

高分辨电感耦合等离子体质谱仪测定雪冰中超痕量金属方法研究

李月芳, 李真, 刘亚平, 段建平

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈与全球变化研究室, 甘肃 兰州 730000)

Trace Element Determination in Snow and Ice by Double Focusing ICP-MS

LI Yue-fang, LI Zhen, LIU Ya-ping, DUAN Jian-ping

(Institute of Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research

Institute Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Double focusing inductively coupled plasma spectrometry (ICP-MS) combining with microconcentric-nebulizer have been first applied to the simultaneous determination of Li, Cd, Cs, Pb, Sb, Ba, Tl, Bi, U, Al, Fe, Mn, Co, Cu and Zn in snow and ice at the 1 pg/mL and 100 ng/mL level in Tibetan plateau. The volume percentage of concentric HNO₃ (60% HNO₃) in samples was investigated and 1% was the appropriate percentage in samples considering the samples characteristics in Tibetan plateau. Measurement repeatability based on a snow sample in terms of RSD varies from 2.5% to 17.5% depending on the elements. The accuracy of the analytical method was verified by analysis of a certified reference material (SLRS-4, riverine water).

Key words: trace element; snow and ice; ICP-MS

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-31-02

极地雪冰中的痕量金属记录了人类活动对地球大气的污染历史。然而,由于极地雪冰中金属含量极低,一般 ng/mL 以下,再加上样品容易受到来自采样以及室内处理和分析过程中的污染,这就为测定雪冰中这些超痕量的金属元素带来了困难。ICP-MS 具有灵敏度高和检测限低,可同时测定多种元素等特点,使得利用极地雪冰中痕量金属研究地球大气的污染历史得到了发展。国外在 20 世纪 90 年代末开展了利用 ICP-MS 测试雪冰中的金属,并取得了研究成果^[1]。我国也于同时代开展了这方面的研究,并

获得了初步的研究成果^[2-3]。本文拟在超净实验条件下利用高分辨电感耦合等离子体质谱仪对雪冰中多种超痕量金属元素进行精确测定方法进行研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器

本研究中使用的仪器型号为 Finnigan MAT Element 型(德国,布莱梅公司)高分辨等离子体质谱仪(ICP-MS)。具有低($m/\Delta m = 300$, 10%谷处峰宽度)、中($m/\Delta m = 4000$)和高($m/$

$\Delta m=8\ 000$)3 个分辨率模式。MCN-100 微量雾化器(美国 Centac 公司)。

1.2 主要试剂

Milli-Q 18.2 $M\Omega \cdot cm^{-1}$ 超纯水;德国 Merk 65%“Suprapur” HNO_3 ;北京化学试剂研究所的 BV-III 硝酸;Merk 60%“Ultrapur” HNO_3 用于配制标准工作溶液和酸化样品;中国国家标准物质(研究)中心的 100 $\mu g/mL$ 二级单元素标准储备液;德国 Merk 公司 ICP 100 $\mu g/mL$ 多元素混合标准储备液(货号:1.09492.0100);加拿大标准参考水样 SLRS-4。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

采用一个空白溶液和 3~6 个标准溶液的多点校正并分段进行校正的方法。分段原则是样品中元素的浓度应位于标准溶液的浓度范围中段。针对不同元素选择不同的浓度范围。对于浓度较低的元素,如 Sb、Cd、Tl、Bi、Pb 等,标准溶液的浓度范围一般在 1~100 pg/mL 之间,Ba 和 Sr 等在 50~2 ng/mL 、而 Al 和 Fe 在 1~100 ng/mL 之间。

2.2 检测限

以 1% HNO_3 为空白溶液,对该溶液重复测定 10 次,计算各元素的平均信号强度的 3 倍标准偏差对应的浓度值,即为该方法的检测限。各元素的检测限分别为:0.3(Sr)、0.4(Ba)、0.8(Pb)、0.04(Al)、0.006(Mn)、0.04(Fe)、2.74(Co)、9.6(Cu)和 20(Zn)($\mu g/L$)。

2.3 准确度

用标准参考物质 SLRS-4 对该方法的准确度进行评价。实验结果表明,对于 Al、Fe、Cu、Zn 和 Ba 而言,有时测定值与标准参考值之间相差在 10%~30%之间,需要对测试结果进行校正。Cd、Pb、Co 和 Sr 的测定值一般在标准参考值允许标准偏差范围内,对这些结果就不需要进行校正。

2.4 酸度实验

在样品中加入一定量的硝酸,将其中可溶性金属溶解出来进行测定。硝酸的加入量与金属浓度的大小以及颗粒物的多少有关,本方法中对两种雪样进行了酸度实验:即位于非污化层以及污化层的雪样。每个样品中浓硝酸(重量百分浓

度为 60%)的体积百分含量分别为 0.5%、1%、2%和 4%。结果表明,对于污化层样品,其中的 Al 和 Fe 的浓度分别为几百个 ng/mL 时,样品中浓硝酸的体积含量为 1%时,金属的浓度最高,而其余酸度样品中金属的浓度反而降低;对于 Al 和 Fe 浓度分别在几十个 ng/mL 的样品,浓硝酸的体积含量为 0.5%时金属的浓度最高,而 1% HNO_3 酸度中金属浓度减小 10%以内,其余酸度金属的浓度更低。酸度实验针对的这两种雪样代表了青藏高原的雪冰样品金属的浓度范围。因此,采用 1% HNO_3 酸度可以满足重金属浓度较高的样品。

2.5 重复性

对珠穆朗玛峰的一个雪坑样品进行了基于酸度为 1% HNO_3 的重复性实验。对该样品连续测定 5 次,得到各元素的平均浓度(pg/mL)以及对应的精度(以相对标准偏差 *RSD* 表示)分别为:Ba 86.7 (2.5%)、Tl 1.4 (7.6%)、Pb 85.4 (2.8%)、Bi 2.6(12.3%)、Al 6 357(8.2%)、Fe 6 134(10.4%)、Cu 53.7 (17.5%)和 Zn 426.4 (9.7%)。

3 结束语

利用本方法已经对采自青藏高原的慕士塔格冰芯中的多种痕量元素进行了测定,并已经获得了初步的研究结果^[4]。我们相信将会获得更多有价值的研究成果。

参考文献:

- [1] Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, et al. Trace Element Determination in Alpine Snow and Ice by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microconcentric Nebulization [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999,14:1 413-1 438.
- [2] 李月芳,姚檀栋,王宁练,等.电感耦合等离子体质谱仪直接测定冰芯样品中的痕量铅[J].岩矿测试,2001,20(1):11-14.
- [3] 李月芳,唐富荣. ICP-MS 法直接测定冰芯样品中超痕量镉[J].分析实验室,2001,20(3):25-27.
- [4] Li Y, Yao T, Li Zh, et al. Recent changes of Heavy metals in a high elevation ice core from Muztag Ata in east Pamirs [J]. Annals of Glaciology, 2006, in press.