

# ICP-MS 测定贻贝中微量元素及不确定度的评定

赵彤<sup>1</sup> 郝丽 王磊 张建宁 李安

(大连市产品质量监督检验所 辽宁省大连市沙河口区万岁街 68-2 号 116021)

**摘要** 样品经微波消解, 以 In、Rh、Re 为内标校正体系, 采用微波消解、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 对贻贝中多种重金属元素进行同时测定, 确立了贻贝中多种微量元素含量的 ICP-MS 分析方法, 测定结果的相对标准偏差均小于 7%, 该方法具有简便、快速、灵敏度高、重现性好等优点。同时以贻贝中镉为例对不确定度的评定程序举例说明。

**关键词** 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS), 贻贝, 微量元素, 不确定度。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)05-0874-04

## 1 前言

近年来重金属对生物体尤其底栖滤食性的双壳贝类的污染愈来愈严重, 贻贝作为一类沿岸底栖双壳类海洋动物, 对多种污染物有较强的生物富集能力, 人类食用了这些含重金属超标的鱼贝类等生物会造成不同程度的中毒现象。影响贝类体内重金属 Cd、As、Pb、Hg 含量的主要因素是水体中的重金属含量, 重金属在贝类体内的富集程度由高至低依次为 Cd、As、Pb、Hg<sup>[1,2]</sup>。

目前, 不确定度已在许多实验室和计量机构使用, 测量不确定度是评定测量水平的指标, 是判定测量结果可靠程度的依据。本方法参照 JJF1059-1999<sup>[3]</sup> 技术规范, 以贻贝中 Cd 为例对方法的不确定度进行了评定。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

Aglient 7500a 型 ICP-MS (美国安捷伦公司); MWS-3+ 型微波消解仪、密闭高压消解罐 (德国 Berghof 公司); 内标元素混合溶液 (In、Rh、Re): 10mg/L (美国安捷伦公司); 多元素混合标液 (Pb、As、Cd): 10mg/L (美国安捷伦公司); 汞单元素标准溶液: 1000mg/L 国家标准物质中心; 汞标准使用液: 1.0mg/L (吸取 0.50mL 汞单元素标准溶液用 2% 硝酸稀释至 500mL); 硝酸、过氧化氢: 优级纯; 去离子水: Milli-Q 超纯水。

### 2.2 分析方法

#### 2.2.1 样品溶液制备

称取 0.2—0.3g (精确至 0.0001g) 贻贝标准物质各 10 份于聚四氟乙烯微波消解罐中, 加硝酸 5—6mL, 再加入过氧化氢 (30%) 1—2mL, 进行微波消解。冷却至室温, 用去离子水少量多次洗涤消

<sup>1</sup> 联系人, 电话: (0411)84603906; E-mail: zhaotong@dlzjs.org

作者简介: 赵彤 (1981—), 男, 辽宁省大连市人, 工程师, 从事无机元素分析工作。

收稿日期: 2008-04-11; 接受日期: 2008-04-21

化罐, 洗液合并于 50mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀备用。

## 2.2.2 校准曲线绘制

吸取不同体积的多元素混合标液, 用 2% 硝酸稀释 100mL, 制成浓度为 0、10、20、30、40、50ng/mL 的混合标准溶液曲线, 其中汞的浓度为 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ng/mL。采用内标法测定, 内标等效浓度为 30ng/mL。

# 3 结果与讨论

## 3.1 仪器工作参数

仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
等离子体氩气流速(L · min <sup>-1</sup> )	15.0	采样深度(mm)	7.9
载气流速(L · min <sup>-1</sup> )	1.16	重复次数	2
RF 功率(W)	1300	雾化室温度(°C)	2

## 3.2 分析结果

在优化的仪器工作参数下, 依次对校准曲线、样品溶液进行测定, 分析结果见表 2。

表 2 分析结果

(mg/kg)

测定元素	测定值										平均值	RSD(%)	标准值
Cd	6.33	6.41	6.02	6.15	6.38	6.22	6.01	6.24	6.13	6.26	6.22	2.23	6.1
As	4.34	4.62	4.41	4.28	4.3	4.68	4.55	4.41	4.53	4.26	4.44	3.18	4.5
Pb	1.91	1.99	2.01	1.89	1.94	1.9	2.11	1.87	2.03	1.89	1.95	3.79	1.96
Hg	0.069	0.061	0.063	0.071	0.07	0.068	0.059	0.065	0.072	0.066	0.066	6.26	0.067

# 4 不确定度评定

## 4.1 不确定度评定数学模型

以贻贝中镉(Cd)的测定为例, 计算不确定度, 测量数学模型为:

$$X_{(Cd)} = \frac{C \times V \times 10^{-6}}{m \times 10^{-3}}$$

其中:  $X_{(Cd)}$ ——试样中 Cd 的浓度, mg/kg; C——由校准曲线查得待测元素的浓度, ng/mL; V——试样定容体积, mL; m——试样重量, g。由此计算公式, 讨论各分量的不确定度。

## 4.2 不确定度的来源识别和分析

见表 3。

测量结果重复性产生的不确定度, 包含了称重、消解、定容等过程重复性产生的不确定度。

## 4.3 标准不确定度分量的量化

### 4.3.1 称量的不确定度 $u_{rel}(m)$

万分之一天平精度为 0.1mg, 按均匀分布计算, 其不确定度为:  $u(m) = 0.1 / \sqrt{3} = 0.058(\text{mg})$ , 平均称样量为 0.2501g, 称量的相对不确定度为:  $u_{rel}(m) = 0.058 / 250.1 = 0.023\%$ 。

### 4.3.2 定容产生的不确定度 $u_{rel}(V)$

JJG196-2006<sup>[4]</sup> 规定, 20°C 时 50mL A 级容量瓶的允许差为 0.050mL, 按均匀分布计算, 由此带来的不确定度为:  $0.050 / \sqrt{3} = 0.029(\text{mL})$ ; 实验室温度条件  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 、水体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}$ 。

$10^{-4}$ , 温度差异引起体积的变化为:  $50 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.032(\text{mL})$ , 按均匀分布计算, 温度引起的不准确度为:  $0.032 / \sqrt{3} = 0.018(\text{mL})$ 。50mL 容量瓶体积的标准不准确度为:  $u(V) = \sqrt{(0.029)^2 + (0.018)^2} = 0.034(\text{mL})$ , 相对不确定度为:  $u_{\text{rel}}(V) = 0.034 / 50 = 0.068\%$ 。

表 3 不确定度来源

不确定度来源	标准不确定度	相对标准不确定度
贻贝样品的称重、消解、定容	称重过程 $u(m)$	$u_{\text{rel}}(m)$
	定容过程 $u(V)$	$u_{\text{rel}}(V)$
标准溶液	纯度 $u(Q)$	$u_{\text{rel}}(Q)$
	稀释 $u(f)$	$u_{\text{rel}}(f)$
ICP-MS 校准方法 结果的重复性	校准曲线拟合 $u(\text{cal})$	$u_{\text{rel}}(\text{cal})$
	算术平均值 $u(\bar{x})$	$u_{\text{rel}}(\bar{x})$

#### 4. 3. 3 标准溶液纯度的不确定度 $u_{\text{rel}}(Q)$

镉(Cd)标准溶液浓度为  $(9.880 \pm 0.5\%) \text{Lg} / \text{mL}$ , 按均匀分布, 则镉(Cd)标准相对不确定度为:  $u(\text{Cd}) = \frac{0.5\%}{3} = 0.29\%$ 。

#### 4. 3. 4 标准溶液稀释过程引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(f)$

移液管的不确定度: 0.5mL 刻度移液管允许差为 2.0%, 按照均匀分布:  $u(V_{\text{移}1}) = \frac{500 \times 2.0\%}{3} = 5.8\text{mL}$ , 实验室温度在  $\pm 3^\circ\text{C}$  之间变动, 温度差异引起体积的变化为:  $500 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.32\text{mL}$ , 按均匀分布计算, 标准不准确度为  $u(V_{\text{移}2}) = 0.32 / \sqrt{3} = 0.18(\text{mL})$ 。则移液管带来的合成不确定度:  $u(V_{\text{移}}) = \sqrt{u^2(V_{\text{移}1}) + u^2(V_{\text{移}2})} = \sqrt{(5.82)^2 + (0.182)^2} = 5.8\text{mL}$ , 相对不确定度为  $u_{\text{rel}}(V_{\text{移}}) = \frac{u(V_{\text{移}})}{V_{\text{移}}} \times 100\% = \frac{5.8}{500} \times 100\% = 1.2\%$ 。

容量瓶体积带来的不确定度:  $20^\circ\text{C}$  时 100mL A 级容量瓶计量校准其允许差为  $\pm 0.10\text{mL}$ , 按均匀分布计算, 标准不确定度  $u(V_{\text{容}1}) = 0.10 / \sqrt{3} = 0.058\text{mL}$ 。实验室温度在  $\pm 3^\circ\text{C}$  之间变动, 温度差异引起体积的变化为  $100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.063\text{mL}$ , 标准不准确度为:  $u(V_{\text{容}2}) = 0.063 / \sqrt{3} = 0.036\text{mL}$ , 100mL 容量瓶体积的标准不准确度为:  $u(V_{\text{容}}) = \sqrt{u^2(V_{\text{容}1}) + u^2(V_{\text{容}2})} = \sqrt{(0.058)^2 + (0.036)^2} = 0.068\text{mL}$ , 相对不准确度  $u_{\text{rel}}(V_{\text{容}}) = 100\% = \frac{0.068}{100} \times 100\% = 0.068\%$ 。

配制标准溶液稀释带来的不确定度  $u_{\text{rel}}(f)$ : 取 0.5mL 10Lg/mL 镉(Cd)标液定容至 100mL 容量瓶中, 得 50ng/mL 镉(Cd)的标液。

$$u_{\text{rel}}(f) = \sqrt{u_{\text{rel}}(M)^2 + u_{\text{rel}}(V)^2} = \sqrt{(1.2\%)^2 + (0.068\%)^2} = 1.2\%$$

#### 4. 3. 5 校准曲线拟合产生的不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{cal})$

采用 5 个浓度水平 Cd 标准溶液, 分别测定 2 次, 得到相应的计数率  $y$ , 用最小二乘法拟合, 得到直线方程  $y = aC + b = 0.0231C + 0.0117$ 。本试验对样品进行了 10 次测量, 求得平均质量浓度为  $31.1\text{ng} / \text{mL}$ , 因此由校准曲线拟合带来的标准不确定度可以下式表示:

$$u(\text{cal}) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_0 - \bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_{0j} - \bar{C}_0)^2}}$$

式中:  $b$ ——斜率;  $S_R$ ——回归曲线的剩余标准差(残差的标准差);  $p$ ——待测样品的重复测定次数 ( $p = 10$ );  $n$ ——回归曲线的点数  $n = 10$ (每个标准溶液浓度进行 2 次测量共 10 次);  $\bar{C}$ ——待测样品

浓度的平均值;  $C_0$ ——回归曲线各点浓度的平均值;  $C_{0j}$ ——各标准液浓度值。

$$\text{其中 } C_0 = \frac{\sum_{j=1}^n C_{0j}}{n} = \frac{(10+20+30+40+50) \times 2}{10} = 30 \text{ ng/mL}$$

$$S_R = \frac{\sum_{j=1}^n [A_{0j} - (a + bC_{0j})]^2}{n-2} = 0.030 \text{ ng/mL} \quad \text{式中: } A_{0j} \text{ 各标准液的实际响应值; } a + bC_{0j} \text{ 根据}$$

回归曲线算出来的理论值;

$$u(\text{cal}) = \frac{0.030}{0.0231} \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{10} + \frac{(30-31.1)^2}{1000}} = 0.58 \text{ ng/mL}$$

$$u_{\text{rel}}(\text{cal}) = \frac{0.58}{31.1} = 1.9\%$$

#### 4.3.6 结果的重复性产生的不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{x})$

在重复性条件下,对贻贝进行了 10 次独立测试,标准偏差为  $S = 0.139$ ,则算术平均值的不确定

$$\text{度 } u(\bar{x}) = S / \sqrt{N} = 0.044, \text{ 则 } u_{\text{rel}}(\bar{x}) = \frac{u\bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.044}{6.22} \times 100\% = 0.71\%。$$

#### 4.4 合成不确定度

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(Q)^2 + u_{\text{rel}}(f)^2 + u_{\text{rel}}(\text{cal})^2 + u_{\text{rel}}(\bar{x})^2}$$

$$= \sqrt{(0.023\%)^2 + (0.068\%)^2 + (0.29\%)^2 + (1.2\%)^2 + (1.9\%)^2 + (0.71\%)^2} = 2.4\%$$

则  $u_c = u_{\text{rel}} \times X = 2.4\% \times 6.22 = 0.15 \text{ mg/kg}$

#### 4.5 扩展不确定度

当包含因子  $k = 2$  时,则  $U = u_c \times K = 0.15 \times 2 = 0.30 \text{ mg/kg}$

#### 4.6 报告结果

$$6.22 \pm 0.30 \text{ mg/kg} (k = 2)$$

### 参考文献

- [1] 励建荣,李学鹏,王丽,段青源. 贝类对重金属的吸收转运与累积规律研究进展[J]. 水产科学, 2007, 26(1): 51—53.
- [2] 徐轲,杨颖,李志恩. 海洋环境中重金属在贝类体内的蓄积分析[J]. 海洋通报, 2007, 26(5): 117—118.
- [3] 中华人民共和国技术规范. 测量不确定度评定与表示[S]. JJF 1059-1999. 北京: 中国标准出版社, 1999. 10—23.
- [4] 中华人民共和国技术规范. 常用玻璃量器检定规程[S]. JJG 196-2006. 北京: 中国标准出版社, 2006. 5—6.

## Determination of Trace Elements in Mussel by ICP-MS and Evaluation of Uncertainty

ZHAO Tong HAO Li WANG Lei ZHANG Jian-Ning LI An  
(Dalian Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Dalian, Liaoning 116021, P. R. China)

**Abstract** A method was developed for simultaneous determination of trace elements in mussel by ICP-MS Spectrometry. Microwave digest technique was used for decomposition of the mussel samples. In, Rh and Re were employed as internal standards to eliminate the interference of the matrix. The relative standard deviation(RSD) is less than 7%(n= 10). The method is accurate, simple, sensitive and rapid for determinations of these elements in mussel. The uncertainty for the determination of Cd in mussel by ICP-MS was canalized as example.

**Key words** ICP-MS, Mussel, Trace Elements, Uncertainty.