

## 同位素稀释-多接收电感耦合等离子体质谱法 测量国际比对红酒样品中铅的含量

周 涛, 王 军, 逯 海, 赵墨田

(中国计量科学研究院 化学研究所, 北京 100013)

**摘要:** 采用同位素稀释-多接收电感耦合等离子体质谱法(ID-MC-ICPMS)测量了国际比对红酒样品中铅的含量。因为红酒中铅含量仅有约 3 ng/g, 而流程空白却有 0.3 ng, 使本次测量几乎达到了方法检测限。比对结果表明, 采用同位素稀释质谱法容易取得较一致的结果。在不确定度分析中将与方法相关的各项影响因素都做了定量分析, 实际上, 流程空白给实验结果精密度造成了很大的影响, 从而增大了不确定度。因此, 本方法中流程空白的控制在超低浓度样品分析中起到至关重要的作用。

**关键词:** 同位素稀释质谱法; 红酒; 铅; 国际比对

**中图分类号:** TL817.4; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7512(2007)04-0232-04

## Determination of Lead in Red Wine for CCQM-K30 International Comparison by Using ID-ICPMS

ZHOU Tao, WANG Jun, LU Hai, ZHAO Mo-tian

(Department of Chemistry, National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The content of lead in red wine for CCQM-K30 international key comparison is determined by using isotope dilution mass spectrometry (IDMS). This test almost reach detect limit of the method because the content of lead in red wine was only 3 ng/g and the procedure blank was about 0.3 ng. The comparison results indicate that it is easy to achieve agreements using IDMS. In uncertainty analysis, all of the factors about IDMS method were considered. But, procedure blank took great inference to experiment precision and enlarged the total uncertainty. Therefore the controls of procedure blank were very important for the analysis of ultra-trace concentration of samples.

**Key words:** isotopic dilution mass spectrometry; red wine; lead; international comparison

铅是一种对人体有害的重金属, 人体内铅含量的增加严重危害着人们的健康。许多研究表明, 对于幼童, 血中铅浓度大于 10  $\mu\text{g}/\text{g}$  即较容

易出现学习及行为障碍。痕量铅的测量一般使用原子吸收、原子荧光、X 荧光分析、电感耦合等离子体质谱(ICPMS)和电感耦合等离子体光谱

(ICP-AES)等仪器,采用标准曲线法进行相对测量。对于基体比较纯净,前处理简单的样品,如饮用水等,使用标准物质作参考,相对法测量,较易获得准确的测量结果;对于基体复杂,前处理步骤繁琐的样品,如生物、土壤、岩石等,测量结果受样品处理时铅回收率的影响很大,其不确定度较大,不同实验室间的量值常常出现偏差,因此,国际计量组织常采用国际比对的办法统一量值<sup>[1]</sup>。

有组织地开展权威分析方法的国际比对是统一化学计量量值,实现铅溯源性研究的主要方法和途径之一。通过国际比对,一方面可以统一各国化学计量或化学测量的量值,以保证把化学计量和测量结果与国际基本单位制相联系,促进化学计量溯源工作的进展;另一方面又可以检验和验证各国参比权威方法的“权威性”,和各参比实验室的化学计量溯源,保证体系的可靠性<sup>[2]</sup>。同位素稀释质谱法(IDMS)是在坚实的理论基础上,借助同位素质谱所具有的高精度测定和所加稀释剂的准确称量,通过严格的数学运算给出样品中待测元素的含量。在测量过程中,一旦稀释剂加到未知样品中,混合均匀达到平衡,同位素比值即已恒定,只要操作正确不致污染,此值就不会改变。即使操作过程中有丢失,对分析结果也无影响,不需严格定量分离,是公认的五大基准方法之一。

2006年11月,英国政府化学家实验室(Laboratory of Government Chemist, LGC)组织了CCQM-K30国际比对,样品为红酒,呈红褐色,半透明,比对内容是红酒中痕量铅含量。本研究小组也参加了此次对比测量。

## 1 主要试剂和仪器

### 1.1 主要仪器

XP205 精密天平;梅特勒-托勒多公司,最小分度为十万分之一;7500c型 ICP-QMS;安捷伦公司;IsoProbe 型多接收电感耦合等离子体质谱;GV 公司。

### 1.2 主要试剂

红酒;由 LGC 实验室提供。

二次蒸馏的 BVIII 级  $\text{HNO}_3$ ;  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  Milli-Q 高纯水;优级纯  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; GBW08619 水中铅标准物质; $^{207}\text{Pb}$  稀释剂;NIST981 铅同位素标准物质。

## 2 实验方法

### 2.1 样品消解

所检测的红酒样品,呈红褐色,半透明,需进行消解方可进行质谱测量。采用天平称重取样,蒸发至约 1 mL,加入 2 mL  $\text{HNO}_3$  和 0.5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,在聚四氟乙烯小罐中密闭消解。消解后,溶液为淡绿色透明状,蒸至近干,加入 2%  $\text{HNO}_3$  稀释后待测。样品测量的流程空白处理与样品处理过程一致。

### 2.2 采用同位素稀释质谱法准确测量

采用 ICP-QMS 初步测量样品,结果显示,样品中铅含量约为 3 ng/g。此后,使用 $^{207}\text{Pb}$  稀释剂,采用 IDMS 方法准确测量样品中铅的含量。具体过程为:首先使用铅单标溶液标准物质,用 IDMS 方法标定 $^{207}\text{Pb}$  稀释剂溶液,求得稀释剂浓度;将稀释剂加入到样品中,溶解混合均匀后,通过测量混合同位素丰度比 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ,求得样品中铅含量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 流程空白

本次国际比对中,铅含量低至 3 ng/g,对实验室铅本底的要求特别高。在实验过程中,即使使用高纯水、高纯酸,整个同位素稀释质谱法流程铅空白仍约为 0.3 ng,占样品浓度的 10%。因此,实验中将取样量增加至 5 g,以降低本底对测量结果的影响。

对空白样品的 ICP-QMS 的检测结果表明,铅本底的主要来源是使用的高纯硝酸,其含铅量已接近流程空白。即使对硝酸进行进一步提纯,结果仍然没有明显好转。显然,在仪器具有高灵敏度的情况下,化学前处理和实验室条件制约了方法的检测下限。

### 3.2 铅同位素丰度比的准确测定

由于铅在自然界中的同位素丰度变化范围较大( $^{207}\text{Pb}$  丰度为 17.62%~23.65%),因此必须对样品、单标溶液中铅的全丰度进行测量。由于浓度的不同,采用不同的测量方式对铅同位素丰度比进行测定。单标溶液、稀释剂的铅同位素全丰度及标定稀释剂的混合溶液同位素丰度比采用法拉第杯同时接收测量;红酒中铅同位素全丰度、样品与稀释剂混合后的同位素丰度比采用 Daly 检测器跳峰法测量。测量铅同位素丰度比时,全部采用 NIST 981 标准物质进行系统偏差

校正,并尽量使标准物质溶液浓度与测量样品浓度保持一致。

### 3.3 测量结果

严格控制仪器与试剂本底后,采用 ID-ICP-MS 法测定了比对样品中铅的含量,实验中对比对样品进行了 6 次平行测定,结果列于表 1(已扣除流程空白)。LGC 在 2007 年 4 月将 CCQM-K30 比对结果进行了统计,并在 CCQM 工作组会议上汇报了统计的比对结果,此结果示于图 1。此次对比检测共有 12 家国际计量实验室参加,其中 9 家使用同位素稀释质谱法,3 家采用其他相对测量方法。图 1 结果表明,采用 IDMS 测量的 9 家实验室的结果吻合很好,而采用其它方法的 3 家实验室结果相差很大。最终

统计结果为:对比样品红酒中铅的平均含量为  $2.953 \pm 0.109 \text{ ng/g}$ 。

表 1 红酒样品中铅含量测量结果

次数	红酒中 Pb 含量/(ng·g <sup>-1</sup> )
1	3.075
2	3.056
3	3.167
4	3.112
5	2.929
6	3.101
$\bar{x} \pm 2s$	$3.07 \pm 0.17$

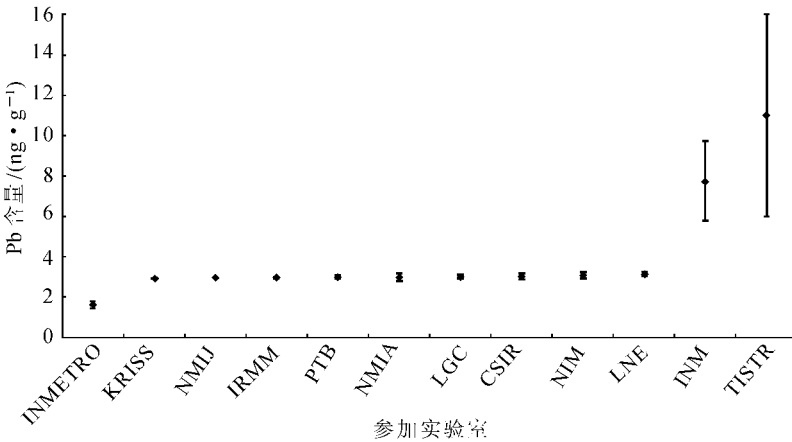


图 1 CCQM-K30 比对结果

### 3.4 不确定度评定

计算稀释剂浓度和样品中铅浓度的同位素稀释法公式分别如(1)、(2)式所示。根据此公式可计算出稀释剂浓度  $c_y$  和样品中铅浓度  $c_x$ 。

$$c_y = \frac{R_z - R_{b'}}{R_{b'} - R_y} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n R_{iy} M_i}{\sum_{i=1}^n R_{iz} M_i} \cdot \frac{m_z}{m_y} \cdot c_z \quad (1)$$

$$c_x = \frac{R_y - R_b}{R_b - R_x} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n R_{ix} M_i}{\sum_{i=1}^n R_{iy} M_i} \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot c_y \quad (2)$$

(1)、(2)式中,x 为样品,y 为稀释剂,z 为铅单标溶液,b' 为单标溶液与稀释剂混合液,b 为样品与稀释剂混合液,c 为物质的浓度, $M_i$  是同

位素  $i$  的核质量, $m$  为混合物中各物质的称样量, $R$  为同位素丰度比。

同位素稀释质谱法的不确定度分析包含了整个实验过程中每个步骤所产生的实验误差和使用的标准物质的不确定度。从计算公式中可以看出,铅单标溶液、稀释剂、同位素标准物质、各个称量量、同位素丰度比测量数据等都对最终结果有相应的不确定度贡献,其中同位素的原子质量的不确定度非常小(约  $10^{-9}$ ),而且对结果的贡献很小,因此可忽略不计。各个影响因素的不确定度贡献和总不确定度分析列于表 2。

表 2 IDMS 测量红酒中铅的各不确定度分项

参数	描述	不确定度 类型 A/B	数值	单位	标准 不确定度
$c_y$	$^{207}\text{Pb}$ 稀释剂浓度	A	0.056 77	mg/kg	$5.5 \times 10^{-4}$
B	流程空白	A	0.000 23	ng	$2.2 \times 10^{-5}$
$R_{b'}$	混合溶液 b' $R_{207/208}$	A	1.513 44		$2.2 \times 10^{-4}$
$R_b$	混合溶液 b $R_{207/208}$	A	1.301 05		$1.8 \times 10^{-4}$
$R_z$	铅单标溶液 $R_{207/208}$	A	0.409 213		$2.5 \times 10^{-5}$
$R_z$	红酒 $R_{207/208}$	A	0.406 61		$2.0 \times 10^{-4}$
$R_y$	稀释剂 $R_{207/208}$	A	5.560 29		$3.9 \times 10^{-4}$
$R_s$	NIST981 $R_{207/208}$	B	0.421 864		$4.2 \times 10^{-5}$
$c_z$	铅单标溶液浓度	B	0.058 18	mg/kg	$5.8 \times 10^{-5}$
$m_x$	测定样品浓度时红酒称重	B	5.315 84	g	$1.0 \times 10^{-5}$
$m_y$	测定样品浓度时稀释剂称重	B	0.226 78	g	$1.0 \times 10^{-5}$
$m_{y'}$	标定稀释剂时稀释剂称重	B	0.105 69	g	$1.0 \times 10^{-5}$
$m_z$	铅单标溶液称重	B	0.106 8	g	$1.0 \times 10^{-5}$
$c_x$	红酒中铅浓度测量结果	A	0.003 07	mg/kg	$8.0 \times 10^{-5}$
$u_c$	标准不确定度		0.000 086	mg/kg	
U	扩展不确定度 ( $k=2$ )		0.000 17	mg/kg	

从表 2 数据可以看出,最大的不确定度因素是平行样品测量精密度,这是由于样品中的铅含量只有 3 ng/g,即使加大取样量,流程空白仍然占据总量的 2%,在很大程度上影响了实验结果的精密度。

#### 4 结 论

本次比对表明,对于超痕量元素含量分析,同位素稀释多接收电感耦合等离子体质谱法的作用是强大的,它既有同位素稀释质谱法的准确度高、不确定度小、样品无需定量回收等传统优势,又有 ICPMS 的高灵敏度、低检测限的优点,同时还具备了 MC-ICPMS 测量同位素丰度比精密度高的特点。因此,使用 ID-MC-ICPMS 方法

进行超痕量元素准确定量分析是分析工作者的最佳选择。

#### 参考文献:

- [1] 周涛,王军,逮海,等. 痕量铅的准确测定与国际比对[C]// 全国铅污染监测与控制治理技术交流研讨会论文集. 北京: 中国环境科学学会, 2007: 165-168.
- [2] VOGL J, Liesegang D, Ostermann M, et al. Producing SI-traceable Reference Values for Cd, Cr and Pb Amount Contents in Polyethylene Samples From the Polymer Elemental Reference Material (PERM) Project Using Isotope Dilution Mass Spectrometry [J]. Accred Qual Assur, 2000, 5: 314-324.