

ICPMS-2030 测定海水中重金属元素含量

ICPMS-156

摘要: 利用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030、使用标准加入法测定了海水中溶解态有毒有害元素含量。分析结果显示,该方法检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ ~1.00 $\mu\text{g/L}$,各元素 0.1~5 $\mu\text{g/L}$ 加标回收率为 80.2%~119%,准确度良好,5 小时海水加标 (+1 $\mu\text{g/L}$) 样品结果变化在 10% 以内,该方法可用于海水中元素含量的分析测定,满足海水环境监测需求。

关键词: ICP-MS 海水 重金属 元素

海洋覆盖了地球大部分的区域,是人类和海洋生物重要的生存、活动场所。由于人类活动的扩展及工业化、全球化发展进程,人类活动对海洋环境影响越来越大,海洋污染愈加严重,海水水质监测成为环境监测的重要内容。中国海水水质标准 (GB 3097-1997) 规定了海水中汞、镉、铅、铬、六价铬、砷、铜、锌、硒、镍等元素限量值 (表 1)。

海水含盐量为 35 g/L 左右,除大量的氯化钠外,还包括钙、镁、硫酸根等离子,但海水中的砷、镉等有毒有害金属含量通常都比较低,高盐基体严重影响分析仪器对重金属元素含量的准确测定。传统的海水元素检测主要使用原子吸收法、原子荧光法、紫外分光光度法、伏安法等,存在灵敏度或工作效率等问题。

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 作为多元素分析方法,具有应用范围广、分析速度快、灵敏度高、线性范围宽等特点,能实现不同含量的多元素同时分析。但是海水高盐度易引起 ICP-MS 采样锥和截取锥锥口积盐、灵敏度急剧变化,同时基体形成的多原离子对相关元素测定造成较大的干扰影响。海水元素分析一是通过元素富集和基体分离,二是稀释减少含盐量。基体分离与富集技术可以实现超痕量海水元素的分析,但是元素富集分离费力耗时,不利于大批量海水样品分析。

本文使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030、标准加入法测定海水中多种溶解态金属元素含量。

表 1 海水水质标准 (GB 3097-1997) 元素限量

元素	单位	I 类	II 类	III 类	IV 类
汞	$\mu\text{g/L}$	0.05	0.2	0.2	0.5
镉	$\mu\text{g/L}$	1	5	5	10
铅	$\mu\text{g/L}$	1	5	10	50
六价铬	$\mu\text{g/L}$	5	10	20	50
总铬	$\mu\text{g/L}$	50	100	200	500
砷	$\mu\text{g/L}$	20	30	50	50
铜	$\mu\text{g/L}$	5	10	50	50
锌	$\mu\text{g/L}$	20	50	100	500
硒	$\mu\text{g/L}$	10	20	20	50
镍	$\mu\text{g/L}$	5	10	20	50

■ 实验部分

1.1 仪器设备

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 仪器条件

表 2 ICP-MS 分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气	9.0 L/min
辅助气	1.10 L/min	载气	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流雾室	雾化室温度	5°C
采样深度	8.0 mm	采样锥 / 截取锥	铜锥 / 镍锥
碰撞气	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-40 V	能量过滤器电压	6.0 V

■ 样品前处理

使用 0.45 μm 滤膜过滤样品、1% 硝酸稀释 10 倍,同时做加标回收试验,使用混合标准溶液① (AccuStandard LPCS-01, 20 mg/L) 分别加标 0.1、0.5、1.0、5.0 μg/L。

■ 结果与讨论

3.1 标准曲线和检出限

为匹配高盐基体,使用标准加入法测试,在稀释 10 倍海水样品中加入适量混合标准溶液② (AccuStandard MEMCHKA1-R1, 20 mg/L), 加标浓度分别为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.0、5.0、10.0 μg/L, 部分元素标准曲线线性见图 1~ 图 4 (使用浓度权重)。为改善高盐基体对高电离能元素 As、Se 等元素灵敏度的影响,内标溶液中加入 10% 异丙醇作为有机改性剂 (在线内标加入样品和内标进样体积比约 9:1)。

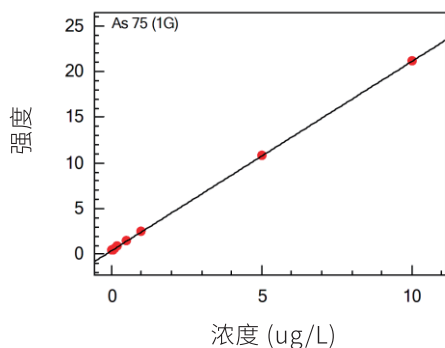


图 1 砷 (As) 标准曲线, $r=0.9999$

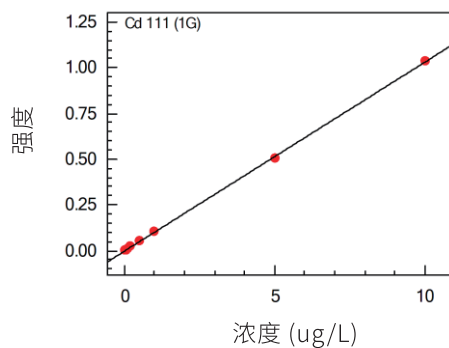


图 2 镉 (Cd) 标准曲线, $r=0.9999$

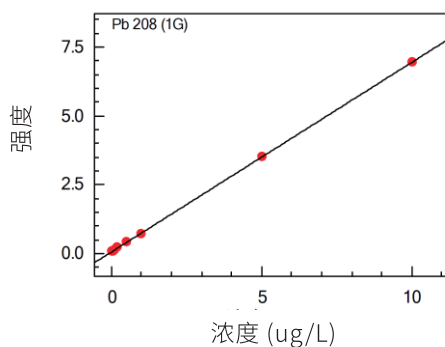


图 3 铅 (Pb) 标准曲线, $r=0.9999$

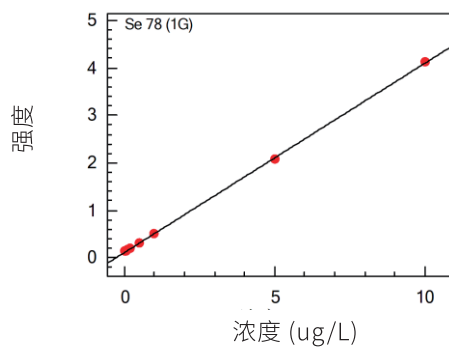


图 4 硒 (Se) 标准曲线, $r=0.9999$

连续测定空白盐溶液 7 次，计算方法检出限（MDL），各元素方法检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 $\mu\text{g/L}$ ，详细结果见表 3，满足海水质量标准中各元素限量检测需求。

表 3 元素方法检出限

元素	质量数	MDL ($\mu\text{g/L}$)
As	75	0.40
Ba	137	0.90
Cd	111	0.10
Co	59	0.10
Cr	52	1.00
Cu	65	0.70
Mn	55	0.80
Mo	95	0.90
Ni	60	0.40
Pb	208	0.20
Sb	121	0.20
Se	78	1.00
Zn	66	0.90

3.2 样品结果

开机点火后，以样品连续进样约 30 min 稳定后仪器调谐，取稀释 10 倍的海水及加标样品进样测定，结果见表 4，各元素 0.1~5 $\mu\text{g/L}$ 加标回收率为 80.2~119%。加标样品 (+1 $\mu\text{g/L}$) 5 小时测定结果变化图见图 5，在 5 小时内样品结果变化在 10% 以内，稳定性良好。

表 4 海水测试结果

元素	质量数	测试值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%) (n=24)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (% , n=12)			
					0.1 $\mu\text{g/L}$	0.5 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$	5 $\mu\text{g/L}$
As	75	0.19	5.35	1.90	101	101	98.1	99.1
Ba	137	3.46	5.01	34.6	-	110	101	108
Cd	111	0.01	13.6	0.10	99.9	99.2	98.2	99.7
Co	59	0.05	5.89	0.50	107	104	104	105
Cr	52	0.66	10.3	6.60	-	101	99.2	100
Cu	65	0.34	8.82	3.40	119	101	99.8	101
Mn	55	3.10	1.73	31.0	-	106	103	104
Mo	95	1.16	4.15	11.6	-	97.9	93.2	94.6
Ni	60	0.23	7.55	2.30	112	98.7	99.3	98.4
Pb	208	0.13	3.10	1.30	97.1	97.4	98.1	99.8
Sb	121	0.21	2.32	2.10	106	105	105	106
Se	78	0.30	9.58	3.00	97.0	101	99.6	99.5
Zn	66	1.25	6.13	12.5	-	80.2	83.9	97.8

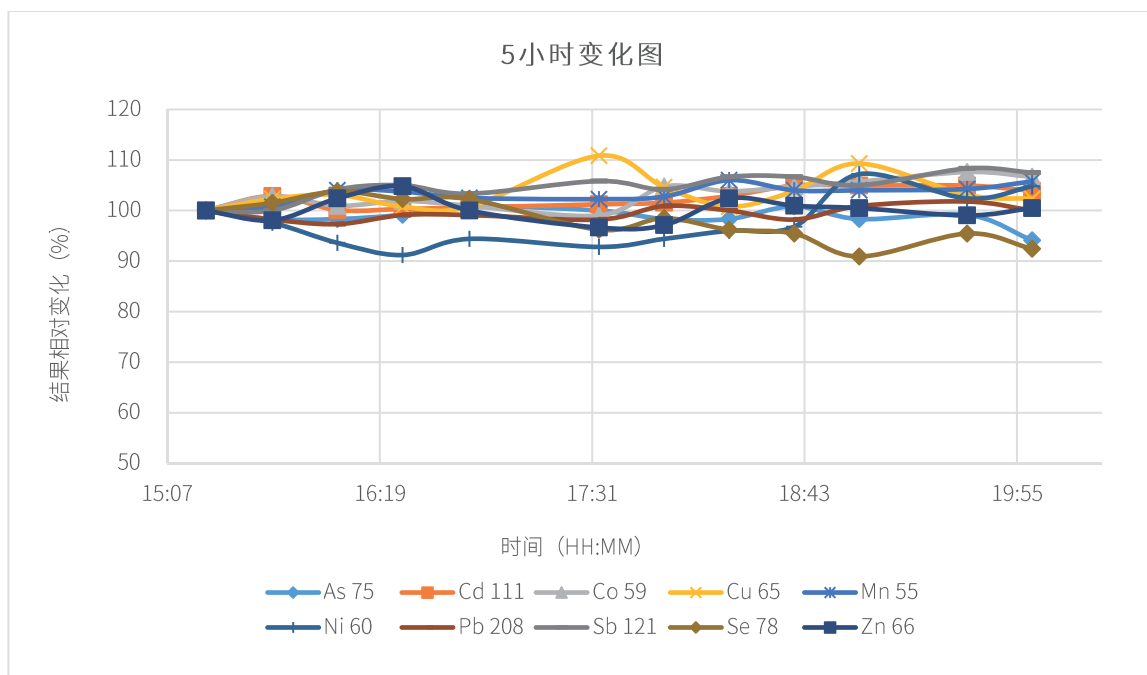


图 5 海水加标样品 (+1 μg/L) 5 小时结果相对变化图

■ 结论

使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了海水中元素含量。该方法灵敏度高，多元素分析速度快，满足海水有毒有害元素含量的分析测定。岛津 ICPMS-2030 通过采用微型炬管、Eco 模式和工业氩气，可大幅度减少实验室的运行成本。全中文 LabSolutions ICPMS 智能化软件，操作简单，具备方法开发助手和结果诊断功能，缩短方法建立和数据处理时间。

岛津应用云

