

电感耦合等离子体质谱测定铅同位素比值的 准确度和精密度研究

黄志勇^{1,2}, 沈金灿¹, 杨朝勇¹, 陈发荣¹, 庄峙厦^{1,3}, 王小如^{1,3*}

(1. 厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 集美大学生物工程学院, 福建 厦门 361021;

3. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061)

摘要: 通过对电感耦合等离子体质谱(ICPMS)的工作条件和参数进行了最优化, 有效降低由于进样系统、ICPMS 瞬间不稳定和电子元件噪音等因素造成的测量同位素比值波动的影响。通过对质谱死时间、系统漂移和质量歧视效应的校正, 可获得准确度高的同位素比值。茶叶、人发和灌木枝叶标准样品中铅的含量分别为 4.44、9.06 和 46.80 ng/g, 标准偏差(s)分别为 ± 0.07 、 ± 0.24 和 ± 1.24 , 与其确认值一致。

关键词: 质谱学; 准确度和精密度研究; 电感耦合等离子体质谱(ICPMS); 铅同位素

中图分类号: O 657.63; O 627.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003)03-441-05

电感耦合等离子体质谱法(ICPMS)具有极高的灵敏度和较高的精密度, 已经广泛地应用于多种样品中痕量元素的直接测定, 其另一个优点是可以进行快速同位素比值分析, 从而可利用同位素稀释分析法准确、快速地测定各种样品中的痕量元素^[1]。例如用同位素稀释法通过 ICPMS 测量铅同位素比值, 可准确测量样品中的铅含量。但 ICPMS 进行同位素比值分析时常受到仪器本身的干扰, 如多原子离子和同量异位素、仪器死时间和质量歧视等因素的干扰, 需要对各种干扰进行校正及进行仪器参数的优化。

鉴于目前 ICPMS 仪器在我国的使用数量逐渐增多, 而关于用 ICPMS 测定元素同位素比值的报道却很少的情况, 本工作拟探讨应用 ICPMS 测定铅同位素比值时影响准确度和精密度的主要因素及其解决方法, 通过对同位素比值的准确测量获得铅含量的测定结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器

HP4500 电感耦合等离子体质谱仪: 美国 Agilent 公司产品; MK-II 型光纤压力自控密闭微波消解系统: 上海新科产品; Milli-Q 超纯水装置。

1.2 主要试剂

优级纯硝酸: 海试剂总厂提供; 铅同位素标准物质: SRM 981(美国国家标准局); 富集铅同位素稀释剂: SRM 982(美国国家标准局); 1 000 mg/L Tl 标准储备液 GSB G62070-90(8101): 国家钢铁材料测试中心提供; 实验中使用超纯水($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$): Milli-Q 净化水装置制得。

1.3 等离子体质谱仪工作条件

以 $10\ \mu\text{g/L}$ 的 Li、Y、Ce、Tl 的混合标准溶液对仪器条件进行最优化选择, 仪器最优化参数列于表 1。

收稿日期: 2002-11-15

基金项目: 福建省中药标准化项目(2000F001); 建泽泻 GAP 重大项目(2002Y024); 科技部中药重中之重项目(99-929-02-13)

作者简介: 黄志勇(1963~), 男(汉), 福建永春人, 副教授, 在读博士, 原子光谱质谱专业

E-mail: zhyhuang@jnu.edu.cn

* 通信作者: 王小如, 教授, 电话: 0592-2186401, E-mail: xrwang@xmu.edu.cn



表 1 ICPMS 的仪器操作条件和参数
Table 1 Instrumental Conditions and Data Acquisition Parameters of ICPMS

参 数 (Parameters)	数 值 (Values)
射频功率(RF power)	1 300 W
取样深度(Sampling depth)	8 mm
等离子气体(Plasma gas)	16 L/min
辅助气(Auxiliary gas)	1.0 L/min
载气(Carrier gas)	1.2 L/min
雾化器(Nebulizer)	Concentric
雾化室(Spray chamber)	玻璃, 双通道
采样锥直径(Diameter of sampler)	1.0 mm
截取锥直径(Diameter of skimmer)	0.4 mm
取样速率(Sample uptake rate)	0.4 L·min ⁻¹
获取模式(Acquisition mode)	同位素比值分析
点/质量数(Points/mass)	3
扫描次数(No. of sweeps)	1 000
驻留时间/206(Dwell time/206)	10 ms
驻留时间/208(Dwell time/208)	5 ms
总获取时间/次 (Total acq. time/replicate)	15 s
重复次数(No. of replicates)	6
总获取时间/样品 (Total acq. time/sample)	90 s

1.4 样品处理

各称取约 0.25 g 的样品于 50 mL 密闭式聚四氟乙烯消化罐中, 准确加入一定量富集铅同位素稀释剂 SRM 982 和 5 mL 浓硝酸, 经微波消解 10 min, 待消化后的溶液冷却至室温, 加入 0.5 mL 的 10 mg/L Tl 标准溶液, 加入 40 mL 的超纯水稀释混匀, 过滤后取滤液待测。

1.5 实验方法

在选定的 ICPMS 条件下, 用铅同位素标准溶液或试液在同位素比测定模式下同时测定 ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb 和 ²⁰³Tl/²⁰⁵Tl 的比值。

2 结果与讨论

2.1 质谱干扰

形成同量异位素和多原子离子峰是 ICPMS 分析的两种重要干扰因素。前者是因为存在和待测同位素质量相差极小的同位素, 四极杆质量分析器无法分辨造成的同量异位素干扰, 如在测定 ²⁰⁴Pb 同位素时 ²⁰⁴Hg 的干扰。多原子离子峰则是由两个或两个以上的原子结合而成的短寿

命的复合离子。如测定 Cu 同位素时, 用高分辨 ICPMS 可观察到由 ⁴⁰Ar²³Na⁺ 形成的 62 952 D 的峰和由 ³³S¹⁶O₂⁺ 和 ³²S¹⁶O₂H⁺ 形成的 64 962 D 的峰, 若用低分辨的四极杆 ICPMS, 它们将分别干扰 ⁶³Cu 和 ⁶⁵Cu 的信号测定。

使用高分辨的 ICPMS 可以较好地解决这两种干扰。此外, 利用萃取、阳离子交换、共沉淀、色谱等基体分离的手段可以有效地减少同量异位素和多原子离子峰干扰。对于多原子离子峰, 可以使仪器参数最优化, 采用混合气体和选用特定的进样技术也可减少这类干扰; 使用扣除干扰公式, 如用 Hg 同位素 ²⁰¹Hg 的信号强度来扣除 ²⁰⁴Hg 对 ²⁰⁴Pb 的干扰, 也是一个很方便的解决办法。

2.2 仪器参数对同位素比值的影响

用 ICPMS 进行同位素比值分析过程中, 蠕动泵的蠕动、雾化器雾化效率的波动、等离子体中离子化效率的波动、等离子体瞬间不稳定、电子元件噪音均会影响分析的精密性。用 25 μg/L 的 Pb SRM 981 标准溶液, 调整仪器的离子透镜电压及其它参数, 使 ²⁰⁸Pb、²⁰⁶Pb 信号强度达到最大值并同时使 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 比值的精确度最好。经过最优化的仪器参数列于表 1。通过对仪器参数的优化, 如扫描次数、采样点数、积分时间等, 可以有有效的平滑掉仪器噪音。用 25 μg/L 的 Pb 标准溶液对各同位素积分时间进行最优化的结果如图 1 所示, 随着 ²⁰⁶Pb 积分时间的增加, 分析的相对标准偏差 (s, % , n = 3) 可从 0.1 ms 的大于 0.5% 降到 20 ms 的 0.12%。本试验选择 ²⁰⁶Pb 积分时间为 10 s, ²⁰⁸Pb 的积分时间为 5 s。

2.3 仪器的死时间校正

在 ICPMS 中, 通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, ICPMS 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) [1-3]。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, 进一步影响同位素的比率, 最终降低分析结果的准确度。因此, 必须对死时间进行校正。死时间校正公式为:

$$C_{corrected} = \frac{C_{obs}}{1 - C_{obs} \cdot \tau} \quad (1)$$

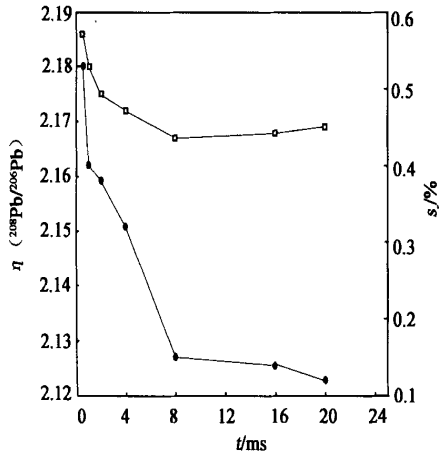


图 1 驻留时间对测量精密度的影响

(用 $10 \mu\text{g/L}$ SRM 981 铅标准溶液试验, 设 ^{206}Pb 的驻留时间为 ^{208}Pb 的两倍)

— 同位素比值 ($\eta(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$);
 —— 相对标准偏差 (s_r)

Fig 1 Effect of dwell time on the precision

($10 \mu\text{g/L}$ SRM 981 Pb standard solution was used, the dwell time of ^{206}Pb was set as twice of ^{208}Pb)

— Isotope ratio ($\eta(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$);
 —— Relative standard deviation (s_r)

式(1)中 C_{obs} 为仪器死时间设定为零时观察到的同位素的计数值; C_{corr} 为经过死时间校正后的同位素的计数值; τ 为死时间。仪器的死时间 τ 可以根据 Russ 提出的实验方法进行测定, 即在设定仪器的死时间为 0 的条件下, 测定不同浓度的铅同位素参考物质 SRM 981 中 $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 的同位素比值。在各浓度条件下, 用归一化后的同位素比值(死时间校正后的同位素比值除以同位素真实比值)对应于死时间的数值作图得一直线, 各浓度下所作直线相交点对应的的时间值就是系统的死时间。此外, 交点对应的 Y 值可用于估计质量歧视因子的大小。三个不同浓度条件下所获得的直线示于图 2, 它们交点对应的 X 值为 12 ns , 因此设定仪器的死时间为 12 ns 。

2.4 质量歧视校正

在电感耦合等离子体四极杆质谱中, 离子传输效率和空间电荷效应都会导致质量歧视现象, 前者使得质量较大的同位素的离子信号损失, 后者导致了质量较小的同位素离子信号的减小。由于重离子在四极杆质量分离中的停留时间比轻离子长, 重离子的传输效率要比轻离子的低, 该因素导致质量较大的同位素离子的信号损失。电

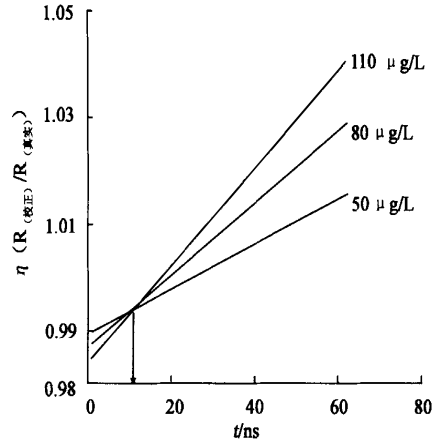


图 2 用归一化法进行死时间校正(即用

$[\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{206}]_{\text{corrected}}/[\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{206}]_{\text{true}}$ 作为归一化因子)
 (用不同浓度的铅 SRM 981 标准溶液在 HP4500 ICP-MS 仪器上作死时间校正, 死时间为 12 ns)

Fig 2 Normalized $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ($= [\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{206}]_{\text{corrected}}/[\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{206}]_{\text{true}}$) as a function of

the dead time value used to correct raw data

(The SRM 981 lead isotopic standard solution ranging from $50 \mu\text{g/L}$ to $110 \mu\text{g/L}$. Data obtained from HP4500 ICP-MS; Dead time = 12 ns)

感耦合等离子体质谱分析中, 空间电荷效应被认为是引起质量歧视的最重要因素。当样品经过雾化器雾化进入矩管后, 经蒸发、原子化、最终在高温情况下电离后, 由于等离子体中存在着等量的电子和正离子, 此时的等离子体呈准中性。然而, 当等离子体经过截取锥后, 由于透镜建立起的电场排斥电子, 电子不复存在, 离子束变成正离子束。同电荷的互相排斥使得离子发生偏离。假设离子束是由质量较轻的离子和质量较重的离子组成, 那么轻离子受到的影响较大, 偏离较严重, 而重离子更倾向于保持在离子束中央。

质量歧视可以利用该元素的已知同位素比值的同位素标准参考物质进行校正, 也可以利用和待测同位素在同样的质量范围的元素作为内标测定质量歧视因子进行校正^[4,5]。本工作中采用了 Tl 作为 Pb 的内标法质量歧视因子校正, 它可以进行铅的质量歧视校正, 并能有效地消除系统漂移的影响。

2.5 基于同位素比值测量的铅含量测定方法

铅同位素比值的准确度可用同位素稀释法测定样品铅浓度的方法进行验证。同位素稀释法是在分析样品中加入已知量的对应于待测元素

的某一同位素的富集同位素,使之与样品成分同位素混合均匀从而改变样品中的待测元素的同位素的丰度比,用质谱法测定混合样品的同位素比值,按下式计算待测元素在样品中的浓度^[1,6,7]。

$$C = C_s \frac{M}{M_s} \cdot \frac{W_s}{W} \cdot \frac{A_s - B_s \cdot R}{B \cdot R - A} \quad (2)$$

式(2)中: M 为样品中待测元素的相对原子量; M_s 表示同位素稀释剂中相应元素的相对原子量; W 为待测元素样品量,g; W_s 是所加入的同位素稀释剂样品量,g; A 、 B 分别为待测元素的参比同位素和与富集同位素相应同位素的天然丰度;

A_s 、 B_s 分别为同位素稀释剂中参比同位素和富集同位素的丰度; R 为测得的同位素比值; C 和 C_s 分别是待测元素样品和稀释剂样品中的元素浓度,ng/g。 C_s 是已知的。

用此方法分别测定植物和人发标准样品:灌木枝叶(GBW 07603),茶叶(GBW 07605),和人发(GBW 07601),结果列于表2。应该注意的是,同位素稀释剂必须在消化前加入以便和样品的铅组成充分混匀,然后按消解方法消解。

各样品平行消解分析3次的测试结果列于表2,所得结果与推荐值吻合。

表2 标准物质中铅的同位素稀释测定结果

Table 2 Results of certified reference materials measured with lead isotope dilution

样品号 (Sample no.)	$\rho/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$		
	茶叶(GBW 07605) (Tea GBW 07605)	人发(GBW 07601) (Human hair GBW 07601)	灌木枝叶(GBW 07603) (Bush leaves GBW 07603)
1	4.44	8.81	46.36
2	4.50	9.30	48.20
3	4.37	9.08	45.84
平均值(Average)	4.44	9.06	46.80
标准偏差(s)	0.067	0.244	1.236
确认值(Certificated value)	4.4 ± 0.2	8.8 ± 0.9	47 ± 2

3 结论

电感耦合等离子体质谱能准确、快速测定元素的同位素比值。通过对 ICP-MS 仪器参数的最优化,如扫描次数、积分时间等,可以有效地降低 ICP-MS 进行同位素比值分析过程中因蠕动泵不稳定、雾化器波动、离子化效率波动、等离子体瞬间不稳定和电子元件噪音等因素的影响,以获得精确度较好的同位素比值。通过对系统死时间、系统漂移和质量歧视效应的校正,可提高同位素比值测定的准确度,能够快速测定样品中的铅含量。

参考文献:

[1] Jarvis KE, Gray AL, Houk RS. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [M]. 北京:原子能出版社,1997,10
[2] Becker JS, Dietze HJ. Inorganic Trace Analysis by Mass Spectrometry [J]. Spectrochimica Acta

Part B, 1998, 53B (12): 1475~ 1506

[3] 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微量元素分析中的应用[J].分析测试学报,2001,20(2):87~92
[4] Gregoire DC, Acheson BM, Taylor RP. Measurement of Lithium Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Application to Geological Materials [J]. J Anal At Spectrom, 1996, 11 (9): 765~772
[5] Begley IS, Sharp BL. Characterisation and Correction of Instrumental Bias in Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry for Accurate Measurement of Lead Isotope Ratios [J]. J Anal Atom Spectrom, 1997, 12(4): 395~402
[6] Becker JS, Dietze HJ. Inorganic Trace Analysis by Mass Spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 1998, 53B (12): 1475~1506

- [7] Adriaens AG, Kelly WR, Adams FC. Counting Detection[J]. Anal Chem, 1993, 65
Propagation of Uncertainties in Isotope (5): 660~ 663
Dilution Mass Spectrometry Using Pulse

Study on Accuracy and Precision of Isotope Ratios Measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

HUANG Zhi-yong^{1,2}, SHEN Jin-chan¹, YANG Chao-yong¹, CHEN Fa-rong¹,
ZHUANG Zhi-xia^{1,3}, WANG Xiao-ru^{1,3}

(1. The Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Bioengineering, Jinxi University, Xiamen 361021, China;

3. First Institute Oceanography, National Bureau of Oceanography, Qindao 266061, China)

Abstract The instrumental fluctuation from sampling system and plasma that induce the low precision can be avoided by optimizing the operating parameters. For the accuracy results, the ratios acquired should be corrected with the dead time and internal standard mass bias. The lead concentrations of standard reference materials including Tea GBW 07605, Bush leaves GBW 07603 and Human hair GBW 07601 are 4.44, 9.06 and 46.80 ng · g⁻¹, respectively. The standard deviations (s) of these measuring values are ±0.07, ±0.24 and ±1.24, respectively.

Key words: mass spectrometry; investigation on accuracy and precision; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); lead isotope

专利简讯

测定核酸分子序列的方法和组合物

【公开日】 1999.03.24 【公开号】 1212021 【主分类号】 C12Q1/68

【申请日】 1997.01.23 【申请号】 97192557.7 【分类号】 C12Q1/68

【申请人】 拉普吉恩公司 【地址】 美国华盛顿州

【发明人】 J·范尼斯; J·C·特邦; J·J·豪伯特; J·T·默利甘

【摘要】 提供一种测定核酸分子序列的方法和化合物。该方法允许同时检测多个核酸序列。使用化合物作为标记以产生与选择的靶核酸分子互补的标记核酸片段。每个标记都与特定的核苷酸相互关联,并且在优选实施方案中,可用非荧光光谱测定法和电位测定法进行检测;在按序列长度分离标记片段后,从标记片段上裂解标记物。在优选实施方案中,以质谱法检测标记物,并从而确定核酸分子的序列。