

ICP-MS 法测定地衣和鸡蛋粉中 9 种微量元素及其不确定度的评定

刘虎生 王耐芬 王小燕 解清 王京宇*

(北京大学公共卫生学院 北京 100083)

赵永成 张亚莉 王继先

(中国医学科学院放射医学研究所 天津 300192)

摘要 用硝酸和高氯酸混合酸消解样品,ICP-MS 法同时测定地衣和鸡蛋粉中 Mn、Cu、Zn、Sr、Cd、Fe、Pb、As 和 Se 9 种微量元素的含量。在优化实验下,测得检出限为 (ng/L):⁵⁵Mn2,⁶³Cu4,⁵⁶Fe4,⁶⁶Zn9,⁸⁸Sr1,¹¹⁴Cd2,²⁰⁸Pb5,⁷⁵As12,⁸⁰Se60。用国家一级标准物质甘兰 GBW08504 验证方法的准确度,测定值与标准值吻合较好。并对不确定度的评定程序举例说明。

关键词 ICP-MS 微量元素 地衣 鸡蛋粉 不确定度的评定

我国与国际原子能机构 (IAEA) 协作,研究环境微量元素暴露对中国健康孕妇和胎儿生长的影响。2004 年 6 月,IAEA 发送地衣粉和鸡蛋粉两个考核样品,制定用 ICP-MS 法测定 Mn、Cu、Zn、Sr、Cd、Fe、Pb、As 和 Se 9 种微量元素,要求每个元素报 6 个独立测定值、算术平均值和不确定度。

地衣是真菌和藻类共生的一类独特植物,药用历史悠久。现代研究结果表明,地衣在抗菌、抗结核、抗癌、抗辐射等方面都有一定作用。地衣除可药用外,还可使用作日化香料、饲料等。石晋丽等¹采用 AAS 法和 ICP-AES 法测定 7 种药用地衣 13 种微量元素含量。近年来,随着人们生活水平的不断提高,健康问题和疾病的关系日益增多。鸡蛋营养丰富、价格便宜,是家家户户常备的食品之一。余碧钰等²用 ICP-AES 法测定青壳鸡蛋中的 13 种元素。在 DRC 型 ICP-MS 分析技术及其应用文章中³,也曾介绍 ICP-MS 法在生物样品中痕量元素测定方面的广泛应用。

自 20 世纪 80 年代以来,不确定度已在世界各国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。中国计量科学院于 1996 年制定测量不确定度的技术规范。1999 年国家质量监督局发布该技术规范 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》。

本文建立用硝酸和高氯酸混合酸消解地衣和鸡蛋粉样品,ICP-MS 法同时测定 Mn、Cu、Zn、Sr、Cd、Fe、Pb、As 和 Se 9 种微量元素,参照 JJF1059-1999 技术规范计算不确定度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Elan DRC 型 ICP 质谱仪;美国 Perkin Elmer Sciex 公司生产。试剂为高纯,超净水电阻为 18M Ω 。

1.2 ICP 质谱条件

入射功率 1050W;载气流量 0.9L/min;辅助气流量 1.8L/min;冷却气流量 15L/min;动态反应池 (DRC) NH₃ 气流量 7nL/min;自动透镜特征;采样深度 10mm;样品液提升量 1.0mL/min。

1.3 标准工作液的配制

9 种元素的标准储备液 1000 μ g/mL 从国家标准物质研究中心购买,用 1% (V/V) HNO₃ 逐级稀释得到浓度分别为 0,1.0,5.0,10.0ng/mL 的 Mn、Zn、Cu、Sr、Cd、Fe、Pb、As 和 Se 的混合标准工作液,并含有 2.0ng/mL 的 Re 作为内标。

1.4 样品预处理

准确称取 0.2500g 样品于石英烧杯中,加入混合酸 (HNO₃:HClO₄,10:1) 6mL,上盖石英球,在电板上缓慢加热消解,同时做空白样品,消解完全后用高纯水赶酸两次,最后转移至 5mL 容量瓶中,加入 10ng Re 内标,定容。甘兰标准物质作为质控样,与样品同步操作,待测。

2 结果与讨论

2.1 ICP 质谱参数的最佳化

ICP 入射功率、载气流量和采样深度是影响待测元素的单电荷离子及多电荷离子产率的重要因素。以期工作参数的优化目标是获得最高的单电荷离子产率以提高分析灵敏度,尽可能降低多原子离子产率以减少或消除其干扰。实验部分所述仪器工作参数均经试验最佳化选择。

2.2 测定同位素的选择及检出限

测定同位素的选择是在避开同量异位素和多原

* 通讯作者:王京宁,教授,电话:010-82801107,E-Mail:wjy@bjmu.edu.cn

子离子干扰的前提下,尽可能选择高丰度的同位素。测得的检出限为 (ng/L): ⁵⁵Mn2, ⁶³Cu4, ⁵⁶Fe4, ⁶⁶Zn9, ⁸⁸Sr1, ¹¹⁴Cd2, ²⁰⁸Pb5, ⁷⁵As12, ⁸⁰Se60。

2.3 GBW08504 甘兰标准物质的分析结果

为了考察本法的准确性,用国家一级标准物质甘兰 GBW08504 进行验证实验,分析结果测得值与标准值基本相符(见表1)。

表1 甘兰 GBW08504 的分析结果

元素	本法测得值(μg/g)	标准值(μg/g)
Mn	21.7 ±0.46	22 ±1
Cu	2.81 ±0.10	3.0 ±0.2
Zn	26.4 ±0.6	26.7 ±1.6
Sr	44.6 ±0.9	45.2 ±2.6
Cd	0.025 ±0.005	0.029 ±0.006
Pb	0.28 ±0.05	0.28 ±0.08
Fe [*]	49.6 ±4.5	52.0 ±3.2
As	0.058 ±0.014	0.056 ±0.012
Se	0.079 ±0.009	0.083 ±0.008

⁵⁶Fe 采用 DRC 动态反应池,通入 NH₃ 清除⁴⁰Ar¹⁶O 对⁵⁶Fe 的干扰

2.4 地衣样品的分析结果(见表2)

表2 地衣样品的分析结果(μg/g)

元素	Mn	Cu	Zn	Sr	Cd	Fe	Pb	As	Se
测得值	51.1	2.74	34.1	7.19	0.084	334.1	2.92	0.35	0.28
	46.2	2.40	28.9	6.40	0.066	305.8	3.49	0.49	0.28
	46.5	2.65	26.5	6.55	0.074	309.8	2.84	0.37	0.20
	55.9	2.98	34.2	7.90	0.073	364.4	3.48	0.39	0.29
	52.5	2.82	28.6	7.21	0.085	335.8	2.51	0.29	0.28
平均值 ±U (k=2)	54.8	2.91	28.9	7.58	0.081	350.7	2.44	0.40	0.25
平均值 ±U (k=2)	51.2	2.75	30.2	7.14	0.077	333.4	2.95	0.38	0.26
平均值 ±U (k=2)	3.7	0.19	2.9	0.52	0.007	20.5	0.41	0.06	0.03

所测9种微量元素中,除As、Cd、Pb对人体有害外,皆为人体必需的微量元素。Fe的含量较高,缺Fe会导致贫血。地衣中含有一定量的Se,而Se是一种有效的抗癌元素。

2.5 鸡蛋样品的分析结果(见表3)

对人体有害的Cd含量很低,人体健康必需的微量元素Fe、Cu、Zn、Sr、Se等含量均较高。通过测定食品中的微量元素,与人体健康相联系,已食疗代替药疗,具有很深远的意义。

表3 鸡蛋样品的分析结果(μg/g)

元素	Mn	Cu	Zn	Sr	Cd	Fe	Pb	As	Se
测得值	1.56	2.09	43.4	1.83	0.0049	76.3	0.18	0.0058	1.12
	1.51	2.09	49.6	1.88	0.0044	76.7	0.21	0.0039	1.11
	1.62	2.21	49.7	2.07	0.0036	75.8	0.20	0.0033	1.13
	1.55	2.19	48.1	1.91	0.0036	73.6	0.18	0.0039	1.10
	1.52	2.11	45.5	1.87	0.0049	71.5	0.13	0.0046	1.09
平均值 ±U (k=2)	1.70	2.22	46.3	2.00	0.0060	65.5	0.12	0.0042	1.09
平均值 ±U (k=2)	1.58	2.15	47.1	1.93	0.0046	73.2	0.17	0.0043	1.11
平均值 ±U (k=2)	0.06	0.06	2.2	0.08	0.0008	3.8	0.03	0.0008	0.02

3 测量不确定度的评定⁴

3.1 不确定度的评定过程

不确定度的评定过程(见图1)。

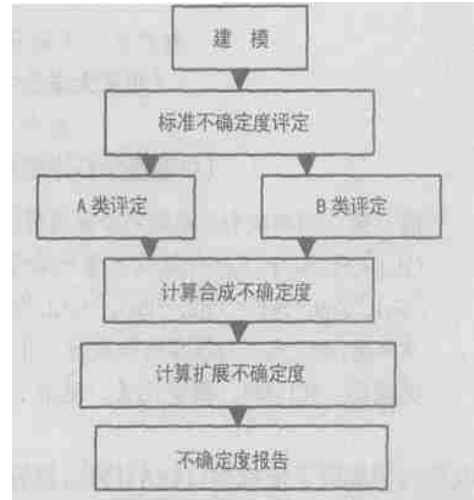


图1 不确定度的评定过程

3.2 计算测量不确定度举例

由于篇幅所限,以ICP-MS法测量地衣样品中Mn为例,计算不确定度。

3.2.1 A类不确定度 Mn的测得值(μg/g): 51.1, 46.2, 46.5, 55.9, 52.5, 54.8。 $\bar{X} \pm SD = 51.2 \pm 4.1$ (μg/g)。

$$A \text{ 类不确定度: } S_A = \frac{SD}{\sqrt{n}} = \frac{4.1}{\sqrt{6}} = 1.674 (\mu\text{g/g})$$

$$\text{相对不确定度: } S_A / \bar{X} = 1.674 / 51.2 = 0.0327$$

3.2.2 B类不确定度 (1)称量的不确定度:万分之一天平精度为0.1mg,按均匀分布计算,其不确定度为: $0.1 / \sqrt{6} = 0.041$ (mg),称样量为250mg,相对不确定度为: $0.041 / 250 = 0.000164$ 。(2)10mL容量瓶体积的不确定度:10mLA级容量瓶,计量校准其最大容许差为0.01mL按均匀分布计算,标准不确定度为: $0.01 / \sqrt{3} = 0.0058$ (mL);容量瓶在20 校准,而实验室温度在 ±4 之间变动,水体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} ,温度差异引起体积的变化为: $10 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.0084$ (mL),按均匀分布计算,标准不准确度为:

$$0.0084 / \sqrt{3} = 0.0048 (\text{mL})$$

10mL容量瓶体积的标准不准确度为:

$$U_1(V_{10}) = \sqrt{(0.0058)^2 + (0.0048)^2} = 0.0075 (\text{mL})$$

相对不准确度为: $0.0075\text{mL} / 10\text{mL} = 0.00075$ 。(3)1mL移液管体积的不确定度:1mLA级移液管,计量校准其最大容许差为0.015mL,按均匀分布计算,其标准不确定度为: $0.015 / \sqrt{3} = 0.0087$ (mg),温度差异引起的体积变化为: $10 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.0084$ (mL),按均匀分布计算,标准不准确度为:

$$0.00084 / \sqrt{3} = 0.00048 (\text{mL})$$

1mL 移液管体积的标准不确定度为：

$U_2(V_1) = \sqrt{(0.0087)^2 + (0.00048)^2} = 0.0087$ (mL) 相对不准确度为： $0.0087\text{mL}/1\text{mL} = 0.0087$ 。(4) 配制 10ng/mL Mn 标准工作液的不确定度：

Mn 标准储备液浓度为 $(1000 \pm 5)\mu\text{g}/\text{mL}$ ，不确定度为： $5/2\sqrt{3} = 1.44$ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

相对不确定度为： $1.44/1000 = 1.44 \times 10^{-3}$ 。

配制 10ng/mL Mn 标准工作液：取 0.1mL 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Mn 定容至 10mL 容量瓶中，得 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Mn；取 0.1mL 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Mn 定容至 10mL 容量瓶中，得 100ng/mL Mn；取 1mL 10ng/mL Mn 定容至 10mL 容量瓶中，得 10ng/mL Mn。

$$\frac{U(f_{100})}{f_{100}} = \sqrt{\left(\frac{U(C_{10})}{10}\right)^2 + \left(\frac{U(C_1)}{1}\right)^2} = \sqrt{(0.00075)^2 + (0.0087)^2} = 0.00873$$

$$\frac{U(f_{10})}{f_{10}} = \sqrt{\left(\frac{U(C_1)}{1}\right)^2 + \left(\frac{U(C_{10})}{10}\right)^2} = \sqrt{(0.0087)^2 + (0.00075)^2} = 0.00873$$

配制 10ng/mL Mn 标准工作液的相对不确定度为：

$$\mu_3 = \sqrt{(0.00873)^2 + (0.00873)^2 + (0.00873)^2 + (1.44 \times 10^{-3})^2} = 0.0152$$

(5) 测量地衣样品液中 Mn 浓度 C_0 (8.472ng/mL) 产生的不确定度 $U(C_0)$ 。

标准曲线方程： $R = B_1 C + B_0$

式中， $B_1 = 0.503$ ， $B_0 = 0.0107$

$$\bar{C} = \frac{\sum_{j=1}^n C_j}{n} = 5.32 (n=9) \quad \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2 = 123.5$$

$$S_k = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [R_j - (B_0 + B_1 C_j)]^2}{n-2}} = 3.48 \times 10^{-3}$$

$$U(C_0) = \frac{S_B}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2}} = 5.74 \times 10^{-3}$$

($n=9, p=2$)

$$\frac{U(C_0)}{C_0} = \frac{5.74 \times 10^{-3}}{8.472} = 0.00068$$

(6) B 类不确定度

$$S_B = \sqrt{(0.00068)^2 + (0.0152)^2 + (0.000164)^2} = 0.0152$$

3.2.3 合成标准不确定度

$$U_C = \sqrt{S_A^2 + S_B^2} = \sqrt{(0.0327)^2 + (0.0152)^2} = 0.036$$

$$U_C(\text{Mn}) = \bar{X} \times 0.036 = 51.2 \times 0.036 = 1.84 (\mu\text{g}/\text{g})$$

3.2.4 扩展不确定度 当包含因子 $K=2$ 时，则

$$U(\text{Mn}) = U_{C(\text{Mn})} \times K = 1.84 \times 2 = 3.7 (\mu\text{g}/\text{g})$$

3.2.5 报告扩展不确定度 在本例中，地衣中 Mn 的含量表示为： $\bar{X} \pm U = 51.2 \pm 3.7 (\mu\text{g}/\text{g})$

参考文献

- 1 石晋丽,刘春生.七种药用地衣中微量元素的含量测定,中药材,1999,22(9):462
- 2 余碧钰,刘向农,程玉龙. ICP-AES 法测定青壳鸡蛋中的 13 种元素,光谱实验室,2000,17(5):521
- 3 王耐芬,王小燕,王京宇. DRC 型 ICP-MS 分析技术及其应用,现代仪器,2004,1:33
- 4 中华人民共和国技术规范 JJF-1999,测量不确定度表达,北京:中国标准出版社,1999

Determination of microelements in lichen and egg powder by ICP - MS and analysis of the uncertainty

Liu Husheng Wang Naifen Wang Xiaoyan Xie Qing Wang Jingyu

(School of Public Health, Peking University, Beijing 100083, China)

Zhao Yongcheng Zhang Yali Wang Jixian

(Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Science, Tianjin 300192, China)

Abstract A procedure was developed for determining nine microelements in lichen and egg powder by Perkin - Elmer Sciex Elan DRC - ICP mass Spectrometry. The detection limits for ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{114}Cd , ^{208}Pb , ^{75}As , ^{80}Se , ^{63}Cu are 2, 4, 9, 1, 2, 5, 12, 60, 4ng/L respectively. Using certified reference material (CRM) wild Cabbage GBW08504 as quality control, the results are in good agreement with the reference values. The uncertainty for the determination of Mn in lichen by ICP - MS was canalized as example.

Key words ICP - MS Microelement Lichen Egg powder Uncertainty