文章编号：1000-0240（2002）01-0093-05

电感耦合等离子体质谱仪测定可可西里冰芯样品中超痕量 Cd 和 Pb

李月芳， 王宁练， 姚檀栋
（中国科学院 寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境重点实验室，甘肃 兰州 730000）

摘 要：介绍了利用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）直接测定冰芯样品中超痕量重金属 Cd 和 Pb 的实验和分析方法，用国家一级标准溶液进行分析过程中的质量控制. 仪器对测定浓度在 20～100 ng·L^{-1}之间 Pb 的分析精度＜10%，对浓度在 5～100 ng·L^{-1} Cd 的分析精度＜10%，标准加入回收率在 85%～107%之间. Cd 和 Pb 的检测下限分别为 0.62 ng·L^{-1}和 0.15 ng·L^{-1}. 初步探索了冰芯外部被污染部分的去除方法，给出了实验结果，并利用此方法对青藏高原马兰冰川的一根 2.2 m 深冰芯进行了处理，分析了其中的 Cd 和 Pb 的浓度.

关键词：电感耦合等离子体质谱法；痕量元素 Cd 和 Pb；冰芯样品
中图分类号：X859 文献标识码：A

雪冰中的 Cd 和 Pb 保存了各种与环境有关的信息，可以通过雪冰中的 Cd 和 Pb 的浓度变化来了解人类活动和自然过程对环境的影响[1～11]. 雪冰中的 Cd 和 Pb 含量极低，一般在几个 ng·L^{-1}到几千个 ng·L^{-1}之间. 样品在采集、保存、处理以及分析的过程中易受到污染. 分析如此低含量的元素必需要求分析仪器具备检测限低、具有同时分析多种元素的能力和样品消耗量少，还要尽可能地避免任何预浓缩步骤，因为这一过程既耗时又可能会带来污染.

雪冰中 Cd 和 Pb 的分析工作最初的测定主要是利用热电离质谱（TIMS）、同位素稀释质谱（IDMS）、无焰原子吸收光谱（GFAAS）及激光激发质子荧光光（LEAFS）等仪器. 用 LEAFS 可直接分析 ng·L^{-1}级的 Cd 和 Pb 浓度[12～14]，但此方法比较耗时，而其它技术需要将样品预浓缩，另外，用 IDMS 分析样品需要昂贵的同位素稀释剂. 国内有关天然水样中痕量元素分析技术的报道，检测下限在 0.x～x μg·L^{-1}[15]. 在最近的研究中也开始利用 ICP－MS 仪器分析极地以及青藏高原雪冰中痕量金属元素[16,17]. 本文提出了检测下限＜1 ng·L^{-1}，直接测定冰芯样品中 ng·L^{-1}级的 Cd 和 Pb 的 ICP－MS 方法.

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

实验及样品分析过程是在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境重点实验室进行的. 分析仪器为美国 Finnigan MAT 公司生产的 Element 型电感耦合等离子体质谱仪，由扇型磁场和静电分析器构成双聚焦特性. 该仪器可在 3 种分辨率下工作，分别为 300，4 000，10 000（定义为 5% 峰高处的 M/ΔM）. 样品引入系统包括一个蠕动泵（Spetec），双路石英雾化器以及三层同轴石英炬管，用 1%HNO_3 洗液冲洗进样管. 样品锥和截取锥的孔径分别为 1.0 mm 和 0.75 mm. 仪器操作条件以及测定参数见表 1.

1.2 标准溶液的配制

69%的特制浓 HNO_3（日本产），密度为 1.42 g·mL^{-1}，经石英亚沸蒸溜器重蒸后使用. 用于配制

收稿日期：2001-03-04；修订日期：2001-06-11
基金项目：国家自然科学基金项目（49801004）；国家重点基础研究发展规划项目（G1998040800）；中国科学院知识创新工程项目（KZCX1-10-02）；国家自然科学基金群体创新项目资助
作者简介：李月芳（1965—），女，甘肃白银人，助理研究员，1991 年在中国科学院兰州地质研究所获硕士学位，现为中国科学院寒区旱区环境与工程研究所在职博士生，从事 ICP-MS 技术应用与研究工作. E-mial: liyf@ns.lzb.ac.cn

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

表 1 ICP－MS 仪器及操作参数

Table 1 Function and parameters of ICP－MS

仪器参数	接口参数	扫描参数	氩气流量
扫描 M/Z 范围 6～254	负载线圈至锥孔距 12 mm	采样点：100 个	冷却气流量 14 L·min^{-1}
分辨率 300	采样锥（Ni）孔径 1.1 mm	采样点停留时间：0.01 ms	等离子体气流量：调节到使灵敏度最大
高频等离子体发生器：	截取锥（Ni）孔径 0.8 mm	扫描次数：3×100	载气流量：调节到使灵敏度最大
正向功率：1 300 W			
反向功率：＜5 W			

标准工作溶液用的容量瓶、烧杯和取液器等器皿的清洗步骤如下：用 10%的 HNO_3溶液浸泡，然后依次用蒸馏水和超纯水冲洗后，置于淋洗柜中自然凉干备用．清洗后的容器充满超纯水，在 ICP－MS 仪器上测定其中的 Cd 和 Pb 含量与清洗过程中最后一步使用的超纯水的 Pb 含量一致或接近（表 2），表明整个清洗过程及结果达到要求．

用含 Pb 浓度为 100 mg·L^{-1}的国家一级单元素标准水溶液 GBW－080129（或 BW3025），含 Cd 浓度为 100 mg·L^{-1}国家二级标准溶液的 GBW（E）－080119（Cd）经 1%HNO_3 溶液逐步稀释配制含 Pb 浓度为 1 μg·L^{-1}的稀溶液，将此溶液经 18.2 MΩ·cm^{-1}的超纯水稀释成含 Pb 分别为 5、10、20、60、80、100 ng·L^{-1}的工作溶液．器皿的清洗以及标准溶液的配制是在净化室中完成的．

表 2 ICP－MS 测定 18.2 MΩ·cm^{-1}超纯水中 Cd 和 Pb 的空白值

Table 2 Blank values of Cd and Pb in super-purified water with 18.2 MΩ·cm^{-1}

器皿编号	Cd/（ng·L^{-1}）	Pb/（ng·L^{-1}）	器皿编号	Cd/（ng·L^{-1}）	Pb/（ng·L^{-1}）
1	1.2	6.2	4	1.3	7.6
2	1.8	6.5	5	1.8	7.8
3	1.8	7.5	6	1.9	6.0

1.3 样品前处理及分析

由于冰芯在其提取的过程中，其外部或多或少受到了污染．因此，在分析冰芯中的重金属之前必须对冰芯进行前处理，即采用一些洁净的工具将冰芯外部受污染的部分除去，利用冰芯内部洁净的部分进行重金属的分析．

在去除冰芯外部污染部分的过程中使用的器具包括：碳钢手术刀片，使用时用超纯水冲洗即可；不锈钢锯刀，即刀锋有锯齿的不锈钢刀，清洗方法是用洗涤剂水清洗，再分别用蒸馏水和超纯水清洗干净即可；不锈钢钳子，接触冰芯的部分套洁净的聚乙烯袋，在 10%的 HNO_3 溶液浸泡，之后用超纯水冲洗干净，在使用之前浸泡在超纯水中；铲子及砧板，材料均为聚乙烯，用于收集冰屑以及分割冰芯，清洗方法是首先在 10%的 HNO_3 溶液中浸泡，然后用超纯水冲洗干净．在使用前再次用 18.2 MΩ·cm 的 Millipore－Q 超纯水清洗．

将冰芯置于一封闭且洁净的有机玻璃柜中，在该柜的顶部及底部分别有进气口和出气口，一定流速的高纯氩气流自进气口进入，在出气口排出，目的是将柜中的空气赶出，使外部的空气不能进入其中以避免在处理冰芯过程中空气再次污染冰芯．一只手将冰芯用洁净的钳子夹紧并竖立，另一只手拿装有碳钢手术刀的刀柄，自冰芯外部自上而下削去被污染的冰层，每次削除的冰芯厚度约 0.5 cm 作为一个样品，用聚乙烯铲子将削除的冰屑转移到聚乙烯样品瓶中．按照这样的厚度共削去 3 个冰层．最后剩下的未受污染的洁净的冰芯样．

将处理后的冰芯样品水平置于洁净的聚乙烯板上按照冰芯洁净度用锯刀分割冰芯，平均每 5 cm 分割一个样品，共分割出 45 个样品．将分割的样品放入洁净的聚乙烯塑料瓶中，并置于低温环境中．以上整个过程是在净化实验室中进行的．将置于低温室的冰芯样品取出后在室温下自然融化后，首先进行离心分离，然后取其上部溶液立即进行分析．样品分析中采用 Cd 和 Pb 的国家一级单元素标准水溶液进行质量校正．该仪器对 Cd 和 Pb 的分析精度＜10%．

2 结果和讨论

2.1 检出限，分析方法的回收率和精度

对空白溶液连接测定 10 次，得到与 3 s 相对应的浓度值，即本方法对 Pb 的检出限为 0.62 ng·L^{-1}，对 Cd 的检测限为 0.15 ng·L^{-1}，定量限为 10 s 对应的浓度值，Pb 为 2 ng·L^{-1}，Cd 为 0.3 ng·L^{-1}．

本方法是将已知浓度的标准溶液作为样品进行

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

表 3　Cd 的标准加入回收率实验

Table 3　Recovery of Cd determined from standard solutions

标准值/（ng·L^{-1}）	5		20		60						100	
测定值/（ng·L^{-1}）	4. 6	5. 3	18. 1	19. 4	55. 9	61. 3	60. 6	63. 1	60. 1	57. 3	89	107
回收率/%	91	105	91	95	93	102	101	105	100	95	89	107
RSD/%	9. 4	5. 2	2. 6	1. 7	0. 9	4. 8	2. 6	3. 3	3. 7	1. 6	0. 8	1. 2

注：表中的 RSD 是指定重复扫描 3 次时工作软件自动给出的数据.

表 4　Pb 的标准加入回收率实验

Table 4　Recovery of Pb determined from standard solutions

标准值/（ng·L^{-1}）	20		60						100	
测定值/（ng·L^{-1}）	18. 9	18	51	58. 7	58. 1	60. 6	60. 1	52	89	107
回收率/%	94	85	85	106	96. 8	101	100	87	89	107
RSD/%	1. 55	9. 61	2. 77	1. 56	3. 07	8. 44	2. 96	6. 9	1. 27	0. 48

注：表中的 RSD 是指定重复扫描 3 次时工作软件自动给出的数据.

表 5　Cd 和 Pb 的精度实验结果

Table 5　Determining accuracy of Cd and Pb

加入标准/（ng·L^{-1}）	信号强度/cps 分次测定									平均值/cps	SD	RSD/%
12/Cd	96. 1	95. 5	99. 3	101. 3	104. 2	107	105. 7	102. 9		101. 5	4. 26	4. 19
20/Pb	1 505	1 316	1 266	1 300	1 272	1 387	1 573	1 394	1 339	1 372	105. 7	7. 7
60/Cd	638	634. 4	658. 7	656. 7	654. 5	659. 3	659. 4	653. 1		651. 7	9. 91	1. 52
100/Pb	8 149	8 048	8 104	8 292	8 127	8 324	8 347	8 152	7 945	8 165	133. 3	1. 63

注：表中的 RSD 是按照计算它的公式计算而得.

测定，计算测定值在已知值中所占的百分比，结果表明 Cd 和 Pb 的回收率在 85%～107%之间（表 3 和表 4）.

对于单个测定的数据，在指定扫描参数重复扫描 3 次，每一次扫描包括 100 个 pass 时仪器工作软件可自动计算给出精度数据 RSD（%），表 3、表 4 中的 RSD 数据就是这种方法给出的结果. 从中可以看出，对于不同浓度的 Cd 和 Pb 的分析精度好于 10%. 对于单个浓度值的多次测定值之间的分析精度 Cd＜5%，Pb＜10%（表 5）. 该方法对 Cd 和 Pb 的分析精度好于 Boutron *et al*. 报道的利用热电离质谱分析技术分析 Cd 和 Pb 的分析精度[5].

2. 2　冰芯横剖面上 Cd 和 Pb 浓度的变化特点

本方法是为了检查上述对冰芯进行前处理方法的有效性，即是否有效的去除了冰芯外部被污染的部分. 采用上述方法对可可西里马兰冰川的一根 2. 2 m 深冰芯部分深度的冰芯段进行了污染部分的去除实验. 冰芯直径约 7 cm，对深度在 87. 5～109. 5 cm 和 192. 5～201. 5 cm 的两段冰芯进行去污处理. 自冰芯外部向冰芯中心共削去 4 至 5 个冰层. 图 1（a，b）为这两段冰芯中的重金属 Pb，Cd 在冰芯横剖面上的分布. 可以看出 Cd 和 Pb 浓度在冰芯外部较高，向冰芯内部逐渐减小，说明外部污染

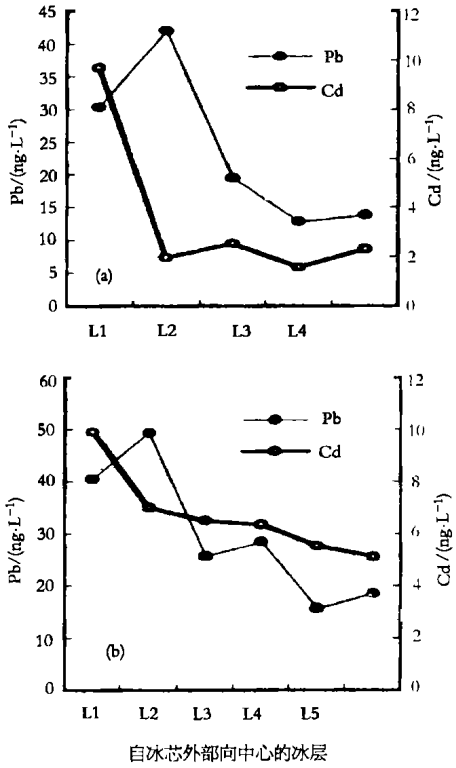

图 1　Cd 和 Pb 浓度在冰芯横剖面上的分布

a. 87. 5～109. 5 cm 之间的冰芯；b. 192. 5～201. 5 cm 之间的冰芯

Fig. 1　Concentrations of Pb and Cd changing along the redial direction at the depth from 87. 5 to 109. 5 cm 9 (a) and the depth from 192. 5 to 201. 5 cm (b)

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

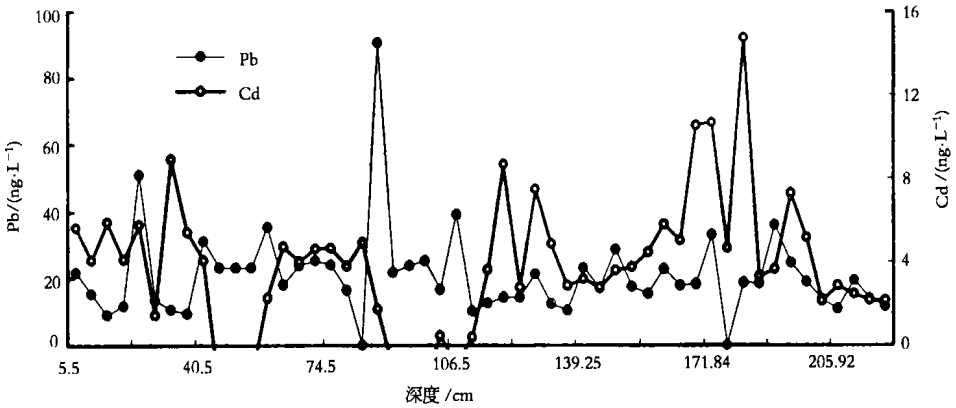

图 2 青藏高原可可西里马兰冰川 M2 冰芯中 Pb 和 Cd 浓度在深度上的变化

Fig. 2 Concentrations of Pb and Cd changing with depth of Malan Ice Core drilled in Hoh Xil, Tibetan Plateau

部分被有效地去除，但浓度在冰芯内部没有出现平台，这种情况说明浓度代表真实浓度的上限值.

2.3 实际样品分析

研究表明，利用 Element ICP－MS 直接分析 ng·L^{-1}级的冰芯中痕量元素 Cd 和 Pb 方法简单，精度高，准确度高，样品量少，可避免样品污染. 利用已经建立的方法分析了 1999 年取自青藏高原可可西里地区马兰冰川的一根 2.2 m 深冰芯（M2）中 Cd 和 Pb 浓度，这些样品中 Cd 浓度除一个样品中的最大及 4 个样品中的未检出外，其余样品的浓度均在 0.399～14.735 ng·L^{-1}之间（图 2），平均值为 4.6 ng·L^{-1}. Pb 的浓度在 9～51 ng·L^{-1}之间，平均值为 20 ng·L^{-1}.

3 结语

采用电感耦合等离子体质谱仪测定冰芯样品中的超痕量重金属元素 Cd 和 Pb 浓度具有较好的精度和准确度. 利用本文建立的方法可直接测定冰芯中浓度在 5～100 ng·L^{-1}的 Cd 和浓度在 20～100 ng·L^{-1}的 Pb，不需要将样品预先浓缩，从而具有较快的分析速度.

参考文献（**References**）：

[1] Murozumi M, Chow T J, Patterson C C. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1969, **45**: 1 247－1 249.

[2] Boutron C F, Patterson C C. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition [J]. Nature, 1986, **323**: 222－225.

[3] Candelone J-P, Hong S. Post-industrial revolution changes in large－scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice [J]. Journal of Geophysical Research, 1995, **100** (D8): 16 605－16 616.

[4] Wolff E W, Peel D A. Concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in snow from near Dye-3 in south Greenland [J]. Annals of Glaciology, 1988, **10**: 193－197.

[5] Boutron C F. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the last 1960s [J]. Nature, 1991, **353**: 153－156.

[6] Boutron C F, Rudniev S N, Nolshov M A, *et al*. Changes in cadmium concentrations in Antarctic ice and snow during the past 155, 000 years [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1993, **117**: 431－441.

[7] Gorlach U, Boutron C F. Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the pg·g^{-1} level by non－boiling evaporation [J]. Analytica Chemica Acta, 1990, **236**: 391－398.

[8] Qin Dahe, Ren Jiawen, Kang Shichang. Review and prospect on the study of Antarctic glaciology in China during the last 10 years [J]. Journal of Glaciology and Geocrology, 2000, **22** (4): 276－383. [秦大河，任贾文，康世昌. 中国南极冰川学研究 10 a 回顾与展望 [J]. 冰川冻土，2000, **22** (4): 376－383.]

[9] Yao Tandong. Puruogangri Ice Field was discovered in the middle of Tibetan Plateau [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2000, **22** (1): 1－2. [姚檀栋. 青藏高原中部普若岗日冰原的发现及其科学意义 [J]. 冰川冻土，2000, **22** (1): 1－2.]

[10] Pu Jianchen, Yao Tandong, Wang Ninglian, *et al*. Recent variation of the Malan Glacier in Hoh Xil region of the Tibetan Plateau [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2001, **23** (2): 189－192. [蒲健辰，姚檀栋，王宁练，等. 可可西里马兰冰川的近期变化 [J]. 冰川冻土，2001, **23** (2): 189－192.]

[11] Qin Dahe. Report on Glaciological Research of the 1990 International Trans－Antarctic Expedition (1989－1994) [M]. Beijing: Science Press, 1995. 7. [秦大河. 1990 年国际横穿南极考察队冰川学考察报告 (1989－1994) [M]. 北京：科学出版社，1995. 7.]

[12] Boutron C F, Bolshov M A, Kolobshnikov V G, *et al*. Direct determined of lead in Vostok Antarctic ancient ice by laser excited atomic fluorescence spectrometry [J]. Atmospheric Environment, 1990, **24A**: 1 797－1 800.

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

[13] Bolshov M A, Boutron C F, Ducroz F M, *et al*. Direct ultra-trace determination of cadmium in Antarctic and Greenland snow and ice by laser atom fluorescence spectrometry [J]. Analytica Chemica Acta, 1991, **251**: 169－175.

[14] Qin Dahe, Ren Jiawen, Sun Junying. Lead content and its environment implication of modern precipitation in Antanctic ice sheet [J]. Science in China (Series B), 1995, **25** (3): 302－308. [秦大河, 任贾文, 孙俊英. 南极冰盖现代降水中的 Pb 含量及环境意义 [J]. 中国科学 (B 辑), 1995, **25** (3): 302－308.

[15] Wang Suming, Wang Yaping. Advance of Water analysis technology [J]. Rock and Mineral Analysis, 1998, **17** (3): 229－231. [王苏明, 王亚平. 水分析技术进展 [J]. 岩矿测试, 1998, **17** (3): 229－231.]

[16] Huo Wenmian, Yao Tandong, Li Yuefang. The records of lead pollution and its isotopic evdence in Dasuopu ice core [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1999, **21** (2): 125－128. [霍文冕, 姚檀栋, 李月芳. 达索普冰芯中 Pb 记录反映的大 气污染 [J]. 冰川冻土, 1999, **21** (2): 125－128.]

[17] Duan Keqin, Yao Tandong, Li Yuefang, *et al*. Lead pollution in river water of Shuanghu Region, center of Tibet Plateau [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2000, **22** (3): 282－283. [段克勤, 姚檀栋, 李月芳, 等. 青藏高原双湖地区河水受到 Pb 污染 [J]. 冰川冻土, 2000, **22** (3): 282－283.]

Directly Determining Cd and Pb in Ice Core of Hoh Xil Region by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LI Yue-fang,　WANG Ning-lian,　YAO Tan-dong

(*Key Laboratory of Ice cCore and Cold Regions Environment, CAREERI, CAS, Lanzhou Gansu* 730000, *China*)

Abstract: A new directly determining Cd and Pb in ice core with ng·L^{-1} level by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) is presented in this paper. The procedures of labware cleaning and the preparing standard solution are described. The blank values are also showed in order to illustrate the reliability of labware cleaning. The determined concentration is in the range of 5 to 200 ng·L^{-1}. Solutions with national standard certificate are used to insure the reliability of the determining. The blank value of Cd is less than 2 ng·L^{-1} and that of Pb is less than 10 ng·L^{-1}, respectively. For individual determining, the precision for both Cd and Pb is less 10%. The precision among several determined values for a individual concentration value is less 5% for Cd and < 10% for Pb, respectively. The recovery determined from standard solutions is in the range of 85% ~107%. The limit of detection is 0.15 ng·L^{-1} for Cd and 0.62 ng·L^{-1} for Pb, respectively, based on ten repeatedly determined blank values. The decontamination method is described, and the concentration of Cd and Pb decreases from the outside to the inner of a core, showing proficiency in the decontamination.

Concentrations of Cd and Pb changing with depth of Malan Ice Core drilled in Hoh Xil of Qinghai Province are also presented. The concentration of Cd is in the range of 0.399 ~ 14.735 ng·L^{-1} with a mean value of 4.6 ng·L^{-1}; the concentration of Pb is in the range of 9 ~ 51 ng·L^{-1} with a mean value of 20 ng·L^{-1}. No obvious change trend of concentrations with depth is found.

Key words: trace Cd and Pb; ice core samples; directly determining by ICP－MS

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