王岚,杨丽芳,谭西早,等. 膜去溶 - 电感耦合等离子体质谱法测定环境地质样品中的镉[J]. 岩矿测试,2017,36(6):574-580. WANG Lan, YANG Li-fang, TAN Xi-Zao, et al. Determination of Cd in Environmental Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Membrane Desolvation[J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(6):574-580.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201703130032]

# 膜去溶 - 电感耦合等离子体质谱法测定环境地质样品中的镉

王岚,杨丽芳,谭西早,武朝辉 (国家核安保技术中心,北京102401)

摘要:应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析环境地质样品中的 Cd 时,Zr、Mo 元素的氧化物和氢氧 化物会对 Cd 造成严重干扰,导致结果有明显的偏差。针对此问题,本文建立了膜去溶-ICP-MS 直接测定 环境地质样品中微量 Cd 的分析方法,该方法可有效地消除 Zr、Mo 氧化物和氢氧化物对 Cd 的干扰,保证结 果准确、可靠。膜去溶-ICP-MS 相比于常规 ICP-MS 测定 Cd 的方法,可将 Zr、Mo 氧化物和氢氧化物对 Cd 的干扰降低到 0.001%,检测灵敏度提高 3.5 倍左右。在给定条件下,Cd 的检出限为 0.28 ng/L,测定下限为 2.2 ng/L,精密度(RSD,n=12)为 2.2%。利用该方法分析 20 种岩石、土壤和沉积物国家标准物质的测定值与标准值相符,表明膜去溶-ICP-MS 法直接测定环境地质样品中痕量或超痕量 Cd 时具有一定的应用潜力。同时,用该方法对 2016 年中核集团组织的实验室间两个比对样品中的 Cd 进行测定,稳健 Z 比分数分别为 0.500 和-0.964,Z 的绝对值都小于 2。

关键词: 膜去溶; 电感耦合等离子体质谱法; 镉; 环境地质样品

中图分类号: 0657.63; 0614.242 文献标识码: A

镉是一种极其有毒的重金属污染物,也是全球 性污染物之一,容易释放到表生环境中,造成环境危 害,对 Cd 的环境污染一直是众多学者研究的焦 点<sup>[1-3]</sup>。环境地质样品中微量 Cd 的测定通常选用 火焰原子吸收光谱<sup>[4-5]</sup>和石墨炉原子吸收光谱法 (FAAS)<sup>[6]</sup>,该方法虽然能提供较好的分析下限,但 通常采用一种方法单独测定,同时样品的基体不同 往往会造成分析结果的明显偏差<sup>[7]</sup>。相比于原子 吸收光谱法,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 由于检出限低、线性动态范围宽、多元素同时测定和 可提供同位素比值等独特的特点对环境地质样品中 痕量或超痕量 Cd 的测定是一非常有用的技术。但 ICP-MS测定时,其最大的缺陷就是由于样品中不 同基体的引入,造成同质异位素和多原子离子的干 扰,如Cd的所有同位素可能受Pd、Sn、In、Zr、Mo、 Ru、Nb 和 Y 同质异位素和氧化物或氢氧化物的干 扰, 使测量结果与实际值偏差较大。一般在微量 Cd 的测定中,通常选择 Cd 的两个同位素111 Cd 和114 Cd 测定;但环境地质样品中,由于 Zr、Mo 和 Sn 的量通 常是 Cd 量的数百甚至数千倍,存在  $^{95}$  Mo  $^{16}$ O<sup>+</sup>、 <sup>94</sup>Zr<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>、<sup>94</sup>Mo<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>对<sup>111</sup>Cd 的干扰,<sup>97</sup>Mo<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>、 <sup>98</sup>Mo<sup>16</sup>O 和<sup>114</sup>Sn 对<sup>114</sup>Cd 的干扰,如果对这些样品直 接用 ICP - MS 测定,由于干扰的叠加而使 Cd 的测 定结果会有严重的错误。一些研究者在样品制备过 程通过色谱分离<sup>[8]</sup>、沉淀<sup>[9]</sup>、萃取<sup>[10]</sup>、碘化物升华分 离<sup>[11]</sup>或添加乙腈<sup>[12]</sup>等预处理后再进行测试。但这 些方法存在样品处理时间较长、处理过程繁琐和复 杂基体的样品测定有干扰,且加入的试剂易沾污样 品等问题。如周丽萍等[13]用王水偏提取技术,将一 般地质样品中 Zr、Nb 和 Mo 的提取率降低,完全提 取出 Ag、Cd 和 Bi,使样品在预处理阶段实现了分析 元素与干扰元素的有效分离,减小了多原子离子对 分析元素的干扰,实现了应用 ICP - MS 直接测定水 系沉积物和岩石中的微量 Ag、Cd 和 Bi,但该方法难

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20160095)

收稿日期: 2017-03-13; 修回日期: 2017-08-03; 接受日期: 2017-08-14

作者简介:王岚,博士,高级工程师,分析化学/地球化学专业。E-mail: wanglan437@163.com。

以满足基体复杂的地质样品的测定要求。

近年来,在地质样品中测量 Ag<sup>[14]</sup>和高纯稀土 中测量杂质元素时使用的膜去溶技术有效地解决了 ICP-MS 直接测定样品时氧化物和氢氧化物的干扰 问题<sup>[15]</sup>;该技术的作用主要是将进入等离子体时的 带湿气的气溶胶变成较干的气溶胶,使进入的样品 气几乎不存在溶剂部分,减少了溶剂所带来的氧化 物、氢化物干扰和溶剂对等离子体的影响。本文应 用 Aridus II 膜去溶技术,在优化 ICP-MS 和膜去溶 参数的基础上,建立了膜去溶 - ICP - MS 直接测定 环境地质样品中微量 Cd 的分析方法,有效去除了 Zr、Mo 氧化物和氢氧化物对 Cd 干扰。利用该方法 对 20 种岩石、土壤和沉积物国家一级标准物质以及 2016 年中核集团组织的铀矿地质样品分析实验室 间比对样品中的 Cd 含量进行了准确分析。

# 1 实验部分

# 1.1 仪器及主要参数

iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司),具有冷却雾化的功能。Aridus 膜去溶样品传输系统(美国 Cetac 公司)。仪器主要 工作参数见表1。

## 表 1 仪器工作参数

Table 1 Operating	conditions	of the	instruments
-------------------	------------	--------	-------------

ICP – MS 工作参数		膜去溶系统工作参数		
仪器型号	iCAP Q	仪器型号	Aridus II	
RF 射频功率	1250 W	吹扫气流速	2.0~8.0 L/min	
雾化气流速	0.89 mL/min	氮气流速	$0 \sim 20 \text{ mL/min}$	
辅助气流速	0.80 mL/min	喷射腔温度	110°C	
冷却气流速	13.0 mL/min	膜去溶温度	160°C	
跳峰	3 点/质量	雾化气流速	0.7~1.0 L/min	
信号采集方式	脉冲			

# 1.2 标准溶液及主要试剂

1000 μg/L的Zr、10 μg/L的Zr和Cd和1 μg/L 的Cd元素测试液:CLMS-4和CLMS-2标准溶液 (SPEX CertiPrep)逐级稀释而得。

Cd 标准溶液: CLMS - 2 标准溶液(SPEX CertiPrep)逐级稀释而得。

内标溶液:1 ng/mL的 Rh 溶液,未使用膜去溶时通过三通在线加入,使用膜去溶时手动加入。

去离子超纯水:由实验室超纯制水机制备,电阻 率 >18 MΩ・cm。

超纯硝酸和氢氟酸:由 MOS 级试剂再经过亚沸

蒸馏。

盐酸和高氯酸:MOS级。

### 1.3 样品及处理

本文在建立方法时,使用了 20 个国家一级标准 物质评估了该方法。使用的标准物质有:8 个岩石 成分分析标准物质(GBW07103 ~ GBW07108、 GBW07113),7 个水系沉积物成分分析标准物质 (GBW07304 ~ GBW07305、GBW07307、GBW07309 ~ GBW07312)和 6 个土壤成分分析标准物质 (GBW07401、GBW07403 ~ GBW07406、GBW07408)。

比对的两个样品分别为: Albriug - 09 和 Albriug - 10。其中 Albriug - 09 的采样地为江西省 相山铀矿田中具有代表性的邹家山矿点,通过坑道 采样获得相山铀矿田矿石,该样品属于热液铀矿 (火山岩型)。Albriug - 10 是通过钻探采取的内蒙 古二连努和延铀矿岩心样品,取样段位为 63 ~ 90.43 m,岩性主要为灰绿色、浅绿色泥质粉砂岩,该 样品属于北方砂岩铀矿。采用标准物质专用加工设 备,按照标准物质加工流程,将样品加工成粒度小于 74 μm 的试样<sup>[16]</sup>。

样品分解:称取 50.00 ±1.00 mg 样品于全氟烷 氧基树脂消解 罐中,用少量超纯水润湿,加入 1.5 mL超纯硝酸、1.5 mL 盐酸、3 mL 超纯氢氟酸和 0.5 mL 高氯酸,加盖拧紧,置于可控温电热板上于 160℃保持40 h 后,在 140℃蒸干,再加入2 mL硝酸 和1 mL 超纯水,在 160℃加盖保持12 h 后,冷却,定 容至 50 mL 容量瓶中上机测定,随批带 2 个样品 空白。

# 2 结果与讨论

## 2.1 ICP - MS 分析中的干扰对测定 Cd 的影响

在常规 ICP - MS 中,等离子体功率、雾化气流 速和辅助气流速对元素的响应信号、氧化物和氢氧 化物等质谱干扰具有很大的影响,本文对 ICP - MS 各测量参数的优化不再进一步讨论。只是在连接膜 去溶前,用含 Li、Co、In 和 U 各 1  $\mu$ g/L 的调试液将 ICP - MS 各参数调试到最佳状态,即 In 的信号强度 大于 250000 cps,CeO/Ce 小于 3%。对 ICP - MS 参 数优化后,对含有 1  $\mu$ g/L 的 Cd 和 1000  $\mu$ g/L 的 Zr 水溶液进行了监测,在质量数为 111 处 1  $\mu$ g/L 的 Cd 的水溶液产生的信号强度为 9014 cps,而 <sup>94</sup>Zr<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>在质量数为 111 处的信号贡献(1000  $\mu$ g/L的 Zr 的水溶液)为 720 cps(相当于 0.08  $\mu$ g/L 的 Cd)。这些干扰可能导致测定痕量、超痕量 Cd 时 有显著的正偏差,主要是由于大多数土壤或沉积物 环境样品中的 Cd 含量小于 0.2 μg/L(考虑到稀释 1000 倍的情况)。所以用 ICP – MS 测定环境地质 样品中的 Cd 时,必须移除这些多原子离子的干扰 才能进行准确测定。

## 2.2 膜去溶吹扫气的优化

由于膜去溶中的吹扫气(氩气)带走了绝大部 分产生氧化物和氢氧化物干扰的溶剂水,所以对膜 去溶吹扫气流速进行优化是减少氧化物干扰的必要 条件。图 1a 和 b 为膜去溶条件下,测定 10 μg/L 的 Zr 溶液, 吹扫气对 Zr 氢氧化物产率及<sup>111</sup>Cd 信号响 应强度的影响。从图中可看出,当吹扫气流速过大 或过小时,氢氧化物产率都增加,<sup>111</sup>Cd的强度都减 少。主要是因为吹扫气增加时,去除的溶剂量增大, 可增加被分析物浓度;但当吹扫气超过一定值时,部 分吹扫气会进入等离子体中,被作为载气的一部分。 载气过大,使进入等离子体的粒子激发时间减少,等 离子体的温度也会由于过大的载气流速降低,从而 导致信号强度降低,氧化物和氢氧化物产率升 高<sup>[14]</sup>。当流速为 2.6~3.0 L/min 范围内时, Zr 的 氢氧化物产率最低(约0.001%),Cd的响应信号强 度最大,本研究最终选择流速为2.6 L/min。

### 2.3 膜去溶中 N<sub>2</sub>流速的影响

研究表明,在等离子体中加入少量  $N_2$ 能减少溶 液中基质的抑制效应。这种效应的产生主要有两种 观点:其一是  $N_2$ 的加入能减少等离子体的轴向通道 半径和总体积;其二是  $N_2$ 的加入能增加等离子体的 温度和离子密度<sup>[14]</sup>。在考察膜去溶 – ICP – MS 中  $N_2$ 的增敏作用时,选取吹扫气流速为 2.6 L/min,测 定10  $\mu$ g/L的 Zr 和 Cd 溶液,Zr 的氢氧化物产率及 <sup>111</sup>Cd信号响应随  $N_2$ 流速的变化情况分别如图 2a 和 b 所示。从图中可看出,最佳  $N_2$ 流速为 14 mL/min 时,Zr 的氢氧化物产率降低到最低,<sup>111</sup>Cd 的响应信 号提高了约 3.5 倍。所以,本研究选择  $N_2$ 流速为 14 mL/min。

## 2.4 方法技术指标

# 2.4.1 检出限、测定下限和测定范围

采用拟定的分析步骤,在膜去溶-ICP-MS联 用条件下,连续测定10次3%硝酸空白溶液,测定 结果的3倍标准偏差所得的Cd的仪器检出限为0. 28 ng/L。连续测定10次过程空白溶液,测定结果 的3倍标准偏差所得的Cd的测定下限为2.2 ng/L。 检出限明显优于前人用ICP-MS测定Cd的分析方 法<sup>[17]</sup>和GB/T 14506.30—2010等标准分析方法。 — 576—



图 1 在膜去溶 – ICP – MS 测量条件下,吹扫气流速对 (a)<sup>94</sup>Zr<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>/<sup>90</sup>Zr和(b)<sup>111</sup>Cd 信号的影响

Fig. 1 Variation of the signal intensities of (a)  $^{94}~\rm Zr^{16}OH^{+}/^{90}Zr$  and (b)  $^{111}Cd$  with sweep gas flow rate

在选定的仪器工作参数下,Cd的标准曲线范围为 0.28~3000 ng/L,相关系数为 0.9999。

## 2.4.2 方法精密度

采用本文方法对国家一级标准物质 GBW07403 按分析流程分别测定 12 次,统计测定结果的相对标 准偏差为2.2%(表2),方法的精密度明显优于前人 采用四酸溶解、ICP – MS 测量 Cd 后用数学校正计 算<sup>[18]</sup>获得的精密度。

#### 表 2 方法精密度

Table 2 Precision tests of the method

Cd 的标准值 (µg/g)	Cd 的本法测定值 (μg/g)			平均值 (µg/g)	RSD (%)	
	0.050	0.052	0.049	0.050		
$0.060 \pm 0.022$	0.049	0.049	0.050	0.049	0.050	2.2
	0.050	0.052	0.049	0.050		

### 2.4.3 方法准确度

采用本方法对岩石、水系沉积物和土壤共20个 国家一级标准物质进行了Cd的测试,结果见表3。 从表3可看出,该方法测试Cd时,不经过任何校正,



图 2 在膜去溶 – ICP – MS 测量条件下, N<sub>2</sub>的流速对 (a) <sup>94</sup> Zr<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>/<sup>90</sup>Zr 和(b) <sup>111</sup>Cd 信号的影响

Fig. 2 Variation of the signal intensities of (a)  $^{94}\,Zr^{16}OH^{\,+}/^{90}Zr$  and (b)  $^{111}Cd$  with  $N_2$  flow rate

#### 表 3 标准物质分析结果

Table 3 Analytical results of reference materials

标准物质	Cd 含量(µg/g)	
编号	测定值	标准值
GBW07103	0.016	$0.029 \pm 0.014$
GBW07104	0.051	$0.061 \pm 0.014$
GBW07105	0.066	$0.067 \pm 0.016$
GBW07106	0.044	$0.060 \pm 0.016$
GBW07107	0.011	$0.033 \pm 0.017$
GBW07108	0.061	$0.070 \pm 0.020$
GBW07113	0.138	$0.140 \pm 0.030$
GBW07304	0.180	$0.190 \pm 0.020$
GBW07305	0.800	$0.820 \pm 0.050$
GBW07307	1.010	$1.050 \pm 0.060$
GBW07309	0.230	$0.240 \pm 0.040$
GBW07310	1.030	$1.120 \pm 0.080$
GBW07311	2.030	$2.300 \pm 0.200$
GBW07312	3.700	$4.000 \pm 0.300$
GBW07401	4.000	$4.300 \pm 0.600$
GBW07403	0.050	$0.060 \pm 0.022$
GBW07404	0.320	$0.350 \pm 0.060$
GBW07405	0.390	$0.450 \pm 0.060$
GBW07406	0.140	$0.130 \pm 0.030$
GBW07408	0.120	$0.130 \pm 0.020$

测定结果和标准值都吻合。尤其是对于 GBW07105 中 Zr/Cd 和 Mo/Cd 的比值分别为 4134 和 39, Cd 的 测定值为0.066  $\mu$ g/g, 与 Cd 的认证值(0.067 ± 0.016  $\mu$ g/g)完全吻合。由此得出,该方法可以用 ICP – MS 直接测定环境地质样品中的 Cd,对于高含 量的 Zr 或 Mo(Zr/Cd≥100 或 Mo/Cd≥10),不需要 进行大量的数学校正等繁琐程序<sup>[19-20]</sup>。

## 2.5 铀矿地质样品分析

采用本方法对 2016 年中核集团组织的两个比 对样品 Albriug - 09 和 Albriug - 10 中的 Cd 进行了 测试(表4),在测试时用国家一级标准物质 GBW07113进行监控。在16家参加实验室提供的 数据中,虽然 Z 比分数都为满意,但 Cd 的结果分散 较大。其中, Albriug - 09 中 Cd 的最大值为 0.212 μg/g,最小值为 0.060 μg/g; Albriug - 10 中 Cd 的最 大值为 1.14 µg/g, 最小值为 0.330 µg/g。分析方 法上,各实验室没有统一,11 家实验室采用酸溶 ICP-MS法测试,5家实验室采用酸溶原子吸收光谱 法测试。本实验室未使用膜去溶时,无论是监控样 品还是比对样品,测定的结果都明显比使用膜去溶 测定的结果偏高,由于膜去溶方法测定时不需要在 线或离线校正扣除干扰,直接进行测试,结果准确性 更高。同时,从本方法对20个国家一级标准物质测 试结果的准确性比较,本实验室采用膜去溶对两个 比对样品中 Cd 测试的结果更接近于真值。

表 4 使用膜去溶和未使用膜去溶对<sup>111</sup>Cd 测定结果对比

Table 4	A comparison of measurement results for <sup>111</sup> Cd with
	and without membrane desolvation respectively

Cd 的测定值(µg/g)		
未使用膜去溶	使用膜去溶	
0.572	0.136	
0.581	0.137	
0.361	0.068	
0.365	0.065	
1.02	0.351	
1.04	0.352	
	Cd 的测定           未使用膜去溶           0.572           0.581           0.361           0.365           1.02           1.04	

# 3 结论

本文采用四酸溶样,建立了膜去溶 - ICP - MS 直接测定环境地质样品中痕量 Cd 的方法。通过优 化 ICP - MS 各测量参数和膜去溶进样系统中的吹 扫气和氮气,膜去溶 - ICP - MS 能成功地消除质谱 干扰中 Zr、Mo 的氧化物和氢氧化物对 Cd 的显著干

— 577 —

扰,相对于常规的 ICP - MS 法,不需要分离、沉淀、 萃取等繁琐的样品预处理程序,也不需要经过数学 校正。本方法简便,对环境地质样品中痕量或超痕 量 Cd 的测定具有较大的应用价值。

**致谢**:感谢国家地质实验测试中心温宏利教授级高级工程师在样品处理和测试工作中的帮助和指导。

# 4 参考文献

- Balmuri S R, Selvaraj U, Kumar V V, et al. Effect of surfactant in mitigating cadmium oxide nanoparticle toxicity: Implications for mitigating cadmium toxicity in environment [J]. Environmental Research, 2017, 152: 141 – 149.
- [2] Eichler A, Tobler L, Eyrikh S, et al. Icecore based assessment of historical anthropogenic heavy metal (Cd, Cu, Sb, Zn) emissions in the Soviet Union [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 (5): 2635 2642.
- [3] Moritz B, Ulrich A, Rehmus A, et al. Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland[J].
   Environmental Pollution, 2017, 221:85 - 93.
- [4] Oliveira F M, Marchioni C A, Barros J A V, et al. Assessment of cadmium and iron adsorption in sediment, employing a flow injection analysis system with on line filtration and detection by flame atomic absorption spectrometry and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 809:82 - 87.
- [5] Firat M, Bakirdere S, Findikoglu S M, et al. Determination of trace amount of cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy,2017,129(1):37-41.
- [6] 徐子优.固体直接进样 石墨炉原子吸收光谱法测定 土壤中镉元素[J].中国无机分析化学,2013,3(3): 8-12.

Xu Z Y. Determination of cadmium in soil by direct solid sample introduction-graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2013,3(3):8-12.

[7] Wu Q H, Wu C X, Wang C, et al. Sensitive determination of cadmium in water, beverage and cereal samples by a novel liquid-phase microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry [J]. Analytical Methods,

— 578 —

2011,3:210-216.

- [8] Wysocka I, Vassileva E. Determination of cadmium, copper, mercury, lead and zinc mass fractions in marine sediment by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry applied as a reference method [J]. Microchemical Journal, 2016, 18:198-207.
- [9] Inagaki K, Takatsu A, Uchiumi A, et al. Determination of cadmium in sediment by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a coprecipitation separation technique [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16:1370 – 1374.
- [10] Suzuki Y, Endo Y, Ogawa M, et al. Determination of subppb cadmium in urine by solid-phase extraction and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Analytical Sciences, 2008, 24(8):1049-1052.
- [11] 何红蓼,胡明月,巩爱华,等.碘化物升华分离-电感 耦合等离子体光谱法测定土壤和沉积物中砷、锑、铋、 镉、锡[J].光谱学与光谱分析,2008,28(3):663-666.

He H L, Hu M Y, Gong A H, et al. Determination of As, Sb, Bi, Cd and Sn in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sublimation separation as iodides [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(3):663-666.

- [12] Bagheri A, Behbahani M, Amini M M, et al. Simultaneous separation and determination of trace amounts of Cd(II) and Cu(II) in environmental samples using novel diphenylcarbazide modified nanoporous silica[J]. Talanta, 2012, 89:455 - 461.
- [13] 周丽萍,李中玺. 王水提取 电感耦合等离子体质谱
   法同时测定地质样品中微量银、镉、铋[J]. 分析试验
   室,2005,24(9):20-25.
   Zhou L P, Li Z X. Determination of silver, cadmium and

bismuth in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with aqua regia treatment[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, 24 (9): 20 – 25.

[14] 徐娟,胡兆初,刘勇胜,等. 膜去溶 - 电感耦合等离子 质谱测定 21 种国际地质标样中的银[J]. 分析化学, 2008,31(11):1493 - 1498.
Xu J,Hu Z C,Liu Y S, et al. Direct determination of Ag in 21 international geological reference materials by

membrane desolvation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [ J ]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2008,31(11):1493 – 1498.

[15] 韩国军,伍星,童坚. 膜去溶 - ICP - MS 测定高纯

CeO<sub>2</sub>中14种痕量稀土杂质分析方法研究[J].中国稀土学报,2009,27(1):137-144.

Han G J, Wu X, Tong J. Determination of 14 trace rare earth impurities in high-purity  $CeO_2$  by inductively coupled plasma mass spectrometry with membrane desolvation [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2009, 27(1):137 - 144.

- [16] 刘妹,程志中,顾铁新,等. 矿石与钼精矿成分分析标 准物质研制[J]. 岩矿测试,2013,32(6):944-951.
  Liu M, Cheng Z Z, Gu T X, et al. Preparation of molybdenum ore and molybdenum concentrate reference materials[J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(6): 944-951.
- [17] 李自强,李小英,钟琦,等. 电感耦合等离子体质谱法 测定土壤重金属普查样品中铬铜镉铅的关键环节研 究[J]. 岩矿测试,2016,35(1):37-41.

Li Z Q, Li X Y, Zhong Q, et al. Determination of Cr, Cu, Cd and Pb in soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry for an investigation of heavy metal pollution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35 (1):37-41.

- [18] 李力争,韩张雄,王龙山,等. 电感耦合等离子体质谱 法测定地球化学样品中镉[J]. 分析试验室,2016,31
  (12):69-72.
  Li L Z, Han Z X, Wang L S, et al. Determination of Cd in geochemical samples by inductively coupled plasmamass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis
- [19] Guo W, Hu S H, Xie Y F, et al. Direct determination of trace cadmium in environmental samples by dynamic reaction cell inductively coupled mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2010, 81(11):1463-1468.

Laboratory, 2016, 31(12):69 - 72.

 [20] 孙朝阳,董利明,贺颖婷,等. 电感耦合等离子体质谱 法测定地质样品中钪镓锗铟镉铊时的干扰及其消除 方法[J]. 理化检验(化学分册),2016,52(9): 1026-1030.

> Sun C Y, Dong L M, He Y T, et al. Elimination of interferences in ICP-MS determination of Sc, Ga, Ge, In, Cd and Tl in geological sample [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(9):1026 - 1030.

# Determination of Cd in Environmental Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Membrane Desolvation

WANG Lan, YANG Li-fang, TAN Xi-zao, WU Zhao-hui (State Nuclear Security Technology Center, Beijing 102401, China)

# Highlights

- Zr, Mo oxides and hydroxides have serious interference for the determination of Cd in environmental geological samples by ICP-MS.
- Membrane dissolvation can change wet aerosol which enter ICP-MS into a dry aerosol, reducing interference of the solvent for the plasma.
- Membrane dissolvation coupled with ICP-MS can directly and accurately determine Cd in the environmental geological samples. The method has a significant application value for direct determination of trace and ultramicro-trace Cd in environmental geological samples.

岩 矿 测 试 http://www.vkcs.ac.cn

Abstract: Cadmium suffers from significant Zr and Mo based oxide/hydroxide interferences during Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) analysis of environmental samples, which can result in a significant deviation of the results. Direct determination method of Cd in environmental geological samples by ICP-MS with membrane desolvation has been developed in this study. This method can effectively eliminate the interference of Zr, Mo oxides and hydroxides, and ensure the results are accurate and reliable. Compared with the conventional method of ICP-MS, the interference of Zr and Mo oxides and hydroxides can be reduced to 0. 001% when membrane desolvation is used. Meanwhile, the sensitivity of Cd can be increased 3. 5 times. Under the given conditions, the detection limit of Cd was 0.28 ng/L, the lower limit of determination was 2. 2 ng/L, and the precision (RSD, n = 12) was 2.2%. The method was applied to analyze 20 Chinese environmental geological reference materials. The analytical results are consistent



with the certificated values. It indicates that the proposed method has a great potential for the direct determination of trace or ultra-trace levels of cadmium in environmental geological samples. At the same time, the method was used to determine Cd in two comparison samples between two laboratories in 2016. This comparison was organized by the China National Nuclear Corporation. The Z-scores were 0.500 and -0.964, respectively for the two laboratories, and the absolute values of Z were less than 2.

Key words: membrane desolvation; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; cadmium; environmental geological samples