

## 同位素稀释火花源质谱法 定量分析人发标准物质

马树钦 陈瑾芳  
(北京有色金属研究总院)

**[摘要]**本文介绍用同位素稀释火花源质谱法定量分析人发标准物质中的Fe、Ni、Sr、Mo、Ba和Pb元素。此方法的灵敏度为ppb量级,精密度优于 $\pm 5\%$ ,准确度优于 $8\%$ ,同时讨论了样品处理的几种方法和谱线选择及最佳示踪剂的加入量,并介绍对微量样品分析十分有效的电极成形方法。

微量元素与人体健康关系密切,人发中微量元素的含量,一定程度上反映了人体微量元素的含量。由于人发取样容易,便于保存和运输,因此人发分析目前已广泛用于临床医学及环境科学等方面的研究。但由于采用的分析方法、仪器和各种条件的不同,分析值偏离较大,因此迫切需要建立我国人发标准物质,以实行分析质量控制和评价分析方法。

质谱同位素稀释法是元素绝对量的测量方法<sup>[1]</sup>,其测定的准确度及精密度都较高<sup>[2]</sup>,并具有分析灵敏度高,能同时测定多元素等特点,是目前国内外标准物质定量分析的重要手段。

作者用此方法进行了人发标准物质中六种元素的定量分析。分析中充分注意到产生误差的诸因素,并采取相应措施使误差减至最低限度。与其它方法相比,得到了满意的结果。测定中采用了新的电极成形方法。

### 一、实 验

1. 仪器及试剂 MS702R 火花源双聚焦质谱仪、MD-100 型测微光度计,特级纯硝酸、三次去离子水、同位素示踪剂。

2. 样品处理及电极成形 将处理好的人发试样放入烘箱于 $90^{\circ}\text{C}$ 下烘烤4小时后,取出放入干燥器中冷却,之后称取1克放入石英坩埚,按最佳示踪剂溶液的加入量加于试样中,经充分搅拌混合均匀,在红外灯下烘干,把烘干的试样放入马弗炉于 $300^{\circ}\text{C}$ 下灼烧4小时,再升温至 $500^{\circ}\text{C}$ 下灼烧4小时。经灼烧灰化后,1克人发试样得到0.017克灰化样

1988年8月30日收

品,分成二等份,分别装入二根内径 2 毫米、长 15 毫米的石墨套管中,边装边用钼棒压紧。样品灰仅装入 1.5 毫米深,其余空隙部分用 99.9999% 的高纯银粉装满,把此石墨套管放入聚乙烯模芯中,再把模芯放入不锈钢模具,用压片机以 12 吨/厘米<sup>2</sup>的压力压制成样品电极(图 1)。

3. 摄谱 曝光量  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-10}$  库伦,摄取 7 级曝光量,每曝光量重复二条谱线。测定条件为:离子源真空  $1 \times 10^{-7}$  托、分析室真空  $1 \times 10^{-8}$  托、磁流 219mA、加速电压 21.9KV、火花电压 40KV、脉冲频率 300c/s、脉冲宽度 200 $\mu$ S、ID-13 显影液(15℃,5 分)、快速定影。

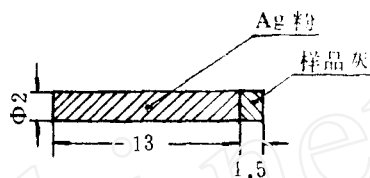


图 1 样品电极

4. 方法验证 为验证本方法的可靠性,用上海原子核研究所提供的比对试样进行测定,结果见表 1。

表 1 比对试样测定值

| 元素 | 测定值(微克/克) | 给定值(微克/克) | 误差(%) |
|----|-----------|-----------|-------|
| Fe | 116       | 119       | 2.5   |
| Ni | 5.26      | 5.80      | 9     |
| Sr | 2.25      | 2.15      | 4.6   |
| Mo | 1.17      | 1.24      | 5.6   |
| Ba | 3.33      | 3.20      | 4.1   |
| Pb | 40.5      | 44.0      | 7.9   |

## 二、结 果 与 讨 论

1. 测定结果 用本方法对人发标准物质进行 10 次平行测定,结果列于表 2。

表 2 人发标准物质测定值

| 元 素 | 测定值(微克/克) | 相对标准偏差(%) |
|-----|-----------|-----------|
| Fe  | 67.3      | 4.0       |
| Ni  | 3.47      | 2.7       |
| Sr  | 4.17      | 3.0       |
| Mo  | 0.54      | 8.1       |
| Ba  | 4.30      | 2.4       |
| Pb  | 7.76      | 4.0       |

2. 几种样品处理方法的比较 人发为有机物,进行质谱分析时,形成大量有机质谱,严重干扰无机元素的分析,因此摄谱前必须消除有机物。常用的方法有湿法硝化和干法灰化。前者当示踪剂加入试样中容易混合均匀,但易引入试剂空白,后者简便易行。作者对二者做了实验比较。

硝化方法<sup>[8]</sup>: (1) 1克人发加20毫升浓硝酸在室温下放置一夜,再加3毫升浓硝酸在80℃下加热3小时,加10毫升过氧化氢,加热到80℃,保持1小时,加过量的过氧化氢,加热1小时溶液可呈清亮; (2) 1克人发加10毫升2:5浓硝酸和高氯酸混酸浸泡过夜,使人发溶解,在100℃下加热1小时后,升温至200℃加热,直至硝化清亮。将硝化样品经浓缩滴于石墨电极上进行摄谱,从谱线看硝化完全,有机物已全部消除,但发现待测元素的灵敏度不高,虽然曝光量增大到 $3 \times 10^{-7}$ 库仑,有些元素如Pb的谱线仍不能出现,作者认为这主要是样品没有全部转移到石墨电极,一部份残留于容器壁上,同时因石墨电极吸附渗透能力很强,样品都渗透到电极内部,被石墨稀释。

干法灰化:有低温灰化和高温灰化。低温灰化是用低压气体放电产生氧等离子体的氧来分解有机物。高温灰化的温度以不损失待测元素为宜。作者采用了前述的高温灰化法,从表1看待测元素未损失。

3. 示踪剂的加入 其加入量要根据杂质元素在试样中的含量适当调节,根据质谱同位素稀释法传递误差最小理论<sup>[2]</sup>,示踪剂的加入量应使混合后的同位素比 $C_k$ 在1与 $(A_i B_k)^{1/2}$ 之间最佳( $A_k$ 为试样中待测元素同位素i和k的丰度比, $B_k$ 为示踪剂中同位素i和k的丰度比)。从测量谱线的角度,二种同位素谱线应在同一级曝光量中出现,其黑度接近,同时谱线黑度不要处在饱和区域或接近饱和。若令 $C_k=1$ ,可推导出示踪剂的加入量如下式

$$V_{(ml)} = \frac{y \cdot C_i (a_i - a_i) (m_i b_i + m_k b_k)}{C_i (b_i - b_k) (m_i a_i + m_k a_k)} \quad (1)$$

式中y为试样重(克), $C_i$ 为待测元素的含量(ppm), $C_k$ 为示踪剂的浓度(微克/毫升), $a_i$ 、 $a_k$ 分别为试样中同位素i和k丰度, $b_i$ 、 $b_k$ 分别为示踪剂中同位素i和k丰度, $m_i$ 、 $m_k$ 分别为同位素i和k的原子量。首先进行质谱半定量分析测出其元素含量,按式(1)计算出示踪剂溶液的加入量,由于 $C_i$ 是半定量分析数据,误差较大,在实测中根据其谱线黑度仍可适当调整。该方法加入示踪剂的量及测定 $C_k$ 值列于表3。

表3 示踪剂的加入量及测定 $C_k$ 值

| 元素 | 待测元素预测浓度<br>(微克/克) | 示踪剂的加入量<br>(毫升) | 测定 $C_k$ 值 |
|----|--------------------|-----------------|------------|
| Fe | 60                 | 0.8             | 0.92       |
| Ni | 5.4                | 0.1             | 1.82       |
| Sr | 2.15               | 0.05            | 1.03       |
| Mo | 1.24               | 0.01            | 3.4        |
| Ba | 3.2                | 0.04            | 0.89       |
| Pb | 44                 | 0.08            | 2.04       |

4. 产生误差的因素及方法灵敏度<sup>[4]</sup> 质谱同位素稀释法是测定相同元素的二个同位素丰度比,其系统误差互相抵消,因此只要测准同位素丰度比,就能得到准确的含量测定值,为准确测定同位素比应考虑以下因素:(1)正确选择测量谱线检测对,避免干扰谱线,如本实验中测定 Ni 同位素比时,不能选用同位素  $^{58}\text{Ni}$  及  $^{64}\text{Ni}$ ,因为人发中有  $^{58}\text{Fe}$  及  $^{64}\text{Zn}$  分别干扰  $^{58}\text{Ni}$  及  $^{64}\text{Ni}$ ,所以选用的检测线对为  $^{62}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$  或  $^{62}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$ ,但又考虑到在压样时石墨套管上的碳少量沾在样品电极表面,引起  $^{12}\text{C}_5^+$  ( $m/e=60$ ) 和  $^{12}\text{C}_4^{13}\text{C}_1^+$  ( $m/e=61$ ) 谱,分别干扰  $^{60}\text{Ni}$  及  $^{61}\text{Ni}$  谱,此干扰虽然极微,但当危及测定准确度时应扣除;(2)准确地将谱线黑度转换成离子强度;(3)加入适量的示踪剂;(4)加入示踪剂的化合物形态不易挥发,以避免在灰化过程中损失。

本方法的灵敏度可考虑如下:当加入一定量的示踪剂,杂质的含量越少,混合后的同位素丰度比越接近示踪剂的同位素丰度,当杂质含量少到使同位素丰度比的变化相当于测定同位素丰度的测量误差时,作为可探测的下限。同时加入的示踪剂量少到刚能测量二个同位素比时作为加入量的下限,考虑这二个下限,可按下式计算同位素稀释法的分析灵敏度

$$C_{\min} = \frac{\Delta C}{1 - \frac{A_x}{B_x}} \cdot \frac{M_x}{M_y} \cdot \frac{b_x}{a_x} \cdot y_{\min}/W \quad (2)$$

式中  $\Delta C$  为测量同位素丰度比的相对标准偏差,  $y_{\min}$  为示踪剂出现刚可见谱线时示踪剂的加入量,  $C_{\min}$  为测量杂质的最小含量,  $M_x$ 、 $M_y$  分别为待测元素及示踪剂元素的平均原子量,  $W$  为样品重,其他符号同前。当曝光量为  $3 \times 10^{-7}$  库仑时,根据式(2)计算出各元素的灵敏度见表 4。

表 4 各元素的灵敏度 (ppm)

| 元素  | Fe    | Ni    | Sr    | Mo    | Ba    | Pb    |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 灵敏度 | 0.009 | 0.004 | 0.005 | 0.002 | 0.005 | 0.017 |

## 参 考 文 献

- [1] H. Hintenberger, *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry*, P. 177 (1956)
- [2] R. T. Jamieson and G. D. L. Schieiner, *ibid*, P. 169 (1956)
- [3] 丰田英昭等, *分析化学(日)*, Vol. 35, No. 9, P. T80 (1986)
- [4] 马树钦等, *分析化学*, Vol. 12, No. 8, P. 681 (1984)

## Quantitative Determination of Hair Standard Material by IDSSMS

Ma Shuqin      Chen Jinfang

(Beijing General Research Institute of Nonferrous Metals)

Received 30, Aug. 1988

### Abstract

This paper describes the quantitative determination of Fe, Ni, Sr, Mo, Ba, Pb in hair standard material by isotope dilution spark source mass spectrometry. The sensitivity of this method is about n ppb. The precision is better than 5%, and the accuracy is better than 8%. Several methods to deal with the sample, choice of spectrum and the best adding amount of tracer agent are studied. An extremely effective method of forming small amount sample into electrode has also been discussed.