

# 电感耦合等离子体质谱同位素稀释法测定 沉积物和茶叶标准物质中铅的研究

杨妙峰<sup>1</sup>, 刘海波<sup>1</sup>, 陈成祥<sup>1</sup>, 黄志勇<sup>2</sup>, 陈艳红<sup>2</sup>, 洪燕丽<sup>2</sup>,  
庄峙厦<sup>1</sup>, 王小如<sup>1,3</sup>

(1. 厦门大学 化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 集美大学  
生物工程学院, 福建 厦门 361021; 3. 国家海洋局第一研究所, 山东 青岛 266061)

**摘要:** 采用 2 种微波消解体系 ( $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HF}$ ) 及 3 种定量模式 (同位素稀释法、标准工作曲线法和标准加入法), 对沉积物和茶叶标准物质中的铅进行测定, 结果表明: 同位素稀释法各项检测指标显著优于其它两种定量模式 (茶叶中铅含量测定值为  $4.30 \mu\text{g/g}$ ), 标准加入法次之 ( $3.75 \mu\text{g/g}$ ), 标准工作曲线法较差 ( $3.61 \mu\text{g/g}$ )。二种微波消解体系中, 加 HF 酸优于不加 HF 酸, 不加 HF, 茶叶中铅的回收率仅有 89%, 加入 HF 则上升为 98%。

**关键词:** 同位素稀释; ICP-MS; 铅; 沉积物; 茶叶

**中图分类号:** O657.63; O657.4; O614.433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)03-0052-04

## Determination of Lead Content in Standard Materials of Lake Sediment and Tea by ID - ICP - MS

YANG Miao-feng<sup>1</sup>, LIU Hai-bo<sup>1</sup>, CHEN Cheng-xiang<sup>1</sup>, HUANG Zhi-yong<sup>2</sup>, CHEN Yan-hong<sup>2</sup>,  
HONG Yan-li<sup>2</sup>, ZHUANG Zhi-xia<sup>1</sup>, WANG Xiao-ru<sup>1,3</sup>

(1. The Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. College of Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;  
3. First Institute Oceanography of SOA, Qingdao 266061, China)

**Abstract:** Three different quantitative modes, namely external calibration, standard addition and isotope dilution were compared for the determination of lead contents in lake sediment and tea standard materials with two digestion systems. The results showed that the isotope dilution gave the highest accuracy and precision in comparison with the other two modes. But the results were affected by the digestion system. For example, the recoveries of lead content for tea were 98% and 89% for  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HF}$  and  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  digesting system, respectively.

**Key words:** Isotope dilution; ICP-MS; Lead; Lake sediment; Tea

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 具有极高的测量灵敏度和精密度, 它既可采用普通的定量模式进行元素含量的测定, 也可采用质谱测量同位素比值的功能, 利用同位素稀释法对复杂基体进行准确测定。同位素稀释法具有化学计量称重和同位素质谱分析高精度的双重优点, 但价格较为昂贵<sup>[1~6]</sup>。不同的定量模式其测量的准确度和精密度也会有所不同, 针对不同的样品, 正确选择定量方式对测定的结果十分重要。ICP-MS 在对样品进行测定前, 需将样品进行消解处理, 但采用的消解方式不同, 结果也会有一定差异。

本文采用不同微波消解体系和不同定量模式, 测定了沉积物和茶叶两种标准物质中铅的含量, 比较了同位素稀释法和普通定量方法的特点, 并就不同的消解体系对测定结果的影响进行讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

HP 4500 电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent); MK- 型光纤压力自控密闭微波消解系统 (上海新科公

收稿日期: 2004-06-05; 修回日期: 2005-02-25

基金项目: 福建省重大科技项目子课题 (2003Y005-04); 厦门大学现代分析科学教育部重点实验室开放课题 (B40402)

作者简介: 杨妙峰 (1979-), 女, 福建厦门人, 硕士研究生; 王小如, 联系人, Tel: 0532-8893253, E-mail: mt2elp@fio.org.cn

司), Milli-Q 超纯水装置。

铅天然同位素标准物质 SRM981 和铅浓缩同位素标准物质 SRM982(美国国家标准局); 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Pb}$  标准储备液 GSB G62070-90(8101)(国家钢铁材料测试中心), 实验所用超纯水(18 M)由 Milli-Q 净化水装置制得, 其余试剂均为优级纯。茶叶标准物质(CBW-07605)和沉积物成分分析标准物质(CBW-07423)。

所用玻璃器皿均在 10% ( ) 硝酸中浸泡 24 h 以上。

## 1.2 等离子质谱仪工作参数

以 10 ng/mL 的 Li、Y、Ce、 $\text{Pb}$  的混合标准溶液对仪器进行最优化选择。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件

Table 1 Instrumental conditions and data acquisition parameters of ICP-MS

Items	Parameter	Items	Parameter
RF power(正向功率)	1 200 W	Sample uptake rate(样品提升速率)	1.0 mL/min
Sampling depth(采样深度)	6.5 mm	Acquisition mode(分析模式)	quantity
Plasma gas(等离子体气流量)	16.0 L/min	Points/mass(单位质量数采集点数)	3
Auxiliary gas(辅助气流量)	1.00 L/min	Scan mode(数据采集模式)	jump
Carrier gas(载气流量)	1.00 L/min	Dwell time(驻留时间)	30 ms
Diameter of sampler(采样锥孔径)	1.0 mm	No. of replicates(数据采集重复次数)	3
Diameter of skimmer(截取锥孔径)	0.8 mm	Integration time(积分时间)	0.100 0 s

## 1.3 沉积物标准物质的消解方法<sup>[7]</sup>

$\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$  消解体系: 称取约 0.1 g(精确至 0.000 1 g) 沉积物成分分析标准物质于 50 mL 密闭式聚四氟乙烯消解罐中, 加入 5 mL 浓  $\text{HNO}_3$  和 1 mL 浓  $\text{HClO}_4$ , 经微波消解 10 min, 待消化后溶液冷却至室温, 定容 50 mL。

$\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$ -HF 消解体系: 称取约 0.1 g 沉积物成分分析标准物质于 50 mL 密闭式聚四氟乙烯消解罐中, 准确加入 4 mL 浓  $\text{HNO}_3$ 、1 mL 浓  $\text{HClO}_4$  及 1 mL HF, 经微波消解 10 min, 电热板加热赶酸至近干, 加入 1 mL 40  $\mu\text{g}/\text{mL}$  硼酸, 近干后用 2%  $\text{HNO}_3$  定容 50 mL。

用同位素稀释定量模式的消解方法: 按上述相应消解体系进行, 但在预消解前根据样品中的铅含量准确加入一定量的铅同位素稀释剂 SRM982, 并与样品充分混匀, 再加入酸进行消解。在消解液定容时加入 0.1 mL 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Pb}$  作内标进行质量歧视校正。

每个消解样品平行 5 份, 并做相应的空白实验。

茶叶消解方法与之类似, 消解酸体系为  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

## 1.4 铅的定量模式

(1) 标准工作曲线法: 配制一系列标准工作曲线, 用 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准混合溶液配制 0、2、5、10、20、50、100、200 ng/mL 标准溶液(介质为 2%  $\text{HNO}_3$ )。

(2) 标准加入法: 往 0.2 g 茶叶中分别加入 0、0.5、1.0、1.5、2.0 mL 的 1.132 6  $\mu\text{g}/\text{mL}$  SRM 981 铅标准溶液, 分别按以  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}_2$  两种消解体系消解, 定容 50 mL。

(3) 同位素稀释法<sup>[2,8]</sup>: 同位素稀释法是一种计数原子的方法, 在分析样品中加入已知量的待测元素的某一富集同位素, 使之与样品同位素混合均匀, 从而改变样品中待测元素的不同同位素丰度, 用质谱法(本文用 ICP-MS)测定混合后样品的同位素比值, 即可确定待测元素在样品中的含量( $\mu\text{g}/\text{g}$ )。计算公式如下<sup>[2]</sup>:

$$w = (M/M_s) \times (m_s/m) \times [(A_s - B_s R) / (B R - A)]$$

A、B: 样品中待测元素的参比同位素和富集同位素的天然丰度(%);  $A_s$ 、 $B_s$ : 待测元素的参比同位素和富集同位素在同位素稀释剂中的丰度(%); R: 测得的同位素比值(参比/富集同位素);  $M_s$ 、M: 同位素稀释剂和样品中待测元素的原子量;  $m_s$ 、m: 所加同位素稀释剂中所掺入元素的质量和样品的质量,  $\mu\text{g}$ ; w: 样品中待测元素含量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准工作曲线法的测定结果

标准工作曲线法是元素含量测定中最常用的定量模式,它适用于大批量试样的分析,但由于标准溶液与样品的背景溶液组成不完全类似,容易造成一定的误差。实验比较了用标准工作曲线法测定两种消解体系对沉积物和茶叶标准物质中铅的测定结果,如表 2 所示。

表 2 沉积物和茶叶的标准工作曲线法测定结果

Table 2 Results of Pb content in the standard materials of lake sediment and tea by external calibration method

Standard materials	Digested system	Reference w/ 10 <sup>-6</sup>	Detection w/ 10 <sup>-6</sup>	RSD s <sub>r</sub> / %	Recovery R/ %
Lake sediment (GBW- 07423)	HNO <sub>3</sub> - HClO <sub>4</sub>	25 ±5	18.1 ±0.17	2.1	72
	HNO <sub>3</sub> - HClO <sub>4</sub> - HF		19.1 ±0.37	4.4	76
Tea (GBW- 07605)	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.4 ±0.2	3.43 ±0.015	1.0	78
	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - HF		3.61 ±0.036	2.3	82

$$*: x = \bar{x} \pm s / \sqrt{n}, n = 5$$

由表 2 可以看出,由于样品中含有硅,当消解体系未加 HF 时,铅的测定值明显低于标准值,特别是沉积物,大量的 SiO<sub>2</sub> 沉淀造成铅的吸附损失,使测定结果偏低。

在消解体系中加入 HF 后,虽然克服了消解液的沉淀吸附问题,但 HF 的存在会严重腐蚀仪器的玻璃和石英部件,因而必须将消解罐敞盖赶酸,这个操作步骤不仅使得测量的相对标准偏差升高,而且将造成铅的损失同样使测定结果偏低。因此,在消解样品过程中,消解酸的选择对测量的准确度影响很大。同时,消解酸体系及实际样品的背景组成与标准工作曲线法标准溶液组成的差异也是影响测量准确度的另一重要因素。

### 2.2 标准加入法的测定结果

由于标准加入法在加入小体积标液的前后试液组成基本不变,且样品与标样经历同样的消解过程,因而,标准加入法的测量准确度应该比标准工作曲线法高。为了验证这一结论,在两种消解体系中分别用标准加入法(加入 1.132 6 μg/mL SRM981)测定茶叶中的铅含量,结果见表 3。

表 3 茶叶标准物质中铅的标准加入法测定结果

Table 3 Results of Pb concentration in tea standard material by standard addition method

	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> - HF - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Adding volume V/ mL	0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0	0, 0.5, 1.5, 2.0
Total Pb content w/ 10 <sup>-6</sup>	3.43, 5.71, 8.10, 9.74, 11.6	3.61, 7.16, 12.1, 14.6
Pb content of tea w/ 10 <sup>-6</sup>	3.64	3.75

将表 3 的数据以  $w(10^{-6}) \sim V(\text{mL})$  作图,得到两种消解体系的拟合曲线方程,分别为:  $w = 4.068 4 V + 3.642 9$ ,  $r = 0.994 4$ (HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解体系)和  $w = 4.500 9 V + 3.752 7$ ,  $r = 0.999 8$ (HNO<sub>3</sub> - HF - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解体系),由曲线与 y 轴交点可以得到茶叶中铅的含量。与标准值相比,回收率分别为 83% 和 85%,优于标准工作曲线的测定结果,特别是含 HF 酸的消解体系,回收率基本达到测量准确度的要求。

### 2.3 同位素稀释法的测定结果

标准加入法的测定结果虽然比标准工作曲线法稍准确些,但其测量结果的回收率及精密度仍然难以满足微量或痕量分析的要求,且其操作繁琐,仅适用于少量样品的测量。同位素稀释法由于具有内标法的优点,是理想的分析方法。表 4 是用同位素稀释法测定两种消解体系的沉积物和茶叶铅含量的结果。

如表 4 所示,加或不加 HF 的消解体系,两种标准物质中铅的测量准确度都比标准工作曲线法及标准加入法高。由同位素稀释计算公式可知,同位素比值  $R$  是影响测定结果准确度的最重要因素<sup>[2,8]</sup>,为此,要求同位素稀释剂与样品应该充分混匀。若样品消解时没加入 HF,由于样品中硅不可溶态的存在,同位素稀释剂无法与样品中的铅同位素进行充分的平衡,使部分未溶出(或是吸附状态)的铅未能进

行充分交换。因此, 未加 HF 酸的测定回收率偏低。此时, 其测定方法与一般定量模式相比并无明显的优越性。

表 4 沉积物和茶叶标准物质中铅的同位素稀释法测定结果

Table 4 Results of Pb content in standard materials of lake sediment and tea by isotope dilution method

Standard materials	Digested system	Reference w/ 10 <sup>-6</sup>	Detection w/ 10 <sup>-6</sup>	RSD s/ %	Recovery R/ %
Lake sediment (GBW- 07423)	HNO <sub>3</sub> - HClO <sub>4</sub> + SRM982	25 ±5	18.4 ±0.07	0.89	74
	HNO <sub>3</sub> - HClO <sub>4</sub> - HF + SRM982		23.5 ±0.12	1.2	94
Tea (GBW- 07605)	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + SRM982	4.4 ±0.2	3.92 ±0.022	1.2	89
	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - HF + SRM982		4.30 ±0.115	2.7	98

\* :  $x = \bar{x} \pm s / \sqrt{n}$ ,  $n = 5$

对加入 HF 酸的消解体系, 尽管在电热板上加热赶酸的过程可能会造成铅的损失, 但同位素稀释法只要测定混匀后的铅同位素比值而非单一同位素的绝对含量。因此, 只要不引入污染, 消解过程的损失不会影响测定结果。同时, 从表 4 可知, 同位素稀释法与一般定量方法相比, 其测量的相对标准偏差较低。

### 3 小 结

本文通过对沉积物标准物质 (GBW- 07423) 和茶叶标准物质 (GBW- 07605) 中铅含量的测试, 结果表明: 消解酸系统对测定结果的影响较大, 就相同消解酸体系而言, 标准加入法测定的准确度优于标准工作曲线法, 但操作繁琐。同位素稀释法在测量的准确度和精密度上有很大的优越性, 但其前提是样品与同位素稀释剂中铅的同位素应充分混合达平衡, 与一般定量方法相比, 同位素稀释法的优点之一是: 当欲测样品和稀释剂中的待测物达到完全平衡, 混合均匀后, 其消解过程中的损失可以不予考虑, 准确度和精密度较高, 操作简便。

#### 参考文献:

- [1] YANG Chaoyong, ZHUANG Zhixia, WANG Xiaoru, *et al.* [J]. Chemical Journal of Chinese Universities (杨朝勇, 庄峙厦, 王小如, 等. [J]. 高等学校化学学报), 2002, 23(9): 1688 - 1691.
- [2] WANG Jun, ZHAO Mtian. [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (王 军, 赵墨田. [J]. 分析化学), 1998, 26(4): 418 - 421.
- [3] ZHAO Mtian, WANG Jun. [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry (赵墨田, 王 军. [J]. 核化学与放射化学), 1995, 17(1): 38 - 42.
- [4] YANG Chaoyong, ZHUANG Zhixia, GU Sheng, *et al.* [J]. Journal of Instrumental Analysis (杨朝勇, 庄峙厦, 谷 胜, 等. [J]. 分析测试学报), 2001, 20(2): 87 - 92.
- [5] MARKUS T, KLAUS G. [J]. J Anal At Spectrom, 2003, 18: 1076 - 1081.
- [6] CHRISTIAN P, SYLVIANE J. [J]. J Anal At Spectrom, 2001, 16: 739 - 743.
- [7] COOK J M, GARDNER M J, GRIFFITHS A H, *et al.* [J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34(8): 637 - 644.
- [8] HUANG Zhiyong, ZHUANG Zhixia, WANG Xiaoru, *et al.* [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (黄志勇, 庄峙厦, 王小如, 等. [J]. 质谱学报), 2003, 24(3): 441 - 445.

(上接第 51 页)

- [3] LU Keping. [J]. Chemical Analysis and Meterage (陆克平. [J]. 化学分析计量), 2002, 35(1): 45 - 47.
- [4] ZHU Yan, HU Zhengliang, HU Liangfu. [J]. Journal of Instrumental Analysis (朱 岩, 胡正良, 胡良富, 等. [J]. 分析测试学报), 2000, 19(2): 14 - 16.
- [5] DING Mingyu, CHEN Peirong. [J]. Chinese J Chromatography (丁明玉, 陈培榕. [J]. 色谱), 1998, 16(6): 516 - 518.
- [6] VILLASENOR S R. [J]. Anal Chem, 1991, 63: 1362 - 1366.
- [7] LI Xin, GUO Huajie. [J]. Chinese J Environmental Chemistry (栗 欣, 郭花捷. [J]. 环境化学), 1996, 15(1): 76 - 81.
- [8] ZHANG Jiaju. Quantitative Analysis in Organic Compound [M]. Beijing: Chemical Industry Press (张家驹. 有机定量分析 [M]. 北京: 化学工业出版社), 1980. 122 - 128.
- [9] EPA Methods 300. 1[S]. The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography.