

镍释放含量测试方法验证实验

潘希西 陈雪静

宁波市华测检测技术有限公司 浙江 宁波 315000

摘要: 通过人员比对、仪器设备、试剂和物料、方法检出限、精密度、加标回收率、环境设施等多方面的验证, 保证实验室具有镍释放含量测试方法的能力, 也保证了数据的准确性。

关键词: 镍释放; 检出限; 精密度; 人员比对; 回收率

前言: 金属镍释放量检测通常存在于电镀、不锈钢及其它合金中, 镍可能经由长期的皮肤接触而释出, 可能造成严重的过敏及皮肤炎症状。欧盟小金属镍释放检测是针对跟着与皮肤直接及长期接触的各种产品的镍释放测试标准, 包括: 首饰、手表、手机等, 主要针对镍元素的释放。本次实验室通过人机料法环测等方面进行验证, 实验室具有测试能力, 能提供更加准确的测试结果。

1 目的

验证实验室人员是否具备使用镍释放量含量的测试能力。

2 方法简介

本部分适用于插入人体部位的及直接并长期与皮肤接触的物品中释放出的镍含量的测试, 但不包括镜框和太阳镜。

方法原理: 将被测样品放入人造汗液中 (168 ± 2) h, 用ICP-OES测试溶液中溶解的镍的浓度, 镍的释放用微克每平方米每星期 ($\mu\text{cm}^{-2}\cdot\text{week}^{-1}$) 表示。

3 仪器设备验证情况

3.1 方法对测试设备的要求

3.1.1 恒温恒湿箱, 能保持温度为 (30 ± 2) °C

3.1.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪;

3.1.3 pH计, 精确到0.05pH

3.1.4 游标卡尺, 最小刻度为50 μm

3.1.5 带盖子的容器, 非金属的, 不含镍的, 耐硝酸的材料

3.2 目前配备的设备情况

3.2.1 恒温恒湿箱

3.2.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

3.2.3 pH计, 精确到0.05pH

3.2.4 游标卡尺, 最小刻度为50 μm

4 环境条件验证情况

4.1 方法对测试环境的要求

方法对环境无特殊要求。

4.2 目前对环境的设施和监控情况

环境温度: ($10-30$) °C

相对湿度: < 70%

5 标准物质及试剂验证情况

5.1 方法所需标准(物质)溶液及试剂要求

试剂: 硝酸、盐酸、氯化钠、氢氧化钠、DL-乳酸、尿素

标准物质: 镍标准储备液

6 方法验证情况

6.1 方法要求

6.1.1 按照测试分析方法测定镍含量, 检出限为空白样测试值标准偏差的3倍。

6.1.2 曲线相关系数大于等于0.999。

6.1.3 精密度, 测试结果的相对偏差小于10%。

6.2 验证情况

6.2.1 标准曲线配制

6.2.1.1 标准曲线的制作

制作工作曲线的过程如下:

10.0mg/L储备液: 移取1mL1000mg/L的Ni标准溶液于100mL容量瓶中, 用含有1%HNO₃的人造汗液定容;

10 μg /L工作曲线点(Std1): 移取0.1mL 10mg/L的Ni中间液于100mL容量瓶中, 用含有1%HNO₃的人造汗液定容;

20 μg /L工作曲线点(Std2): 移取0.2mL 10mg/L的Ni中间液于100mL容量瓶中, 用含有1%HNO₃的人造汗液定容;

50 μg /L工作曲线点(Std3): 移取0.5mL 10mg/L的Ni中间液于100mL容量瓶中, 用含有1%HNO₃的人造汗液定容;

100 μg /L工作曲线点(Std4): 移取1mL 10mg/L的Ni中间液于100mL容量瓶中, 用含有1%HNO₃的人造汗液定容;

500 μg /L工作曲线点(Std5): 移取5mL 10mg/L的Ni

中间液于100mL容量瓶中，用含有1% HNO_3 的人造汗液定容；

6.2.2 线性相关系数

用电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-OES）测试配制好的校准溶液，所配校准溶液的标准曲线为 $y = 5.258x + 8.287$ ，相关系数 $R^2 = 0.9999$ ；

6.2.3 方法检出限

制作空白溶液的过程如下：取20只干净的15mL塑料离心管，向每个15mL离心管中加入2mL的人造汗液，将溶液置于恒温恒湿箱中， $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下放置（ 168 ± 2 ）h定容5mL后上机测试。20个空白溶液用ICP-

OES测试，所得实验数据如表1：

表1 方法检出限

均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.229
标准偏差SD ($\mu\text{g/L}$)	0.737
方法检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{week}^{-1}$)	0.11

6.2.4 精密度

取已知面积中镍的浓度为0，加入0.05mL 10mg/L的镍标准溶液，按照作业指导书使其经历整个前处理过程，然后上机分析。如此每个浓度系列测定7个样品加标得到本方法的精密度，如表2所示：

表2 样品加标回收样品的数据和精密度

序号	1	2	3	4	5	6	7	RSD (%)
镍($\mu\text{g/L}$)	100.51	100.110	100.031	98.024	97.630	98.629	98.211	1.18

6.2.5 加标回收率

取已知面积中镍的浓度为0，加入0.05mL 10mg/L的镍标准溶液，按照作业指导书使其经历整个前处理过

程，然后上机分析。如此每个浓度系列测定7个样品加标得到本方法的回收率，如表3所示：

表3 加标回收实验数据

		1	2	3	4	5	6	7	平均回收率
镍	测试浓度($\mu\text{g/L}$)	100.51	100.110	100.031	98.024	97.630	98.629	98.211	99.00
	加标回收率 (%)	100.5	100.1	100.0	98.0	97.6	98.6	98.2	

6.2.6 人员比对

两个实验人员（001和002）取同样面积的同种样品，镍的浓度为0，加入0.2mL 10mg/L的镍标准溶液，测

定镍释放含量，每个人做三个平行样，按照作业指导书使其经历整个前处理过程，然后上机。其实验结果如表4所示：

表4 人员对比实验的实验数据

测试结果	人员001			人员002		
	001-1	001-2	001-3	002-1	002-2	002-3
镍($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{week}^{-1}$)	2.0	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2

通过比对两组数据中的镍含量进行两个正态总体平均值的显著性检验。通过公式计算可以得出：

表5 数据计算结果

比对元素	\bar{x}_A	n_A	S_A	\bar{x}_B	n_B	S_B
镍($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{week}^{-1}$)	2.1	3	0.058	2.2	3	0.058

首先使用F检验法：

计算得到 $F_{\text{镍}} = 1$

查F值表， $P = 0.95$ ， $f_{\text{大}} = 2$ ， $f_{\text{小}} = 2$ 。查得 $F_{\text{表}} = 19.00$ ，则 $F < F_{\text{表}}$ ，说明两组测定值的标准偏差之间不存在显著性差异。

接着进行t检验法：

计算得到 $s_{\text{镍}} = 0.058$ ， $t_{\text{镍}} = 0$

查t值表 $P = 0.95$ ， $f = n_1 + n_2 - 2 = 4$ 。查得 $t_{\text{表}} = 2.78$ ，则 $t < t_{\text{表}}$ ，所以不存在显著性差异。

由以上结果可以得出，两个实验人员的人员比对实验合格。

综上列出了各验证项目的验证情况，均符合要求，详见下表：

序号	验证项目	相关标准要求	验证情况	验证结果
6.2.2	线性相关系数	≥ 0.999	镍：0.9999	合格

续表:

序号	验证项目	相关标准要求	验证情况	验证结果
6.2.3	检出限	0.5μg / cm ² /week	镍DL = 0.11μg / cm ² /week	合格
6.2.4	精密度	< 10%	1.18%	合格
6.2.5	加标回收率	80-120%	99.00%	合格
6.2.6	人员比对	$s = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$ $t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$	T镍 = 0	合格

7 结论

从仪器设备验证情况、环境条件验证情况、人员能力验证情况、标准物质验证情况几个方面均符合标准的要求。

从方法验证的实际结果可以得出实验室在本标准的各项技术参数上基本能够满足相关要求。

因此，实验室具备使用该方法的能力。

参考文献

[1] 《Reference test method for release of nickel from

all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin》(EN 1811:2023)

[2]金献忠,郑曙昭,李荣专.ICP-AES测定室内装饰装修用水性墙面涂料中可溶性重金属Pb,Cd,Cr[J].光谱学与光谱分析,2020,24(9):19.

[3]刘婷,谢维斌,徐子刚.微波消解-ICP/AES法测定染整助剂中8种重金属含量[J].染整技术,2019,35(12).