

微波溶样 ICP-MS 法测定 人发标样中 15 种稀土元素的研究*

刘虎生 王耐芬 王小燕 刘明 章京
(北京医科大学公共卫生学院中心仪器室 100083)

[摘要]本文采用微波高压溶样、ICP-MS 加入标准校正及分析质量控制方法,对 GBW07601 人发标样中 15 种超痕量稀土元素含量的测定进行了研究。选择了微波高压消解最佳条件和仪器测试最佳参数。选用 GBW07403 土壤标样作为质量控制样,其分析结果表明,研究测定 GBW07601 人发标样中 15 种稀土元素具有较好的准确性。填补了原标样中仅 La、Ce 和 Y 有标准值,其余 12 种稀土元素无分量值的空白。

关键词:微波溶样 电感耦合等离子体质谱 人发标样 质量控制 超痕量稀土元素

90 年代资料表明,无论国内或国外,用于环境和生物样品分析的标准物质中,有稀土定值的标物很少,有标准值的更少。

我国是稀土大国,稀土的储量及产量均占世界首位。过去认为稀土很少,不可能进入环境及动植物体。但随着对稀土的分析技术不断提高,目前已出现一种适用于全稀土分量测定的 ICP-MS^[1],它准确灵敏,能检测到 10^{-9} 量级的单一稀土元素。

稀土元素参与了自然界的生物链,随着环境中稀土浓度增加,人体内稀土浓度也相应发生变化。例如某生产硝酸稀土的冶炼化工厂,稀土作业区人发中稀土浓度(稀土氧化物总量)比对照区高几倍^[2]。因此,人发中稀土元素的分量测定,可以了解不同环境人群头发中稀土分量的实际水平和变化,是研究环境与人体生命科学的一种良好的指示性生物样品。

本工作是根据国家自然科学基金会化学科学部下发的启动研究课题协作计划而进行的,对 GBW07601 人发标样中 15 种稀土元素分量值的测试方法进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1996 年 6 月 11 日收

* 国家自然科学基金资助课题

1.1.1 微波炉 北京美诚科贸集团生产的 WR-1 型微波样品处理系统,微波加热频率 $2450 \pm 13\text{MHz}$;输出功率 800W;炉腔容积 30L;额定工作压力 1.0MPa;标准配备 12 套美国 CEM 进口双层密封罐。

1.1.2 ICP-MS Pekin-Elmer Sciex 公司 90 年代初生产的第 3 代 Elan 500 型电感耦合等离子体质谱仪。

1.1.3 试剂. 所用试剂均为高纯和 $18\text{M}\Omega$ 超纯水。

1.2 标准溶液的配制

从国家标物中心购置 1mg/mL 单个稀土元素标准溶液。用 $1\%\text{HNO}_3$ 稀释,配制成 10ng/mL 的 15 个稀土元素混合标准溶液。

1.3 样品溶液的制备

人发样品在烘箱中 90°C 恒重 4h,准确称取 0.5000g 干燥样品置入微波消解内罐中,加入 3mL HNO_3 和 $1\text{mL H}_2\text{O}_2$,把内罐放入外罐内,加盖密封后置入微波炉内。按表 1 参数进行微波消解 10min。冷却后,把消解液定量转移入 10mL 容量瓶中,用 $1\%\text{HNO}_3$ 定容至 10mL 。实验结果表明,此种消解条件最佳。

表 1 微波消解控制表

Table 1 Microwave acid digestion operating parameters

工步	升压功率(W)	运行时间(s)	保持时间(s)	控制压强(kPa)
1	550	220	150	700
2	700	230	200	1000
3	600	150	100	300

1.4 质控样随同样品同步操作。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 参数的选择

本文主要是选择 ICP 功率、采样深度和载气流量。表 2 给出的仪器参数是根据实验获得的最佳参数。在此条件下,稀土元素单电荷离子(RE^+)强度最大,而氧化物、氢氧化物离子的产率最低。

表 2 ICP-MS 操作参数

Table 2 ICP-MS operating parameters

(1)ICP 条件	RF 功率 1050W	CEM 电位 -3.9kV	(5)测量参数
冷却气流量 15L/min	辅助气流量 0.8L/min	(3)离子透镜参数	分辨率(10%峰高)
载气流量 0.85L/min	样品提升量 1mL/min	B 65 P 55	0.8u(Nor)
(2)MS 参数	分析室真空 $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$	E ₁ 50 S ₂ 33	停留时间 30ms
		(4)接口参数	重复次数 3
		采样深度 10mm	测量点峰 3
		采样锥孔径 1.1mm	测量循环次数 10
		截取锥孔径 0.89mm	样品分析时间 72 秒/个

2.2 检出限和灵敏度

人发中稀土元素的含量很低。按照表 2 给出的最佳仪器参数,用 $1\%\text{HNO}_3$ 空白溶液

连续测定 20 次,其结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值,即为检出限。 1ng/mL 稀土元素标准溶液,用 ICP-MS 测得的每秒计数,即为灵敏度。本法测得的稀土元素的检出限和灵敏度如表 3 所示。

表 3 稀土元素的检出限和灵敏度

Table 3 Rare earth elements detect limits and sensitivity

元素	质量	丰度(%)	检出限($3\sigma, \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	灵敏度($\text{Counts/s}/1\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)
La	139	99.911	0.009	5090
Ce	140	88.48	0.010	4777
Pr	141	100	0.008	6235
Nd	146	17.62	0.019	1749
Sm	147	14.97	0.021	1967
Eu	153	52.18	0.014	3852
Gd	157	15.68	0.024	1886
Tb	159	100	0.012	7625
Dy	163	24.97	0.016	2314
Ho	165	100	0.008	6496
Er	166	33.41	0.019	3257
Tm	169	100	0.007	8551
Yb	174	31.84	0.026	4154
Lu	175	97.41	0.012	8577
Y	89	100	0.007	6132

2.3 质控样—土壤标样 GBW07403

为考核本法的准确可靠性,选用国家一级土壤标样 GBW07403 进行了验证试验。结果表明,土壤标样 GBW07403 中 15 种痕量稀土元素的测得值与标准值很好的一致性,相对标准偏差(RSD)为 1.2%~5.0%,如表 4 所示。证明本方法是准确可靠的。

表 4 土壤标样 GBW07403 中稀土元素测量结果($n=7, \mu\text{g/g}$)Table 4 Concentrations($n=7, \mu\text{g/g}$)of REE in soil CRM GBW07403

元素	测得值	RSD(%)	标准值
La	20.9 ± 0.5	2.4	21 ± 2
Ce	40.7 ± 0.6	1.5	39 ± 6
Pr	4.7 ± 0.1	2.1	4.8 ± 0.4
Nd	18.6 ± 0.4	2.2	18.4 ± 2.4
Sm	3.3 ± 0.1	3.0	3.3 ± 0.3
Eu	0.70 ± 0.02	2.9	0.72 ± 0.06
Gd	2.9 ± 0.1	3.4	2.9 ± 0.4
Tb	0.50 ± 0.02	4.0	0.49 ± 0.09
Dy	2.6 ± 0.1	3.9	2.6 ± 0.2
Ho	0.51 ± 0.01	2.0	0.53 ± 0.07
Er	1.6 ± 0.08	5.0	1.5 ± 0.3
Tm	0.26 ± 0.01	3.8	0.28 ± 0.06
Yb	1.70 ± 0.02	1.2	1.68 ± 0.22
Lu	0.29 ± 0.01	3.4	0.29 ± 0.03
Y	15.4 ± 0.5	3.2	15 ± 2

2.4 人发标样 GBW07601 的分析结果

把上述制得的样品溶液,采用加入标准校正法配制一套溶液:溶样空白液,Blank;样

品溶液,ree15-add-std 0;样液+1 ng/mL 稀土元素,ree15-add-std 1;样液+2 ng/mL 稀土元素,ree15-add-std 2。把上述一套溶液分别引入 ICP 光源,用 MS 进行测定,屏幕可显示或打印样品中每个稀土元素的加入标准校正曲线,并可同时显示浓度值和线性相关系数。如图 1 所示钇(Y)的加入标准校正曲线,样品中 Y 的含量为 $1.7709(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})/25(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})=0.071(\mu\text{g}/\text{g})$ 。线性相关系数为 1.000。

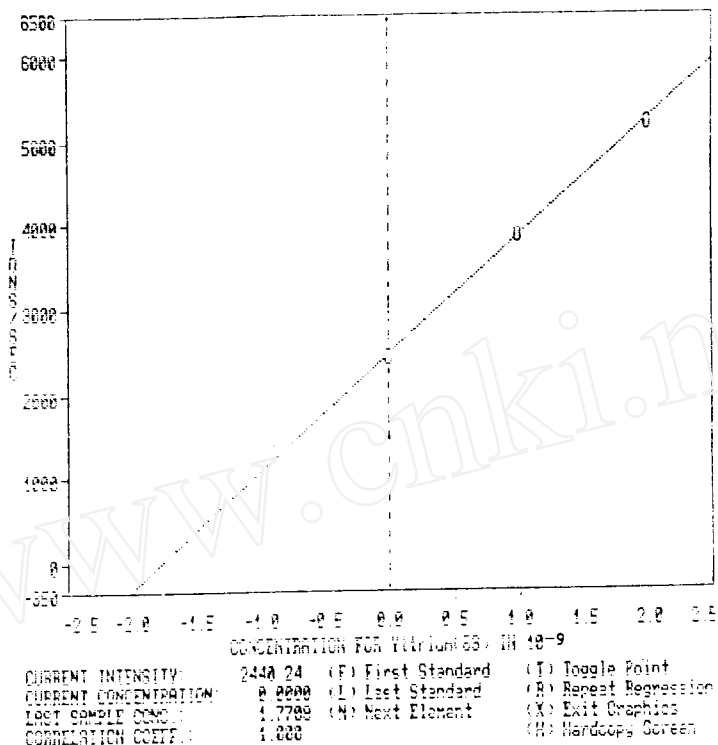


图 1 钇的加入标准校正曲线

(Fig. 1 addition standard calibration curve of yttrium)

人发标样 GBW07601 中 15 种稀土元素含量如表 5 所示。结果表明,La、Ce、Y 的测得值与标准值很好地吻合。

表 5 人发标样 GBW07601 中稀土元素的测定结果* (n=7, $\mu\text{g}/\text{g}$)

Table 5 Concentrations (n=7, $\mu\text{g}/\text{g}$) of REE in hair CRM GBW07601

元 素	测 得 值	标 准 值	元 素	测 得 值	标 准 值
La	0.052±0.007	0.049±0.008	Dy	0.015±0.0012	(0.017)
Ce	0.11±0.02	0.12±0.03	Ho	0.0025±0.0004	—
Pr	0.011±0.001	—	Er	0.0057±0.0007	—
Nd	0.041±0.001	—	Tm	0.0015±0.0003	—
Sm	0.010±0.0017	(0.012)	Yb	0.0063±0.0003	—
Eu	0.0065±0.0008	(0.006)	Lu	0.0013±0.00013	—
Gd	0.011±0.0014	—	Y	0.078±0.008	0.084±0.016
Tb	0.002±0.0003	—			

* 括号内数值为参考值

3 结论

3.1 用微波溶样,采用土壤标样 GBW07403 进行质控,ICP-MS 法测定人发标样 GBW07601 中 15 种超痕量稀土元素,测得值与标准值及参考值有很好的一致性,证明本法准确可靠,填补了原标样中仅 La、Ce 和 Y 有标准值,其余 12 种稀土元素无分量值的空白。

3.2 微波消解技术的应用已显示出明显的优越性和强大的生命力,它是很有前途的分析技术。寻求酸溶样时微波能量与温度、压力的准确关系式,仍是目前急待解决的研究课题。

3.3 采用 ICP-MS 加入标准校正法可消除基体效应,利用 GBW07403 土壤标样进行质控,可使本法获得准确可靠的分析数据。

3.4 为了减少接口堵塞和延长使用寿命,溶液中含固量应 ≤ 1 mg/mL。为了避免记忆效应,在更换样品溶液时,可用 2% HNO₃ 清洗进样系统 1min。

参 考 文 献

- 1 王耐芬,王醒方,陈清等.电感耦合等离子体质谱法测定成人脏器样品中痕量稀土元素的研究.环境化学,1995,14(3):215
- 2 纪云晶,崔明珍,王淑惠等.中国稀土学报(稀土卫生毒理学专辑),1985:103
- 3 卢国堉,高镇麒,苏德昭等.中国稀土学报(稀土卫生毒理学专辑),1985:107
- 4 朱利中,戚文彬.微波消解技术在分析中的应用.冶金分析,1995,15(1):25

Determination of 15 Rare Earth Elements of Hair Certified Reference Material by Microwave Acid Digestion ICP-MS

Liu Husheng, Wang Naifen, Wang Xiaoyan, Liu Ming, Zhang Jing

(Public Health College, Beijing Medical University,

Beijing 100083, China)

Received 1996-06-11

Abstract

This paper describes the study on 15 ultra trace rare earth elements of hair certified reference material (CRM) by microwave acid digestion. A rapid and complete dissolution of the hair sample was achieved by using a microwave digestion procedure requiring only concentrated nitric acid and hydrogen peroxide. Fifteen ultra trace rare earth elements in hair CRM GBW07601 were determined by ICP-MS. The matrix inhibition effect was eliminated by the addition standard calibration curve. Detection limits for 15 rare earth elements are 0.007-0.026 $\mu\text{g/L}$. Using soil CRM GBW07403 as quality control, the results obtained from this work are in good agreement with the certified values and reference values without separation and enrichment procedures.

Key Words: microwave acid digestion, hair, CRM, ICP-MS, quality control, ultra trace REE