

用O-TOF-ICP-MS分析河生物种中的稀土元素、贵金属元素、铀和钍

Anna Krejcová, Tomas Cernohorsky and Miloslav Pouzar

Department of Environmental and Chemical Engineering, University of Pardubice, Czech Republic

摘要

用直角加速式ICP-TOFMS对各种河生物种中的稀土元素(REEs)、Au、Pt、Ir、Pd、Th和U进行了检测。为了把氧化物及其可能的质谱干扰降到最低,对方法的工作条件做了优化。对 MO^+/M^+ 比率、Ba和轻质稀土元素的氧化物和氢氧化物对重质稀土元素的干扰做了评估,确证了这种干扰是十分显著的。用内标元素Re,克服了非质谱基体效应(最初使强度降低高达15%),对所有的分析基体,得到了92-105%的回收率。在溶液中,稀土元素、Th、U和Y的检出限(3σ)为0.14-0.82 ng/L, La的检出限为1.18 ng/L, Au、Pt、Ir和Pd的检出限为4.3-5.6 ng/L, Sc的检出限为11 ng/L。成功地使用主量成分分析对样品的来源地进行分类。ICP-TOFMS被证明是十分灵敏和合适的生物监测技术,该技术被应用于对来源于Elbe河的5个不同地方的生物群样品(鱼类、昆虫类、贝类、水底生物)的分析。

关键词: 稀土元素 o-TOF-ICP-MS 生物群 生物监测

1. 介绍

包括Sc、Y和镧系(从La到Lu)的稀土元素是一组在地质学和岩石学方面扮演十分重要角色的元素,同时,因为这些元素的光学、冶金学和电子学特性,在工业方面也十分重要。它们在岩石圈中的平均丰度,从小于十分之几到几十mg/g[1]。特别是作为化肥中的极少量伴随成分,对稀土元素不断扩大的应用增加了潜在的环境污染的风险,对稀土元素的定量分析就显得十分重要,这主要是从环境和健康保护的 viewpoints 来看的。Th和U自然界广泛存在的放射性核素。从辐射生态学的观点, Th和U的浓度对环境保护具有特别重要的意义,因为它们是具有潜在的危险污染[2]。

作为与交通有关的金属污染的一个新的环境分类,人们对含Pa、Pt和Rh的环境材料的兴趣不断增加,因为汽车催化转换器已经被普遍采用。元素分析可以帮助人们对地表水系的水生系统中的痕量元素分布及其在生态链中的传递机制的理解。在捷克,对地表水系中一些金属元素的限制,在Direction 229/2007 Sb中给出。但是,未对稀土元素提出要求,对U的浓度要求也只有40 mg/L [3]。

因为稀土元素具有相似的化学和物理特性,在自然界的典型丰度较低,而且天然浓度差异很大,所以稀土元素的定量很困难,是一项富于挑战性的分析任务,通常要和包含溶液分离(最后可归结为洗提和预浓缩技术)的复杂前处理步骤连用[4-12]。Pasinli *et al.*成功地用ICP-AES对各种吸附剂用于溶液去除/预浓缩——作为自然水样中稀土元素分析的一个前处理步骤——作了测试,推荐使用clinoptilolite、zeolit Y和Chelex 100[4]。

ICP-MS以其高灵敏度、宽线形动态范围、强大的检测能力、简便易行和快速测量以及多元素检测能力,成为在多种不同类型的样品中、从痕量到超痕量范围内、全部自然存在的稀土元素分析的首选方法[13]。ICP-MS分析高原子序数稀土元素的显著难题是低原子序数元素和/或Ba的氧化物的原子团的干扰[12,14-19]。在使用低分辨仪器的情况下,必须采用分离过程[12,16]或数学校正[17-19]。两种形式的TOF-ICP-MS——直角加速式[16]和同轴加速式[14],都可以用于稀土元素的分析。

由Hieftje及其合作者首先引入的TOF-ICP-MS基本原理[20]是,通过静电的方式,把等动能的离子包注射进相对于离子源垂直或同轴放置的飞行管内。离子到达检测器的时间随荷质比而不同。这需要有能够反复记录在ns量级的事件的检测器和电路系统,因为离子包以几十毫秒的顺序反复进样。同轴加速TOF-ICP-MS仪器的分析特性已经有一些报道[21-23]。对直角加速式仪器,也已有些讨论[24-26]。有一些文献对两种配置的基本面作了对比[27,28]。

TOF-ICP-MS的分辨率仍然小于2500-3000[29], Sturgeon *et al.* [25]报道了一种商品化o-TOF-ICP-MS仪器的分辨率为500(对 ^7Li) - 2200(对 ^{238}U)。

用ICP-MS技术对各种类型的水中的重金属和稀土元素做了分析。采用为去除基体元素和预浓缩的样品制备步骤,用ICP-MS和热离子化质谱对取自深海热水出口和海水的液体中的稀土元素进行了分析[5]。为了水力学和地质化学的目的,对德国露天矿区的酸性湖和地表水源中的稀土元素的分布做了调查[30]。采用ICP-MS技术, Uchida *et al.*关注了稀土元素、Th和U在日本河流中的浓度水平[31]。U和Th的成分与河区附近的农田使用含P的化肥有关。类似地,对海洋、地壳和人类发源地的分布对雨水样品中的主要的土壤元素和稀土元素的影响做了评估。和主要元素相反,来自工业区的雨水中的稀土元素富集情况(Y/Ho比率)被发现与人类活动密切相关[32]。Sakamoto *et al.*对不同种类海草及其附近的海水中的稀土元素、Th和U做了分析,讨论了植物门类、采样点和/或季节的影响[2]。发现重质稀土元素的富集程度要高于轻质稀土元素。为了评价金属元素的传递和聚集机制,对水库水和大型植物进行

了分析[33]。

软体动物和鱼类是在陆地和海洋生物监测中用得最多和用得最广的类别。在软体动物的身体部分，测定重金属和稀土元素，以评价人类污染和地理条件的影响[6–8,34]。用ICP-AES测量，在研究La, Ce, Pr, Nd和Sm的生物累积研究中，对鲤鱼组织中的轻质稀土元素成分进行了关注[9,10]。作为环境的标志，对硬骨鱼耳石中的痕量金属，用激光烧蚀ICP-MS方法进行了评估[35]。使用ICP-MS，研究了清水栉水虱对来自沉淀物和城市颗粒物的Pd、Pt和Ph的生物累积现象[36]。用ICP-AES的方法分析沉淀物中的稀土元素的可能生物利用度，使用的材料来自水生生物种——藻类、浮萍、水虱、贝类和金鱼[11,37]。对于金属污染，生物薄膜也是一种合适的监测样品类别[38]。

我们现在的研究，对把商品化的直角加速式ICP-TOFMS用作大量水生样品中稀土元素分析的灵敏、快速和强大的工具作了评价。该研究有一个主要的目的，就是展示 α -TOF-ICP-MS在分析这类可变样品时的基本优势。

2. 实验

2.1 仪器

样品用微波系统在高压容器中消解，最大压力100 bar，最大微波功率1450W。矿化生物群样品中的元素分析，由配备了与70 ml恒温(10 °C)旋流雾室配套使用的Micro Mist同心雾化器的OptiMass 8000直角加速式ICP-TOFMS(GBC Scientific Equipment, Australia)完成。

2.2 试剂和标样

所有试剂都是分析试剂级。去离子水用超级净化装置纯化。65% (v/v) HNO₃用沸点下蒸馏装置蒸馏，超纯49%HF、99.999%硼酸和30% H₂O₂用于分解样品。

两种参考物质—CRM 7126-94 BIL-1贝加尔湖底淤泥样品(俄罗斯科学院西伯利亚分院地质化学研究所, Irkutsk, Russia)和GBW 07603灌木树枝和树叶样品(地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊, 中国), 用于质量控制。

对仪器校正和样品加入, 采用商品化的含100 mg/L元素‘A’ (Ce, La, Nd和Pr)和含20 mg/L元素‘B’ (Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Sm, Tb, Tm, Y和Yb)的多元素储存标准溶液, 及1.000±0.002 g/L的稀土元素、Au、Pt、Pd、Th和U的单元素标准溶液, 标准溶液做适当的稀释后备用。最终溶液用1% v/v HNO₃酸化处理。对仪器校正, 多元素标准系列包括0.1; 0.5; 1.0; 5.0 mg/L ‘A’和0.02; 0.1; 0.2; 1.0 mg/L ‘B’及Au, Pt, Pd Th和U。对每一个空白、标样和样品, 都加入内标元素Re, 使其最终浓度为0.5 mg/L。对质谱干扰研究, 溶液系列包含(1) 1 mg/L的单个稀土元素; (2) 1 mg/L的单个稀土元素和1000 mg/L的Ba。两者都用1% v/v HNO₃酸化, 都从单个稀土元素和Ba的标样配制。

2.3 样品和制备

表1. 本研究所用的样品

Sample		Place, years (number of samples)
鱼—欧洲圆鳍雅罗鱼 (Chevin)	Leuciscus cephalus	Decin, 2004(2), 2005(2), 2006(2)
水底生物		Lysa, 2004(1), 2005(1), 2006(1)
昆虫—蜻蜓	order Odonata	Valy, 2004(1), 2005(1), 2006(1)
		Lysa, 2005(1)
		Valy, 2005(1)
		Verdek, 2005(2)
Profiles:		
斑马贻贝 (zebra mussel)	Dreissena polymorpha	Lysa, 2004(2), 2005(2), 2006(1)
		Valy, 2004(2), 2005(2), 2006(1)
		Obristvi 2004(1)
		Usti, 2004(2), 2005(2), 2006(1)
		Decin, 2004(2), 2005(2), 2006(1)
水龙头蜗牛 (Faucet snail)	Bithynia tentaculata	Hradek, 2004(2)
		Decin, 2004(1)
		Obristvi, 2004(1)
		Usti, 2004(1)
Sedgefly	Hydropsyche sp.	Obristvi, 2004(1)
河螺(River snail)	Viviparus viviparus	Hradek, 2005(1)
塘螺(Pond snail)	Radix peregra	Verdek, 2004(2)
欧洲指甲蚌 (European fingernail clam)	Sphaerium corneum	Decin, 2004(1)
		Verdek, 2004(1)

在该研究中,生物群样品(表1所示)由Povodi Labe (Hradec Kralove, Czech Republic)提供,该公司对Elbe河上游进行管理和监控。干燥和均质的欧洲圆鳍雅罗鱼样品、水底生物样品、昆虫样品和贝类样品(2004-2006春季和秋季从Elbe河7个不同地方的斑马贻贝(*Dreissena polymorpha*)、泥螺(或common bithynia/faucet snail, *Bithynia tentaculata*)、Sedgefly (*Hydropsyche* sp.)、河螺(*Viviparus viviparus*)、塘螺(*Radix peregra*)、欧洲指甲蚌(*Sphaerium corneum*)待用。

按照样品的种类——大型底栖动物(软体动物和鱼类)为第一组,水底生物为第二组——实施分解步骤。对软体动物和鱼样品及CRM GBW 07603,准确称取0.2 g样品,放入酸洗的TPFA消解管中,再加入5 mL的硝酸和1 mL的 H_2O_2 。在微波消解之前,混合样品放置1小时。消解管在微波炉中在70%功率和160°C下保持5 min,在80%功率和210°C下保持5 min,在90%功率和240°C下保持5 min。微波发生器的最大总输出为1450 W,消解管中的最大压力为100 bar。容器中温度曲线有外部电脑监控,以更好地评价温度对样品消解的效果。冷却以后,消解液转移到一个用25 mL酸洗过的塑料容量瓶中,在容量瓶中加入去矿物质水,然后储存在聚丙烯容器中。每种样品等分为3份。2个水空白和每一组样品一起测量。在分析之前,消解液用去矿物质水稀释10倍,加入Re使其最终浓度为0.5 mg/L。

对水底生物样品和CRM 7126-94 BIL-1,准确称取0.2 g样品,放入酸洗的TPFA消解管中,再加入5 mL的硝酸和0.5 mL的HF。对此混合样品,用前面相同的步骤处理。

3. 结果与讨论

3.1 o-TOF ICP TOF MS方法优化

ICP-MS分析的操作条件调整到兼顾灵敏度和对 ^{238}U 的仪器分辨率,同时得到极小的 LaO^+/La^+ 和 UO^+/U^+ 比率:样品流量1 mL/min,等离子体功率1200 W,等离子体气流、辅助气流和雾化气流分别是10、0.8和0.6 L/min。其他参数列在表2中。对 ^{139}La ,得到40 000 cps/(mg/L)的灵敏度和1500的分辨率;对 ^{238}U ,在相同参数下,得到50 000 cps/(mg/L)的灵敏度和1600的分辨率。质量校正使用 7Li 、 ^{114}In 和 ^{238}U 的响应来实现。采用内标Re的外部水样校正用于定量。峰面积模式、5 s数据采集时间和10次重复测量用于测量。使用SmartGate,把不想要的离子范围去掉(10–44.5; 55–57和78–81 amu)。图3给出了所用的同位素。

表2. o-TOF-ICP-MS分析的工作参数

参 数	数 值	参 数	数 值
离子光学		脉冲成形	
采样锥	-1200 V	填充极	-35 V
截取锥	-950 V	填充偏转极	0 V
Z1极	-850 V	填充栅极	0 V
Y向平均极	-245 V	推出栅极	-445 V
Y向偏转极	0 V	推出板极	565 V
Z向透镜平均极	-1150 V	白化器	200 V
Z向透镜偏转极	0 V	质谱频率	33 kHz
透镜体	-165 V	反射腔	690 V
检测系统		等离子体	
倍增器增益	2400 V	等离子体功率	1200 W
离子门槛	8.4 mV	雾化气流	0.8 L/min
积分窗	Auto	等离子体气流	10 L/min
测量模式	脉冲计数/模拟	辅助气流	0.6 L/min
		样品流速	1 mL/min
测量		模式	峰面积
积分时间	5 s	重复测量次数	10

为了使较低序号的稀土元素的氧化物和氢氧化物与较高序号的稀土元素的质谱重叠降到最小,等离子体参数的优化是必需的,特别是对炬管位置和雾化气的设置。为了评价如前所述的质谱干扰,用单元素校准和多元素校准两种方式得到的单个稀土元素强度的 MO^+/M^+ 比率计算结果,如图1所示。在所有情况下,对所采用的两种校准标准类型, MO^+/M^+ 比率很相似,而且不超过2%。这些数值使得可以使用多元素校准标样,这对于样品制备更方便,还有另一个好处,就是不需要数学校正,特别是对重质稀土元素。

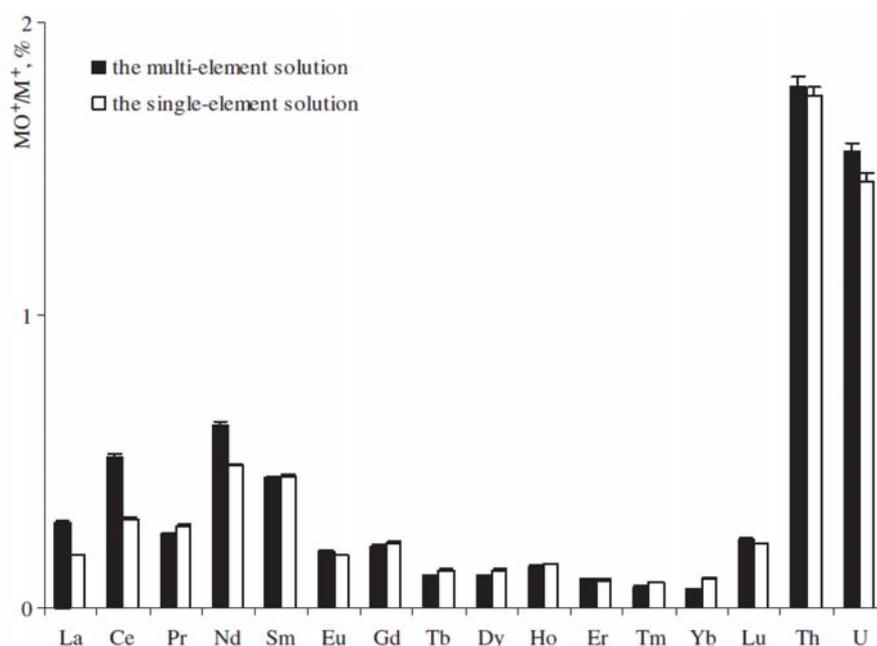


图1. 采用优化的仪器条件, 单元素和多元素校正模式下的 MO^+/M^+ 比率

Ba的同位素的氢氧化物和氧化物会显著地与稀土元素的同位素重叠。对这些多原子干扰的评估通过如下方式完成: 把单个稀土元素(1 mg/L)的强度与稀土元素(1 mg/L)在1000 mg/L的Ba的混合溶液中的强度比较(10次重复测量), 比较结果表示为强度比率 $R_{Ba}=I_{REE}/I_{REE+Ba}$ [%]。对所有稀土元素, 这个比率在98-103% (图2)。

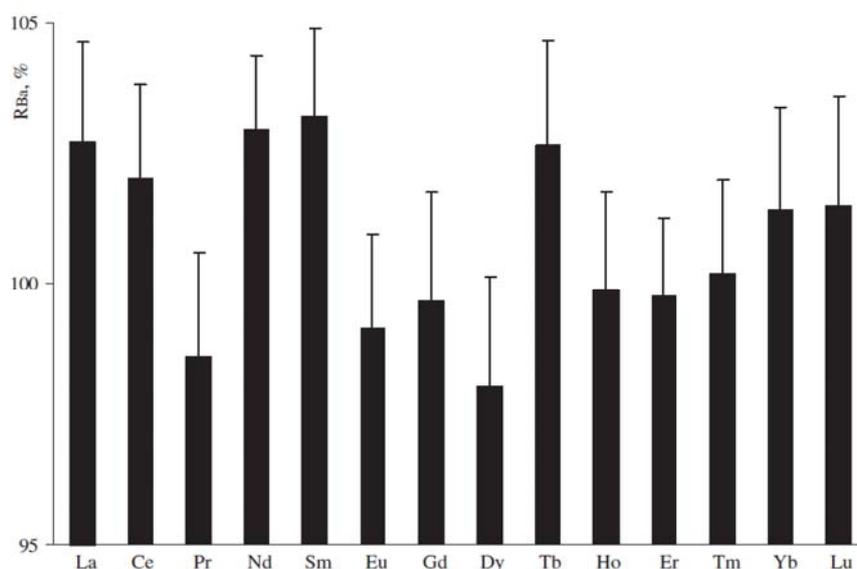


图2. 在Ba存在时的稀土元素回收率

作为稀土元素、Au、Pt、Pd、Th和U测量的可能内标元素, 对Be、Zr、Ru和Re进行了测试。不幸的是, 每个样品类别的质谱定量分析结果证明都有Be、Zr和Ru, 因此这些元素不适合做内标使用。因为Re在所有分析的样品中都具有接近于噪声的很低强度, 只有Re是可用的内标元素。

3.2 分析特性

基于Kaiser的 3σ 定义, 溶液的检出限用只含酸化水的空白溶液的10次重复测量结果计算得出。从表3可以清楚地看到, 从稀土元素得到的最低的检出限是Lu(0.14), 最高的是Ce(1.21), 它与La、U和Th相当。Au、Pt、Ir和Pd的检出限在4.28-5.56, Sc的检出限是11.4, 所有数据单位都是ng/L。因为消解中间体的存在, 所有样品在测试之前都要稀释10倍。所以, 稀释必须在样品的最终检出限中包括进去。包括分解步骤的稀释因子和分析前的附加稀释倍数($f_{\text{dilution}} = \text{最终体积}(25 \text{ mL})/\text{样品重量}(0.2 \text{ g}) \times \text{稀释倍数}(10 \text{ 倍}) = 1250$)在内, 在分析原始样品时, 全部分析过程的检出限介于Lu的1.75 mg/kg和Sc的14.3 mg/kg之间。一个样品10次测量的相对标准偏差为2-5%。对每次校准采用线性模型; 所有的检测相关系数 R^2 都优于0.9960。

表3. 用于o-TOF-ICP-MS分析的工作同位素和实测检出限

同位素	LOD*(3 σ), ng/L	同位素	LOD(3 σ), ng/L
⁴⁵ Sc	11.4	¹⁶⁶ Er	0.29
⁸⁹ Y	0.20	¹⁶⁹ Tm	0.17
¹³⁹ La	1.18	¹⁷² Yb	0.15
¹⁴⁰ Ce	0.81	¹⁷⁵ Lu	0.14
¹⁴¹ Pr	0.50	¹⁹⁷ Au	5.56
¹⁴⁶ Nd	0.57	¹⁹⁵ Pt	4.28
¹⁴⁷ Sm	0.16	²³² Th	0.82
¹⁵³ Eu	0.16	²³⁸ U	0.76
¹⁵⁷ Gd	0.17	¹⁹³ Ir	5.28
¹⁵⁹ Tb	0.18	¹⁰⁶ Pd	5.31
¹⁶⁴ Dy	0.24		
¹⁶⁵ Ho	0.16	¹⁸⁷ Re	内标元素

注: LOD- 溶液的检出限(limit of detection)

* 分析全程的总稀释因子为1250。

3.3 质量控制

用各种质量控制元素对建议方法进行评估: 已标定参考物质法、加入已知浓度样品法和标准加入法。

在本研究中, 采用了两种参考物质。第一种是中国的GBW 07603灌木树枝和树叶样品, 带有10个元素(Ce, Eu, La, Nd, Sc, Sm, Tb, Th, Y, Yb)的标定值和6个元素(Dy, Gd, Ho, Lu, Pr, U)的指导值; 在该参考物质中, 没有特别给定Er, Tm, Au, Pd, Ir和Pt的值。参考值在0.011-2.2mg/kg范围内。第二种已标定的参考物质是俄罗斯的CRM No. 7126-94 (BIL-1)贝加尔湖底淤泥样品, 给出了12个元素(Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sc, Sm, Tb, Th, U, Y, Yb)的标定值和7个元素(Au, Dy, Er, Gd, Ho, Pr, Tm)的指导值, Pd, Ir, Pt未做标定。该参考物质包含较高含量的待测元素(大多在几个到几十个mg/kg), 在分析之前需要把已溶解的物质稀释100倍(Ce, Eu, La, Nd, Sm, Th, Y, Dy, Er, Gd)或10倍(Lu, Tb, Ho, Tm); 未稀释的溶液, 用于Au的测试。两种参考物质都以4个已稀释的重复测量样品进行分析。如表4所示, 两种参考物质的标定值和实测值吻合得很好。对于待测元素含量较低的参考物质GBW 07603, 相对标准偏差RSD在5-17%; 对高含量的BIL-1, RSD都在10%以下。

表4. 已认证参考物质的分析

同位素	GBW 07603, mg/kg			BIL-1, mg/kg		
	认证值	用Re做内标	不用内标	认证值	用Re做内标	不用内标
⁴⁵ Sc	0.32 (0.08)	0.30 (0.04)	0.27 (0.04)	13 (2)	12 (1)	12 (1)
⁸⁹ Y	0.68 (0.041)	0.67 (0.038)	0.67 (0.042)	30	32 (2.6)	30 (2.7)
¹³⁹ La	1.25 (0.012)	1.27 (0.010)	1.24 (0.011)	45 (6)	50 (4)	47 (3)
¹⁴⁰ Ce	2.2 (0.22)	2.2 (0.18)	2.2 (0.21)	80 (5)	79 (6)	76 (7)
¹⁴¹ Pr	0.24	0.26 (0.022)	0.27 (0.025)	8	9 (0.89)	9 (0.90)
¹⁴⁶ Nd	1 (2.0)	1 (0.1)	1 (0.1)	39 (5)	42 (4)	40 (3)
¹⁴⁷ Sm	0.19 (0.042)	0.18 (0.021)	0.16 (0.016)	7 (1)	8 (1)	8 (1)
¹⁵³ Eu	0.039 (0.0062)	0.040 (0.0060)	0.037 (0.0059)	1.4 (0.02)	1.4 (0.1)	1.4 (0.1)
¹⁵⁷ Gd	0.19	0.20 (0.028)	0.19 (0.025)	5.8	5.1 (0.50)	5.5 (0.53)
¹⁵⁹ Tb	0.025 (0.0060)	0.026 (0.0034)	0.025 (0.0039)	0.9 (0.1)	0.8 (0.1)	0.9 (0.1)
¹⁶⁴ Dy	0.13	0.14 (0.020)	0.15 (0.020)	4.6	4.5 (0.39)	4.3 (0.32)
¹⁶⁵ Ho	0.033	0.35 (0.059)	0.36 (0.060)	1	1 (0.75)	1 (0.78)
¹⁶⁶ Er	ND			2.3	2.1 (0.20)	2.1 (0.19)
¹⁶⁹ Tm	ND			0.42	0.43 (0.041)	0.45 (0.043)
¹⁷² Yb	0.063 (0.018)	0.062 (0.0098)	0.054 (0.0089)	2.9 (0.4)	3.1 (0.3)	2.9 (0.3)
¹⁷⁵ Lu	0.011	0.014 (0.0021)	0.13 (0.0020)	0.4 (0.05)	0.36 (0.04)	0.37 (0.04)
¹⁹⁷ Au	ND			0.004	<LOD	<LOD
²³² Th	0.36 (0.083)	0.42 (0.072)	0.41 (0.071)	12.7 (1.3)	13.4 (0.9)	13.7 (0.9)
²³⁸ U	0.12	0.13 (0.0020)	0.13 (0.0020)	12 (1.1)	12 (0.9)	13 (0.8)

注: 标准偏差从4次重复测量已消解样品的结果得到。

ND- 该元素没有标定值

<LOD- 浓度在检出限以下

作为另一个控制步骤, 对两种已知浓度的加入样品(一种用于每个溶解方法)进行了分析。在一个斑马贻贝样品和一个水底生物样品中, 加入多元素标准溶液, 使最终浓度为0.1 mg/L的Ce、La、Nd、Pr和0.02 mg/L的Dy、Er、Eu、Gd、Ho、Lu、Sc、Sm、Tb、Tm、Y、Yb、Au、Pt、Pd、Th、U。对所提及的元素的回收率作了评估(表5), 发现对斑马贻贝样品达到92-105%, 对水底生物达到86-95%。看起来斑马贻贝的结果在很好的水平上, 但是水底生物的回收率要小一些。其原因很可能是由样品的复杂基体和复杂的分解介质所带来的非质谱干扰。

对于提到的两个样品, 我们对3种测量方式作了比较: 使用外部校准的直接分析、采用Re做内标和标准加入技术(未加内标)。结果在表5中作了概括。外部校准法、内标(Re)法和标准加入法的结果, 对斑马贻贝样品要比对水底生物样品更接近。可能是因为基体干扰的缘故, 我们发现使用外部校准法得到更低的浓度。标准加入校准曲线, 在仪

器软件中用线性模型进行评估，所有的测量相关系数都优于0.9940。

表5. Zebra mussel和水底生物样品的分析结果—标准加入法、加内标外标法和不加内标外标法的结果比较

同位素	Zebra mussel, mg/kg				水底生物 1, mg/kg			
	SA	IS Re	NO IS	R(%)	SA	IS Re	NO IS	R(%)
⁴⁵ Sc	3330 (100)	3420 (120)	3030 (110)	95	8690 (260)	8230 (230)	8070 (220)	93
⁸⁹ Y	121 (3.5)	126 (3.8)	120 (4.0)	103	5570 (160)	5607 (160)	5300 (120)	91
¹³⁹ La	80.6 (2.5)	82.1 (2.3)	85.2 (2.3)	105	3050 (92)	3000 (83)	2730 (82)	93
¹⁴⁰ Ce	111 (4.0)	109 (3.9)	99.5 (2.3)	93	10 500 (310)	10 200 (250)	9260 (280)	91
¹⁴¹ Pr	20.2 (0.82)	23.5 (0.90)	22.1 (0.86)	92	382 (11)	369 (12)	338 (10)	94
¹⁴⁶ Nd	53.1 (1.5)	52.2 (1.5)	49.3 (1.3)	104	1830 (54)	1950 (52)	1760 (47)	9
¹⁴⁷ Sm	103 (3.4)	98.7 (3.1)	96.3 (3.4)	101	1970 (57)	1990 (51)	1800 (46)	89
¹⁵³ Eu	15.6 (0.46)	16.7 (0.49)	14.2 (0.42)	101	589 (15)	573 (12)	428 (12)	85
¹⁵⁷ Gd	56.2 (1.8)	59.9 (1.7)	48.1 (1.7)	96	1410 (33)	1380 (28)	1260 (19)	93
¹⁵⁹ Tb	20.1 (0.59)	18.6 (0.56)	19.4 (0.58)	97	166 (4.7)	155 (4.2)	141 (5.3)	95
¹⁶⁴ Dy	23.6 (0.70)	24.2 (0.73)	22.9 (0.72)	102	594 (13)	603 (17)	487 (16)	88
¹⁶⁵ Ho	14.8 (0.35)	16.1 (0.33)	14.0 (0.3)	101	101 (3.0)	119 (2.9)	90.2 (2.9)	88
¹⁶⁶ Er	14.6 (0.46)	13.3 (0.50)	12.9 (0.42)	100	321 (9.6)	340 (9.0)	319 (8.9)	87
¹⁶⁹ Tm	10.3 (0.21)	12.1 (0.24)	9.05 (0.26)	95	281 (8.4)	307 (8.2)	215 (7.4)	86
¹⁷² Yb	10.9 (0.38)	11.2 (0.32)	10.0 (0.21)	98	302 (8.8)	293 (8.3)	254 (7.3)	92
¹⁷⁵ Lu	10.4 (0.34)	12.4 (0.36)	9.88 (0.34)	97	29.5 (0.82)	31.2 (0.84)	27.6 (0.74)	95
¹⁹⁷ Au	LOD	LOD	LOD	105	851 (23)	872 (21)	638 (20)	98
¹⁹⁵ Pt	LOD	LOD	LOD	96	11.8 (0.32)	13.5 (0.33)	9.88 (0.31)	96
²³² Th	131 (4.1)	157 (3.9)	156 (4.5)	97	261 (6.8)	354 (7.4)	206 (5.8)	93
²³⁸ U	313 (9.2)	392 (9.9)	299 (9.9)	99	375 (10)	352 (9.6)	292 (8.8)	95
¹⁹³ Ir	LOD	LOD	LOD	105	LOD	LOD	LOD	88
¹⁰⁵ Pd	LOD	LOD	LOD	102	LOD	LOD	LOD	90

注：标准偏差从10次重复测量待测样品的结果得到。

R – 加入样品的回收率，%。

SA – 标准加入法，未加内标

IS Re – 加内标Re

NO IS – 使用外标

3.4 样品分析

源于对Elbe河盆地上部和中部的生物监测，本研究对56个生物群样品进行了分析（6个鱼样品、36个贝类样品、8个水底生物样品和6个昆虫样品）。所有样品都等分成三份做消解，用内标法分析消解样。实验的相对标准偏差为10-15%。被测元素的结果如图6所示。在鱼样品中，稀土元素的浓度很低，在很多情况下检测不到，就像斑马贻贝样品一样。和Au、Pt、Pd、Ir这几个只在少数样品中存在略微高于检出限水平的元素相比，Th和U在所有类别的样品中都被发现，浓度范围很宽。对Sc和Y也作了分析（表6），发现这两个元素的浓度要比稀土元素高。

表6. 被测样品中的元素浓度范围

同位素	实测浓度范围, mg/kg			
	鱼类	Profiles	水底生物	昆虫
⁴⁵ Sc	<13.8–283	612–7980	6380–11 700	639–1645
⁸⁹ Y	<0.25–71.5	40.6–1740	4020–7260	174–1577
¹³⁹ La	<1.48–53.9	24.1–402	372–724	259–602
¹⁴⁰ Ce	<1.01–5.79	19.7–1940	697–1280	156–1970
¹⁴¹ Pr	<0.63–18.7	<0.63–611	43.8–453	159–332
¹⁴⁶ Nd	<0.71–61.0	<0.71–292	204–989	431–536
¹⁴⁷ Sm	<0.20–52.2	14.5–664	719–1210	567–885
¹⁵³ Eu	<0.20–63.3	4.91–279	373–1715	137–771
¹⁵⁷ Gd	<0.21–38.5	6.69–453	430–1611	265–367
¹⁵⁹ Tb	<0.23–36.9	1.08–198	251–538	125–267
¹⁶⁴ Dy	<0.30–12.5	2.50–268	438–894	234–351
¹⁶⁵ Ho	<0.20–10.9	<0.20–58.9	59.6–137	10.7–25.2
¹⁶⁶ Er	<0.36–31.6	1.61–91.2	16.8–192	9.12–17.2
¹⁶⁹ Tm	<0.19–19.6	0.810–103	10.5–138	5.32–126
¹⁷² Yb	<0.19–10.9	<0.19–61.2	13.1–166	6.31–66.3
¹⁷⁵ Lu	<0.18–8.41	<0.18–12.7	0.160–18.7	0.431–9.43
¹⁹⁷ Au	<6.95–8.21	<6.95–15.3	<6.95–14.2	<6.95–12.3
¹⁹⁵ Pt	<5.35	<5.35–16.8	<5.35–14.3	<5.35–9.26
²³² Th	<1.03–13.5	<1.03–419	8.76–852	10.2–154
²³⁸ U	<0.95–89.6	<0.95–632	7.35–1520	9.37–453
¹⁹³ Ir	<6.60	<6.60–7.32	<6.60–10.3	<6.60–8.06
¹⁰⁶ Pd	<6.64	<6.64–8.63	<6.64–9.21	<6.64–10.1

用Statistica 6 (StatSoft, USA)软件对分析结果做了统计学和图像的评估。各组样品(鱼类、昆虫、水底生物、profiles)的结果用Box&Whisker坐标图来表示，包括中间值、最大值和最小值以及25-75%百分点（方框代表50%样品；25%样品高于和低于方框部分）。在鱼样品（图3）中，没有检测到Au、Pt、Ir和Pd，在图中没包括这些元素。与其他3个样品类别（图4-6）相比，鱼样品含有的Ce和Pr相对较低，低于其他轻质稀土元素。在鱼样品中，U的含量超出所

有其他元素，最高实测值为90 mg/kg。在昆虫样品（图4）中，轻质稀土元素的含量高于重质稀土元素；Ce的含量高达1940，U的含量高达620，单位都是mg/kg。在水底生物样品（图5）中，检测到Th和U的可观含量，分别达到850和1520 mg/kg，所有元素的浓度都比较高。贝类样品（图6）是各种贝类，发现了其中高达450 mg/kg的U和测得到的Au、Pt、Th、Ir和Pd。轻质稀土元素和重质稀土元素的浓度差异要小于前面的样品组。

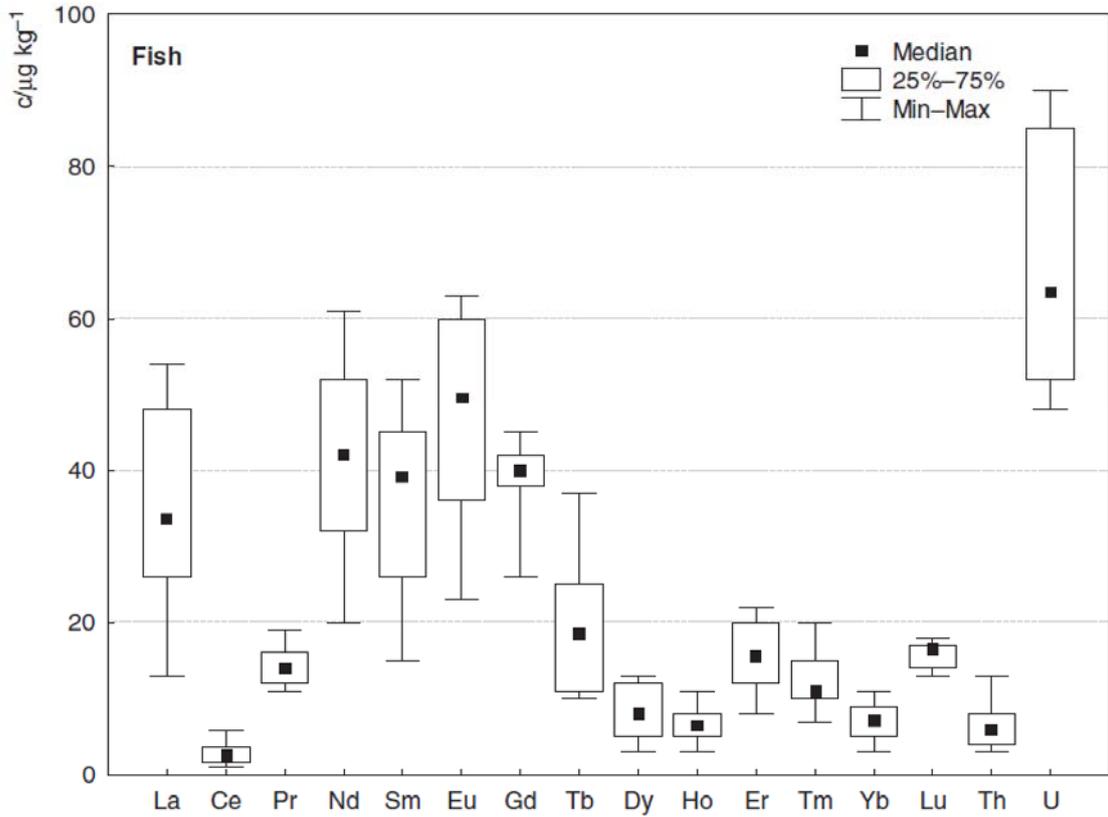


图3. 鱼样品的分析结果

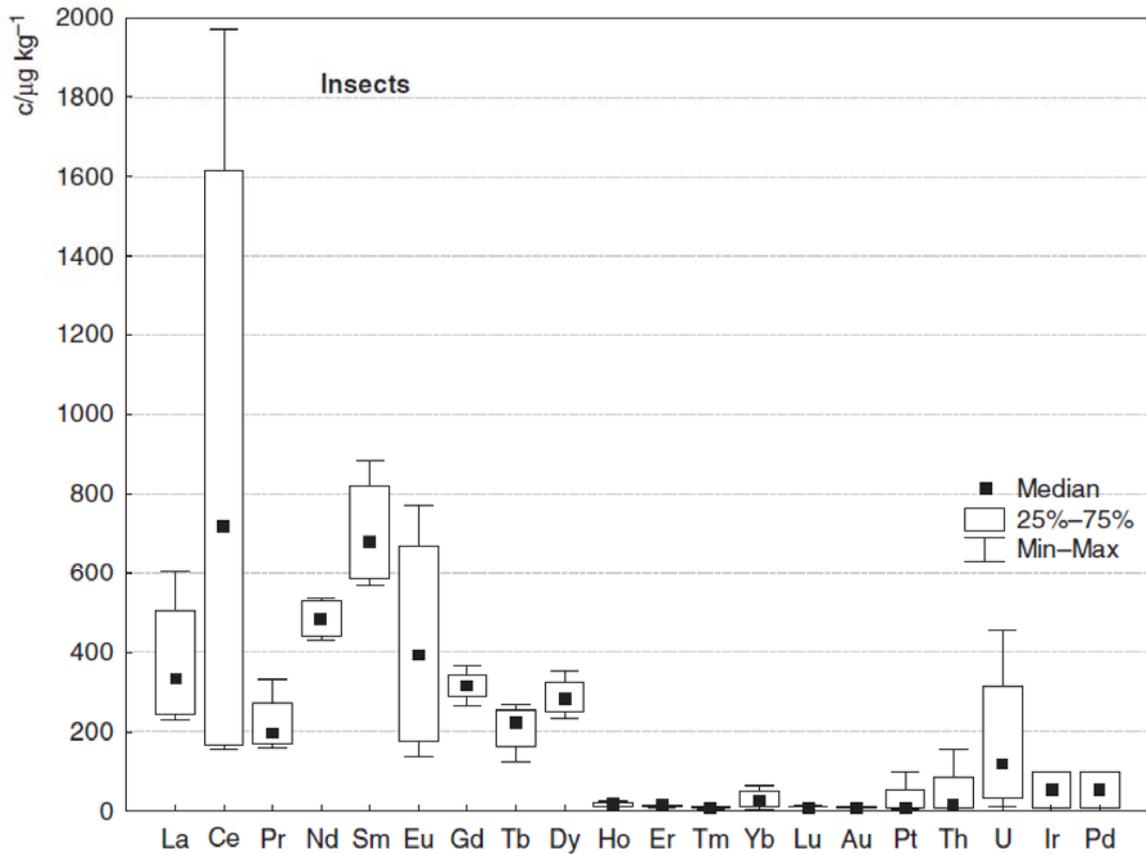


图4. 昆虫样品的分析结果

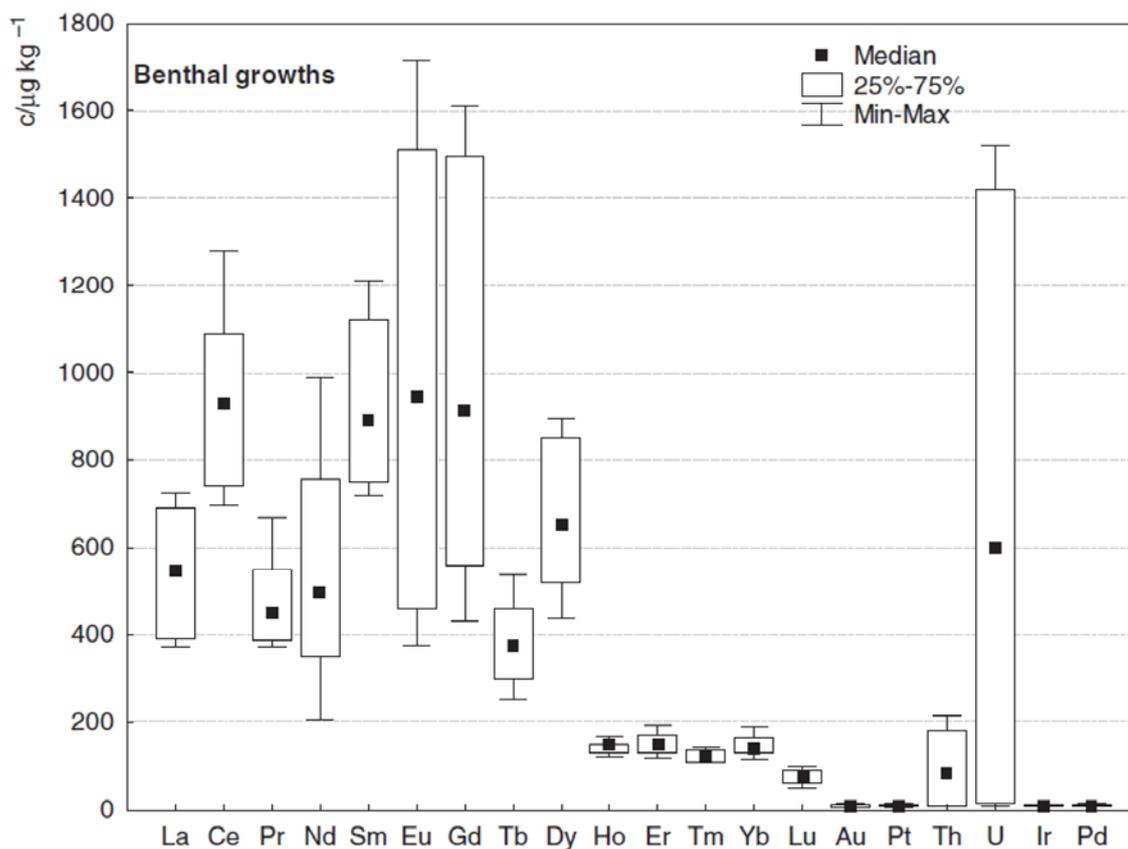


图5. 水底生物样品的分析结果

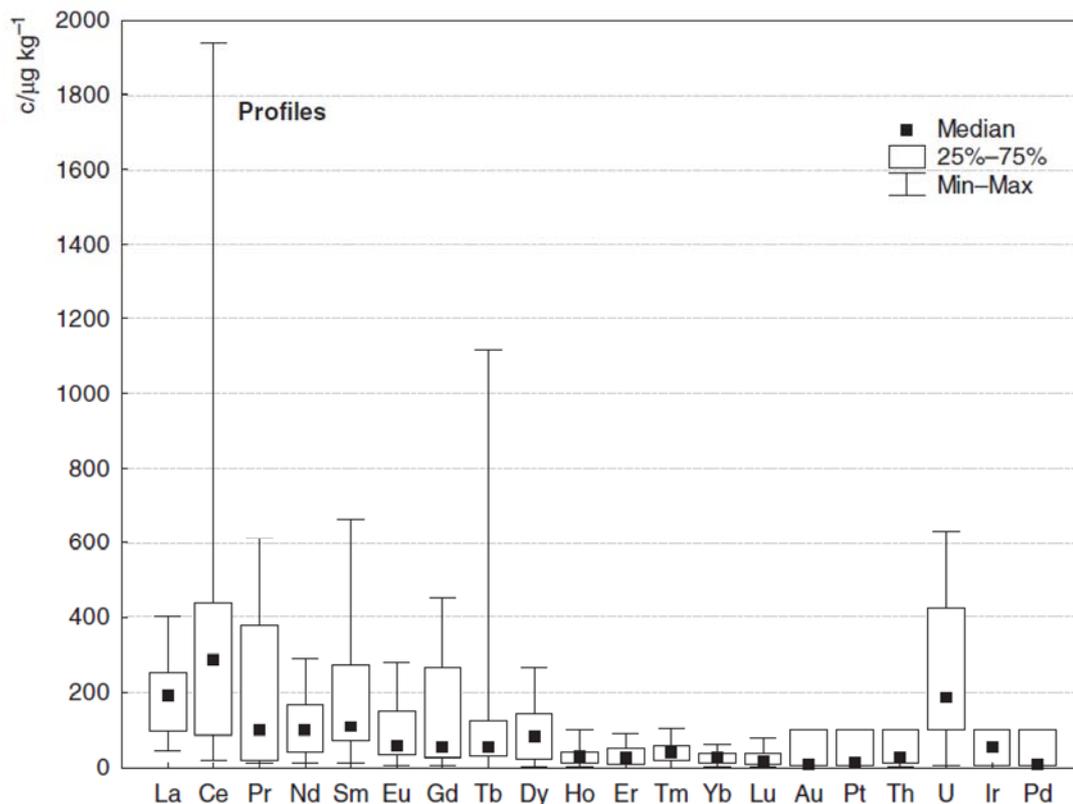


图6. 贝类样品的分析结果

主量成分分析的意图在于根据来源地对样品分类（图7-8）。鱼样品来自于同一地区，它们在图上的位置挨得很近。水底生物来自于两个地方，主量成分分析把它们分成两个与采样地相关的单独的组。昆虫来自于不同的地方，把它们当作一个组来评价其一致性是有问题的，因为样品的量比较小。对贝类样品，分类很成功，因为来自同一地

方的样品挨在一起。

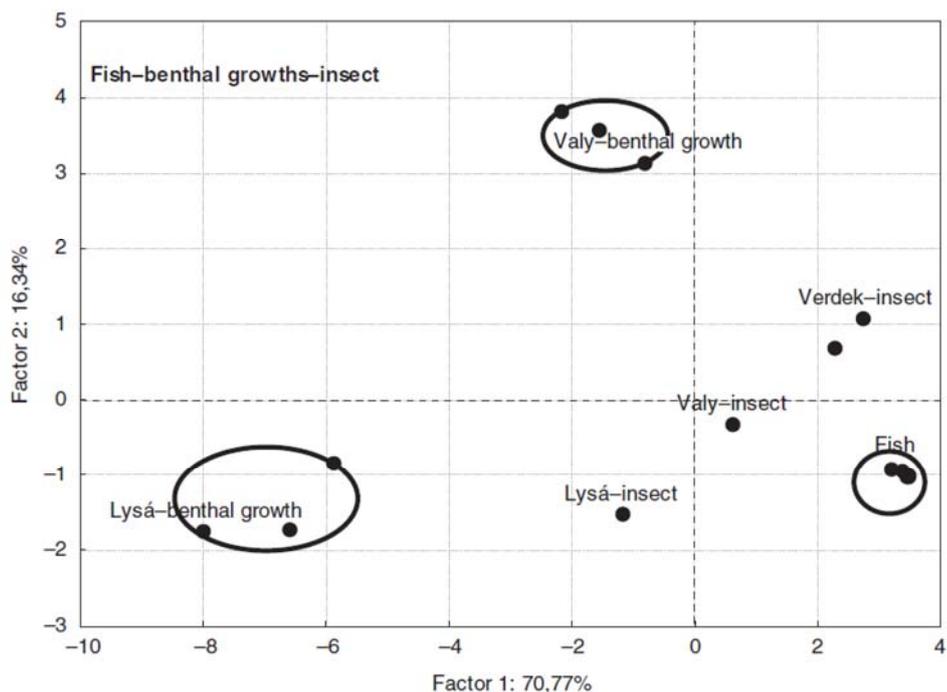


图7. 鱼、昆虫和水底生物样品的主量成分分析

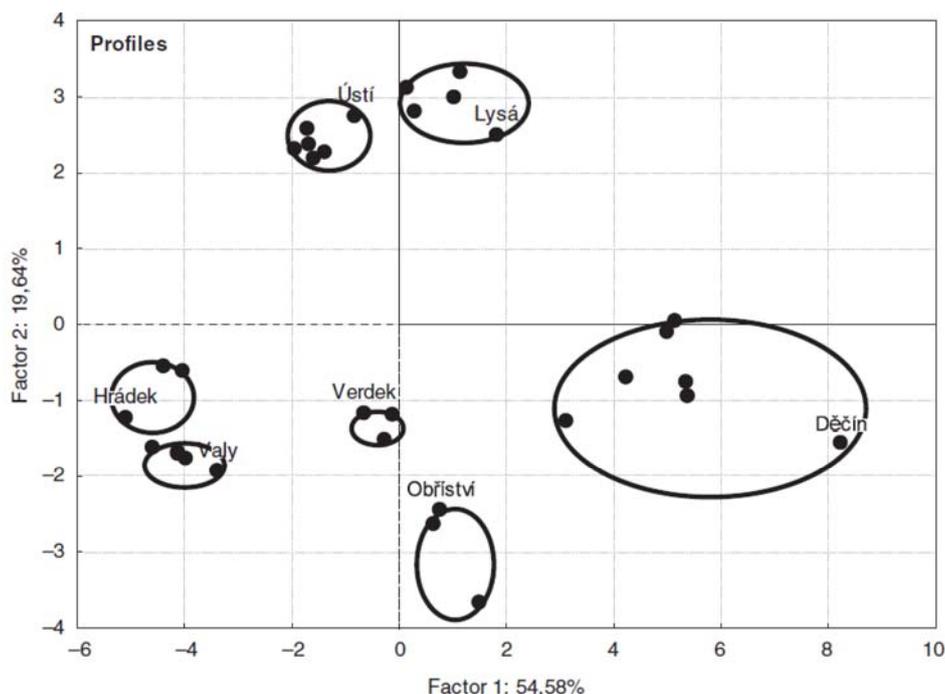


图7. Profiles样品的主量成分分析

4. 结论

用ICP-MS对各种河生物种中的稀土元素、Au、Pt、Ir、Pd、Th和U进行了测量。对方法的工作条件做了优化，以使可能的轻质稀土元素氧化物和氢氧化物的质谱干扰降到最低。可能的轻质稀土元素氧化物和氢氧化物对重质稀土元素的质谱干扰被证明为很不明显；在所有情况下， MO^+/M^+ 比率都不超过2%。低氧化物比率使得无需对重质稀土元素做最终浓度的数学校正。对Ba的氧化物/氢氧化物的影响做了评估，该影响被证明是可以忽略的——对溶液中没有或有1000 mg/L的Ba，单稀土元素的强度比为98-103%。

Be、Zr、Ru和Rh被考虑为可能的内标元素。对每种样品的谱图作定量分析时，发现存在Be、Zr和Ru。采用Re做内标，克服了非质谱基体效应（使强度减低15%），对所有分析的基体，回收率达到92-105%。在本研究中，使用已知浓度加入样品和两种参考物质（中国的GBW 07603灌木枝和树叶和俄罗斯的CRM No. 7126-94 (BIL-1)贝加尔

湖底泥)对实验方法的有效性予以验证。比较了3种测量方法:不加任何内标的直接分析、使用Re做内标和标准加入法。加入样品的回收率和外部校准的偏低的测量结果,验证了使用内标的必要性。

对溶液,稀土元素、Th、U和Y的检出限(3σ)在0.14-0.82 ng/L范围内,La的检出限为1.18 ng/L, Au、Pt、Ir和Pd的检出限在4.3-5.6 ng/L范围内,Sc的检出限为11 ng/L。考虑了分析步骤的稀释因子,全分析过程在原始样品中的检出限LODs_m落在Lu的1.75 mg/kg和Sc的14.3 mg/kg之间。

对源自Elbe河生物监测的56个生物群样品做了分析、评估和分类。本研究证明了o-TOF-ICP-MS方法是很灵敏且很适合于生物监测的技术。特别是只需要消耗少量样品就可以在很短时间内得到从Li到U的全部质谱,保证了实验室的高样品分析效率。

致谢

Financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of Czech Republic within Project MSM 0021627502 used in this work is greatly appreciated.

参考文献

1. G. Tyler, *Plant and Soil* 267, 191 (2004).
2. N. Sakamoto, N. Kano, and H. Imaizumi, *Appl. Geochem.* 23, 2955 (2008).
3. Czech Collection of Laws 229/2007 – Item 73 of 18 July 2007 about indicators and values of allowable contamination of surface and waste waters, The Czech Government Promulgation, Praha, 2810 (2007).
4. T. Pasinli, A.E. Eroglu, and T. Shahwan, *Anal. Chim. Acta* 547, 42 (2005).
5. G. Klinkhammer, C.R. German, H. Elderfield, M. J. Greave, and A. Mitra, *Marine Chem.* 45, 179 (1994).
6. S.G. Wittaker and T.K. Kyser, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4003 (1993).
7. Y. Wang, L. Liang, J. Shi, and G. Jiang, *Environ. Int.* 31, 1103 (2005).
8. C. Gundacker, *Environ. Pollut.* 10, 61 (2000).
9. Y.C. Li and S. J. Jiang, *Anal. Chim. Acta* 359, 205 (1998).
10. T. Quiang, W. Xiao-rong, D. Li-qing, and D. Lemei, *Environ. Pollut.* 85, 345 (1994).
11. S. Hao, W. Xiaorong, H. Zhaozhe, W. Chonghua, W. Liansheng, D. Lemei, L. Zhong, and C. Yijun, *Chemosphere* 33, 1475 (1996).
12. K. Benkhedda, H. Goenaga Infante, E. Ivanova, and F. C. Adams, *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 995 (2001).
13. A. Montaser and D.W. Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 3rd ed. (VCH Publishers, New York, 1992).
14. Y. Hu, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, P. del Castillo, and J. Japenga, *Anal. Chim. Acta* 373, 95 (1998).
15. T. Prohaska, S. Hann, C. Latkoczy, G. Stingeder, and , *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1 (1999).
16. S.N. Willie and R. E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta B* 56, 1707 (2001).
17. Y. Zhu, T. Umemura, H. Haraguchi, K. Inagaki, and K. Chiba, *Talanta* 78, 891 (2008).
18. D. Dick, A. Wagner, P. Gabrielli, U. Ruth, C. Brabante, and M. Kriews, *Anal. Chim. Acta* 621, 140 (2008).
19. J. Riondato, F. Vanhaecke, and L. Moens, *Fresenius J. Anal. Chem.* 37, 544 (2001).
20. A.M. Leach and G.M. Hieftje, *Int. J. Mass Spectrom.* 212, 49 (2001).
21. G.M. Hieftje, D.P. Myers, G. Li, P.P. Mahoney, T.W. Burgoyne, S.J. Ray, and J.P. Guzowski, *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 287 (1997).
22. F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, L. Allen, and S. Georgitis, *Anal. Chem.* 71, 3297 (1999).
23. X. Tian, H. Emteborg, and F.C. Adams, *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1807 (1999).
24. H. Emteborg, X. Tian, M. Ostermann, M. Berglund, and F.C. Adams, *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 239 (2000).

25. R.E. Sturgeon, J.W.H. Lam, and A. Saint, *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 607 (2000).
26. S. Wille, Z. Mester, and R.E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 1358 (2005).
27. P.P. Mahoney, S.J. Ray, and G.M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* 51, 16A (1997).
28. G.M. Hieftje, D.P. Myers, G. Li, P.P. Mahoney, T.W. Burgoyne, S.J. Ray, and J.P. Guzowski, *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 287 (1997).
29. S.J. Ray and G.M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 1206 (2001).
30. E. Bozau, M. Leblanc, J.L. Seidel, and H.J. Stark, *Appl. Geochem.* 19, 261 (2004).
31. S. Uchida, K. Tagami, K. Tabei, and I. Hirai, *J. Alloy. Comp.* 408–412, 525 (2006).
32. J. Zhang and C.Q. Liu, *Chem. Geol.* 209, 315 (2004).
33. R.S. Valitutto, S.M. Sella, E.V. Silva-Filho, R.G. Pereira, and N. Miekeley, *Wat. Air Soil Pollut.* 178, 89 (2006).
34. L.N. Liang, B. He, G.B. Jiang, D.Y. Chen, and W. Yao, *Sci. Total Environ.* 324, 105 (2004).
35. S. Hao, W. Xiaorong, W. Qin, W. Liansheng, C. Yijun, D. Lemei, L. Zhong, and C. Mi, *Chemosphere* 36, 329 (1998).
36. T. Arai, M. Ohji, and T. Hirata, *Wat. Air Soil Pollut.* 179, 255 (2007).
37. M. Moldovan, S. Rauch, M. Gomez, M.A. Palacios, and G.M. Morrison, *Wat. Res.* 35, 4175 (2001).
38. Y. Xingye, Y. Daqiang, S. Hao, W. Xiaorong, D. Lemei, C. Yijun, and C. Mi, *Chemosphere* 39, 2443 (1999).