{bb}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		3.6		F 检验结果	95%,通过

由表 1 检验结果可见,统计计算的 F 值小于 $F_{0.95}(9,20)$ 查表值,表明样品瓶间的锂浓度值在 95% 的置信限下,不存在显著性差异,瓶内与瓶间在组分上是一个整体,样品的均匀性良好。

2.2 样品稳定性研究

稳定性监测^[5-6],按照先密后疏的原则,在一定的时间间隔内,对室温保存下的水质锂溶液样品进行测定。间隔时间为 0、0.5、1、2、4、8、12、18 个月。

在取样和测定方式上,随机性每次抽取3瓶样品,采用平行测定方式,每瓶样品用原子吸收法测定3个数据,用平均值作为稳定性监测结果。表2中列出了经18个月稳定性考察的统计参数。

表2 稳定性测定统计结果

Tab.2 Statistical results of the stability testing

统计项	b_0	b_1	$S_{(b1)}$	$t_{0.95,n-2}$	$t_{0.95,n-2} \times S_{(b1)}$
统计计算结果	500	0.043	0.122	2.45	0.299

对稳定性考察数据用直线模型进行评估,样品浓度的稳定性测定值与时间点存在如下(线性)关系: $Y = b_1X + b_0$ 。斜率 b_1 的绝对值小于 $S_{(b1)} \times t_{0.05,n-2}$,表明在18个月的检测时间内,锂溶液标准样品稳定性良好。

2.3 标准值的确认

采用原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES),对锂溶液标准样品进行标准值的确认,测定结果见表3。

表3 标准值的确认结果

Tab.3 Confirmed results of standard values

测定方法	测定均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/%	Grubbs 检验
AAS	498	0.99	合格
ICP-OES	499	0.54	合格

对测定数据分别与配制值500 mg/L进行 t 检验,检验结果为 t 值小于查表临界值。说明测定值与配制值具有一致性;由于所用检测标准为AccuStandard的锂标液,所以也说明所研制的锂溶液标准样品,在量值上与AccuStandard的锂标液一致性良好。

2.4 不确定度的评估与计算

锂溶液标准样品的研制结果,不确定度以扩展不确定度计量,由 k 因子值, u_{char} (配制不确定度)、 u_{bb} (均匀性不确定度)和 u_{lis} (长期稳定性不确定度)几部分组成。短期稳定性的影响因素非常小,可忽略不计。

不确定度各个分量可由下列公式计算:

$$u_{\text{char}} = C \sqrt{(u_{(P)}/P)^2 + (u_{(m)}/m) + (u_{(V)}/V)^2} \quad (1)$$

式中 C ——样品的质量浓度,500 mg/L

$u_{(P)}$ 、 $u_{(m)}$ 、 $u_{(V)}$ ——分别为试剂纯度、质量、量具体积引入的不确定度

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{(\text{MS}_{\text{间}} - \text{MS}_{\text{内}})/n} \quad (2)$$

式中 $\text{MS}_{\text{间}}$ 、 $\text{MS}_{\text{内}}$ ——均匀性检验统计数据中的均方

$$u_{\text{lis}} = S_{(b1)} \cdot t \quad (3)$$

式中 $S_{(b1)}$ ——直线斜率的标准偏差

t ——总时间长度,以月为单位

各不确定度分量的计算结果汇总于表4。

表4 不确定度分量的计算结果

Tab.4 Calculation results of uncertainty components

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

不确定度分量	u_{char}	u_{bb}	u_{lis}	k
计算结果	0.32	3.6	2.2	2.0
合成不确定度	$u_{\text{CRM}} = 4.2$			
扩展不确定度	$U_{\text{CRM}} = k \cdot u_{\text{CRM}}$			

扩展不确定度 $U_{\text{CRM}} = k \cdot u_{\text{CRM}} = 2 \times 4.2 = 8.4$ mg/L。

最终锂溶液标准样品的标准值为500 mg/L,相对不确定度以2% (± 10 mg/L)计。

3 结论

锂溶液标准样品的研制,以重量法和容量法制备样品,按照《环境标准样品研复制技术规范》(HJ/T 173—2005),对样品进行均匀性和稳定性考察;用《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》(GB/T 15000.3—2008)规定的方法,对标准样品的标准值进行统计计算,评估标准值的不确定度。经检验,锂溶液标准样品的均匀性良好,稳定性符合国家标准样品的技术要求,稳定期可达18个月以上。经2种不同方法对样品进行测试验证,标准样品的特性量值准确可靠,与美国同类标准样品的量值一致性良好,具有可比性。作为环境监测和化学检测相关实验室的标准计量工具,锂溶液标准样品可用于水质锂分析检测的测定标准,还能用于加标法质量控制、仪器校准、分析方法验证等方面。

参考文献:

- [1] 田建伟,李鹏程,林翎,等. 锂离子动力电池低能耗低污染生产集成控制技术研究[J]. 标准科学,2015(6):34-38.
Tian Jianwei, Li Pengcheng, Lin Ling, et al. Study on integrated production control technology of lithium-ion power batteries with low energy consumption and pollution [J]. Standard Science, 2015(6):34-38 (in Chinese).
- [2] 戴长松,路密,熊岳平,等. 废旧锂离子电池处理处置

- 现状及污染防治对策[J]. 环境科学与技术,2013,36(12M):332-335,401.
- Dai Changsong, Lu Mi, Xiong Yueping, *et al.* The present situation of treatment and disposal of spent lithium-ion battery and its countermeasure of pollution control [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36 (12M): 332-335, 401 (in Chinese).
- [3] 张晓瑜, 兰涛, 武征. 六氟磷酸锂生产的产排污特征分析及污染控制[J]. 有机氟工业, 2013(2): 54-56.
- Zhang Xiaoyu, Lan Tao, Wu Zheng. Characteristics analysis and pollution control of sewage produced in lithium hexafluorophosphate production [J]. Organo-Fluorine Industry, 2013(2): 54-56 (in Chinese).
- [4] 陈旭绯. 群体性环境事件的法律解决之道——比亚迪锂电池污染案思考[J]. 中国环境法治, 2012(2): 52-62.
- Chen Xufei. Legal solution of group environmental incidents—Thinking on the pollution of BYD lithium battery[J]. The Environmental Rule of Law, 2012(2): 52-62 (in Chinese).
- [5] HJ/T 173—2005, 环境标准样品研复制技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- HJ/T 173 - 2005, Technical Specifications for Development of Environmental Reference Materials[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2005 (in Chinese).
- [6] 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: 中国标准出版社, 2008.
- GB/T 15000. 3 - 2008, Directives for the Work of Reference Materials (3)—Reference Materials—General and Statistical Principles for Certification[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).



作者简介: 邢书才(1958—), 男, 北京人, 本科, 教授级高级工程师, 从事环境监测和国家环境标准的研究。

E-mail: 854559360@qq.com

收稿日期: 2018-12-20

(上接第115页)

- 2014, 40(9): 89-92.
- Lu Daofeng, Xu Lezhong, Guo Yongfu, *et al.* Treatment of actual electroplating tail water with hydrolytic acidification and innovated A/O process [J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(9): 89-92 (in Chinese).
- [4] 易阳, 柯水洲, 朱佳, 等. Fenton 氧化法处理电镀有机废水研究[J]. 环境工程, 2017, 35(8): 46-50.
- Yi Yang, Ke Shuizhou, Zhu Jia, *et al.* Study on Fenton oxidation for treating electroplating organic wastewater [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(8): 46-50 (in Chinese).
- [5] 郭方峥, 涂勇, 徐军, 等. 太湖流域电镀园区污水处理厂提标改造工程设计[J]. 中国给水排水, 2017, 33(4): 59-62.
- Guo Fangzheng, Tu Yong, Xu Jun, *et al.* Design of upgrading and reconstruction project of electroplating industrial park wastewater treatment plant in Taihu basin [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(4): 59-62

(in Chinese).



作者简介: 刘玉东(1985—), 男, 山西阳泉人, 硕士, 工程师, 主要从事工业废水处理技术设计与研发工作。

E-mail: 52461268@qq.com

收稿日期: 2019-01-15