

同位素稀释质谱法测量环境样品中的微量元素

周霄 王军 张丽娟 赵墨田

(国家标准物质研究中心 北京 100013)

[摘要] 本文简单介绍了同位素稀释质谱法 (IDMS) 的原理和特点。综述了同位素稀释法在环境样品分析中的应用。对样品化学前处理中不同消解方法及用 ICP-IDMS 和 TI-IDMS 方法测量进行了比较。最后对 IDMS 方法今后的发展方向做了展望。

关键词: 同位素稀释质谱法 环境样品 TMS ICP-MS1

1 前言

随着高性能单聚焦、双聚焦质谱仪器、动态质谱计的大量涌现,质谱仪器与计算机,质谱仪器与层析技术的联合使用,使质谱技术获得了新的发展,也使得传统的稳定性同位素分析、原子质量的测定向着样品用量少、检测灵敏度高和所获得的数据精确的方向发展,为同位素质谱技术用于化学成分分析和同位素稀释质谱技术的发展打下了良好的基础。

同位素稀释质谱法早先由雷登博格 (Rittenberg)^[1] 等于 1940 年提出。1947 年杰斯特 (Gest)^[2] 等做了理论性的阐述。1956 年兴登博格 (Hintenberger)^[3] 讨论了计算公式。在此后的几十年内,同位素稀释质谱法得到了迅速的发展。

最初同位素稀释质谱法主要用于核材料分析和地质科学研究中,近年来由于在环境科学、生命科学和高纯材料研究过程中的大量工作涉及到微量、痕量、超痕量元素的测量和杂质分析,而 IDMS 是一种最有效、最准确的测量痕量及超痕量元素的方法,所以近年它的应用范围得到了不断的拓宽。本文将简要介绍同位素稀释质谱法的原理和特点,并将近年来此方法在环境样品分析中的应用做一概述。

2 同位素稀释质谱法的原理及特点^[4]

简单的说,同位素稀释质谱法就是:在待分析样品中加入已知量的待测元素的某一富集同位素即稀释剂,使之与样品成分同位素混合均匀从而改变样品中待测元素的同位素丰度值,用质谱法测定混合后样品中该元素同位素丰度比例。用 IDMS 计算公式,即可计

2002 - 02 - 01 收

* 第一作者简介:周霄,国家标准物质研究中心

算出待测元素在样品中的浓度^[5]。根据同样的原理,用天然丰度的高纯基准溶液(重量法配制、库仑法定值)标定浓缩同位素稀释剂的浓度。用 IDMS 方法标定浓缩同位素稀释剂的计算公式如下:

$$C_y = \frac{R_z - R_b}{R_b - R_y} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n R_{iy} M_i}{\sum_{i=1}^n R_{iz} M_i} \cdot \frac{m_z}{m_y} \cdot C_z$$

式中: R_z R_y R_b : 基准溶液、浓缩同位素、混合样品中同位素的丰度比

m_z m_y : 基准溶液和浓缩同位素的重量(g)

C_z : 基准溶液的浓度(mol/g)

从此式中可以看出 IDMS 方法有以下明显特点:

2.1 具有绝对测量性质

从上式可见, IDMS 测量的仅仅是同位素的摩尔离子数之比, 该比值直接对应样品里摩尔原子数之比, 不受样品基体中其他因素干扰影响。在测量过程中的很多系统误差就能清楚无误的测量、估算和校正。测量结果同其他方法相比准确度也比较高。因此, 国际计量委员会物质质量咨询委员会(CCQM - CIPM) 将 IDMS 视为基准方法(Primary method)。

2.2 化学制样无需对待测元素严格定量分离

因为 IDMS 方法直接测量的是样品里的同位素丰度比, 而不是浓度。当稀释剂加到待测样品里并达到平衡后, 同位素的丰度比即成定值。在此后的分离、浓缩过程中即使有样品丢失发生也不会引起丰度比的变化。因此可以减化化学操作步骤, 这一点对难进行定量分离的元素尤其重要。

2.3 可测元素范围广

IDMS 原则上只限于测定多同位素元素。对于那些虽属单核素元素, 但是可以找到长寿命放射性同位素作稀释的元素, 也可以用该法测定。目前用该法测量的元素约占周期表元素总数的 85 %。

2.4 测量精度和准确度高

IDMS 把样品中某一元素的化学测定转化成同位素丰度比值测量。在测量过程中用高精度的质谱计, 在配置混合样品时用高准确度的天平, 这样就使 IDMS 具有同位素质谱测量的高精度, 和天平称重的高准确度。当采用 TI - IDMS 和 ICP - IDMS 时, 大多数元素的同位素丰度比测量精度可以达到万分之几至十万分之几。

2.5 检测极限高

IDMS 检测极限取决于同位素丰度比测量时质谱计的灵敏度和来自样品制备、转移、纯化和质谱分析过程流程空白值的大小。就理论而言此方法的检测极限可以达到 $10^{-11} \text{ g} \sim 10^{-12} \text{ g}$ 。^[19, 44]

3 IDMS 在环境样品分析中的应用现状

由于环境样品成分复杂, 范围广阔, 待测元素的含量又往往比较低, 所以 IDMS 方法

无疑将在这些分析应用中发挥很大的优势。据文献报道,其应用主要体现在以下几个方面:

3.1 水

水是影响环境最广泛的因素,水中微量元素的含量会直接影响人体健康。因此近年来有关此方面的研究和测试也特别多,总结如表 1 所示。

同其它样品相比各类水样一般不需要消解和分离,但是环境水样品中元素含量较低,并且样品中还有许多其他的元素,导致质谱分析中离子流强度小,杂质干扰多,同时来自试剂环境等因素中的污染会影响测定结果。因此,水样中微量元素测试如何改善实验方法和条件,进一步的提高元素的电离效率和灵敏度,降低流程空白对测量的影响;准确地测量和扣除流程空白本底,尽量消除仪器本底和记忆效应的影响,提高测量的精度是此类测试的关键。

通过选用石英或聚四氟乙烯等高纯材料的器皿;实验用水和试剂经石英亚沸蒸馏器或离子交换柱多次反复蒸馏和纯化;制样、样品装载在超净实验室内进行。采用上述措施后,IMDS 的流程空白值随待测样品的体系不同和样品物理和化学性质的不同,可降至 $10^{-9}\text{g} \sim 10^{-12}\text{g}$ 或更低。

表 1 水中微量元素分析测度

样品	分析元素	测量的同位素对	检测限	样品形态	电离机构	所用方法	参考文献
海水	Zn	$^{65}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$	$0.014\text{ }\mu\text{g/L}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$		FI - ICP - IDMS	6
海水	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$0.0008\text{ }\mu\text{g/L}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		ICP - IDMS	7
		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$					7
		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$					7
		$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$					7
海水	Hg	$^{202}\text{Hg}/^{201}\text{Hg}$	$0.08\text{ }\mu\text{g/L}$				8
海水	Hg	$^{202}\text{Hg}/^{201}\text{Hg}$	$0.005\text{ }\mu\text{g/L}$			ICP - IDMS	9
	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$0.001\text{ }\mu\text{g/L}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		ICP - IDMS	9
	Cd	$^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	$0.002\text{ }\mu\text{g/L}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$		ICP - IDMS	9
海水	Tl	$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$	$0.01\text{ }\mu\text{g/L}$	TlCl_4		FI - ICP - IDMS	10
河水	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$0.058\text{ }\mu\text{g/L}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		ICP - IDMS	11
	Cd	$^{114}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	$0.025\text{ }\mu\text{g/L}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$		ICP - IDMS	11
	Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	$0.045\text{ }\mu\text{g/L}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		ICP - IDMS	11
矿泉水	Se	$^{77}\text{Se}/^{82}\text{Se}, ^{78}\text{Se}/^{82}\text{Se}$	$0.02\text{ }\mu\text{g/L}$	SeCl_4		GC - ICP - IDMS	12
酸雨	K	$^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$	$0.137\text{ }\mu\text{g/g}$	KNO_3	双带	TI - IDMS	13
	Mg	$^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$	$0.985\text{ }\mu\text{g/g}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	双带	TI - IDMS	13
IMEP - 6	Mg	$^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	$0.0930\text{ }\mu\text{mol/kg}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	单带	TI - IDMS	14
	Pb	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$0.0891\text{ }\mu\text{mol/kg}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	单带	TI - IDMS	14
地下水	Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	$2.48\text{ }\mu\text{g/L}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		ICP - IDMS	15

FI: Flow - injection

GC: Gas Chromatograph

从表 1 中可以看出,在同一元素的测量中可以选择不同的浓缩同位素来作为稀释剂。一般而言,当所选用的浓缩同位素在样品和稀释剂中的丰度比相差越大时,混合样品同位素丰度比的测量误差将以更小的传递系数影响测量的结果。当然同时考虑浓缩同位素的价格因素,从两方面进行衡量,寻找最优的浓缩同位素进行元素含量的测量。同位素丰度比测量对的选择要兼顾并避开同质异位素的干扰,又能减少测量时分馏效应的影响,提高测量精度。

3.2 沉积物

近年来国际社会对于水下矿产的研究越来越引人注目,因此海(河)底沉积物在环境样品的测试中占有很大的比重,目前有关沉积物中无机元素的测试文献报道的如表 2 所示。

表 2 沉积物中无机元素的测试

样品	分析元素	测量的同位素对	检测限	所用方法	参考文献
海洋沉积物	Cd	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0.2361 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	16
沉积物	Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	0.055 $\mu\text{g/g}$	ETV - ICP - IDMS	17
	Cd	$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	0.024 $\mu\text{g/g}$	ETV - ICP - IDMS	17
	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	0.038 $\mu\text{g/g}$	ETV - ICP - IDMS	17
河水沉积物	Cd	$^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$		ICP - IDMS	18
海底沉积物	U	$^{234}\text{U}/^{236}\text{U}, ^{235}\text{U}/^{236}\text{U}$	0.001 - 0.025 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	19
	Th	$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$	0.03 - 0.7 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	19
海洋沉积物	Hg	$^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$	0.866 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	20
海洋沉积物	Cd	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0.3226 $\mu\text{mol/g}$	ICP - IDMS	21
	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	105.322 nmol/g	ICP - IDMS	22
海洋沉积物	Pu	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$		TI - IDMS	22
海底沉积物	Cr	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	55.2 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Ni	$^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$	26.3 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Zn	$^{67}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	171 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Sr	$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	94 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Mo	$^{98}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$	202 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Cd	$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	0.40 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Sn	$^{117}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$	308 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Sb	$^{125}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$	0.67 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Tl	$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$	0.74 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	33.1 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
	U	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	4.1 $\mu\text{g/g}$	ICP - IDMS	23
深海沉积物	Cd	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0.2286 $\mu\text{g/g}$	TI - IDMS	24
	Fe	$^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	4.182 $\mu\text{g/g}$	TI - IDMS	24
南极沉积物	Cd	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	5.05 nmol/g	ICP - IDMS	39
	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	105.3 nmol/g	ICP - IDMS	39

ETV : Electrothermal Vaporization

IDMS 在分析复杂样品时,样品的前处理非常重要,其主要的目的是:去除干扰组分,富集待测痕量元素。有时还用于去除样品中的某些污染离子源的成分(如某些有机化合物、大分子物质,以及大量的碱金属、碱土金属等),同时通过前处理,把待测元素转变为适合于同位素质谱电离的化合物形态,使待测元素更易于电离。

沉积物基体非常复杂,含有大量的碱金属、碱土金属和其他重金属及有机物。通常待测元素含量非常低,样品不经复杂的化学前处理过程,不能直接用于质谱分析。因此,在测量沉积物时,前处理的部分在整个测量中占有很大比重。前处理一般分为消解和分离两个部分。近年来由于 ICP - MS 的广泛应用对于分离的要求已经逐渐降低,因此,在前处理的过程中,消解的比重就变得很大了。从表 2 中可以看出,前处理中消解的部分一般采用湿法消解。

沙其鸾等^[24]采用 HF 和王水进行样品消解,T910 强碱性阴离子交换树脂分离 Fe,410 哌啶树脂分离 Cd,测量海底沉积物中 Fe 和 Cd 的含量。

J. W. McLaren 等^[23]和 Yösinaga^[20]等则采用 HNO_3 和 HClO_4 进行样品消解测量海底沉积物和池塘沉积物中多种元素的含量。

Ming - Jyh Liaw^[17]等采用 HNO_3 进行样品消解沉积物中 Cu、Cd 和 Pb 元素的含量。

Joachim Hinrichs^[19]等采用 HClO_4 和 HF 进行海底沉积物中 Th 和 U 的含量。

上述不同的混酸消解方法,在测量沉积物中无机素的含量时,都取得了良好的效果。

传统的方法是在电热板直接加热进行消解,但是近年大量的样品选用微波技术进行消解。

Yösinaga^[20]曾经采用不同的消解方法测定人发中 Hg 的含量,如表 3 所示:

表 3 不同的消解方法测定人发中 Hg 的含量

微波消解 - 1 ($\mu\text{g/g}$)	微波消解 - 2 ($\mu\text{g/g}$)	电热板消解 ($\mu\text{g/g}$)
4.31 $\pm$ 0.05 (n = 3)	4.31 $\pm$ 0.14 (n = 4)	4.31 $\pm$ 0.07 (n = 4)

其中微波消解 - 1 是:加入稀释剂和酸 (HNO_3) 后,在室温下放置过夜后,用微波进行消解;

微波消解 - 2 是:加入稀释剂和酸 (HNO_3) 后,立即用微波进行消解;

电热板消解是:在电热板上 140 $^{\circ}\text{C}$ 时加热 4 小时。

从表 3 表中可以看出,微波消解的效果和传统的电热板消解效果没有明显的差别,但应用微波消解可以缩短消解的时间,并且可以减少样品被污染的可能性以及减少样品的丢失^[12]。因为微波消解用酸的量一般要远远的大于常规的电热板消解,容易造成本底偏大,对样品的测试结果产生影响,所以在选用微波消解时要特别的注意酸的纯化。

3.3 其它样品

目前 IDMS 方法在环境中的应用大量集中在上述的两个方面,据目前的文献表明, IDMS 方法还可以应用于以下几种环境样品,如表 4 所示。

表 4 IDMS 方法用于测试环境样品结果

样品	分析元素	测量的同位素对	测量结果	测量方法	文献
核燃料	Nd	$^{150}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$		TI - IDMS	25
核废料	Cs	$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$		IC - ICP - IDMS	26
气溶胶	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$	$^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$	0.31	PTI - IDMS	27
尘土	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$	$^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$	0.57	PTI - IDMS	27
聚烯烷	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	14.01 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	28
			14.01 $\mu\text{g}/\text{g}$	TI - IDMS	28
	Cd	$^{114}\text{Cd}/^{116}\text{Cd}$	22.13 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	28
			22.09 $\mu\text{g}/\text{g}$	TI - IDMS	28
	Cr	$^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$	16.93 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	28
	Hg	$^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$	16.83 $\mu\text{g}/\text{g}$	TI - IDMS	28
			4.59 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	28
	S	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	无法测量	TI - IDMS	28
			1.89 $\mu\text{g}/\text{g}$	TI - IDMS	29
				ICP - IDMS	30
鱼耳石	Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	0.742 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	31
	Zn	$^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	0.471 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	31
	Cd	$^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	1.185 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	31
	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.147 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	31
核燃料	Cs	$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$	16 pg/g	ICP - IDMS	32
贻贝	Ni	$^{62}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$	1.041 $\mu\text{g}/\text{g}$	TI - IDMS	33
	Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	7.68 $\mu\text{g}/\text{g}$	TI - IDMS	33
	Pb	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2.035 $\mu\text{g}/\text{g}$	TI - IDMS	33
鲨鱼肝,肉	Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	0.38 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	40
	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	0.10 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	40
	Cd	$^{114}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0.005 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	40
土壤,牡蛎	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	20 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	41
	Cd	$^{114}\text{Cd}/^{106}\text{Cd}$	5 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	41
	Mg	$^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$	9 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	41
煤灰	Pb	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	108 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	42
	Cd	$^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	24 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	42
	Hg	$^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$	6 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	42
酒	氨基甲酸乙酯		357.2 mg/kg	TI - IDMS	43
人发	Hg	$^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$	4.3 $\mu\text{g}/\text{g}$	ICP - IDMS	20

注:IC:ion chromatography

PTI:positive thermal ions

从表 4 可以看出,很多样品都同时选用了不同的 IDMS 方法进行元素含量的测试,这是因为目前 ICP - MS 的发展极为迅速。在用 ICP - IDMS 方法进行测量时,可以大大的简化样品的前处理程序,对于一般的样品基本上不需要分离就可以测试,甚至有些样品可以直接进样,这样就在很大程度上缩短了实验流程。但是简化了操作的程序是否会对测量

的精度产生影响,因此目前有大量的文献进行此类的比较。在 Jurger Diemer^[28]等人的文章中专门提供了几组此类比较的数据:

表 5 比较 TI - IDMS 和 ICP - IDMS 在测量不同的聚烯烃样品时所得的数据。

表 5 TI - IDMS 和 ICP - IDMS 在测量不同的聚烯烃样品比较

样品	方法	Pb[$\mu\text{g/g}$]	Cd[$\mu\text{g/g}$]	Cr[$\mu\text{g/g}$]	Hg[$\mu\text{g/g}$]
1	TI - IDMS	97.9 $\pm$ 1.1	121.2 $\pm$ 2.2	100.1 $\pm$ 1.4	无法测量
	ICP - IDMS	98.5 $\pm$ 0.5	121.9 $\pm$ 0.7	98.01 $\pm$ 0.16	8.69 $\pm$ 0.27
2	TI - IDMS	14.01 $\pm$ 0.06	22.09 $\pm$ 0.22	16.83 $\pm$ 0.44	无法测量
	ICP - IDMS	14.01 $\pm$ 0.14	22.13 $\pm$ 0.14	16.93 $\pm$ 0.33	4.59 $\pm$ 0.10

从表 5 中可以看出,在测量痕量元素含量时,ICP - IDMS 和 TI - IDMS 的测量结果可以很好的吻合。这就说明了目前采用 ICP - IDMS 的技术,完全可以保证测试的准确性。

此外 Patrick Klingbeil 等人^[34]也专门比较了这两种同位素稀释方法在进行元素测量时不确定的差别,并与 Bureau Communie de Reference (BCR) 提供的标准值进行了比较,图 1 中我们可以明显看出不同的仪器方法之间不确定度的差别。

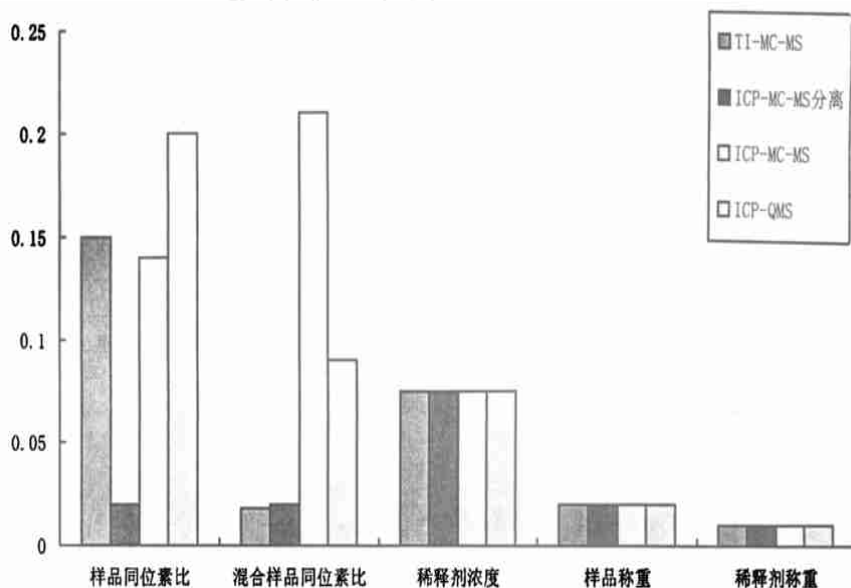


图 1 不同因素对测定纯锌中镉含量结果不确定度的贡献

图 1 是在测定纯锌中镉的含量时不同因素对结果不确定度的贡献,我们可以看出其中 ICP - MC - MS 的不确定度是最小的,它小于 ICP - QMS,在进行样品分离以后它的不确定度甚至比 TI - MC - MS 还要好。这是因为 ICP - MC - MS 的离子流强度比较大,这样测量的不确定度相对就比较小了。

从上述比较来看,TIMS 不能够直接进行样品中元素含量的测定,它需要复杂而又费时的化学前处理过程,但是这种方法受到其他元素的干扰就比较小,测定结果也比较准

确,而 ICPMS 虽然不需要元素分离就可以直接进行测定,但是它的测定费用比较昂贵,而且仪器的操作过程也比较复杂。尤其在进样轻质元素比如 B 和 Mg 测定时,测试的灵敏度会急剧增加,质量歧视会急剧上升,对测定结果的不确定度产生较大影响。

4 同位素稀释质谱法的局限和发展前景

同位素稀释法经过了本世纪几十年的发展以后,在质谱测量方面已经发展非常完善,它作为 CCQM 指定的化学测量的基准方法之一,一直是公认的对于微量元素最准确、最有效的测量方法。同时这种方法也是衡量一个国家化学计量水平重要标志之一,目前每年 CCQM - CIPM 都要组织国家级化学实验室之间的 IDMS 国家比对,目的就是检查各国 IDMS 的开展水平,规范测量程序、完善测量方法,为化学测量国际溯源体系的建立做准备。常规的 IDMS 测量往往需要大量的人工化学前处理过程,从目前的文献显示有很多工作致力于研究将此方法与一些化学仪器进行联用,Heumann 等人运用 HPLC - ICP - IDMS 测量水体系中多种元素的含量。^[35 - 38] Stefan M 等人还将 GC 与 IDMS 方法联用,测量水样中的 Se^[12],另外还有将 FI 与 IDMS 联用的^[6,10],均在测量中取得了良好的效果,并大大缩短了测试的时间,提高了测试的自动化程度。

尤其是随着同位素稀释法电感耦合等离子体质谱 (ID - ICP - MS) 的发展,这种稀释法可以有效地消除样品处理过程中元素的损失和测定过程的基体效应、等离子体源的变化和信号漂移等因素对分析准确度的影响。有效地推动了 IDMS 的发展。但 ID - ICP - MS 本身也具有其它同位素稀释质谱法的共同缺点,即:只限于至少有两个以上稳定同位素的元素测定,使测量元素的范围受到限制;处理样品时需要加入适量的同位素稀释剂,该种稀释剂的制备成本较高,试剂来源较困难。尽管如此,与热电离质谱相比,电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 技术可以在常压下液态进样,无需外加化学分离的情况下进行多元素的同位素比测定,极大简化了分析步骤,因而节省了同位素稀释分析时间。随着 ICP - MS 仪器的进一步推广,IDMS 方法无疑将会在痕量元素分析中得到了广泛的应用。并且因为 ICP - MS 的接口技术相对来说比较好处理,这样就可以促进 IDMS 与其他技术的联用将大大地扩展此方法的应用范围。

参 考 文 献

- 1 Rittenberg,D. *et al.* J. Biol. chem, 1940, 133: 737
- 2 Gest, H. *et al.* Arch. Biochem, 1947, 12: 273
- 3 Hintenberger, H, P 177, Butter worths London, 1956
- 4 赵墨田,王军. 分析试验室, 1997, 16(1): 92
- 5 杨朝勇,庄峙厦. 分析测试学报, 2001, 20(2): 87
- 6 Hwang T J, Jiang S J. [J]. Analyst. 1997, 122(3): 233
- 7 Miyakazia Reimer R A. [J]. J. Anal. At. Spectrom, 1993 8(3): 449
- 8 Hwang T J, Jiang S J. [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 1999 46(6): 871
- 9 Liu H W. [J] Spectrochim Acta B, 1999, 54(9): 1367

- 10 Tsai Wei J. *Anal. At. Spectrom*, 1999, 14(8) :1177
- 11 Lu P L. [J] *Anal. Chim. Acta*, 1993, 284(1) :181
- 12 Stefanm. Gallus J. *Anal. At. Spectrom*, 1996, 11 :887
- 13 王军,赵墨田. *质谱学报*, 1996, 17(3) :1
- 14 王军,赵墨田. *环境化学*, 2000, 19, 4 :369
- 15 Vanhaecke J. *Anal. At. Spectrom*, 1998, 13 :1189
- 16 Chang J. Park J. *Anal. At. Spectrom*. 1999, 14 :1061
- 17 MING- J YHLIAW. *J. Anal. At. Spectrom*, 1996(11) :555
- 18 Valles Mota J P. *J. Anal. At. Spectrom*. 1999, 14(9) :1467
- 19 Joachim Hinrichs. *Analyst*, 1999(124) :927
- 20 Masatoshi Morita. *J. Anal. At. Spectrom*. 1997, 12 :417
- 21 Yoshinaja. *J. Anal. At. Spectrom*. 1997. 4(12) :417
- 22 I. Papadakis. *Analytica Chimica Acta* 1997(346) :17
- 23 J. W. McLaren, *Anal. Chem*. 1987. 59(4) :610
- 24 沙其骞,杜莉. *质谱学报*, 1997, 19(3) :58
- 25 赵墨田,王军,卢百铿等. *分析测试学报*, 1996, 15(4) :42
- 26 Maria Betti. *J. Anal. At. Spectrom*, 1999, 14 :875
- 27 R Nuskc, K G Heumann, *Fresenius. J. Anal. Chem*. 1997(357) :1050
- 28 Jurgen Diemer, Klaus G Heumann, *Fresenius. J. Anal. Chem*. 2000(368) :103
- 29 W Robert Kell. *Anal. Chem*, ,1994, 15(66) :2505
- 30 Lee L Yu. *J. Anal. At. Spectrom*. ,2001, 16, :140
- 31 Jun Yoshinaga. *J. Anal. At. Spectrom*. ,1999, 14 :1589
- 32 Moreno J. *J. Anal. At. Spectrom*. ,1999, 14(5) :875
- 33 赵墨田,王军,卢百铿等. 1995, 16(2) :10
- 34 Patrick Klingbeil. *Anal. Chem*. 2001, 73 :1881
- 35 Heumann K G, Rottmann L and Vogl J. *Anal. At. Spectrom*. 1994, 9 :1351
- 36 Rottmann L and Heumann K G. *Anal. Chem*. ,1994(66) :3709
- 37 Rottmann L and Heumann K G. *Fresenius J. . Anal. Chem*. 1994, 350 :221.
- 38 Brown A A Ebdon L and Hill S. *J. Anal. Chim. Acta*, 1994, 286 :391.
- 39 Papakadif I, Debievre P. [J] *Anal. Chim. Acta*, 1997, 34(6) ,1 :17
- 40 Chang C C. [J] *J. Anal. At. Spectrom*, 1997, 12(1) :75
- 41 Catterick T. [J] *At. Spectrosc*, 1995, 16(6) :229
- 42 Liao H C. [J] *Spectrochim Acta B*, 1999, 54(8) :1233
- 43 孙寿伟等, *分析化学*. 1996, 24(1) :36
- 44 Comite Consultatif pour la Quantite de Matiere(1996) Rapport de la 2^{eme} session. BIPM, Cedex, France

The Measurement of Trace Elements in Environmental Samples by isotope Dilution Mass Spectrometry

Zhou Xiao ,Wang Jun ,Zhang Lijuan ,Zhao Motian

(National Research Center for Certified Reference Materials ,Beijing 100013 ,China)

Received 2002 - 02 - 01

Abstract

In this paper ,the principle and characteristics of Isotope Dilution Mass Spectrometry method are described. The application of IDMS on the analysis of environmental samples in the past years is introduced. And the differences on the different digestion methods in the sample preparation are compared ,the differences between TI - IDMS and ICP - IDMS are discussed. At last we prospect the foreground of IDMS.

Key word :isotope dilution mass spectrometry ;environmental samples ;TI - IDMS ;ICP - IDMS