

安捷伦 (Agilent) 环境科学专栏

同位素稀释电感耦合等离子体质谱测定环境和生物样品中的镉

荆 淼^{1,2,3} 陈诚祥^{1,3} 张建平³ 庄峙厦^{2,3} 王小如^{2,3}

(1 安捷伦科技有限公司, 上海, 200001; 2 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛, 266006;

3. 厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005)

摘 要 建立电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定镉同位素比值的方法, 应用同位素稀释电感耦合等离子体质谱 (ID-ICP-MS) 对环境和生物样品茶叶、湖沉积物和人发标准物质中的镉进行测定研究. 对电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 的工作条件和参数进行了最优化. 讨论了多原子离子和同量异位素对镉同位素比值的影响, 通过天然镉标准溶液对质量歧视进行了校正, 并优化同位素稀释剂的加入量. 将该方法应用于茶叶、人发和沉积物标准物质的测定.

关键词 同位素, ICP-MS, Cd

电感耦合等离子体质谱的高灵敏度、宽线性动态范围、分析速度快以及支持多元素的同时测定等优势是传统质谱技术不可比拟的, 国外较早开展基于 ICP-MS 的同位素稀释法的应用研究. 但目前国内尚未见 ICP-MS 同位素稀释法测定镉的相关报道. 本文建立了同位素稀释电感耦合等离子体四极杆质谱 (ID-ICP-QMS) 测定茶叶、湖沉积物和人发中的镉的方法, 考察了同量异位素及多原子离子对同位素比值测定的影响, 优化了仪器的数据采样参数, 利用天然镉标准溶液对质量歧视进行了校正, 讨论了同位素稀释剂加入量的优化.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Agilent 7500ce 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Agilent 公司); MK-II 型光纤压力自控密闭微波消解系统 (上海新科产品) MinQ 超纯水装置.

1000 mg L⁻¹ Cd 标准储备液: 国家钢铁材料测试中心提供; 富集同位素 ¹¹²Cd 美国剑桥同位素实验室提供; 实验中使用超纯水 (≥18MΩ·cm): Milli-Q 净化水装置制得. 其余试剂均为优级纯. 茶叶标准物质 (GBW 007605), 湖沉积物标准物质 (GBW 07423) 和人发标准物质 (GBW 09101). 所用玻璃器皿均在 10% 硝酸中浸泡 24h 以上.

1.2 等离子体质谱仪工作条件:

以 10ng mL⁻¹ 的 Li, Y, Ce, T 的混合标准溶液对仪器进行最优化选择. 仪器参数列于表 1.

表 1 ICP-MS 仪器工作条件

参数	数值	参数	数值
正向功率	1200W	截取锥孔径	0.8mm
采样深度	65mm	样品提升速率	1.0 mL min ⁻¹
等离子气流量	16.0 L min ⁻¹	分析模式	同位素比值
辅助气流量	1.00 L min ⁻¹	单位质量数采集点数	3
载气流量	1.00 L min ⁻¹	扫描次数	1000
雾化器	同心圆	扫描模式	跳峰
雾化室	玻璃, 双通道	驻留时间	10ms
采样锥孔径	1.0 mm	数据采集重复次数	3

1.3 样品处理

为消除以前实验的记忆效应, 所有消解罐均在 10% 的 HNO₃ 中煮沸 1h 后用超纯水冲洗多次.

茶叶和人发标准物质: 各称取约 0.25g 的样品于 50mL 密闭式聚四氟乙烯消化罐中, 准确加入一定量镉同位素稀释

剂 ¹¹²Cd 与样品充分混合均匀, 加入 5m l 浓硝酸, 微波消解 10m in 待消化后溶液冷却至室温, 定容至 50m l

湖沉积物标准物质: 称取约 0.15g 的沉积物样品于 50m l 密闭式聚四氟乙烯消化罐中, 准确加入一定量镉同位素稀释剂 ¹¹²Cd 与样品充分混合均匀, 加入 4m l 浓硝酸、1m l HClO₄ 及 1m l HF, 经微波消解 10m in, 电热板加热赶酸至近干, 加入 1m l 40μ g m l⁻¹ 硼酸, 近干后用 2% HNO₃ 定容至 50m l

样品中待测元素的参比同位素和富集同位素的天然丰度和原子量采用 IUPAC (国际纯粹和应用化学联合会) 推荐数值 (isotopic composition of the elements 1997). 待测元素的参比同位素和富集同位素在同位素稀释剂的丰度采用 C.L. (美国剑桥同位素实验室) 提供数值, 具体数值见表 2

表 2 样品和同位素稀释剂中镉同位素的丰度

同位素	天然镉丰度 /%	富集镉丰度 /%	同位素	天然镉丰度 /%	富集镉丰度 /%
¹⁰⁶ Cd	1.25 ± 0.06	< 0.01	¹¹² Cd	24.13 ± 0.21	98.2
¹⁰⁸ Cd	0.89 ± 0.03	< 0.01	¹¹³ Cd	12.22 ± 0.12	0.86
¹¹⁰ Cd	12.49 ± 0.18	< 0.01	¹¹⁴ Cd	28.73 ± 0.42	< 0.01
¹¹¹ Cd	12.80 ± 0.12	0.93	¹¹⁶ Cd	7.49 ± 0.18	< 0.01

2 结果和讨论

2.1 仪器参数优化

仪器的操作条件列于表 1. 用 25ng m l⁻¹ 的天然 Cd 标准溶液调整仪器的离子透镜电压及其它参数, 使 ¹¹¹Cd / ¹¹²Cd 信号强度达到最大值同时使 ¹¹²Cd / ¹¹¹Cd 比值精密度达到最好. 实验发现, 有的仪器参数尤其是离子透镜电压, 不仅影响各同位素的灵敏度, 同时也影响到同位素比值及其精密度. 在 Agilent 7500 仪器中, 对 ¹¹²Cd / ¹¹¹Cd 比值有影响的参数包括: Extract I, Extract 和 Pole Bias 而 Omega Bias, Omega lens, QP Focus, Ion Deflector 和 Plate Bias 等参数设置对比值影响不大. 用 ICP-MS 进行同位素比值分析中, 蠕动泵蠕动、雾化器雾化率的波动、等离子体离子化效率的波动、等离子体瞬间的不稳定、电子元件噪音等均会影响分析的精密度. 优化采样参数如扫描次数、采样点数、积分时间, 可以有效的平滑噪音.

2.2 质谱干扰

解决质谱干扰除了仪器条件最佳化外, 最常用的方法主要有分离干扰元素、数学校正法、冷等离子体技术和动态碰撞反应池技术^[8].

对于 Cd 的同位素测定同样存在质谱干扰, 同位素 ¹¹²Cd, ¹¹⁴Cd 和 ¹¹⁶Cd 受 Sn 的同量异位素的干扰, ¹¹⁰Cd 则受 ¹¹⁰Pd 干扰, 而 Mo⁺ 的多原子离子则干扰除了 ¹⁰⁶Cd 所有的同位素, 而且 ¹⁰⁶Cd 的丰度太低 (1.25%), 不适合作为同位素分析. 本实验中, 考察了 Mo⁺ 和 Sn 对 Cd 同位素的影响, 发现加入 100 倍于 Cd 的量 Mo 溶液, 其对 Cd 的同位素比值的影响极小可被忽略, 但 Sn 的存在对 Cd 各同位素的测定影响十分严重. Robert Thomas 通过对 ¹¹⁸Sn 的信号强度根据其天然丰度比来校正 ¹¹⁴Sn 对 ¹¹⁴Cd 的干扰^[9], 公式如下: ¹¹⁴Cd = mass114 - (0.65% / 24.23%) × (¹¹⁸Sn), 0.65% 和 24.23% 分别为 ¹¹⁴Sn 和 ¹¹⁸Sn 的天然丰度. 忽略多原子离子的影响, Cd 同位素的校正方程见表 3 选择了 ¹¹¹Cd 为参比同位素, 因为 ¹¹¹Cd 不受 Sn 同量异位素的干扰. 而对富集同位素 ¹¹²Cd 编辑以下校正方程: ¹¹²Cd = mass112 - (0.97% / 24.23%) × (¹¹⁸Sn).

表 3 镉同位素的干扰校正公式

镉同位素	同量异位素	同量异位素的丰度 /%	镉同位素干扰校正公式	镉同位素	同量异位素	同量异位素的丰度 /%	镉同位素干扰校正公式
¹⁰⁶ Cd	¹⁰⁶ Pd	27.33	- 1.223914 cps ¹⁰⁵ Pd	¹¹² Cd	¹¹² Sn	0.97	- 0.04003 cps ¹¹⁸ Sn
¹⁰⁸ Cd	¹⁰⁸ Pd	26.43	- 1.184953 cps ¹⁰⁵ Pd	¹¹³ Cd	¹¹³ In	0.65	- 0.04493 cps ¹¹⁵ In
¹¹⁰ Cd	¹¹⁰ Pd	11.72	- 0.524854 cps ¹⁰⁵ Pd	¹¹⁴ Cd	¹¹⁴ Sn	0.34	- 0.02683 cps ¹¹⁸ Sn
¹¹¹ Cd	-	-	-	¹¹⁶ Cd	¹¹⁶ Sn	14.53	- 0.59967 cps ¹¹⁸ Sn

2.3 质量歧视和基体效应

ICP-MS 测量同位素比值产生的质量歧视现象已有许多的报道. 离子在经过离子透镜和四极杆分离器时的空间电荷效应和传输效率是造成 ICP-MS 歧视现象的两种主要的原因. 离子在离开截取锥向质量分离器飞行的过程中, 由于只剩下带正电荷的离子, 同种电荷离子相互排斥, 质量数较轻的同位素离子受排斥力作用而容易丢失, 引起信号减弱; 而质量数较大的离子在排斥力作用下仍能保持在飞行的路线上而产生较强的信号. 这种由于受同种电荷排斥力作用而使质量数较轻的离子信号减弱, 质量数较重的离子信号较强的现象即空间电荷效应. 离子传输效率是发生在离子从进入采样锥开始到最终被检测器检测的整个过程中, 如不同质量数的离子在经过采样锥、截取锥、离子透镜、四极杆分离器和检测器时, 质量数较小的离子具有较大的传输效率而产生较强的信号; 相反, 质量数较大的离子则因传输效率低, 信号减弱. 综合

所述,空间电荷效应和离子传输效率造成的结果是相反的,这两种作用将使同位素比值的测量产生严重的误差. ICP-MS 中的质量歧视通常采用三种方法进行校正^[8]:

- (1) 采用已知准确同位素比值的标准参考物质来校正质量歧视;
- (2) 内标法 (internal normalization),用于分析元素有三个或更多个同位素时,而且至少一个同位素比值是确定和稳定的 (比如, Sr和 Hf);
- (3) 外标法 (external normalization),加入一种和待测同位素在同样质量范围的元素作为内标,测定质量歧视因子进行校正. 比如测定 Pb同位素比值时,加入 Tl利用 ²⁰³Tl/²⁰⁵Tl校正.

质量歧视校正方程有线性、幂方程和指数方程.

幂公式:
$$R_{true} / R_{measured} = (1 + C_{pow})^{\Delta M}$$

式中, (1 + C) 为质量歧视因子; R_{true} 为同位素真实比值; $R_{measured}$ 同位素测量比值; ΔM 为两个同位素的质量差.

指数公式:
$$R_{true} / R_{measured} = \exp(C_{exp} \Delta M)$$

线性公式:
$$R_{true} / R_{measured} = 1 + C_{lin} \Delta M$$

本工作中采用了已知丰度的天然 Cd标准溶液 (Cd的天然丰度采用 IUPAC推荐数值)作质量歧视校正.

2.4 仪器死时间

在 ICP-MS中,经常使用通道式电子倍增器和脉冲计数系统作为检测器. 在高计数率的情况下, ICP-MS获得的计数比实际到达检测器的离子数要少. 检测器与它相当的计数电子元件的分辨率不能分辨的连续脉冲的这段时间称为死时间 (dead time). 在 ID-ICP-MS分析中,为了获得最大的灵敏度,要在丰度较低的同位素上保持足够的计数,可能会导致丰度较高的同位素离子信号强度受到死时间的严重影响,而影响同位素的比率最终影响到分析结果的准确度. 因此,在 ID-ICP-MS分析中必须对死时间进行校正. 死时间校正公式为:

$$I_t = I_0 / (1 - I_0 \tau) \tag{1}$$

式 (1)中 I_0 为仪器死时间设定为零时观察到的同位素的计数值; I_t 为经过死时间校正后的同位素的计数值; τ 为死时间^[10]. 仪器的死时间 τ 可以根据 Russ^[11]提出的实验方法进行测定,即测定一系列不同浓度待测元素在一定死时间下同位素比率,变化死时间的设定值,直到同位素比率不随浓度的变化而变化,这时的死时间设定值为校正后仪器的死时间. 7500电感耦合等离子体质谱仪的死时间缺省值为 22 ns. 在该条件下,测定了 $5\mu\text{g L}^{-1}$, $40\mu\text{g L}^{-1}$, $60\mu\text{g L}^{-1}$, $80\mu\text{g L}^{-1}$, $100\mu\text{g L}^{-1}$ 天然 Cd标准溶液中 ¹¹¹Cd/¹¹²Cd的同位素比值. 实验发现,各个浓度的同位素比 ¹¹¹Cd/¹¹²Cd值几乎不随浓度变化而变化. 因实验测定样品 Cd的浓度在 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 以下,故采用的死时间均为 22 ns.

2.5 稀释剂加入量的优化

从同位素稀释计算公式式 (1)可知,同位素比值测量的准确度是该法的主要误差来源. 对该计算公式进行微分处理可推导出测定误差计算公式

$$S^2(C) = \left[\frac{(A B_s - A_s B) R}{(B R - A)(A_s - B_s R)} \right]^2 S^2(R) \tag{2}$$

式 (2)中 $\left[\frac{(A B_s - A_s B) R}{(B R - A)(A_s - B_s R)} \right]$ 被称作误差倍增因子或者误差传递系数,记作 $f(R)$. 由式 (2)中可得出 $R \rightarrow A/B$ 或 $R \rightarrow A_s/B_s$ 时, $f(R) \rightarrow \infty$. 这表明,配制当样品和同位素混合时,如混合物的丰度很接近于样品丰度或稀释剂丰度,则测定结果的误差极大. 当 $R = [(A/B) \cdot (A_s/B_s)]^{1/2}$, $f(R)$ 有极小值. 当满足 $f(R)$ 极小时,我们称之为最佳稀释条件. 以误差传递系数 $f(R)$ 对 R 作图,得 U形曲线,如图 2 当 ¹¹¹Cd/¹¹²Cd为 0.07时,误差传递系数 $f(R)$ 得最小值 1.3. 为使 $f(R)$ 在 2.0 以下,要求 R 的取值在 0.02到 0.26之间. 在最佳稀释条件下,稀释剂的同位素富集程度越高,误差传递系数就越小. 这就要求在同位素稀释时,尽量选择富集程度高的同位素稀释剂.

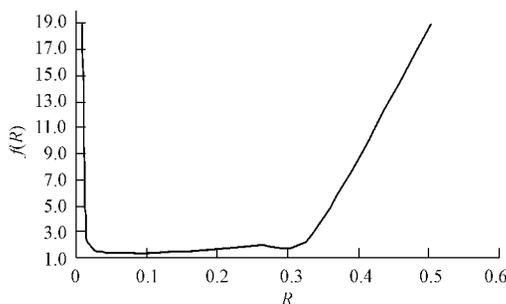


图 1 误差放大因子与混合后溶液的镉同位素比值的关系

2.6 样品分析结果

利用同位素稀释法测定了植物、人发和湖沉积物标准样品: 茶叶 (GBW 07605), 人发 (GBW 09101) 和沉积物 (GBW 07423), 对样品空白平行测定 5 次, 以空白浓度的 3 倍标准偏差作为检出限, 结果为 $0.0003 \mu\text{g g}^{-1}$. 样品的质量和同位素稀释剂及测得 Cd 同位素比值列于表 4. 各样品的结果列于表 5. 可以看出, 测定值与推荐值结果吻合.

表 4 样品量和同位素稀释剂 ^{112}Cd 的加入量及混匀后样品的 Cd 同位素比值

样品号	茶叶 (GBW 07605)			人发 (GBW 09101)			湖沉积物 (GBW 07423)		
	m/g	m_s/g	$R(^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd})$	m/g	m_s/g	$R(^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd})$	m/g	m_s/g	$R(^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd})$
1	0.2563	0.05	22.91	0.2845	0.05	14.00	0.1687	0.05	21.80
2	0.2589	0.05	24.00	0.2684	0.05	14.99	0.1754	0.05	21.53
3	0.2678	0.05	23.10	0.2456	0.05	16.17	0.1875	0.05	19.21
4	0.2761	0.05	21.98	0.3124	0.05	13.68	0.1769	0.05	21.22
5	0.2897	0.05	21.50	0.2789	0.05	14.32	0.1982	0.05	18.15

表 5 茶叶、人发和湖沉积物标准物质镉的同位素稀释法测定结果 ($\mu\text{g g}^{-1}$)

样品号	茶叶 (GBW 07605)	人发 (GBW 09101)	湖沉积物 (GBW 07423)
1	0.056	0.097	0.091
2	0.052	0.094	0.089
3	0.053	0.093	0.097
4	0.055	0.091	0.090
5	0.054	0.096	0.099
平均值	0.054	0.094	0.093
SD	0.002	0.002	0.004
RSD %	3.7	2.1	4.3
推荐值	0.057 ± 0.010	0.095 ± 0.012	0.10

电感耦合等离子体质谱法同位素稀释法由于具有内标法的优点, 相比较普通定量方法通过测定不存在质谱干扰的同位素可极大地消除系统误差, 可以有效消除样品处理过程中元素损失和测定过程的基体效应和信号漂移等因素对分析准确度的影响, 通过对仪器工作参数以及对质谱干扰和质量歧视效应的校正, 提高了同位素稀释方法的精密度和准确度. 成功应用于标准物质中痕量镉的测定.

参 考 文 献

- [1] Delaeter J R, Debievre P, Peiser H S. Isotope mass spectrometry in metrology[J]. Mass Spectrom Rev. 1992, 11: 193
- [2] Aggarwal S K, Kinter M, Fitzgerald R L, Herold D A. Mass spectrometry of trace elements in biological samples[J]. Crit Rev Clin Lab Sci. 1994, 31: 35-87
- [3] Adams F, Gijbels R, Van Grieken R. Inorganic Mass Spectrometry[M]. New York: Wiley, 1988
- [4] Quétel C R, Bertrand T, Donard O F X, et al. Factorial optimization of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochim Acta Part B, 1997, 52: 177-187
- [5] Miyazaki R A, Reimer. Determination of lead isotope ratios and concentration in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration using Chelex-100[J]. J Anal Atm Spectrom, 1993, 8: 449-452
- [6] Batterham G J, Munksgaard N C, Pary D L. Determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after off-line diethylenetriamine solvent extraction[J]. J Anal Atm Spectrom, 1997, 12: 1277-1280
- [7] 杨朝勇, 黄志勇, 赵丽, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱 (ID-ICP-MS) 测定植物与人发标准物质中的铅 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23 (9): 1688-1691
- [8] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京: 地质出版社, 2005
- [9] Robert T. A beginner's guide to ICP-MS [J]. Spectroscopy, 2002, 17 (10): 24
- [10] Simon M N, Christophe R Q, Thomas P, et al. Evaluation of detector dead time calculation models for ICP-MS [J]. J Anal Atm Spectrom, 2001, 16: 333-338
- [11] Date A R, Gray A L. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry (电感耦合等离子体质谱分析的应用) [M]. 北京: 原子能出版社, 1998