

电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中15种稀土元素

王雅玲¹, 王霞², 张晓华¹, 顾海东¹

(1. 苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 采用电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中15种稀土元素, 采取内标校正法, 以Rh、Re、Bi为内标, 结合优化仪器条件和干扰校正方程来消除干扰。15种稀土元素的方法检出限为0.000 2 μg/L ~ 0.003 μg/L, 混合标准溶液平行测定的RSD < 6%, 饮用水样品的加标回收率为98% ~ 120%。

关键词: 稀土元素; 电感耦合等离子体质谱法; 饮用水

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)01-0037-03

Determination of 15 Rare Earth Elements for Drinking Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Ya-ling¹, WANG Xia², ZHANG Xiao-hua¹, GU Hai-dong¹

(1. Suzhou Environmental Monitoring Center Station, Suzhou, Jiangsu 215004, China;

2. Jiangsu Province Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied to determine 15 rare earth elements in drinking water by using Rh, Re, Bi as internal standards and combining optimal instrument conditions with interference correction equation to interference elimination. The 15 rare earth elements method detection limits range from 0.000 2 μg/L to 0.003 μg/L. The experimental results showed the method determine limits can meet for the requirement of determination. Recoveries of spiked samples were in the range of 98% ~ 120% and RSD was lower than 6%.

Key words: Rare earth elements; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Drinking water

稀土元素广泛分布于自然界中, 土壤、海水、天然水体和大气中都含有稀土元素。研究证明, 稀土可能是植物正常生长需要的元素, 也可能是动物机体功能的调节剂和人体有效的抑癌物。在一定剂量下, 稀土能促进植物生长发育, 使农作物增产和改善其品质。随着稀土资源的大量开发, 稀土元素不可避免会进入环境、食物链及生物体, 但稀土剂量稍高即会对生物体显示出毒性^[1-3]。因此, 监测生活饮用水及水源水中的稀土元素含量具有重要意义。国内目前在生活饮用水及水源水方面已见金属元素的检测报道^[4-5], 但还没有相关的稀土元素卫生标准及检测方法。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)可实现一次进样多元素同时检测, 具有分析速度快、灵敏度高、精密度和准确度好、线性范围宽等优点。今采用ICP-MS法测定饮用水中

15种稀土元素, 方法操作简便, 结果准确。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪, 美国PE公司; Milli Q 超纯水处理系统, 美国Millipore公司。

10.0 mg/L 15种稀土元素混合标准储备液(Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Yb、Y), 内标溶液(10.0 mg/L Rh、Re、Bi 单标, 1%

收稿日期: 2012-03-06; 修订日期: 2012-11-05

基金项目: 国家环境标准修订基金资助项目(HJ 942-2009); 江苏省环境监测科研基金资助项目(0819)

作者简介: 王雅玲(1979-), 女, 吉林德惠人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

硝酸介质),美国PE公司;硝酸(优级纯),德国Merck公司;纯氩(纯度>99.99%);试验用水为高纯水,电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,使用前检测水中待测元素含量,保证低于方法检出限。

1.2 标准溶液配制

用2%硝酸溶液,将15种稀土元素混合标准储备液逐级稀释配制成0 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.500 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液系列。

1.3 仪器工作条件

ICP-MS仪工作条件为:雾化气流量0.87 L/min;等离子体流量16 L/min;辅助气流量1.2 L/min;RF功率1300 W;透镜电压7.5 V;采样锥孔径9 mm;积分时间20 s;数据采集3次。

用调谐液将仪器性能最优化,要求灵敏度10 $\mu\text{g/L}$ Mg、In、U的响应值分别>50 kcps、250 kcps、250 kcps,每天之间的波动<30%,氧化物产率<3%,双电荷离子产率<5%,质量数220处背景<5 cps,相对标准偏差<5%。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

重复测定空白溶液7次,计算各元素空白测量值的标准偏差s,以3.143s确定方法检出限,结果见表1。

表1 方法检出限 $\mu\text{g/L}$
Table 1 Method detection $\mu\text{g/L}$

元素	检出限	元素	检出限
^{140}Ce	0.001	^{142}Nd	0.002
^{163}Dy	0.001	^{146}Nd	0.003
^{164}Dy	0.001	^{141}Pr	0.001
^{166}Er	0.001	^{147}Sm	0.001
^{151}Eu	0.0005	^{152}Sm	0.001
^{153}Eu	0.0004	^{159}Tb	0.0003
^{157}Gd	0.001	^{169}Tm	0.0002
^{158}Gd	0.001	^{89}Y	0.001
^{165}Ho	0.0002	^{172}Yb	0.001
^{139}La	0.001	^{174}Yb	0.001
^{175}Lu	0.0002		

2.2 精密度试验

在上述优化的试验条件下,重复测定0.100 $\mu\text{g/L}$ 15种稀土元素混合标准溶液7次,考察方法的精密度,结果见表2。

表2 精密度试验结果

Table 2 The results of precision test

元素	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
^{140}Ce	0.103	2.8
^{163}Dy	0.100	5.0
^{164}Dy	0.103	2.7
^{166}Er	0.098	4.1
^{151}Eu	0.102	1.9
^{153}Eu	0.102	2.4
^{157}Gd	0.102	3.4
^{158}Gd	0.100	4.4
^{165}Ho	0.102	1.8
^{139}La	0.103	1.7
^{175}Lu	0.100	3.1
^{142}Nd	0.097	2.4
^{146}Nd	0.100	5.7
^{141}Pr	0.100	2.3
^{147}Sm	0.101	1.9
^{152}Sm	0.102	2.4
^{159}Tb	0.101	3.7
^{169}Tm	0.100	2.4
^{89}Y	0.101	1.9
^{172}Yb	0.100	3.0
^{174}Yb	0.098	3.0

2.3 加标回收试验

在上述优化的试验条件下,测定饮用水样品,并进行0.100 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度水平的加标回收试验,结果见表3。

表3 加标回收试验结果

Table 3 The results of recovery

元素	本底值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
^{140}Ce	0.005	0.125	120
^{163}Dy	0.001	0.102	101
^{164}Dy	0.001	0.104	103
^{166}Er	0.001	0.101	100
^{151}Eu	0.004	0.107	103
^{153}Eu	0.009	0.108	99.0
^{157}Gd	0.002	0.102	100
^{158}Gd	0.001	0.102	101
^{165}Ho	—	0.102	102
^{139}La	0.006	0.122	116
^{175}Lu	0.001	0.102	101
^{142}Nd	0.002	0.114	112
^{146}Nd	0.004	0.116	112
^{141}Pr	0.001	0.110	109
^{147}Sm	0.001	0.115	114
^{152}Sm	0.013	0.113	100
^{159}Tb	—	0.100	100

续表

元素	本底值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	测定值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
^{169}Tm	—	0.100	100
^{89}Y	0.007	0.112	105
^{172}Yb	0.002	0.100	98.0
^{174}Yb	0.002	0.102	100

2.4 干扰及消除

干扰通常分为质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰主要包括同量异位素重叠、多原子或加合物离子、难溶氧化物离子、双电荷离子等干扰,可采用优化仪器条件和干扰校正方程(见表 4)等方法消除。

表 4 干扰校正方程

Table 4 Interference correction equation

元素	干扰校正方程
^{164}Dy	$^{164}\text{Dy} = -0.047\ 902 \times ^{166}\text{Er}$
^{158}Gd	$^{158}\text{Gd} = -0.004\ 016 \times ^{163}\text{Dy}$
^{142}Nd	$^{142}\text{Nd} = -0.125\ 653 \times ^{140}\text{Ce}$
^{187}Re	$^{187}\text{Re} = -0.121\ 362 \times ^{189}\text{Os}$
^{152}Sm	$^{152}\text{Sm} = -0.012\ 78 \times ^{157}\text{Gd}$
^{174}Yb	$^{174}\text{Yb} = -0.005\ 865 \times ^{178}\text{Hf}$

非质谱干扰也称基体效应,干扰效应更为复杂,大体可分为抑制和增强效应、由高含量总溶解固体引起的物理效应等。主要源于样品的基体效应,最有效的消除方法是稀释样品、内标校正和标

准加入。对于饮用水样品,可采用内标校正法,通过在线加入内标溶液,监测信号变动情况,以有效克服仪器漂移,保证测量值的准确性。内标的选择原则为内标元素在样品中不存在,与待测元素的质量数、电离能、沸点尽量相近。该方法选择 ^{103}Rh 和 ^{187}Re 作为内标元素。

3 结语

采用电感耦合等离子体质谱法直接测定饮用水中 15 种痕量稀土元素,方法具有干扰少、检出限低、精密度好、准确度高等优点,样品前处理过程简便,实现了多种痕量元素的同时测量,可以为饮用水源水生态环境调查提供快捷、准确的监控数据。

[参考文献]

- [1] 童迎东,刘晶晶,章欣泉,等. 电感耦合等离子体质谱法测定绿色食品中 15 种稀土元素[J]. 分析科学学报, 2005, 21(3): 345-346.
- [2] 王初丹,侯明. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的稀土、钍元素[J]. 桂林理工大学学报, 2011, 31(3): 454-456.
- [3] 陈克勤. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)及其在稀土分析中的应用[J]. 湖北化工, 2001(3): 38-40.
- [4] 甘杰,许晶,罗岳平,等. ICP-MS 法同时测定地表水中 18 种金属元素[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 36-38.
- [5] 蒋晓凤,盛梅,稽雅颖. 原子荧光光谱法同时测定环境水体中痕量锡和锌[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 37-39.

• 简讯 •

江苏拟推大气排污许可证制度

江苏省环保厅召开新闻通气会,通报 2013 年“大气治理”工作排首位。力争 2013 年上半年推进江苏省政府出台《江苏省大气颗粒物污染防治管理办法》,同时年底前开展《江苏省大气污染物排放许可证管理办法》制定工作。江苏省环保厅将在重点区域全面推行大气排污许可证制度,排放 SO_2 、 NO_x 、工业烟粉尘、挥发性有机物的重点企业应向环保部门申领排污许可证。据悉,排污许可证应明确允许排放污染物的名称、种类、数量、排放方式、治理措施和检测要求,作为总量控制、排污收费、环境执法的重要依据,未取得排污许可证的企业不得排放污染物。而且,江苏为了推进南京绿色青奥,今年已协调镇江、常州、扬州、泰州和淮安 5 个城市,以及安徽的滁州、马鞍山,联合签订了“绿色青奥”区域大气保障合作协议,与周边城市联防联控,共同推动大气污染防治工作。

在南京开车的市民,大多已经拥有了电子环保卡。这一张小小的卡片,贴在车上可代替环保绿标。江苏省环保厅计划今年开始,全省各市都要推广这样的环保电子卡,如果推行到位,今年再建同步监管平台。据悉,全省将在四五月份启动环保电子卡核发工作,对闯禁区的黄标车、无标车依法处罚。江苏省环保厅大气办副主任单阳表示,江苏的环检机构已经实现了市区县的全覆盖,不过目前仅江苏南京、常州、苏州、扬州、盐城和泰州 6 市,以及昆山、姜堰 2 个县级市开始对黄标车区域限行,其他区域今年之内也将实现限行。这就意味着,所有的省内车辆,往后都可施行联网监控。黄标车区域限行今后不再是必须被交警拦下才会查到,一旦全省的平台建成开通,无锡或者苏州的外地黄标车,进到南京城里,都会被电子监控系统抓拍到,只要是排放不达标的车,都会被实时识别处罚。省环保厅表示,这一新年计划已经在做方案。

摘自 www.jshb.gov.cn 2013-01-16