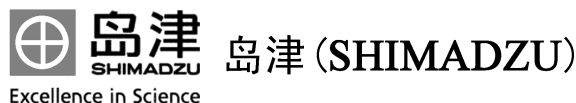


钟跃汉,王利华,孙友宝,等. ICP-MS 微量进样法直接测定海水中微量元素的含量[J].环境化学,2018,37(10):2329-2331.
ZHONG Yuehan, WANG Lihua, SUN Youbao, et al. Micro sample injection for determination of trace elements in seawater by ICP-MS[J].
Environmental Chemistry, 2018, 37(10): 2329-2331.



ICP-MS 微量进样法直接测定海水中微量元素的含量

钟跃汉¹ 王利华¹ 孙友宝² 姚劲挺¹ 黄涛宏²

(1. 岛津企业管理(中国)有限公司广州分析中心, 广州, 510010; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司上海分析中心, 上海, 200052)

摘 要 电感耦合等离子体质谱法分析海水中的微量元素,存在着样品盐分高,基体复杂,干扰严重等难点. 本文建立了使用岛津 ICPMS-2030 直接测试未经稀释海水样品的方法.方法采用岛津 LabSolutions ICPMS 软件的时间分辨测量模式,在微量进样 50 μL 、氦气碰撞的条件下同时测定多元素,并使用海水成分分析标准物质 GBW(E)080040 对方法准确性进行认证.实验结果表明,该方法操作简单、定量准确、耐受性良好,适用于海水等高盐样品的直接进样分析.

关键词 海水,微量进样,ICP-MS.

地球的水资源中,海水占了水总量的 97.3%,是水环境的主要组成,拥有丰富的资源.近些年来,人类生活生产活动过程中产生的生活污水、工业废水、农业会流水等直接排入环境水体,造成海洋污染和水质污染,直接影响到人类的人口、资源和环境.因此,海洋环境的监测是海洋环境保护和一切海洋工作的基础和技术保障,海水水质分析的数据和资料,是制订海洋环保战略方针和海洋经济计划的依据.

海水水质的监测分析,目前主要依照现行的海水监测标准《海洋监测规范》,各元素分析的标准方法以原子吸收法的使用最为广泛.原子吸收虽然具有干扰少、灵敏度高、测定速度快等优点,但多元素同时测定尚有困难.ICP-MS 用于海水的分析,具有线性范围宽、灵敏度高、可实现多元素同时测定的优点.

本文建立了微量进样的 ICP-MS 分析方法,使用岛津 ICPMS-2030 的时间分辨测量模式直接测定未经稀释的海水样品,通过测试结果准确性和内标稳定性对方法适用性进行验证.

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪,岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai(配 SIL-20AC 自动进样器,用于微量进样).

1.2 标准溶液和主要试剂

5 种金属元素标准储备液($1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;盐酸:ICP-MS 级.

1.3 实验方法

海水样品直接进样测定,进样体积 50 μL .高频功率 1.2 kw; 等离子体气流速 8.0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 辅助气流速 1.1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 载气流速 0.7 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 采样深度 5 mm; 雾室温度 5 $^{\circ}\text{C}$; 碰撞气种类及流速 He(6.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$); 池电压 -21 V; 能量过滤器电压 7.0 V; 测量模式时间分辨模式.

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HCl 的 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中,配制浓度如表 1 所示,内标元素 Y 和 Lu 在线加入,浓度分别为 Y 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Lu 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.标准曲线 R 值分别为: $R(\text{Cd}) = 0.99979$, $R(\text{Cr}) = 0.99997$, $R(\text{Cu}) = 0.99993$, $R(\text{Pb}) = 0.99951$, $R(\text{Zn}) = 0.99950$.

2.2 部分元素质量轮廓图

岛津时间分辨测量软件 LabSolutions ICPMS TRM 具有最快可达 1 ms 的分析速度,可根据需要实现多个元素的同时监控测定.在时间分辨模式下,软件具备内标实时校正功能,可通过自动加入内标的方式逐点校正目标元素信号,以获得消除基体影响的测试强度,从而实现准确定量.高压输液进样的方式可有效提升分析速度,在 1.5 min 的时间内即可完成

样品的测定.

表 1 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数(amu)	标准曲线浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Cd	114	0	0.5	2.0	5.0	10	20
Cr	52	0	2.0	5.0	10	20	50
Cu	63	0	2.0	5.0	10	20	50
Pb	208	0	0.5	2.0	5.0	10	20
Zn	66	0	2.0	5.0	10	20	50

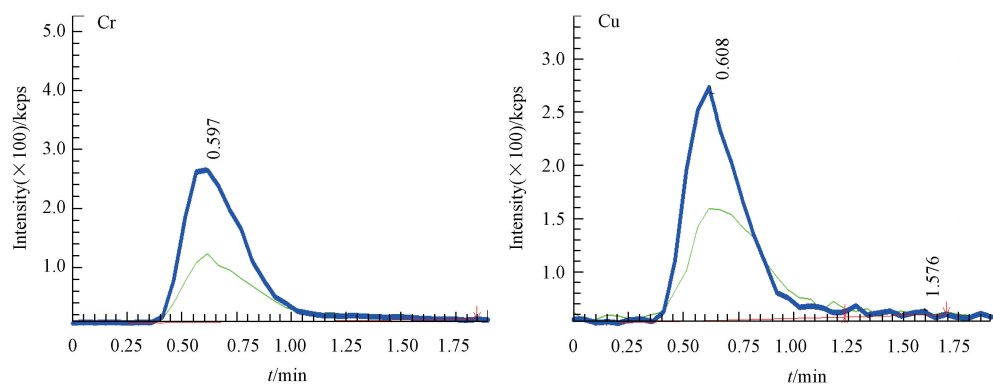


图 1 Cr 和 Cu 元素质量轮廓图

2.3 检出限

在进样体积为 50 μL 时,对浓度为 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 样品溶液考察镉、铬、铜、铅和锌元素的信噪比,折算信噪比 $S/N=3$ 时检出限以及 $S/N=10$ 定量限,结果如下:

表 2 灵敏度实验结果

名称	仪器检出限 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	仪器定量限 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cd	0.18	0.6
Cr	0.48	1.6
Cu	0.54	1.8
Pb	0.42	1.4
Zn	0.75	2.5

2.4 准确性研究

使用 ICPMS-2030 直接测定海水成分分析标准物质 GBW(E) 080040 中的镉、铬、铜、铅和锌元素含量.实验结果见表 3.

表 3 海水样品分析结果

元素	校正内标	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	测定结果/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Cd	^{175}Lu	1.00 ± 0.06	1.05
Cr	^{89}Y	5.0 ± 0.4	4.7
Cu	^{89}Y	5.0 ± 0.4	4.8
Pb	^{175}Lu	10.0 ± 0.6	11.2
Zn	^{89}Y	70 ± 3	68

以 25℃ 时的密度 = 1.023 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 转换测定结果单位

2.5 稳定性研究

以含有内标元素 Y 和 Lu 的海水样品每隔 5 min 进样分析,连续测定 2 h,以内标元素峰面积的百分回收比作图,制得 2 h 的内标波动图如下:

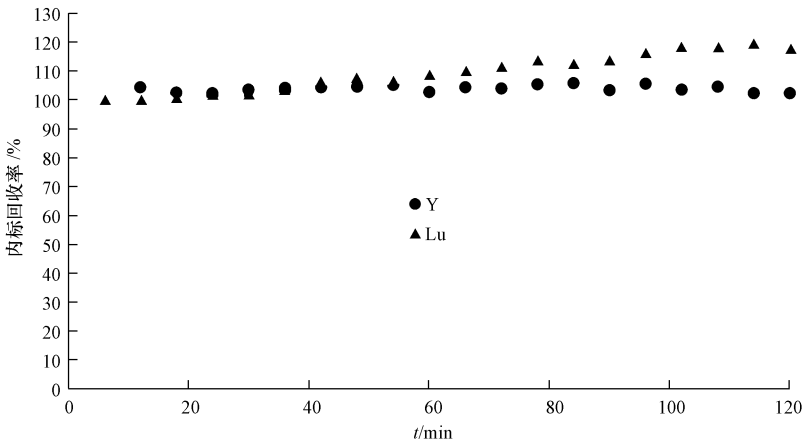


图 2 内标信号波动廓图

3 结论

使用岛津公司 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪的微量进样模式直接分析海水样品,可大幅减少盐分在接口的累积,高灵敏度氦气碰撞模式测定,可有效消除由于复杂基体引起的多原子离子干扰.采用该方法分析海水样品,分析结果与标准值吻合,方法准确性高.连续进样 2 h 监控内标信号波动,内标稳定性良好.该方法能满足对海水样品中微量元素的准确快速分析.