

# ICP-MS 在环境分析中的应用研究\*

李金英

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

**[摘要]**本文介绍了 ICP-MS 测定河底沉积物中 15 种稀土元素和钍的方法。工作中就仪器的工作参数对被测元素的影响和常用的硝酸、盐酸以及高纯去离子水中杂质和工作气体产生的干扰进行了研究;讨论了 ICP-MS 和 ICP-AES 检测限的差异并与文献值比较。测量了标准物质和河底沉积物样品,所得结果与推荐值吻合较好。

**关键词:**环境 稀土 钍 ICP-MS

## 1 前言

稀土元素由于外层电子结构复杂,化学性质独特,给分析检测带来了困难<sup>[1]</sup>。普遍采用的发射光谱分析方法,由于仪器的色散率的限制和元素间的相互干扰,在测定微量与痕量稀土元素时,需借助于化学手段予以富集和分离,所需流程较长,特别是在测量批量样品时,存在一定的困难。

近年来,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)做为一种全新的微量与痕量元素分析手段,在很多的领域得到了广泛的应用<sup>[2]</sup>。ICP-MS 用于环境样品中微量稀土元素的测定时,由于较强的检出能力和相对较小的干扰而显示出优良的分析性能<sup>[3]</sup>。文献<sup>[4]</sup>曾用 ICP-MS 仪器测定了岩石样品中的稀土元素和其它痕量元素,并和中子活化(NNA)、X 射线荧光分析、原子吸收法(AAS)进行了比较,认为用于岩石样品分析时,其灵敏度和分析速度明显优于其它分析方法。文献<sup>[5]</sup>测定了日本岩石标样中的 14 个稀土元素,与推荐值基本一致,大部分稀土元素的测量精度小于 3%。本工作研究了 ICP-MS 测定稀土元素和钍时硝酸和盐酸基体的干扰及其相互比较;被测元素的检出限;仪器的工作参数的变化对被测元素的影响;ICP-MS 用于稀土和钍的测定时的仪器最优化等。从而建立了 ICP-MS 测定环境样品中稀土和钍的方法。

## 2 实验部分

### 2.1 化学试剂与仪器设备

#### 2.1.1 化学试剂:HNO<sub>3</sub>、HCl,光谱纯;稀土元素和钍标准溶液 XVG-3 混合标准溶液,被

1996 年 3 月 2 日收

\* 中国质谱学会第 8 届全国无机及同位素质谱学术年会(1995 年)论文

测元素含量为 10mg/mL。测量前用 2% $\text{HNO}_3$  和 2% $\text{HCl}$  稀释至所需浓度。

2.1.2 仪器:英国 VG 公司 PQ2 型 ICP-MS 质谱计;Ni 采样锥和分离器,孔径分别为 1mm 和 0.75mm;仪器工作参数见表 1。

## 2.2 样品测量

2.2.1 测量顺序:将被测样品、标准样品、标样和空白溶液按下列顺序取 10mL 置于刻度试管中,放在自动进样架上:(1)空白溶液:酸加去离子水;(2)标准溶液:用 XVG-3 稀释至 2% $\text{HCl}$  中;(3)清洗液:5%  $\text{HCl}$ ;(4)溶样空白:与样品一起处理的空白溶液;(5)被测样品:一般至 3 至 5 个样品;(6)清洗液:5% $\text{HCl}$ ;(7)标准物质:SD-M-2/TM 与样品一起处理;(8)清洗液:5% $\text{HCl}$ 。按编制好的程序自动取样测量,计算机打出测量结果。

## 2.2.2 内标元素

用 50ng/mL 的 In 做内标,测量前将 In 溶液配置到样品中去。

2.2.3 被测元素和内标元素的质量及其同位素丰度。

被测元素和内标元素的质量及其同位素丰度列于表 2。

## 3 结果与讨论

3.1 仪器工作参数对测量稀土和钍的影响

在 ICP-MS 中,重要的仪器工作参数是雾化器的载气流量(压力),载气的作用:(1)利用负压效应将溶液样品破碎为气溶胶;(2)将气溶胶载入 ICP 离子源。载气对被测元素信号的影响见图 1。

从图1可以看出,当载气流低于 0.81 L/min 时,被测离子的计数较低,主要原因是载气流量小时,样品的提升量小,气流负压偏低,难以将溶液样品完全雾化为气溶胶,影响被测元素的电离度。而当载气流量大于 0.92L/min 时,被测元素的计数降低是由于气流量的加大,使被测元素的粒子

表 1 PQ2 仪器工作参数

|                                   |                                                 |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------|
| 高频发生器                             | 输出功率 1350W<br>反射功率 小于 5W                        |
| 炬管                                | Fassel 型                                        |
| 气体流速                              | 冷却气 13.5L/min<br>辅助气 0.70L/min<br>雾化气 0.89L/min |
| 进样速率                              | 0.9mL/min<br>(Gilson 两道蠕动泵控制)                   |
| 雾化室                               | Scott 型水冷双层雾化室<br>冷却水温度 10℃                     |
| 离子采样深度                            | 10 毫米(线圈以上)                                     |
| 用 $^{115}\text{In}$ 设置最优离子透镜和最佳响应 |                                                 |

表 2 被测元素质量数及其丰度

| 元素 | 质量数 | 丰度 %  |
|----|-----|-------|
| Y  | 89  | 100   |
| La | 139 | 99.91 |
| Ce | 140 | 88.48 |
| Pr | 141 | 100   |
| Nd | 145 | 8.30  |
| Sm | 149 | 13.8  |
| Eu | 153 | 52.2  |
| Gd | 157 | 15.65 |
| Tb | 159 | 100   |
| Lr | 163 | 24.9  |
| Ho | 165 | 100   |
| Er | 167 | 22.95 |
| Tm | 169 | 100   |
| Yb | 172 | 21.9  |
| Lu | 175 | 97.41 |
| Th | 232 | 100   |
| In | 115 | 95.7  |

在 ICP 光源中滞留时间太短,不能完全被电离所致。ICP 离子源中载气流量大小对于离子源中心通道的形成和离子的电离过程有着直接的影响。在本工作的测量条件下,对稀土的最佳流量为 0.88~0.91L/min。因此工作中选用 0.89L/min。

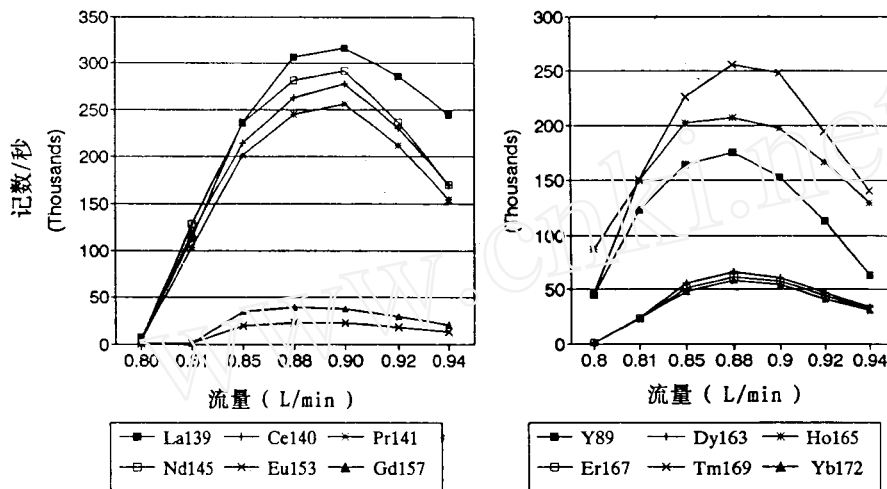


图 1 载气流量对被测元素信号的影响

### 3.2 水中杂质和工作气体产生的干扰

质量数在 1~250amu 范围内的质谱扫描见图 2。可以看出主要的干扰分为两类:一类是由于水的纯度不够,在这种高灵敏度的分析方法中仍能检测出杂质的存在,并干扰正常测量。如:Na23(100%),Mn55(100%),Hg196、198、199、200、201、202 和 204(丰度分别为:0.14%、10.02%、16.84%、23.13%、13.22%、29.80%和 0.85%);Pb204、206、207 和

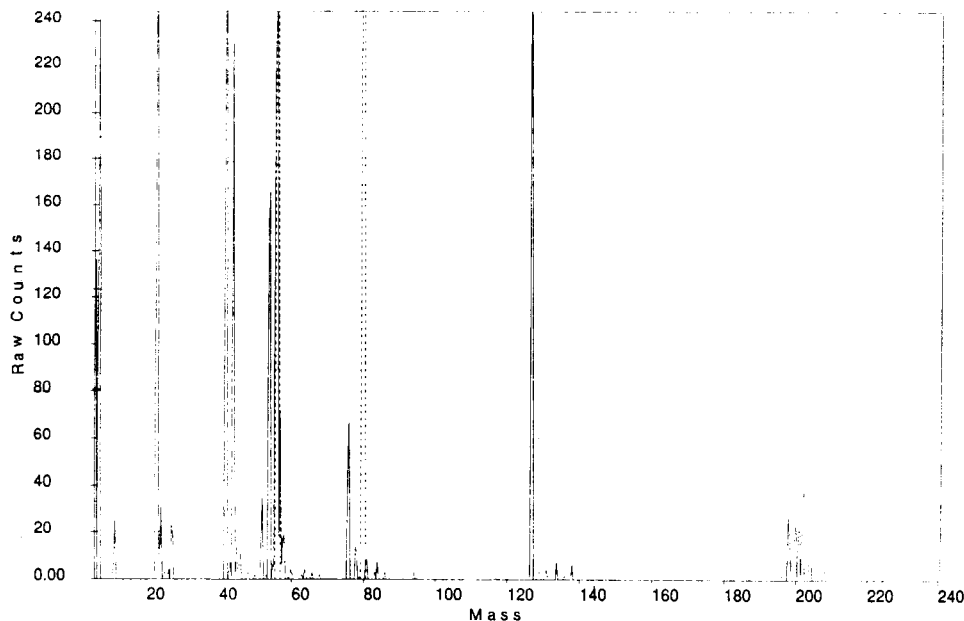


图 2 去离子水的质谱图

208(丰度分别为:1.4%、24.1%、22.1%和 52.4%)。个别元素是由于粘污所致,如 Na、Mn 等。这些核素由于存在一定程度的干扰,其测定下限难以降低。但对于本工作中要测的稀土和钍没有干扰,第二类干扰是由于系统本身所引入的不可避免的干扰,可分为氧化物干扰和多核离子干扰。主要是 H、O 和 Ar 的作用。如 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ 和 $^{36}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$ 分别在质量数 56、76 和 77 产生干扰。Ar 是工作气体引入的,H 来自于样品溶液,而 O 除来自于样品溶液外,还有部分来自于大气环境。

### 3.3 硝酸和盐酸对 ICP-MS 测量的干扰

酸基体是 ICP-MS 分析工作中必不可少的(极少数的样品测量中不使用酸基体)。硝酸和盐酸的干扰情况见图 3,二者略有差异,除酸和水中的杂质的干扰外,盐酸中还有一

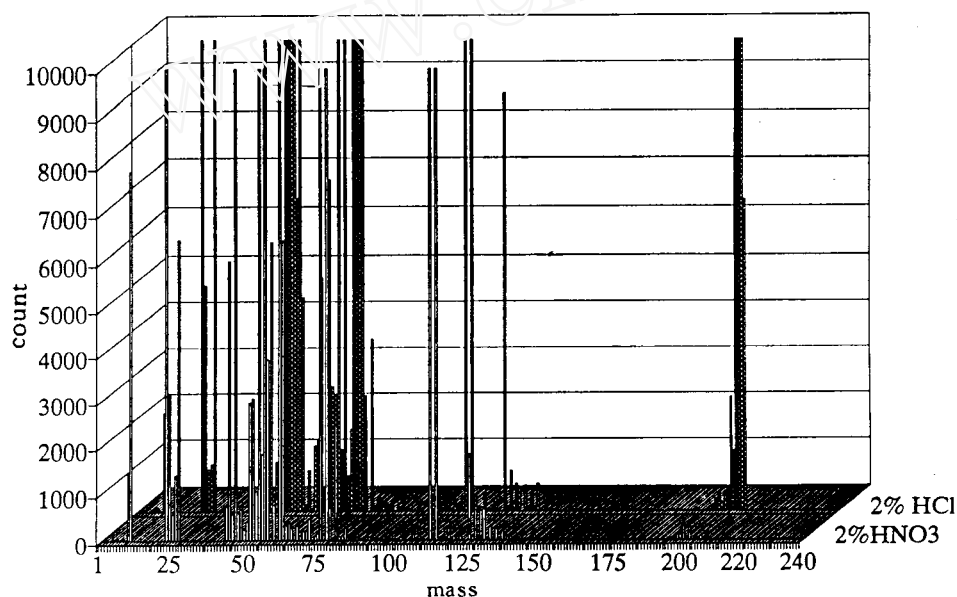


图3 盐酸与硝酸的质谱图

表3 来自于酸的干扰效应

| 质量数 | 干扰离子                            | HCl  | HNO <sub>3</sub> | 被干扰离子  |
|-----|---------------------------------|------|------------------|--------|
| 51  | $\text{ClO}^+$                  | 12.0 | 0.12             | V      |
| 52  | $\text{ArC}^+$ , $\text{ArO}^+$ | 1.2  | 0.53             | Cr     |
| 53  | $\text{ClO}^+$                  | 43.8 | 0.79             | Cr     |
| 54  | $\text{ArN}^+$                  | 108  | 90.0             | Fe, Cr |
| 55  | $\text{ArNH}^+$                 | 28.4 | 29.3             | Mn     |
| 56  | $\text{ArO}^+$                  | 15.8 | 18.0             | Fe     |
| 57  | $\text{ArOH}^+$                 | 28.4 | 29.3             | Fe     |
| 75  | $\text{ArCl}^+$                 | 2.1  | 0.19             | As     |
| 80  | $\text{Ar}^{2+}$                | 1257 | 1221             | Se     |

些干扰是明显高于硝酸的,如  $\text{ClO}^+51$ 、 $\text{Cl}_2^+70$ 、 $\text{ArCl}^+75$  等。二者的详细比较见表 3<sup>[3]</sup>。因此,一般在 ICP-MS 测量过程中都希望选用硝酸作为基体,以减少干扰。但进一步研究表明当被测核素的质量数大于 100 时,硝酸和盐酸的基体没有明显的差异。这时的基体选用应根据被测核素的化学行为和性质来决定。如测定稀土元素时两种酸的干扰水平相当,二者都可以作为基体。本工作中选用 2% HCl 做为基体。

### 3.4 仪器的检测限

ICP-MS 的检测限在测定元素浓度时明显优于 ICP-AES、GF-AAS、XRF 等分析方法,在测定稀土元素时,本方法所得的检测限与文献比较列于表 4。

表 4 可见:ICP-MS 的测定下限明显优于 ICP-AES,一般约提高几倍至几百倍。以轻稀土元素的改善倍数为最大。其原因在于轻稀土元素在发射光谱中处于激发态的电子能级差别较小,发射光谱线多而弱,灵敏度较低。如 Ce 最强发射谱线为 413. nm 和 413. 7nm,灵敏度约为若干 ng/mL。而在 ICP-MS 中,是以进入质谱计的离子计数进行测量的,对于轻稀土元素的测定不存在质量歧视效应,因而对大部分元素来说,测定下限水平相近。本工作中其测定下限与文献报道大致相当,个别元素略好于文献值,但基本在同一量级。

### 3.5 标准物质与河底沉积物样品中稀土和钍的测定

#### 3.5.1 样品测量

测定了 SD-M-2/TM<sup>[8]</sup> 河底沉积物标样中的稀土和钍,结果列于表 5。

从表中的结果可以看出,所测结果(Th 的数据略高,原因待查)与推荐值基本吻合,表明所建分析方法准确可靠。

#### 3.5.2 样品测量

工作中用此方法测量了来自欧洲某河河底沉积物中的稀土和钍,所测结果列于表 6,此工作与气相色谱和其它方法相结合测量了大量的样品,给污染评价提供了参考依据。

表 4 ICP-AES 和 ICP-MS 测定

稀土元素和钍时测定下限的比较

| 被测元素 | ICP-AES <sup>(1)</sup><br>(ng/mL) | ICP-MS <sup>(2)</sup><br>(ng/mL) | 本方法  |
|------|-----------------------------------|----------------------------------|------|
| La   | 2.6                               | 0.08                             | 0.04 |
| Ce   | 8.7                               | 0.1                              | 0.03 |
| Pr   | 3.8                               | 0.09                             | 0.04 |
| Nd   | 5.2                               | 0.2                              | 0.03 |
| Sm   | 1.8                               | 0.2                              | 0.05 |
| Eu   | 0.26                              | 0.06                             | 0.03 |
| Gd   | 2.1                               | 0.1                              | 0.06 |
| Tb   | —                                 | 0.03                             | 0.02 |
| Dy   | 0.65                              | 0.1                              | 0.03 |
| Ho   | 0.56                              | 0.04                             | 0.01 |
| Er   | 1.1                               | 0.06                             | 0.03 |
| Tm   | —                                 | 0.01                             | 0.03 |
| Yb   | 0.25                              | 0.06                             | 0.05 |
| Lu   | 0.2                               | 0.05                             | 0.02 |
| Y    | —                                 | 0.05                             | 0.02 |
| Th   | —                                 | —                                | 0.01 |

表 5 标准物质的 ICP-MS 测定结果(μg/g)

| 元素 | 质量数 | 测定值   | 推荐值         | 数据类型 |
|----|-----|-------|-------------|------|
| Y  | 89  | 13.67 | —           |      |
| La | 139 | 24.6  | 24.0~28.4   | A    |
| Ce | 140 | 50.3  | 47.2~55.8   | A    |
| Pr | 141 | 5.68  | —           |      |
| Nd | 145 | 19.9  | 18.9~39.4   | B    |
| Sm | 149 | 3.98  | 3.28~4.90   | B    |
| Eu | 153 | 0.81  | 0.79~1.19   | B    |
| Gd | 157 | 3.78  | —           |      |
| Tb | 159 | 0.48  | 0.48~0.58   | B    |
| Dy | 163 | 2.67  | —           |      |
| Ho | 165 | 0.55  | —           |      |
| Er | 167 | 1.66  | —           |      |
| Tm | 169 | 0.20  | —           |      |
| Yb | 172 | 1.49  | 1.41~1.92   | A    |
| Lu | 175 | 0.226 | 0.186~0.320 | A    |
| Th | 232 | 9.30  | 7.20~9.10   | B    |

- Rock Standards by ICP-MS. Atomic Spectroscopy. 1990,11(1):19
- 6 Jarvis K E, I Jarvis. Determination of Rare Earth Elements and Yttrium in 37 International Silicate References Materials by ICP-MS. Geostand Newslett, 1988, 12, 1
- 7 Jarvis K E. Inductively Coupled Plasma Spectrometry, A New Technique for the Rapid of Ultratrace Level Determination of Rare Earth Elements in Geological Materials. Chem Geol, 1988, 58, 31
- 8 L D Lee, B Oregioni. Worldwide Intercomparison Trace Element Measurements in Marine Sediments SD-M-2/TM. September 1991. 8

## The Application of ICP-MS to Environmental Analysis

Li Jinying

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Received 1996-03-02

### Abstract

A method of determination of REE and Th in sediment by ICP-MS has been developed. The influences of instrumental parameters and  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  and argon gas on REE and Th were studied. The difference of DL between ICP-MS and ICP-AES was discussed, and compared them with those in literature. The results of REE and Th in SD-M-2/TM measured are good agree with the recommend values.

Key Words: Environment, REE, Thorium, ICP-MS