ICP-MS法直接测定冰芯样品中超痕量镉

李月芳*,唐富荣

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所 冰芯与寒区环境研究开放实验室,兰州 730000)

摘 要:采用 ICP-MS法对冰芯样品中超痕量 Cd的直接测定进行了研究。确定 了直接测定浓度为 pg/mL级的 Cd的最佳仪器参数、载气流速、进样速度等与 灵敏度之间的关系以及浓度和扫描参数对分析精度的影响。本方法对浓度 5~ 200 pg/mL Cd的分析, RSD < 10%, 回收率在 88%~ 105% 之间, 检测限为 0.15 pg/mL。

关键词: ICP-MS:镉;冰芯

中图分类号: 0657.6 文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2001)03-0025-03

寒区雪冰中的镉含量保存了与环境有关的大 量信息,通过测定雪冰中的镉可以了解人类活动和 自然活动对环境的影响 寒区雪冰中的镉含量极 低,一般在 20 pg/m L以下。最初的测定主要是利 用石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS)及激光激发质子 荧光光谱 (LEAFS)。除了用 LEAFS 可直接分析 pg/m L级的镉而不需要将样品预浓缩以及需要的 样品量仅为 20~5^μ L外,其它技术都需要将样品 预浓缩^[F 6]。在最近的研究中也开始利用 ICP-M S 分析极地雪冰中痕量元素^[7]。国内利用 ICP-M S主 要分析岩石,石油和海水等样品^[8~10],也有有关天 然水样中痕量元素分析技术的报道,但检测下限在 0. x~ x^µ g /L^[11]。本文建立了直接测定冰芯样品中 痕量元素 Cd 的 IC P-M S方法,需要样品量少(5 mL),检测下限在 0. xpg /mL级

- 1 实验部分
- 1.1 仪器与试剂

Element IC P-MS仪器 (美国 Finnigan MAT 公司), 仪器工作参数见表 1

用镉浓度为 100^μg/mL的国家一级单元素标 准溶液 (GBW(E)-080119) 经 1% HNO₃溶液逐 步稀释配制 1.0 ng/mL Cd的稀溶液,然后由此溶 液配制镉量分别为 5 10 20 60 100 200pg/mL 的工作溶液。实验用水为 18.2 MΩ/cm 的超纯水

表 1 ICP-MS仪器及操作参数

Tab . 1	Inst rument	parameters	of	element	ICP-MS
----------------	-------------	------------	----	---------	--------

仪器参数	接口参数	扫描参数
扫描质量范围: 6~ 254	负载线圈至锥孔距 12 mm	采样点: 100个
分辨率: 300	加速锥(Ni)孔径 1.1 mm	采样点停留时间: 0.01 m s
高频等离子体发生器:	采样锥(Ni)孔径 1.0 mm	run数: 3
正向功率: 1300W	截取锥 (Ni)孔径 0.8 mm	pass 数: 100
反向功率: < 5W		

* 计算机: Gateway 2000

收稿日期: 2000-06-12;修订日期: 2000-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(49801004) 国家重点基础研究发展规划(G1998040800)和中国科学院知识创新工程项目 (KZCX 1-10-02)

作者简介:李月芳(1965-),女,助理研究员,硕士

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

69% 的特制浓硝酸 (日本),密度为 1.42,经 石英亚沸蒸溜器重蒸后使用。

用于配制标准工作溶液的容量瓶,烧杯和取液 器等器皿的清洗步骤如下:用 10% HNO3溶液浸 泡,然后依次用蒸馏水和超纯水各冲洗 5次后,置 于淋洗柜中自然凉干备用。整个清洗过程在 100级 超净室中进行的。清洗后的容器充满超纯水,用 ICP-MS测定镉量,以检验清洗效果。经检测其中 的镉含量与清洗过程中最后一步使用的超纯水的 镉含量一致或接近。表明整个清洗过程及结果达到 要求

1.2 样品制备

冰芯样品自野外提取至室内分隔过程中均采 取了严格防止污染的措施 冰芯样品从低温实验室 取出后用洁净的工具将冰芯外部被污染的部分除 去,将剩余的洁净冰芯分隔,分隔后的样品放在洁 净的聚乙烯瓶中于超净室中常温下自然溶化后,直 接进样进行分析。有颗粒物的样品需要将样品离心 后取其上部澄清水样

2 结果和讨论

2.1 仪器参数的选择

在每次优化仪器时,通过调节有关参数使测定 Cd的灵敏度达到最大且稳定不变。实验发现,载气 流量、等离子气流量及进样速度都影响 Cd的灵敏 度,设置 ICP入射功率不变,矩管与采样锥之间的 距离不变,使仪器保持稳定的前提下,增大载气的 流量可使 Cd的灵敏度增加 载气流量在某一数值 时 Cd的灵敏度出现最大值;按类似方法选定灵敏 度最大的等离子气的流量和进样速度。因为在每一 次优化仪器时使 Cd灵敏度最大的载气流量的具 体数据是不一样的,故每次优化仪器时必须调节主 要参数。

2.2 镉的同位素选择及灵敏度校正

ICP-MS法通过测定元素同位素信号的大小 (单位: cps)来获得元素的浓度 选定测定同位素的 原则是丰度较大,受其它分子、离子和多原子离子 的干扰小的同位素。Cd有八个稳定的同位素,分别 是¹⁰⁶ Cd、¹⁰⁸ Cd、¹¹⁰ Cd¹¹¹ Cd¹¹² Cd¹¹³ Cd¹¹⁴ Cd和¹¹⁶ Cd 丰度最大的同位素¹¹⁴ Cd在选定分辨率下受多 原子离子的干扰较大,对浓度为 100 pg/mL镉的 标准溶液测定结果为 114 pg/mL,¹¹² Cd为 107 pg/ mL,说明¹¹⁴ Cd存在着干扰。因此,选择丰度较大的同位素 Cd¹¹²作为测定对象。

分别测定空白溶液及 6个标准工作溶液,仪器 工作软件自动给出标准曲线,由此建立校正曲线 该曲线方程为:

I = 8.1604c - 7.615(r = 0.9994)

2.3 检出限精密度和回收率

本方法的检出限为 0.15 pg/mL,定量测定下限为 0.5 pg/mL 仪器测量痕量元素 Cd的精密度与浓度有关,浓度越高,精密度越好,这由表 2给出的回收率及仪器测量的相对标准偏差数据中可以看出。方法的回收率在 88% ~ 105% 之间,仪器测量的相对标准偏差 < 10% 以下。

表 2 方法的回收率和仪器测量的相对标准偏差 Tab. 2 Recovery and RSD

已知值	测得值	回收率	仪器测量
(pg /ml)	(pg/mL)	(%)	R SD [*] (%)
5. 0	4. 6	91	9. 4
	5. 3	105	5. 2
20. 0	18. 1	91	2. 6
	19. 4	95	1. 7
60. 0	55. 9	93	0. 9
	61. 3	102	4. 8
	60. 6	101	2. 6
100. 0	88. 4	88	0. 8
	99. 8	99. 8	1. 2
	97	97	0. 1

*:指定重复扫描 3次时工作软件自动给出的数据

3 样品分析

按实验方法分析了 1999年取自青海可可西里 地区马兰冰川冰芯 M2(2.2 m)中 Cd的浓度,除四 个样品中的镉未检测出以及镉含量最高 (27.541 pg/mL)的一个样品外,其余样品中 Cd的含量在 0.399~14.735 pg/mL之间 (见图 1)平均值为 4.60 pg/mL 镉的含量在深度上 (对应着不同的时 间)没有明显的变化趋势,说明可可西里地区尚未 受到人类活动的污染。



- 图 1 青海可可西里马兰冰川 M2冰芯中 Cd浓度与深度 的关系
- Fig. 1 Changes of Cd concentration with depth in M3 ice core from Malan glancier of Kekexili, Qinghai (图中粗实线为五点滑动平均线)

参考文献

- Wollf E W, Peel D A. Annals of Glaciology, 1988, 10 193
- [2] Bortron C Fet al. Nature, 1991, 353 153
- [3] Candelone J P, Hong S. J Geophys Research, 1995, 100(D8): 16605
- [4] Gorlach U, Boutron C F. Analytica Chemica Acta, 1990, 236 391
- [5] Bolshov M A, Boutron C F, Ducroz F M, Gorlach U, Kompanetz O N, Rudniev, Hutch B. Analytica Chimica Acta, 1991, 251 169
- [6] Boutron C F, Rudniev S N, Nolshov M A, Koloshnikov V G, Patterson C C, Barkov N I. Earth and Planetary Science Letters, 1993, 117 431
- [7] Snyder-conn E, Garbarino JO, Hoffman G, Oelkers
 A. Arctic, 1997, 50(3): 201

- [8] 孙亚莉,管希云,杜安道.岩矿测试,1997,16(1):12
- [9] 张海政,阎 欣,王秀丽. 岩矿测试, 1997. 16(3): 201
- [10] 李剑昌,吴列平,戢朝玉.岩矿测试,1998,17(4): 290
- [11] 王苏明, 王亚平. 岩矿测试, 1998, 17(3): 229

Direct determination of Cd in ice core samples by ICP-MS LI Yue-fang and TANG Fu-rong (Ice Core and Cold Region Environment Research Laboratry, Cold and Arid Regions Environment and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Science, 730000), Fenxi Shiyanshi, 2001, 20(3): 25-27

Abstract A new method for determination of trace Cd in ice core samples by ICP-MS was developed. The analysis parameters for measuring Cd was optimized. The relationship of sensitivity with flow rate of sample gas and auxilliary gas were studied. The influence of concentrations and scan parameters on analysis precision were also studied. The precision(RSD) is less 10%, corresponding to the concentration range of 5~ 200 pg / mL. The recovery from standard solutions is in the range of 88% ~ 105%. The detection limit is 0.15 pg/mL.

Keywords Trace Cd; Ice core samples; ICP-MS