

文章编号:1674-7054(2010)01-0031-06

微波消解 ICP-MS 测定土壤中铅、镉的不确定度评估

冯信平

(中国热带农业科学院 分析测试中心, 海南 海口 571101)

摘 要: 通过创建数学模型并选择评估的方法, 分析了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中铅、镉的不确定度的主要来源, 对分析过程中的样品称量、消解、定容体积、标准配制、曲线拟合和重复性等6个不确定分量进行分析和合成, 计算出铅、镉的扩展不确定度, 为系统分析检测结果的准确程度和方法的可靠性研究提供参考。

关键词: 不确定度; ICP-MS; 土壤; 微波消解; 金属元素

中图分类号: S 151.9⁺³

文献标志码: A

应用 ICP-MS 开展的研究测试工作主要有环境分析、临床医学、药学、核医学、食品及化妆品的安全性评价、电子工业中痕量金属元素分析、地球科学和其他科学研究^[1-3]。ICP-MS 法不但操作简便快速, 而且具有测定灵敏度高、检出限低、选择性好、线性范围宽和多元素同时测定等优点, 是目前最好的元素分析方法之一^[4-6]。微波消解具有消耗样品和试剂少、消解彻底、避免玷污和损失、快速简便、准确度高及精密度好等优点, 是一种较理想的前处理方法^[7], 也是土壤消解的最好方法。目前, 不确定度已被许多实验室和计量机构使用, 测量的不确定度是评定测量水平的重要指标, 是判定测量结果可靠程度的依据, 对分析方法的评估更具有科学性。铅、镉是重金属对环境污染的最主要元素, ICP-MS 是检测该元素的最可靠的分析仪器, 对其不确定度的研究, 揭示了目前铅、镉测定可靠性的水平, 具有非常重要的实用性。目前, 用不确定度对分析方法评估的研究逐渐增多, 但采用回归分析计算不确定度的研究较少, 并且缺乏计算的规范性。笔者采用 HNO₃-HCl-HF 体系, 参照 JJF1059-1999 技术规范^[8], 以测定土壤中铅、镉为例, 对方法的不确定度进行了评定, 并应用 ICP-MS 系统研究分析了土壤中铅、镉在整个测试分析过程中引入的不确定度, 旨在为系统分析检测结果的准确程度和方法的可靠性研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器 XSERIES 2 ICP-MS 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 科技有限公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 科技有限公司); CEM MARS 型微波消解系统(美国 CEM 公司); AB204-N 型电子分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。玻璃器皿等用具均经过 $\varphi = 10\%$ 的硝酸浸泡 48 h 后, 用超纯水洗净。

1.1.2 试剂 标准贮备液: $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd, Pb 混合标准溶液, 国家钢铁研究总院提供; 内标溶液: $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ¹¹⁴In 标准溶液, 国家钢铁研究总院提供; 硝酸: 优级纯, 广州化学试剂厂生产; 盐酸: 优级纯, 广州化学试剂厂生产; 氢氟酸: 优级纯, 广州化学试剂厂生产; CP-MS 调谐溶液: $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Li, Co, In, U

收稿日期: 2009-09-09

基金项目: 海南省自然科学基金(807046)和中国热带农业科学院院基金项目(Rky0702)

作者简介: 冯信平(1961-), 男, 云南个旧人, 中国热带农业科学院分析测试中心高级工程师。

混合标准溶液,国家钢铁研究总院提供;超纯水:18.2 MΩ·cm,由 Milli-Q 超纯水系统制得,用于配置所有标准溶液与样品溶液。

1.2 方法

1.2.1 仪器工作条件 功率:1 380 W;冷却气流速:15 L·min⁻¹;载气流速:1.06 L·min⁻¹;采样深度:6.5 mm;分析模式:跳峰;氧化物:CeO⁺/Ce⁺ < 1%;双电荷:Ce²⁺/Ce⁺ < 2%;内标加入方式:在线加入。

1.2.2 样品前处理 精确称取 0.100 0 g 土壤样品,置于硝酸浸泡后洗净的消解罐中,加入 3 mL 硝酸,1 mL 盐酸,1 mL 氢氟酸,加盖,放入微波炉中,按预先设定的消解程序加热。消解程序结束后,冷却至常温,打开密闭消解罐,将样品消解液转移至干净的 50 mL 塑料容量瓶,用少量超纯水洗涤 3 ~ 4 次,洗涤液合并于容量瓶中,定容至 50 mL,混匀,随同样品进行空白试验。

1.2.3 测量方法 样品经灰化或酸消解后进入电感耦合等离子体质谱仪,在等离子体的高温作用下,样品去溶剂化、原子化、离子化进入质谱检测器,通过筛选不同质核比(m/z)离子分析计数,离子的每秒计数值 CPS(Counter second)与浓度成正比,与标准系列比较定量^[9-10]。

2 方法不确定度的评价

根据下面的计算公式,计算各分量的不确定度。

$$\text{计算公式为 } X = \frac{C \times V \times 10^{-6}}{m \times 10^{-3}},$$

式中 X—试样中 Pb, Cd 的质量浓度(mg·kg⁻¹); C—由标准曲线查得待测元素的质量浓度(μg·L⁻¹); V—试样定容体积(mL); m—试样质量(g)。

2.1 A 类不确定度

铅的测定值为 0.22, 0.22, 0.24, 0.21, 0.23, 0.23 mg·kg⁻¹, 镉的测定值为 0.017, 0.016, 0.017, 0.018, 0.018, 0.019 mg·kg⁻¹。

铅标准偏差(SD)为 0.01 mg·kg⁻¹, A 类不确定度为

$$U(A) = \frac{SD}{\sqrt{n}} = \frac{0.01}{\sqrt{6}} = 0.0041 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}。$$

铅相对不确定度为

$$U_{\text{rel}}(A) = U(A)/\bar{X} = 0.0041 / 0.23 = 1.8\%。$$

镉相对不确定度为

$$U_{\text{rel}}(A) = U(A)/\bar{X} = 0.00041 / 0.17 = 2.4\%。$$

2.2 B 类不确定度

2.2.1 样品称量天平 and 称量重复性的不确定度及合成 样品称量所用天平最小分度值为 0.1 mg 电子天平,按均匀分布(B 类评定)计算,其不确定度为 $u(m) = 0.1/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mg}$,称样量为 0.110 9 g,相对不确定度为 $U_{\text{rel}}(m) = 0.058 / 110.9 = 0.05\%$ 。

2.2.2 定容产生的不确定度 JJG196-2006 规定^[11], 20℃ 时 100 mL A 级容量瓶的允许差为 0.1 mL,按均匀分布计算,由此带来的不确定度为 $0.1/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mL}$;实验室温度条件为 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$,水体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} ,温度差异引起体积的变化为 $100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.063 \text{ mL}$,按均匀分布计算,温度引起的不确定度为 $0.063/\sqrt{3} = 0.036 \text{ mL}$ 。100 mL 容量瓶体积的标准不确定度为

$$U(V_{100}) = \sqrt{(0.058)^2 + (0.036)^2} = 0.068 \text{ mL};$$

相对不确定度为

$$U_{\text{rel}}(V_{100}) = 0.068 / 100 = 0.068\%。$$

2.2.3 标准储备液的不确定度 标准溶液浓度为 $(1\ 000 \pm 1)\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($k=3$), 则标准储备液的标准不确定度为

$$U(\text{Pb, Cd}) = \frac{1}{3} = 0.33\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$U_{\text{rel}}(\text{Pb, Cd}) = \frac{0.33}{1\ 000} = 0.033\%。$$

2.2.4 消解过程的不确定度 由于样品消化不完全或消解过程中导致元素的损失、污染及消化液转移过程的损失等, 将使土壤中元素不能 100% 进入到测试液中, 样品的回收率为 89.6% ~ 110.2%, 因此样品回收率的不确定度按 JJF1059-1999 计算为 $U_{\text{rel}}^2(\text{Rec}) = \frac{(b_1 + b_2)}{12}$,

$$b_1 = 110.2 - 100 = 10.2\%, b_2 = 100 - 89.6 = 10.4\%, \text{即: } U_{\text{rel}}(\text{Rec}) = 5.95\%。$$

2.2.5 稀释过程引入的不确定度 1) 可调移液器的不确定度 根据 JJG196-2006 中规定, 可调移液器吸取 1 mL 溶液时允许差为 1.5%, 按照均匀分布为

$$U(V_1) = \frac{1\ 000 \times 1.5\%}{\sqrt{3}} = 8.66\ \mu\text{L},$$

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 $1\ 000 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.63\ \mu\text{L}$, 按均匀分布计算, 标准不确定度为

$$U(V_2) = \frac{0.63}{\sqrt{3}} = 0.36\ \mu\text{L},$$

移液器带来的合成不确定度为

$$U(V) = \sqrt{V_1^2 + V_2^2} = \sqrt{8.66^2 + 0.36^2} = 8.67\ \mu\text{L},$$

相对不确定度为

$$U_{\text{rel}}(V) = \frac{U(V)}{V} = \frac{8.67}{1\ 000} = 0.87\%。$$

2) 容量瓶体积带来的不确定度 20 $^\circ\text{C}$ 时 100 mL A 级容量瓶计量校准的允许差为 $\pm 0.10\ \text{mL}$, 按均匀分布计算, 标准不确定度为 $U(V_1) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058\ \text{mL}$ 。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 $100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.063\ \text{mL}$, 标准不确定度为: $U(V_2) = \frac{0.063}{\sqrt{3}} = 0.036\ \text{mL}$, 100 mL 容

量瓶体积的标准不确定度为 $U(V_{100}) = \sqrt{0.058^2 + 0.036^2} = 0.068\ \text{mL}$, 相对不确定度为 $U_{\text{rel}}(V) = 0.068/100 = 0.068\%$ 。

3) 稀释因子带来的不确定度 取 1.0 mL $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准液定容至 100 mL 容量瓶中, 得 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准液。取 0.2 mL 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准液定容至 100 mL 容量瓶中, 得 20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的使用液。

$$U_{\text{rel}}(f_{100}) = \sqrt{(0.87\%)^2 + (0.068\%)^2} = 0.87\%,$$

因此, 由标准物质引入的相对不确定度为

$$U_{\text{rel}}(b) = \sqrt{(0.87\%)^2 + (0.87\%)^2 + (0.033\%)^2} = 1.2\%。$$

2.2.6 标准曲线拟合产生的不确定度 采用 5 个浓度水平的标准溶液, 分别测定 3 次, 得到相应的计数率 y , 用最小二乘法拟合, 得到直线方程 $A = a + bx$, 本试验对样品进行了 6 次测量, 由标准曲线拟合带来的不确定度可由下式表示

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (bx_i + a)]^2}{n-2}}, \quad (1)$$

$$u(x_0) = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (2)$$

式中: S 为残差标准偏差, n 为测试标准溶液的次数, p 为测试样品的次数, x_0 为样品液中铅、镉的含量, x 为不同标准溶液的平均值, i 指第几个标准溶液, j 指标准曲线的测量次数。

ICP-MS 仪器调谐至参数最佳化条件, 采用 5 个浓度水平铅标准溶液, 分别重复测定 3 次, 得到相应的 CPS (Countper second) 平均值 (见表 1)。

表 1 铅标准曲线拟合产生的相对不确定度计算

强度值(A_1)	强度值(A_2)	强度值(A_3)	强度均数	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$[A_i - (bx_i + a)]^2$	$[A_i - (bx_i + a)]^2$	$[A_i - (bx_i + a)]$
28 612	28 565	28 565	28 580.7	1.0	23.04	2 683.24	2 683.24
57 352	57 130	57 130	57 204	2.0	28 156.84	2 937.64	2 937.64
114 426	114 362	114 260	114 349.37	4.0	11 449	1 849	3 481
228 573	228 634	228 520	228 575.77	8.0	243.36	2 061.16	4705.96
571 365	571 524	571 300	571 396.37	20.0	1 049.76	16 027.56	9486.76
a (截距)	b (斜率)	S		$(x_0 - x)^2$	$\sum (x_i - x)^2$	结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$u(x_0)$
49.4	28 567.4	83.10		23.74	240	2.13	0.002 4
P	n						
2	15						

铅标准曲线拟合产生的相对不确定度为

$$U_{\text{rel}}(x_b) = \frac{U(X)}{X} = \frac{0.002\ 4}{2.13} = 0.11\%。$$

ICP-MS 仪器调谐至参数最佳化条件, 采用 5 个浓度水平镉标准溶液, 分别重复测定 3 次, 得到相应的 CPS (Countper second) 平均值 (见表 2)。

表 2 镉标准曲线拟合产生的相对不确定度计算

强度值(A_1)	强度值(A_2)	强度值(A_3)	强度均数	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$[A_i - (bx_i + a)]^2$	$[A_i - (bx_i + a)]^2$	$[A_i - (bx_i + a)]$
2 577	2 563	2 548	2 562.7	1.0	1 255.521 111	2 443.654 444	4 151.654 444
5 139	5 126	5 159	5 141.3	2.0	2 184.523 735	3 568.734 846	714.968 179
10 465	10 252	10 673	10 463.3	4.0	17 596.022 5	6 456.122 5	116 042.422 5
20 648	20 504	20 637	20 596.3	8.0	503.005 216	14 779.805 22	130.594 104 9
51 475	51 260	51 758	51 497.7	20.0	914.390 401 2	60 142.112 62	63 888.179 29
a (截距)	b (斜率)	S		$(x_0 - x)^2$	$\sum (x_i - x)^2$	结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$u(x_0)$
39.13	2 573.3	150.59		5.616 9	240	4.63	0.045
P	n						
2	15						

镉标准曲线拟合产生的相对不确定度为

$$U_{\text{rel}}(x_b) = \frac{U(X)}{X} = \frac{0.045}{4.63} = 0.97\%。$$

2.3 相对合成标准不确定度及扩展不确定度

相对合成标准不确定度为

$$U_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\text{pre}) + u_{\text{rel}}^2(v_{100}) + u_{\text{rel}}^2(b) + u_{\text{rel}}^2(x_b) + u_{\text{rel}}^2(A)}。$$

合成标准不确定度为

$$u = \frac{x \times v \times f}{1\ 000 \times m} U_{\text{rel}}$$

铅的不确定度为

$$U_{\text{rel}}(w_{\text{Pb}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\text{pre}) + u_{\text{rel}}^2(v_{100}) + u_{\text{rel}}^2(b) + u_{\text{rel}}^2(x_b) + u_{\text{rel}}^2(A)} =$$

$$\sqrt{0.05^2 + 5.95^2 + 0.068^2 + 1.2^2 + 0.11^2 + 1.8^2} = 6.33 \%。$$

$$u = \frac{x \times v \times f}{1\,000 \times m} U_{\text{rel}} = \frac{2.13 \times 100 \times 1}{1\,000 \times 0.110\,9} \times 6.33 \% = 0.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

置信概率为 95% 时,取包含因子 $K=2$,则扩展不确定度为

$$U(w_{\text{Pb}}) = k \cdot u(w_{\text{Pb}}) = 2 \times 0.12 = 0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}。$$

镉的不确定度为

$$U_{\text{rel}}(w_{\text{Pb}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\text{pre}) + u_{\text{rel}}^2(v_{100}) + u_{\text{rel}}^2(b) + u_{\text{rel}}^2(x_b) + u_{\text{rel}}^2(A)} =$$

$$\sqrt{0.05^2 + 5.95^2 + 0.068^2 + 1.2^2 + 0.97^2 + 2.4^2} = 6.60 \%。$$

$$u = \frac{x \times v \times f}{1\,000 \times m} U_{\text{rel}} = \frac{4.63 \times 100 \times 1}{1\,000 \times 0.110\,9} \times 6.60 \% = 0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}。$$

置信概率为 95% 时,取包含因子 $K=2$,则扩展不确定度为

$$U(w_{\text{Pb}}) = k \cdot u(w_{\text{Pb}}) = 2 \times 0.28 = 0.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}。$$

分析结果报告为

$$\text{Pb} = 1.92 \pm 0.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}; \text{Cd} = 4.17 \pm 0.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}。$$

3 结 论

1) 用 HNO_3 - HCl - HF 体系,消解效果好,操作简单。土壤消解方法主要有电热板消解法、高压密闭消解法和微波消解法,微波消解具有消耗样品和试剂少、消解彻底、避免玷污和损失、快速简便、准确度高以及精密度好等优点,是一种较理想的前处理方法。

2) 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定了各类土壤样品中的 Cd 和 Pb 等元素,方法简便、快速、准确^[12-15]。

3) 测量不确定度评定可明确实验室质控管理目标,本实验以主要监测元素 Pb 和 Cd 为例计算 ICP-MS 测定土壤金属元素的扩展不确定度,以期在土壤研究和实际监测工作中提供更科学、完整的检测数据。准确评估了土壤样品中铅、镉测定的最可靠程度。用不确定度对分析方法进行评估是目前较科学的方法,美欧等国家的先进实验室采用较早,我国的实验室近年来才开始推广。本研究主要着眼于方法的系统性和实际应用方面,对不同的分析仪器、方法以及不同的分析对象都具有参考意义。

参考文献:

- [1] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 王小平, 马以瑾, 伊藤光雄. 密封消解 ICP-AES 和 ICP-MS 测定中日两国茶叶中 23 种矿质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1703-1707.
- [3] 王松君. 改进的等离子体原子发射光谱分析技术在矿产勘查样品中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007: 139-151.
- [4] 陈国友. 微波消解 ICP-MS 法同时测定蔬菜中 14 种元素[J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 742-745.
- [5] CHEN J G, CHEN H W, JIN X Z, *et al.* Determination of ultra-trace amount methyl-, phenyl- and inorganic mercury in environmental and biological samples by liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction preconcentration [J]. *Talanta*, 2009, 77(4): 1381-1387.
- [6] CHO T H, PARK S M, YOSHIO M, *et al.* Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 142(1/2): 306-312.
- [7] 郑永军, 孔波, 赵斌. 微波消解/等离子体发射光谱法测定宁夏枸杞中的多元素[J]. 广东微量元素科学, 2005, 2(12): 42-44.

- [8] 中华人民共和国技术规范. JJF1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999: 10-23.
- [9] 彭荣飞, 林国帧, 甘平胜, 等. ICP-MS 直接测定血液中的痕量有毒元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(8): 1433-1435.
- [10] 彭荣飞, 甘平胜, 黄聪. ICP-MS 同时测定食盐中的 Pb、Cd、Cu、As 和 Ba[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(4): 581-582.
- [11] 中华人民共和国技术规范. JJG196-2006. 常用玻璃量器检定规程[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 5-6.
- [12] 林立, 李东雷, 刘玺祥, 等. ICP-MS 测定水系沉积物和土壤中 W、Cd 等金属元素[J]. 分析测试, 2006(5): 65-67.
- [13] 齐剑英, 张平, 吴颖娟, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中多种元素[J]. 理化检验—化学分册, 2007, 43(9): 723-725.
- [14] 陈玉红, 张华, 施燕支, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的多种元素[J]. 质谱学报, 2006, 27(增刊): 41-43.
- [15] 阮善菊, 茆翠萍. 土壤分析中金属元素的消解方法[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(4): 35.

Uncertainty Evaluation of Pb and Cd in Soil Measured by ICP-MS after Microwave-Assisted Digestion

FENG Xin-ping

(The Center of Analysis and Test of Chinese Academy of Tropic Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: In the paper, the constructed mathematical models, together with choose assessment method, were used to analysis the main source of measurement uncertainty of Pb and Cd measured by ICP-MS, after analyzing and synthesizing of six components, the samples weighing, digestion, the volume size, determination of the standard process of preparation, curve fitting, equipment measurement repeatability in the process of anglicizing, the expanded uncertainty of Pb and Cd was calculated. These data provided references for the reliability research of the accurate extent and method for analyzing measure results.

Key words: uncertainty; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); soil; microwave digestion; heavy metal