

同位素稀释-电感耦合 等离子体质谱法测定沉积物中铬和汞

吴 婧^{1,2}, 巢静波², 彭 杨³, 王 军², 杨晓进¹

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029;

2. 中国计量科学研究院, 北京 100029; 3. 山西省计量科学研究院, 太原 030002)

摘要:采用同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法(ID-ICP-MS)测定沉积物中铬和汞,分别以铬、汞单元素溶液标准物质标定⁵³Cr和²⁰²Hg浓缩同位素,将稀释剂与样品混合均匀后,加酸进行消解。对质谱测定过程的数据采集参数进行优化,探究基体效应以及H₂和He两种模式对铬测定的影响。为防止汞的记忆效应干扰比值的测定,采用5 mg/L EDTA、2.5 mg/L Au溶液和3%硝酸交替冲洗管路系统,分别测定了²⁰⁰Hg/²⁰²Hg和¹⁹⁹Hg/²⁰²Hg两组比值,并比较测定结果。结果显示:积分时间为0.5 s时,同位素比值的测定精密度较好,对测定样品进行稀释能够消除质谱及基体效应干扰。H₂和He模式均适用于该类样品中铬的测定,²⁰⁰Hg/²⁰²Hg和¹⁹⁹Hg/²⁰²Hg两组比值对汞的测定结果无显著性差异,沉积物中铬和汞含量分别为81.7 mg/kg和0.471 mg/kg,相对标准偏差分别为0.35%和0.99%。采用美国NIST2709a标准物质进行方法验证,验证结果与标准值一致。该方法准确度高、精密度良好,适用于沉积物、土壤等基体样品中铬和汞的高准确度测定。

关键词:铬;汞;沉积物;同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法(ID-ICP-MS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2017)06-0647-08

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2016.0066

Determination of Chromium and Mercury in Sediments by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WU Jing^{1,2}, CHAO Jing-bo², PENG Yang³, WANG Jun², YANG Xiao-jin¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;

3. Shanxi Institute of Metrology, Taiyuan 030002, China)

Abstract: The contents of Cr and Hg in sediments were determined by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS). Primary standard solutions of Cr and Hg were used to calibrate the concentrations of ⁵³Cr and ²⁰²Hg enriched isotope, respectively. The samples were mixed with ⁵³Cr and ²⁰²Hg spikes and digested

收稿日期:2016-07-09;修回日期:2016-09-28

基金项目:中国计量科学研究院基本业务费(21-AKY1324)资助

作者简介:吴 婧(1991—),女(汉族),江西吉安人,硕士研究生,环境科学与工程专业。E-mail: wujing798@163.com

通信作者:巢静波(1976—),女(汉族),河北唐山人,副研究员,从事化学分析计量研究。E-mail: chaojb@nim.ac.cn

网络出版时间:2016-12-28;网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20161228.0936.022.html

by acid in PTFE vessel separately. Data acquisition parameters were optimized in the process of measurement by ICP-MS. Interference from sample matrix was explored, and the results of Cr under the two modes of H₂ and He were compared. In order to avoid the memory effect to the ratio determination of Hg, 5 mg/L EDTA, 2.5 mg/L Au solution and 3% HNO₃ were used to flush piping system by turns. The calculation results by ratio of ²⁰⁰Hg/²⁰²Hg and ¹⁹⁹Hg/²⁰²Hg were compared. The results showed that accurate isotope ratio is obtained and the matrix effects are eliminated when the integration time is 0.5 s and after a proper dilution to the sample. The modes of H₂ and He are appropriate for the determination of Cr in the sample, and the contents of Hg results from ²⁰⁰Hg/²⁰²Hg and ¹⁹⁹Hg/²⁰²Hg have no significant differences. Method verification were made by the NIST2709a certified reference material, the results showed good coincidence with the certified values. The contents of Cr and Hg are 81.73 mg/kg and 0.471 mg/kg, and the RSDs are 0.35% and 0.99%, respectively. The method has high accuracy and good precision, and it is suitable for the determination of chromium and mercury in sediment and soil samples.

Key words: chromium; mercury; sediment; isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS)

由于我国城乡排污基础设施建设的不完善,大量未经处理的生活污水及工业废水直接进入水环境中造成水体污染。有毒有害重金属,如铬、汞等容易被底泥吸附,以具有生物毒性的形态存在并造成二次污染,进一步危害人体和动植物、破坏生态环境。沉积物作为江河、湖泊、海洋等重要组成部分,是整个水体环境中重金属的源与汇,其中重金属铬、汞含量的准确测定对于评价和控制环境污染起着重要作用^[1-3]。

沉积物中 Cr 和 Hg 的测定方法主要有 X 射线荧光光谱法^[4]、原子吸收光谱法(AAS)^[5]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[6]以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5]等。由于沉积物基体复杂、含盐量高,除 X 射线荧光光谱法外,其他方法在测定前需要加入混合酸对样品进行处理。对于重金属汞、铬的测定,高温消解过程中盐酸、高氯酸易与铬反应生成易挥发的氯化铬酰^[7],而样品中汞含量低且属于易挥发元素,故使得铬和汞的测定结果偏低。另外,由于汞的吸附性强,容易残留在仪器的进样管路系统而引起记忆效应,这是测量的另一个难点。同位素稀释质谱法(IDMS)是国际物质质量咨询委员会(CCQM)国际比对的基准方法之一^[8],其测量值能够直接溯源到国际基本单位制的物质质量基本单位——摩尔,是唯一的一种微量、痕量和超痕

量元素的权威测量方法^[9],具有最高计量学特性,适用于高准确度要求的测量。该方法是在样品处理前加入待测元素的富集同位素,通过测定加入稀释剂的混合样品中同位素比值来计算样品中元素浓度^[10]。它可以有效地消除或减少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,以及信号漂移等因素对分析准确度的影响^[11]。该方法已广泛应用于焊锡、塑料、鱼类、土壤及蔬菜中铅、汞等元素的测定^[12-18]和相关标准物质的定值,但对于沉积物中铬和汞元素的研究则鲜有报道。

本工作拟采用同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法(ID-ICP-MS)结合碰撞/反应池技术测定湖底沉积物中铬和汞元素,期望为沉积物、土壤等复杂基体样品中难消解、低含量铬和汞的高准确度测定提供技术参考和数据支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器

7700x 型电感耦合等离子体质谱仪(带有碰撞反应池):美国 Agilent 公司产品;XP205 型电子分析天平(最小分度 0.01 mg):瑞士 Mettler-Toledo 公司产品;DKN302 型鼓风干燥箱:日本 YAMATO 公司产品;DigiBlock

EHD36 型全自动-石墨电热消解仪:北京莱伯泰科有限公司产品;Mars 5 型微波消解仪:美国 CEM 公司产品;Milli-Q 超纯水处理系统:美国 Millipore 公司产品。

1.2 试剂与样品

^{53}Cr 同位素稀释剂:固体 Cr_2O_3 (纯度 99%),购自英国剑桥公司,经溶解后配制成浓度约为 $65\ \mu\text{g/g}$ 的溶液, $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ 比值为 0.018 980;GBW04443 ^{202}Hg 同位素稀释剂:购自中国计量科学研究院,标称浓度为 $2.978 \times 10^{-8}\ \text{mol/g}$,浓度不确定度为 $2.4 \times 10^{-10}\ \text{mol/g}$, $^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ 比值为 0.003 387,不确定度为 0.000 086;铬同位素标准物质 SRM79:购自美国 NIST;GBW08614 铬单元素溶液标准物质 ($1\ 002.0\ \text{mg/kg}$)和 GBW08617 汞单元素溶液标准物质 ($987.8\ \text{mg/kg}$):购自中国计量科学研究院; HNO_3 (BV-Ⅲ级):购自北京化学试剂研究所,经二次蒸馏后备用; HCl 、 HF (BV-Ⅲ级):北京化学试剂公司产品; HClO_4 (优级纯):比利时 ACROS Organics 公司产品; Li 、 Y 、 Ce 、 Tl 和 Co 调谐溶液 ($1.0\ \mu\text{g/L}$):购自美国安捷伦公司;实验用水为超纯水。

标准物质 SRM2709a:购自美国 NIST。湖底沉积物样品:采自贵州某地区人工湖(该样品为标准物质候选原料),经搅拌均匀混合,在阴凉实验室内沥水、自然阴干后,剔除其中的动、植物残体等杂物,研磨后再次混合,过 200 目筛,分装至干净的自封袋中,于 $4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中保存。实验结果以干重计,NIST2709a 和沉积物样品分别于 $110\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h, $105\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 4.0 h,用以校准样品干重。

1.3 消解方法

样品前处理是测定沉积物中金属元素总量的关键步骤,消解法主要有电热板湿法消解法^[19]和微波消解法^[20]等。由于铬大部分以矿物晶格形式存在于沉积物中,难以完全溶出,需采用湿法消解,加入足够 HClO_4 和 HF ,在高温条件下加热才能释放出来,易挥发性元素汞的测定则选择微波消解。

1.3.1 湿法消解 准确称取 0.2 g (精确到 0.000 01 g) 样品于带盖聚四氟乙烯消解罐中,按照最佳稀释比,以重量法准确加入配制好的 ^{53}Cr 同位素稀释剂溶液,并使之与样品均匀混合。采用 HNO_3 - HCl - HClO_4 - HF 消解液体系进行样品消解,具体过程为:先加入 5 mL 重蒸 HNO_3 、2 mL HCl 、5 mL HF 于 $120\ ^\circ\text{C}$ 加热 2 h,然后将温度升至 $180\ ^\circ\text{C}$,持续加热 5 h;第二天进一步补加 5 mL 重蒸 HNO_3 、5 mL HF 和 2 mL HClO_4 ,持续加热 5 h,待样品消解完全后,将温度降至 $120\ ^\circ\text{C}$,蒸酸至约 1~2 mL,用 35 mL 去离子水转移至 50 mL 塑料离心管中,准确称量,待测。同时做 3 份空白实验。

1.3.2 微波消解 准确称取 0.1 g (精确到 0.000 01 g) 样品于微波消解罐中,按照最佳稀释比,以重量法准确加入配制好的 ^{202}Hg 同位素稀释剂溶液,再加入 5 mL 重蒸 HNO_3 、2 mL HCl 和 2 mL HF 浸泡过夜,使样品中的有机质、腐殖酸等被氧化,第二日置于微波炉中消解,程序列于表 1。消解完毕后,冷却至室温,用 25 mL 去离子水转移至 50 mL 塑料离心管中,准确称量,待测。同时做 3 份空白实验。

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedure of microwave digestion

步骤 Steps	功率/W Power/W	升温时间/min Heating time/min	温度/ $^\circ\text{C}$ Temperture/ $^\circ\text{C}$	保持时间/min Holding time/min
1	1600	30	170	20
2	1600	40	210	30

1.4 样品测定

样品测定前,调整仪器条件使其灵敏度适当, $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$ 、 $^{70}\text{Ce}^{++} / ^{140}\text{Ce}^+$ 比例分别低于 1.5% 和 2%。ICP-MS 仪器工作参数列于

表 2。使用同心雾化器进行测定,雾化器、雾化室、连接管等引入系统组件均采用 PFA 耐氢氟酸材质。沉积物中铬的测定选择 He/H_2 模式,汞的测定在普通模式下进行。为校正测量时产

生的质量偏移和仪器漂移等干扰,进行了仪器参数优化选择,测定时分别以标准溶液中同位素比值的测定值与理论值计算校正因子消除影响。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数
Table 2 Operating parameters of ICP-MS

参数 Parameters	条件 Conditions	
	铬 Cr	汞 Hg
RF 功率/W	1450	1500
采样深度/mm	7.8	8.0
载气流速/(L/min)	1.05	1.05
辅助气流速/(L/min)	0.1	0.1
He/H ₂ 流速/(L/min)	5	—
QP Bias/V	-16.5	-5.0
QcP Bias/V	-18.0	-8.0
积分时间/s	0.5	0.5
采集时间/s	35	64

采用 ID-ICP-MS 测定样品前,按照式(1)确定最佳稀释比。

$$R_b = \sqrt{R_z R_y} \quad (1)$$

为了计算配制稀释剂的浓度及添加量,需要初步测定样品中铬、汞含量。ID-ICP-MS 计算方法示于式(2)。

$$C_y = \frac{R_z - R_b}{R_b - R_y} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n R_{iy} M_i}{\sum_{i=1}^n R_{iz} R_i} \cdot \frac{m_z}{m_y} \cdot C_z \quad (2)$$

式中, R_z 、 R_y 、 R_b 分别为待测样品、浓缩同位素、混合样品中的同位素比值; m_z 、 m_y 分别为待测样品和浓缩同位素的质量(g); C_z 为待测样品的浓度(mg/kg)。

2 结果与讨论

2.1 数据采集参数优化

分析过程中,蠕动泵的转动、雾化器雾化效率和等离子体离子化效率的波动、等离子体瞬间不稳定等均会影响分析结果的精密度。本研究以铬为例,探究最佳数据采集参数。用1.0 μg/L 调谐溶液调整仪器的等离子体、离子透镜、四极杆、检测器等参数,在使仪器灵敏度达到适当强度的同时,为提高信号强度以得到精确的同位素比值,需对数据采集参数进行优化。以 20 μg/L

美国 NIST979 铬同位素标准物质对积分时间进行优化,并考察不同积分时间对同位素比值准确度的影响,实验结果示于图 1。可见,当积分时间为 0.5 s 时, $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ 比值测定结果为 $8.818\,878 \pm 0.013\,732$,与理论值 $8.819\,120 \pm 0.000\,150$ 接近,且精密度最佳,再增加积分时间不能改善测定结果的精密度,因此选择积分时间为 0.5 s。

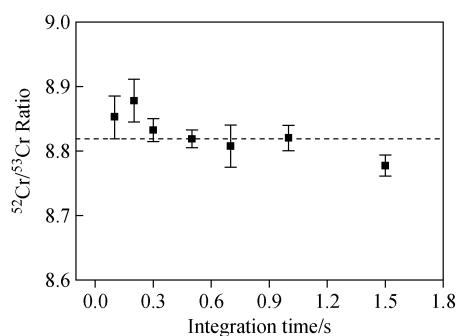


图 1 积分时间对铬同位素比值测定的影响($n=5$)

Fig. 1 Effect of the integration time on the measurement of Cr isotope ratios ($n=5$)

2.2 流程空白测定

样品准确测定的必要条件之一是确认背景值是否影响同位素比值测定,而背景值主要来自于质谱干扰及样品沾污^[21],因此需要流程空白实验。称取配制好的低浓度 ^{53}Cr 、 ^{202}Hg 同位素稀释剂于聚四氟乙烯消解罐中,按照与沉积物相同的操作步骤进行消解前处理,消解完成后,即得流程空白样品。He、H₂ 两种模式以及 $^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ 、 $^{199}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ 两组比值条件下获得的铬、汞流程空白结果列于表 3。

2.3 基体效应影响

沉积物样品的基体复杂、含盐量高、光谱干扰严重,因此对重金属元素尤其是中质量段元素的准确测定有一定难度,即基体效应对 Cr 的干扰程度远高于高质量段的 Hg。虽然同位素稀释质谱法在一定程度上能够有效地降低基体效应的干扰,但样品中待测元素浓度过高会造成样品残留或仪器污染;而浓度过低则易受背景谱峰的干扰,基体效应对 $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ 比值的准确测定也有影响。在仪器灵敏度允许的情况下,对样品进行适当倍数的稀释,基本可以消除基体效应的影响^[14],因此本研究分别

表 3 铬和汞流程空白测定结果(μg/kg)
Table 3 Results of Cr and Hg in process blanks (μg/kg)

样品编号 Number of samples	Cr		Hg	
	H ₂ 模式 (H ₂ mode)	He 模式 (He mode)	²⁰⁰ Hg/ ²⁰² Hg	¹⁹⁹ Hg/ ²⁰² Hg
1	117.23	87.67	4.46	1.90
2	107.26	104.20	1.40	1.33
3	129.74	131.39	3.28	3.10
平均值	118.08	107.75	3.05	2.11

考察了不同稀释倍数下获得的混合样品中⁵²Cr/⁵³Cr 比值,结果示于图 2。结果表明,稀释对于消除干扰的效果显著,随着样品稀释倍数的增加,⁵²Cr/⁵³Cr 测定值呈减小趋势,当稀释倍数约为 400 时,⁵²Cr/⁵³Cr 比值最接近天然校准溶液中的测定比值 8.818 878,此时基本消除了基体效应对样品中铬测定的影响。由于稀释样品的同时也会稀释待测元素,并且成比例地减少待测元素信号,所以对稀释方式的应用也

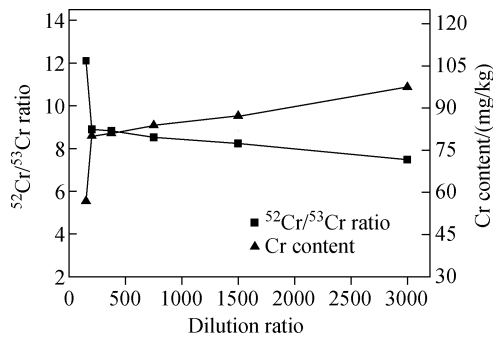


图 2 稀释倍数对铬同位素比值及铬含量测定结果的影响

Fig. 2 Effect of the dilution ratio on the results of ⁵²Cr/⁵³Cr ratio and Cr content

是有局限的,因此沉积物中汞的测定应视具体情形加以稀释。

2.4 方法验证与样品测定

准确称取 3 份 NIST2709a 标准物质、7 份沉积物样品,按照 1.3 节和 1.4 节方法进行铬和汞的测定,并以 NIST2709a 进行方法验证。ID-ICP-MS 测定时,选择⁵²Cr/⁵³Cr、²⁰⁰Hg/²⁰²Hg和¹⁹⁹Hg/²⁰²Hg 进行同位素比值监测。

2.4.1 铬的方法验证与测定 铬的测定存在同质异位素和多原子离子的干扰,如⁵⁰Cr受⁵⁰Ti与⁵⁰V干扰、⁵⁴Cr受⁵⁴Fe干扰、⁵²Cr和⁵³Cr的主要干扰物为⁴⁰Ar¹²C⁺和⁴⁰Ar¹³C⁺、以及³⁷Cl¹⁶O⁺等多原子离子。测定时选择碰撞/反应池技术^[20]可消除其干扰,故沉积物中 Cr 的 IDMS 法选择⁵²Cr/⁵³Cr比值进行测定。本研究比较了 He 碰撞模式与 H₂ 反应模式两种情况下铬的测定,其结果列于表 4。可见,两种模式下铬的测定结果均在标准值范围内,且精密度分别为 0.40%和 0.18%,说明 He/H₂ 模式下可以消除测定过程中产生的多原子离子干扰。考虑到 H₂ 模式下铬的准确度与精密度均较好,最终选择 H₂ 模式测定沉积物样品中的铬,结果列于表 5。

表 4 铬的方法验证结果
Table 4 Method validation results of Cr

样品编号 Number of samples	称样量/g Mass of samples/g	稀释剂/g Spikes/g	He 模式 He mode		H ₂ 模式 H ₂ mode		标准值± 不确定度 Certified value± uncertainty
			⁵² Cr/ ⁵³ Cr	Cr 含量/(mg/kg) Cr content/(mg/kg)	⁵² Cr/ ⁵³ Cr	Cr 含量/(mg/kg) Cr content/(mg/kg)	
1	0.20296	0.31818	0.971450	128.0	0.983490	129.8	130±9
2	0.20196	0.30365	1.001947	127.2	1.022013	130.1	
3	0.20301	0.32624	0.951385	128.1	0.961418	129.6	
平均值				128		130	
RSD/%				0.40		0.18	

表 5 沉积物样品中铬的 ID-ICP-MS 测定结果
Table 5 Results of Cr in the sediments by ID-ICP-MS

样品编号 Number of samples	称样量/g Mass of samples/g	稀释剂/g Spikes/g	H ₂ 模式 H ₂ mode	
			⁵² Cr/ ⁵³ Cr	Cr 含量/(mg/kg)
				Cr content/(mg/kg)
1	0.20135	0.22058	0.866897	81.30
2	0.20154	0.19760	0.958995	81.61
3	0.20224	0.44621	0.464489	81.86
4	0.20256	0.21039	0.911600	81.60
5	0.20254	0.21480	0.900676	82.19
6	0.20209	0.21852	0.882698	81.90
7	0.20119	0.20737	0.917912	81.62
平均值				81.7
RSD/%				0.35

2.4.2 汞的方法验证与测定 汞的准确测定极易受系统残留的影响,因此在测定下一样品前必须确定汞的记忆效应是否完全消除^[22]。实验过程中选择手动进样,每次更换样品前均用 5 mg/L EDTA、2.5 mg/L Au 溶液及 3%硝酸交替冲洗管路系统,并实时监测

信号强度,直至监测到空白信号计数低于样品计数的千分之一,以确保待测样品的测定结果不受前一样品干扰。汞的同位素有 7 个,确定以²⁰⁰Hg/²⁰²Hg、¹⁹⁹Hg/²⁰²Hg 比值计算样品中汞含量。方法验证和沉积物样品的测定结果分别列于表 6 和表 7。

表 6 汞的方法验证结果
Table 6 Method validation results of Hg

样品编号 Number of samples	称样量/g Mass of samples/g	稀释剂/g Spikes/g	²⁰⁰ Hg/ ²⁰² Hg	Hg 含量/(mg/kg) Hg content/ (mg/kg)	¹⁹⁹ Hg/ ²⁰² Hg	Hg 含量/(mg/kg) Hg content/ (mg/kg)	标准值±不确定度 Certified value± uncertainty
1	0.11581	0.37901	0.215254	0.890	0.155150	0.881	0.9±0.2
2	0.11527	0.36511	0.222976	0.906	0.160020	0.890	
3	0.11595	0.33418	0.236246	0.897	0.169603	0.881	
平均值				0.898		0.884	
RSD/%				0.84		0.58	

表 7 沉积物样品中汞的 ID-ICP-MS 测定结果
Table 7 Results of Hg in the sediments by ID-ICP-MS

样品编号 Number of samples	称样量/g Mass of samples/g	稀释剂/g Spikes/g	²⁰⁰ Hg/ ²⁰² Hg	Hg 含量/(mg/kg) Hg content/ (mg/kg)	¹⁹⁹ Hg/ ²⁰² Hg	Hg 含量/(mg/kg) Hg content/(mg/kg)
1	0.11367	0.21402	0.201039	0.469	0.145282	0.465
2	0.11491	0.22223	0.197846	0.471	0.145241	0.474
3	0.11456	0.20480	0.207359	0.465	0.153857	0.466
4	0.11450	0.22957	0.191113	0.467	0.138270	0.463
5	0.11420	0.19898	0.213224	0.472	0.152902	0.463
6	0.11391	0.23534	0.190601	0.479	0.137372	0.474
7	0.11678	0.21584	0.205039	0.474	0.150054	0.479
平均值				0.471		0.469
RSD/%				0.99		1.34

3 结论

本研究建立了同位素稀释-电感耦合等离子体质谱准确测定沉积物中铬和汞的方法。通过仪器数据采集参数优化及基体效应影响研究显示,碰撞/反应池技术能够消除铬测定时的多原子离子干扰, H_2 模式下铬的测定结果精密度更好,基体效应对沉积物中同位素比值测定及最终结果的影响显著,尤其是铬的测定,样品稀释大大降低了基体效应干扰,并提高了测量结果的准确度。沉积物样品中汞含量较低,但因其本身质量数高,受干扰的程度较小,采用IDMS法能够获得准确的测定结果。NIST2709a标准物质方法验证结果表明,沉积物样品中铬和汞的测定结果和精密度良好,该方法适用于沉积物中铬、汞元素的高准确测定及标准物质的定值。

参考文献:

- [1] RAMESSUR R T, RAMJEAWON T. Determination of lead, chromium and zinc in sediments from an urbanized river in Mauritius[J]. *Environment International*, 2002, 28(4): 315-324.
- [2] VIEIRA M A, RIBERO A S, DIAS L F, et al. Determination of Cd, Hg, Pb and Se in sediments slurries by isotopic dilution calibration ICP-MS after chemical vapor generation using an on-line system or retention in an electrothermal vaporizer treated with iridium[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(5): 643-652.
- [3] WOLLER A', GARRAUD H, FABIENNE MARTIN F, et al. Determination of total mercury in sediments by microwave-assisted digestion-flow injection-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12(1): 53-56.
- [4] 王平,王焕顺,李玉璞. 偏振能量色散X射线荧光光谱法测定土壤中金属元素[J]. *环境监测管理*, 2008, 20(3): 41-43.
WANG Ping, WANG Huanshun, LI Yupu. Determination of metals in soil by polarized radiation-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2008, 20(3): 41-43 (in Chinese).
- [5] PAPAETHYMIU H, PAPATHEODOROU G, CHRISTODOULOU D, et al. Elemental concentrations in sediments of the Patras Harbour, Greece, using INAA, ICP-MS and AAS[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 96(2): 269-276.
- [6] SANTOS E J, HERRMANN A B, FRESCURA V L A, et al. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20(6): 538-543.
- [7] 李自强,李小英,钟琦,等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤重金属普查样品中铬铜镉铅的关键环节研究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(1): 37-41.
LI Ziqiang, LI Xiaoying, ZHONG Qi, et al. Determination of Cr, Cu, Cd and Pb in soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry for an investigation of heavy metal pollution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(1): 37-41 (in Chinese).
- [8] 王军,赵墨田. 热表面电离同位素稀释质谱法用于河泥中痕量镉和铅的准确测量[J]. *环境化学*, 2004, 23(1): 111-112.
WANG Jun, ZHAO Motian. Accurate determination of trace concentrations of Cd and Pb by hot surface ionization isotope dilution mass spectrometry in the mud[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(1): 111-112 (in Chinese).
- [9] 赵墨田. 同位素稀释质谱法特点[J]. *质谱学报*, 2004, 25: 167-168.
ZHAO Motian. Characteristics of isotope dilution mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2004, 25: 167-168 (in Chinese).
- [10] 赵墨田,王军,卢百铿. 同位素稀释质谱在化学计量学中的应用[J]. *质谱学报*, 1998, 19(2): 16-21.
ZHAO Motian, WANG Jun, LU Baikeng. The application of isotopic dilution mass spectrometry to chemical metrology[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1998, 19(2): 16-21 (in Chinese).
- [11] 周霄,王军,张丽娟,等. 同位素稀释质谱法测量环境样品中的微量元素[J]. *质谱学报*, 2001, 22(4): 1-10.
ZHOU Xiao, WANG Jun, ZHANG Lijuan, et al. The measurement of trace elements in envi-

- ronmental samples by isotope dilution mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2001, 22(4): 1-10(in Chinese).
- [12] 杨朝勇, 庄峙厦, 谷胜, 等. 同位素稀释法电感耦合等离子体质谱在痕量元素分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2001, 20(2): 87-92.
YANG Chaoyong, ZHUANG Zhixia, GU Sheng, et al. Application of isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry on trace element analysis[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2001, 20(2): 87-92(in Chinese).
- [13] WYSOCKA I, VASSILEVA E. Determination of cadmium, copper, mercury, lead and zinc mass fractions in marine sediment by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry applied as a reference method[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 128: 198-207.
- [14] 巢静波, 逯海, 冯流星, 等. 同位素稀释质谱法测定国际比对样品 Sn-Ag-Cu 系焊锡中的铅[J]. *质谱学报*, 2014, 35(1): 37-44.
CHAO Jingbo, LU Hai, FENG Liuxing, et al. Determination of lead in Sn-Ag-Cu solder for CCOM comparisons by IDMS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014, 35(1): 37-44(in Chinese).
- [15] 冯流星, 马联弟, 韦超. 同位素稀释质谱法测定聚丙烯塑料中 Hg 的含量[J]. *质谱学报*, 2008, 29(1): 6-9.
FENG Liuxing, MA Liandi, WEI Chao. The determination of Hg content in polypropylene by ID-ICP-MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2008, 29(1): 6-9(in Chinese).
- [16] 王萌, 张瑜, 丰伟悦, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测量鱼样中的总汞[J]. *分析化学*, 2007, 35(7): 945-948.
WANG Meng, ZHANG Yu, FENG Weiyue, et al. Determination of mercury in fish by isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(7): 945-948(in Chinese).
- [17] 刘丽丽, 王军, 张丽娟. 微波消解-同位素稀释质谱法测量鱼中汞含量[J]. *北京化工大学学报*, 2009, 26(4): 21-24.
LIU Lili, WANG Jun, ZHANG Lijuan. Determination of mercury in fish by microwave digestion-isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2009, 26(4): 21-24(in Chinese).
- [18] 秦德萍, 黄志勇, 邓志兰, 等. 土壤及蔬菜中微量汞的同位素稀释电感耦合等离子体质谱测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(2): 142-146.
QIN Deping, HUANG Zhiyong, DENG Zhilan, et al. Determination of trace mercury in vegetable-growing soil and vegetable by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(2): 142-146(in Chinese).
- [19] UCHIDA S, TAGAMIA K, TABEIB K. Comparison of alkaline fusion and acid digestion methods for the determination of rhenium in rock and soil samples by ICP-MS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 535(1/2): 317-323.
- [20] 孙婧, 马丽, 杨兆光. 混酸微波辅助萃取 ICP-MS 测定不同性质土壤中的重金属元素[J]. *环境化学*, 2015, 34(6): 1 057-1 063.
SUN Jing, MA Li, YANG Zhaoguang. Determination of heavy metal elements in various soils by microwave assisted extraction with acid mixture and ICP-MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(6): 1 057-1 063(in Chinese).
- [21] BEGLEY I S, SHARP B L. Characterisation and correction of instrumental bias in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for accurate measurement of lead isotope ratios[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12(4): 395-402.
- [22] DIEMER J, HEUMANN K G. Development of an ICP-IDMS method for accurate routine analyses of toxic heavy metals in polyolefins and comparison with results by TF-IDMS[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368(1): 103-108.