

# 电感耦合等离子体质谱法测定 水泥样品中的铅同位素比值

陈建敏<sup>1</sup> 谈明光<sup>1</sup> 陆文伟<sup>2</sup> 李玉兰<sup>1</sup> 张桂林<sup>1</sup> 李 燕<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院上海应用物理研究所,上海 201800) <sup>2</sup>(上海交通大学,上海 201800)

**摘 要** 研究和讨论了用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定铅的同位素比值测定时,影响测试结果的准确度和精密度的主要因素及其优化过程。在优化后的仪器分析条件下,测定 5 μg/L 的 NIST SRM981 自然丰度铅同位素标准溶液的各对铅同位素比值,获得的 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 分析精度可优于 0.1%。在该条件下测定了 14 个不同的水泥粉样品中的铅同位素比值,结果显示:铅的同位素比值分析技术可以用来示踪环境监测样品的铅污染源。

**关键词** 水泥,铅同位素比,电感耦合等离子体质谱

## 1 引 言

自然界中 Pb 有 4 种稳定同位素:<sup>204</sup>Pb(1.4%)、<sup>206</sup>Pb(24.1%)、<sup>207</sup>Pb(22.1%)和<sup>208</sup>Pb(52.3%),其中<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb和<sup>208</sup>Pb分别是 U 或 Th 的天然放射系衰变产物。天然物质由于生成年代以及地质构造等的不同,Pb 的同位素组成也就不同。另外,Pb 各同位素由于其质量重、同位素间的相对质量差较小,同位素分馏作用影响小,分散在土壤、大气和水等环境中的 Pb 仍可保留原来矿物源的 Pb 同位素比组成特征<sup>[1]</sup>。因此,用 Pb 同位素组成来研究环境污染物质的 Pb 来源能够得到理想的结果<sup>[2~4]</sup>。同位素比值测定的传统方法主要是使用热电离质谱计(TMS),每个样品的计数时间一般需要 1 h。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)与其相比,由于分析速度快、仪器相对低廉,并且样品预处理相对简单,因而非常适合于这种研究。虽然 Mukai<sup>[2,3]</sup>和 Zheng<sup>[4]</sup>等已经利用 ICP-MS 测定了大气气溶胶样品的 Pb 同位素组成,指出上海等中国部分城市大气 Pb 污染的主要来源包括工业排放、汽车尾气和燃煤。其中工业排放影响因素复杂,并且来源众多,主要包括:冶金工业、城市建设和其它用途的 Pb 排放等;目前还未见系统展开针对某特定工业排放源的 Pb 同位素比组成的研究以用来评估其对大气 Pb 污染情况的报道。

停用加 Pb 汽油多年以来,上海市城市大气中仍然检测到高浓度的 Pb<sup>[4]</sup>。重金属 Pb 对许多人体器官和器官系统可带来不良影响,儿童对 Pb 的毒性尤其敏感。因此,为了进一步控制和提高空气质量,准确地鉴别大气 Pb 污染的来源并加以控制是有重要意义的。Wang 等<sup>[5]</sup>基于质子微探针研究的大气气溶胶单颗粒源解析识别了上海市大气中的含 Pb 颗粒主要来源于水泥(40%)、汽车尾气(20%)、冶金尘(16%)、燃油(9%)、燃煤(5%)等。考虑到水泥对上海市大气 Pb 来源的份额巨大,为有效控制水泥带来的 Pb 污染水平,实验选用 ICP-MS 对上海市市场上常见的 14 种不同品牌的水泥样品的 Pb 同位素比值特征进行了分析,着重研究和讨论了 ICP-MS 在 Pb 同位素比组成的测定分析过程中,影响结果准确度和精密度的主要因素和解决办法;以便跟踪和评估城市的工业化过程和城市基础设施建设过程对周边环境的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

X-7 电感耦合等离子体质谱仪(美国热电公司);Ethos 高压密闭微波消解系统(意大利 Milestone 公司);A-10 型 MinQ 超纯水装置(美国 Millipore 公司)。

HNO<sub>3</sub>(67%)、HF(40%)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)均为 Mos 级。其中 HNO<sub>3</sub> 经 PFA 双瓶亚沸蒸馏器再次蒸馏

2004-04-15 收稿;2004-08-24 接受

本文系中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KJ951-A1-01)资助

纯化处理。使用美国 Spex 公司 100 mg/L 的多元素和单元素标准母液以及自然丰度 Pb 同位素标准参考物质 NIST981 (美国国家标准局)。根据实际需要用纯化过的 HNO<sub>3</sub> 及去离子水 (18.2 M $\cdot$ cm) 配制不同浓度的标准溶液。

## 2.2 ICPMS 的工作条件

使用 1  $\mu$ g/L 的多元素混合标准溶液对仪器进行最佳化条件选择, 仪器使用标准模式。

## 2.3 样品的采集和消解

8 个不同牌号的共 14 种上海市市售水泥粉样品由上海市环境监测中心提供, 分别编号。准确称取 0.1 g 样品, 平行 2 份。加入 4HNO<sub>3</sub>、1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 1 mL HF, 使用 Milestone 的高压密闭消解罐进行样品的微波消解, 具体程序为 10 min 升温到 200 $^{\circ}$ C, 控温 200 $^{\circ}$ C 消化 20 min。消解结束后, 卸压, 转移消解液于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 在电热板上控温蒸发赶 HF 2 次。用 2% HNO<sub>3</sub> 定容待测。

# 3 结果与讨论

## 3.1 仪器工作参数优化

同位素比值的测定对测量精密度有很高的要求, 本实验使用 1  $\mu$ g/L 的多元素混合标准溶液调整仪器的离子透镜电压及其它参数, 优化原则为改善 Pb 的各同位素信噪比, 并使高低质量数灵敏度分布的曲线从中间高、两端低的平滑曲线模式转向有利于高质量数信号。另外, 实验采用的仪器的离子光路中在传统的四级杆滤质器前添加了六级杆系统, 对进入离子光路中的分析离子进行了更有效的聚焦, 本系统的设计能对改善离子测定的精密度有所贡献<sup>[6]</sup>, 从而削弱了脉冲计数系统泊松计数误差的影响。仪器的工作参数见表 1。

表 1 优化的 ICPMS 仪器的操作条件

Table 1 Optimized experimental conditions and parameters of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS)

雾化器 Nebulizer	微型浓缩器 Microconcentric	灵敏度 Sensitivity	65 $\times 10^6$ CPS (mg/L) <sup>-1</sup>
雾化室温度 Spray chamber temperature	30	扫描模式 Scanning mode	峰跃变 Peak-jump
载气流 Nebulizer gas flow	0.85 L/min	停留时间 Dwell time (ms)	5.0
辅助气流 Auxiliary gas flow	0.70 L/min	采集次数 Acquisition degree	1500
冷却气流 Cool gas flow	13.5 L/min	采集时间 Acquisition time (s)	99
功率 Plasma power	1250W	通道数 Channels per AMU	3
分辨率 Resolution	标准 Standard	测量次数 Runs/replicates	3

## 3.2 数据采集参数优化

实验使用 NIST 981 配置的单元素 Pb 标准溶液进行优化, 目的是改善采集的信号精度。优化结果表明: 使用较少的通道数时能获得较好精度, 但影响准确度。增加使用的通道数可以有效地提高比值的准确度, 但也相应延长了数据采集所需的总的测量时间。综合比较使用跳峰模式下每个同位素上 3 个通道采集数据效果较好。在以上特定的数据采集模式下, 图 1 给出了每个同位素峰上的停留时间对 Pb 同位素比值测量的影响情况。从图中看出在一定的同位素信号的采集次数 (sweeps) 下, 使用较短的停留时间 (5 ~ 10 ms) 可得到较好的精密度和准确度。更短的停留时间 (< 1 ms) 则 Pb 同位素比值测量的精密度差, 且比值严重偏离真实值; 更长的停留时间 (> 20 ms), 导致了需要更长的总的测量时间, 而此时仪器进样系统中的小波动因素制约了精度的进一步改善。总的积分时间对同位素比值测量的影响情况见图 2。增加总的积分时间, 其实就是增加对所有的同位素信号的采集次数 (sweeps)。从图中可以看出, 采集次数 (sweeps) 大于 1000 以后, 再增加积分时间对精度的改善已非常有限。

## 3.3 死时间 (dead time) 及质量歧视校正

本实验配置了 9 个从 0.5 ~ 70  $\mu$ g/L NIST 981 Pb 的标准溶液 (见表 2), 在 3 ~ 55 ns 仪器设置死时间校正范围内进行搜索, 结果表明, 死时间校正为 35 ns 时可以达到最佳信噪比。在设定 35 ns 的死时间校正下, 测定了各不同浓度 NIST 981 的 Pb 标准溶液的同位素比组成, 实验结果见表 1。从表中可以看出: 样品的浓度在 5 ~ 25  $\mu$ g/L 时, <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 各对同位素比值测定的精度都较好; 而 <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 比值与真实值较接近的浓度范围为 < 5  $\mu$ g/L, 但是该浓度范围内测量精度低、误差大。

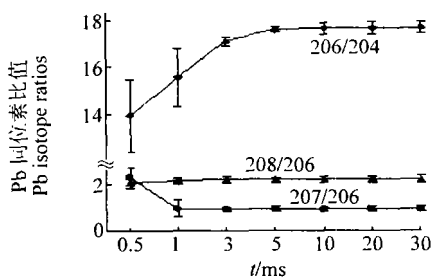


图 1 停留时间对 Pb 同位素比值测定的影响

Fig 1 Effect of dwell time on Pb isotope ratios measurement

Pb 同位素比 (Pb isotope ratios): 1. 207/206; 2. 208/206; 3. 206/204.

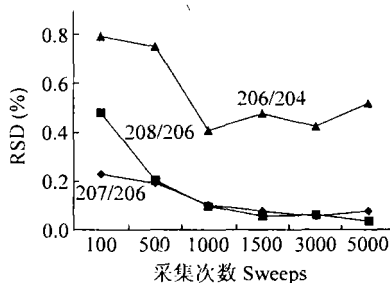


图 2 采集次数对 Pb 同位素比值测定精密度的影响

Fig 2 Effect of sweeps on precisions of Pb isotope ratios measurement

曲线 1、2、3 同图 1 (the curves 1, 2 and 3 are the same as in Fig 1).

因此,适当地调整实际样品中 Pb 浓度,能够改善 Pb 同位素比测量过程中对死时间校正的依赖。本实验控制样品 Pb 浓度在 5 ~ 25 μg/L 范围内以减少死时间的影响。此外,本实验使用 NIST 981 配置的单元素 Pb 标准溶液对 ICP-MS 在 Pb 同位素比组成测量过程中的质量歧视效应进行校正。因此,为验证标准溶液配制的过程的可靠性,将本实验室配制的 NIST 981 标准溶液送天津地质矿产研究所 TMS (VG354) 进行测定,结果显示:各对同位素比测定值与保证值误差 < 0.2%。

表 2 不同浓度 NIST 981 Pb 标准溶液同位素比值测量结果 (死时间为 35 ns)

Table 2 The Pb isotope ratios in NIST 981 standard solutions of different concentration (35 ns dead time)

Pb 浓度 Pb Conc (μg/L)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	Pb 浓度 Pb Conc (μg/L)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
0.5	16.92 ± 0.63	0.919 ± 0.008	2.178 ± 0.009	25	17.47 ± 0.27	0.916 ± 0.001	2.189 ± 0.005
1	16.94 ± 0.54	0.918 ± 0.003	2.176 ± 0.007	30	19.32 ± 0.32	0.918 ± 0.001	2.208 ± 0.005
5	17.16 ± 0.31	0.916 ± 0.001	2.173 ± 0.002	50	27.69 ± 0.39	0.924 ± 0.001	2.316 ± 0.010
10	17.21 ± 0.27	0.916 ± 0.001	2.174 ± 0.002	70	27.12 ± 0.36	0.934 ± 0.002	2.345 ± 0.007
20	17.38 ± 0.17	0.917 ± 0.002	2.173 ± 0.003	标定值 Certified	16.94 ± 0.01	0.9146 ± 0.0003	2.1681 ± 0.0008

### 3.4 水泥粉样品分析结果

在质谱分析中,Pb 的同位素 <sup>204</sup>Pb 有 <sup>204</sup>Hg 同质异位数及复合离子 <sup>186</sup>W<sup>18</sup>O<sup>+</sup> 等干扰。但是在本实验中,Hg 为易挥发元素,在样品前处理过程中绝大部分损失。另一方面,虽然样品中含有 W,数量级上与 Pb 相当,但 <sup>18</sup>O 丰度较小,实际测试氧化物离子产率 < 0.5%,故 W 的干扰可忽略不计。在仪器高灵敏度下采用尽可能稀的溶液,使水溶液标准的质量歧视校正接近实际样品的质量歧视校正。水泥的分析结果见表 3。

表 3 水泥样品的分析结果

Table 3 Determination results of Pb isotope ratios and total Pb concentration in cement samples

样品 Sample	Pb 含量 (μg/g) Pb content	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
A <sub>1</sub>	166 ± 17	0.884 ± 0.001	2.135 ± 0.002	17.52 ± 0.02
A <sub>2</sub>	143 ± 22	0.883 ± 0.001	2.133 ± 0.003	17.57 ± 0.02
B <sub>1</sub>	30 ± 3	0.837 ± 0.002	2.066 ± 0.003	18.38 ± 0.06
B <sub>2</sub>	52 ± 1	0.833 ± 0.001	2.056 ± 0.002	18.46 ± 0.05
C <sub>1</sub>	83 ± 1	0.846 ± 0.001	2.088 ± 0.002	18.36 ± 0.04
C <sub>2</sub>	80 ± 6	0.838 ± 0.002	2.069 ± 0.002	18.73 ± 0.10
D <sub>1</sub>	258 ± 20	0.891 ± 0.001	2.142 ± 0.002	17.37 ± 0.03
D <sub>2</sub>	318 ± 34	0.889 ± 0.001	2.140 ± 0.001	17.45 ± 0.03
E <sub>1</sub>	73 ± 1	0.856 ± 0.001	2.102 ± 0.004	18.26 ± 0.11
E <sub>2</sub>	134 ± 5	0.856 ± 0.001	2.112 ± 0.002	18.15 ± 0.04
F <sub>1</sub>	29 ± 3	0.856 ± 0.001	2.107 ± 0.002	18.11 ± 0.10
F <sub>2</sub>	42 ± 3	0.856 ± 0.001	2.108 ± 0.001	18.03 ± 0.10
G	31 ± 1	0.847 ± 0.001	2.090 ± 0.002	18.39 ± 0.06
H	20 ± 1	0.853 ± 0.002	2.101 ± 0.003	18.13 ± 0.08

从表 3 可以看出, 14 种不同的水泥样品的 Pb 同位素比值变化很大, 例如:  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的变化范围为 0.833 ~ 0.891。Pb 含量低的水泥样品, 其  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值就接近华夏上地壳环境背景值 (0.845)<sup>[7]</sup>; Pb 含量高的水泥样品, 其  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值较高, 与文献 [8] 报道的环境监测样品 Pb 污染严重时,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值就倾向于高值结论一致。此外, 14 种水泥样品其  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的均值为  $0.859 \pm 0.016$ , 与上海市大气可吸入颗粒物的均值  $0.8608 \pm 0.0018$  非常接近文献 [4]。因此, 为了降低上海市大气气溶胶中的 Pb, 必须采取严厉措施加强对建筑扬尘的控制。实验还发现, 同一品牌不同型号的水泥样品的 Pb 同位素比值基本相同, 并且 Pb 含量也大致接近。表明水泥中 Pb 的同位素比值具有明显的“指纹”特征, 可以利用其同位素比值区分水泥的产地来源。四极杆等离子体质谱仪 (ICP-MS) 同位素比值分析能力与传统的热电离质谱计 (TIMS) 相比较, 虽然其分析精度较为逊色一些 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  同位素比值分析精度约在 0.05% ~ 0.1%), 但目前该新型仪器上的实验表明其精确度可以适用于环境监测样品中 Pb 污染来源的研究, 并且该同位素比值技术还能与无机多元素分析数据结合, 提供补充印证信息。

**致谢** 感谢上海市环境监测中心提供了水泥样品。感谢天津地质矿产研究所李惠民先生提供了 TIMS 测试帮助。

## References

- 1 Bollhöfer A, Rosman K J R. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, 64(12): 3251 ~ 3262
- 2 Mukai H, Tanaka A, Fujii T. *Environ Sci Technol*, **2002**, 35(8): 1064 ~ 1071
- 3 Mukai H, Furuta N, Fujii T, Ambe Y, Sakamoto K, Hashimoto Y. *Environ Sci Technol*, **1993**, 27(10): 1347 ~ 1356
- 4 Zheng J, Tan M G, Shibata Y, Tanaka A, Li Y, Zhang G L, Zhang Y M, Shan Z C. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38: 1191 ~ 1200
- 5 Wang J, Guo P, Li X, Zhu J, Reinert T, Heitmann J, Spemann D, Vogt J, Flagnéyer R H, Butz T. *Environ Sci Technol*, **2000**, 34(6): 1900 ~ 1905
- 6 Becher J S, Dietze H J. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, 368(8): 23 ~ 30
- 7 Chang Xiangyang (常向阳), Zhu Bingquan (朱炳泉), Chen Yuwei (陈毓蔚), Chen Yongheng (陈永亨). *Journal of Guangzhou University, Natural Science Edition* (广州大学学报自然科学版), **2002**, 1(3): 67 ~ 70
- 8 Wong C S C, Li X D. *The Science of Total Environment*, **2004**, 319: 185 ~ 195

## Measurements of Lead Isotope Ratio in Cement by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Chen Jianmin<sup>1</sup>, Tan Mingguang<sup>1</sup>, Lu Wenwei<sup>2</sup>, Li Yulan<sup>1</sup>, Zhang Guilin<sup>1</sup>, Li Yan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

<sup>2</sup> (Shanghai Jiaotong University, Shanghai 201800)

**Abstract** The major parameters affecting the accurate and precise measurement of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were studied. The analytical precisions of lead isotope ratios for SRM 981 of three repeat measurements at lead concentration of  $5 \mu\text{g/L}$  were about 0.07% for  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , 0.09% for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and 0.3% for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , respectively. The proposed method was applied to the analysis of cement samples, and the analytical result shows that the method combined with multi-elemental analysis can be an ideal tool for characterizing sources and pathways of environmental lead pollution.

**Keywords** Cement, lead isotope ratio, inductively coupled plasma mass spectrometry

(Received 15 April 2004; accepted 24 August 2004)