

ICP/MS 测量铅、镉、镁标准溶液的浓度和 铅、镉、镁、铁标准溶液中杂质元素

李金英 刘峻岭 苏玉兰 周涛 赵立飞
(中国原子能科学研究院 北京 102413)

[摘要] 本工作建立了 ICP/MS 准确测量单元素标准溶液 Pb, Cd, Mg 浓度和 Pb, Cd, Mg, Fe 单元素标准溶液中杂质元素的方法。通过化学计量学准确配制工作标准, 分析过程中严格控制操作程序, 测量单元素标准溶液浓度的精度优于 1.5%。测量了标准溶液中的 56 种金属杂质元素, 方法准确可靠。

关键词: ICP/MS 标准溶液 稳定性 杂质元素

标准对于校准测量仪器、检验分析方法和质量控制是十分重要的。为了提高分析测试水平需要研制一系列的相关的标准物质。单元素标准溶液是分析测试领域广泛使用的标准之一。单标准溶液的稳定性和杂质元素的含量是制备标准溶液过程中需检测的重要技术指标。

等离子体质谱(ICP/MS)是八十年代出现的先进的分析方法,其准确度和可靠性及高灵敏度已被分析工作者所接受。随着研究的深入,该技术已在很多领域得到了广泛的应用。用 ICP/MS 测量标准溶液的杂质元素的含量是十分方便的,而测量单元素标准溶液的稳定性是对 ICP/MS 的准确度提出的更高要求。

针对国家标物中心研制的单元素标准溶液,需要研究用 ICP/MS 准确测量单元素标准溶液浓度的方法,以便测量单元素标准溶液的稳定情况。工作中针对单元素标准溶液的化学纯度要求,还需要研究测量其中杂质元素的方法。

1 实验

1.1 仪器与测试

1.1.1 仪器:

AG245 型精密天平(Mettler-Toledo Instruments(Shanghai)Ltd.),量程 0-41 克,精度为十万分之一。

VG Plasma Quad II Plus ICP-MS 质谱仪(VG Elemental, Winstord, Cheshire, UK),测量前用¹¹⁵In 设置最优离子透镜操作条件,其主要工作条件见表 1。

1.1.2 试剂:

调节仪器标准溶液(tune):含 Be、Co、In、La、Pb、Bi、U,浓度为 10ng/mL,介质 2% HNO₃,由国家一级标准物质混合配制。

1998-06-08 收

表 1 仪器工作参数

仪器工作参数:			
入射功率	1350W	反射功率	<5W
冷却气流量	14L/min	辅助气流量	0.5L/min
载气流量	0.886L/min	进样量	1.0mL/min
雾室恒温温度	10℃	取样深度	线圈以上 10mm
测量操作参数:			
数据采集方式	扫描	测量方式	脉冲/模拟
通道数/质量数	25	通道停留时间	160μs
积分时间	30 秒		

单标准溶液: 铅、镉、镁, 浓度 1000μg/mL, 国家一级标准物质。

1.2 实验步骤

1.2.1 工作标准溶液的配制

准确移取 0.5mL 铅、镉、镁标准溶液于塑料瓶中, 配制标准储备液 I。称取一定量标准储备液 I 配制标准储备液 II, 如表 2。用标准储备液 II 配制标准工作溶液, 如表 3 所示。

表 2 标准储备液

标准储备液 I:				
编号	空瓶重/g	取样量/g	总重/g	浓度/μg/g
Mg	10.5275	0.5	35.0707	20.3724
Cd	10.2388	0.5	34.9861	20.2042
Pb	10.5351	0.5	35.5628	19.9779
标准储备液 II:				
编号	空瓶重/g	取样量/g	总重/g	浓度/μg/g
Mg	10.1235	1.8356	35.9355	1.4488
Cd	10.2332	2.0354	36.2861	1.5785
Pb	10.0324	2.1324	36.5661	1.6055

表 3 工作标准

编号	空瓶重/g	取标准储备液Ⅱ量/g 溶液			总重/g	标准溶液浓度/ng · g ⁻¹		
		Mg	Cd	Pb		Mg	Cd	Pb
Std-1	10.2314	0.3458	0.3522	0.3931	35.4574	19.36	22.04	25.02
Std-2	10.0612	1.0133	0.8122	0.7985	35.6581	57.35	50.09	50.08
Std-3	10.5873	1.2800	1.1942	1.1616	35.2654	75.15	76.39	75.57
Std-4	10.6219	1.8422	1.5661	1.5441	35.2647	108.3	100.3	100.6
Std-5	10.3352	2.1563	2.0209	1.9963	35.9587	121.9	124.5	125.1

1.2.2 样品溶液的处理

将 Mg、Cd、Pb 样品溶液各配制成 9 个平行样,如表 4 所示。

表 4 样品溶液

编号	空瓶重/g	取单标准溶液量/g			总重/g
		Mg	Cd	Pb	
Sam-1	10.2965	0.0804	0.1318	0.1353	26.0162
Sam-2	10.3597	0.1007	0.1311	0.1356	25.9404
Sam-3	10.7544	0.0885	0.1264	0.1289	25.7007
Sam-4	10.5897	0.0814	0.1271	0.1285	26.1474
Sam-5	10.8734	0.0640	0.1221	0.1292	25.8692
Sam-6	10.2563	0.0994	0.1248	0.1357	26.0864
Sam-7	10.4586	0.0920	0.1192	0.1256	25.9006
Sam-8	10.5487	0.0673	0.1271	0.1342	26.2336
Sam-9	10.6728	0.0533	0.1072	0.1251	25.8832

1.2.3 仪器测量

将标准工作溶液和待测样品溶液用 ICP/MS 按编制在程序依次测定,经干扰校正后计算。

2 结果与讨论

2.1 称重法配制标准工作溶液和待测样品溶液

为减少误差并提高测量精度,工作中利用万分之一天平称重配制了标准工作溶液和待测样品溶液,使测量精度明显提高。

2.2 方法的应用

准确测量 Pb, Cd, Mg 浓度的方法应用于测量国家标物中心的单元素标准 Pb, Cd, Mg 的稳定性。测量结果如表 5 所示。

表 5 样品测量结果(单位: $\mu\text{g/g}$ 溶液)

元素	sam-1	sam-2	sam-3	sam-4	sam-5	sam-6	sam-7	sam-8	sam-9	平均值	标准偏差	相对标准偏差
Mg	5.130	5.081	5.095	4.971	4.984	5.106	5.019	4.927	4.948	5.029	0.076	1.5%
Cd	5.120	5.100	5.137	5.068	5.038	5.104	4.989	4.936	5.111	5.067	0.067	1.3%
Pb	10.635	10.509	10.358	10.520	10.263	10.330	10.460	10.272	10.216	10.396	0.142	1.4%

表 5 中测量结果与标准值吻合较好,可靠地反映了单元素标准溶液的稳定情况。

2.3 标准溶液中杂质的半定量测量

准确称取一定量的 Mg、Pb、Fe 样品溶液,加入 0.1mL In($10\mu\text{g/mL}$, $5\%\text{HNO}_3$),加水至 10.000 克。准确称取一定量的 Cd 样品溶液,加入 0.1mL In($10\mu\text{g/mL}$, $5\%\text{HNO}_3$),加水至 10.000 克。将上述四个溶液进行半定量测量,数据如表 6 所示。经 Be、Mg、Ti、V、Co、Rb、Ba、La、Nd、Pb、Bi 混合标准溶液(浓度为 10ng/mL 和 0.1ng/mL)确定半定量测量回收率,浓度大于 10ng/mL 时回收率 80—120%,浓度 0.1ng/mL 时回收率 65—135%。

表 6 杂质半定量测量结果(单位: ng/g 溶液)

元素	Mg 中杂质	Cd 中杂质	Pb 中杂质	Fe 中杂质
Be	0.02	0.08	0.01	0.03
B	335	554	585	174
Na	638	702	627	895
Mg		9.1	16.7	4.1
Al	129	280	315	106
Sc	0.57	1.67	1.25	0.01

Ti	1.98	3.66	3.76	1.98
V	4.69	4.49	7.42	27.1
Cr	1.46	2.82	3.66	1.36
Mn	0.28	1.36	0.94	10
Co	0.01	0.03	0.03	0.02
Ni	0.31	0.52	0.42	0.31
Cu	0.21	0.42	1.25	0.21
Zn	0.73	7.8	6.5	3.8
Rb	2.5	3.6	3.8	0.9
Sr	4.7	6.5	7.7	1.8
Y	0.08	0.04	0.02	0.02
Zr	0.63	0.52	0.52	0.63
Nb	0.05	0.06	0.01	0.01
Mo	0.08	0.03	0.05	0.02
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00
Rh	0.00	0.03	0.00	0.00
Pd	0.02	0.02	0.01	0.00
Ag	0.07	0.08	0.05	0.06
Cd	0.01		0.01	0.02
In		0.02		
Sn	0.08	0.03	0.06	0.07
Sb	0.09	0.03	0.02	0.02
Te	0.01	0.06	0.01	0.01
I	0.05	0.03	0.02	0.05
Cs	0.21	0.31	0.21	0.03
Ba	341	366	418	158
La	0.07	0.01	0.04	0.01
Ce	0.02	0.02	0.03	0.02
Pr	0.03	0.02	0.02	0.04
Nd	0.04	0.06	0.04	0.04
Sm	0.01	0.02	0.01	0.01
Eu	0.03	0.07	0.01	0.01

Gd	0.01	0.08	0.02	0.02
Tb	0.01	0.05	0.01	0.01
Dy	0.05	0.06	0.01	0.01
Ho	0.01	0.05	0.01	0.01
Er	0.01	0.07	0.02	0.02
Tm	0.01	0.02	0.01	0.01
Yb	0.02		0.01	0.02
Lu	0.02	0.05	0.01	0.02
Hf	0.21	0.21	0.21	0.31
Ta	0.01	0.03	0.01	0.03
W	0.08	0.07	0.02	0.06
Re	0.01	0.02	0.01	0.01
Os	0.01	0.02	0.02	0.01
Ir	0.01	0.01	0.01	0.01
Pt	0.01	0.01	0.01	0.01
Au	0.01	0.01	0.01	0.01
Hg	0.01	0.03	0.01	0.03
Tl	0.01	0.09	0.07	0.04
Pb	0.15	0.36	—	0.56
Bi	0.01	0.01	0.01	0.02
测量杂质总和	1464	1947	2000	1387

3 结论

用 ICP/MS 结合称重配制标准和样品溶液的方法测量铅、镉、镁标准溶液的稳定性,方法快速、简单、准确性较高,且测量精度较好。半定量测量铅、镉、镁、铁标准溶液中 56 种杂质元素,浓度大于 10ng/mL 时回收率 80—120%;浓度 0.1ng/mL 时回收率 65—135%。

参考文献

- 1 李金英等. ICP/MS 测量天然钷同位素丰度, 质谱学报, 1997, 18(4): 17—22
- 2 Jarvis K E. 电感耦合等离子体手册, 北京: 原子能出版社, 1997, 230
- 3 沙定国等. 测量不确定度的表示方法, 北京: 中国科学技术出版社, 1994, 56P

Accurate Measurement of Concentration of Standard Solutions of Pb, Cd, Mg and Determination of Impurities in Standard Solutions of Pb, Cd, Mg and Fe by ICP/MS

Li Jinying, Liu Junling, Su Yulan, Zhou Tao, Zhao Lifei
(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275—88, Beijing 102413)

Received 1998-06-08

Abstract

The paper describes the technique of accurately measuring concentration of standard solution of Pb, Cd, Mg and determining impurity elements contained in the standard solution of Pb, Cd, Mg, Fe by ICP/MS. With the preparation of standard sample solutions by chemical metrology and the analytical procedures rigidly controlled, the precisions are better than 1.5%. Furthermore, about 56 impurity elements among the standard solutions of Pb, Cd, Mg and Fe are determined. The method, used in this work, is reliable and accurate.

Key Words: ICP/MS, standard solution, stability, impurity