

ICP-MS 元素间校正 (IEC) 评估水样锶双电荷对钙的影响

ICPMS-086

摘要：使用岛津 ICPMS-2030 工作站 LabSolutions ICPMS 元素间校正 (IEC) 功能评估了水样中锶 (Sr) 双电荷对钙 (Ca) 测定的影响。分析结果表明，含锶水样中锶双电荷对钙的测定存在明显的干扰，本试验仪器状态下单位浓度 (mg/L) 的 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{88}Sr 对 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 的双电荷影响浓度分别为 0.69、57.5、29.9 mg/L，使用 IEC 校正能有效消除常规水样中锶双电荷的影响。 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 检出限分别为 4.54、42.2、7.87 $\mu\text{g/L}$ 。根据实验结果， ^{84}Sr (0.56%) 双电荷对 ^{42}Ca (0.647%) 的干扰影响相对较少，比常用的丰度最高的质量数 ^{44}Ca (2.086%) 更适合含锶水样中钙的测定。IEC 校正后自来水、矿泉水中 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 测定结果一致，加标回收率 99.3%~101%，满足水样中钙的准确分析。

关键词： ICP-MS 元素间校正 IEC 水样 锶 双电荷 钙

钙 (Ca) 是生物必须的元素，对人体发育及身体机能调节起到重要作用。钙也是自然界最常见的元素之一，地表水、地下水等水体中都含有钙，饮用水含钙、镁过高，易导致水硬度大，《GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准》规定了钙的 (总硬度) 浓度限值。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是检测钙的常用方法之一，但是一般 ICP-MS 中使用氩气作为等离子体气， ^{40}Ar 对钙丰度最高的 ^{40}Ca (96.9%) 存在同量异位素干扰，正常模式下无法测定，一般都是选择质量数 ^{44}Ca (2.086%)、 ^{43}Ca (0.135%)、 ^{42}Ca (0.647%) 来检测。国内目前使用 ICP-MS 测定水样的标准有环保领域的 HJ 704 和饮用水行业的 GB/T 5750.6。

锶 (Sr) 是一种毒性低、对人体有益的元素，中国地表淡水锶含量 13~300 $\mu\text{g/L}$ ，平均值为 119 $\mu\text{g/L}$ ，矿泉水、深井水锶含量为 204~500 $\mu\text{g/L}$ 。锶的同位素有 ^{84}Sr (0.56%)、 ^{86}Sr (9.86%)、 ^{87}Sr (7.00%)、 ^{88}Sr (82.58%)。锶的第二电离能为 11.03 eV，低于氩第一电离能 15.75 eV，在高温等离子体中易形成双电荷离子，而且 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 质量数丰度均很低、质量数小，Sr 双电荷对 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 产生质谱干扰。

岛津 ICPMS-2030 工作站 LabSolutions ICPMS 具备元素间校正 (IEC) 功能，可在线对双电荷干扰进行校正。本文利用 IEC 功能评估水样中锶双电荷对钙测定的干扰影响。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪。

1.2 分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表1 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	等离子体气流速	9.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

1.3 样品前处理

取适量水样，加入少量硝酸酸化。

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

用 0.2% HNO₃ 将钙溶液稀释为 0、1、5、10、20、100 mg/L 的标准序列；锶 0、0.1、0.2、0.5、1、2、5 mg/L。标准曲线及检出限见图 1、表 2，⁴²Ca、⁴³Ca、⁴⁴Ca 检出限分别为 4.54、42.2、7.87 μg/L。

表2 仪器检出限

元素	质量数	内标	检出限(μg/L)
Ca	42	⁴⁵ Sc	4.54
Ca	43	⁴⁵ Sc	42.2
Ca	44	⁴⁵ Sc	7.87
Sr	84	⁷² Ge	2.13E-03
Sr	86	⁷² Ge	3.41E-05
Sr	88	⁷² Ge	1.78E-05

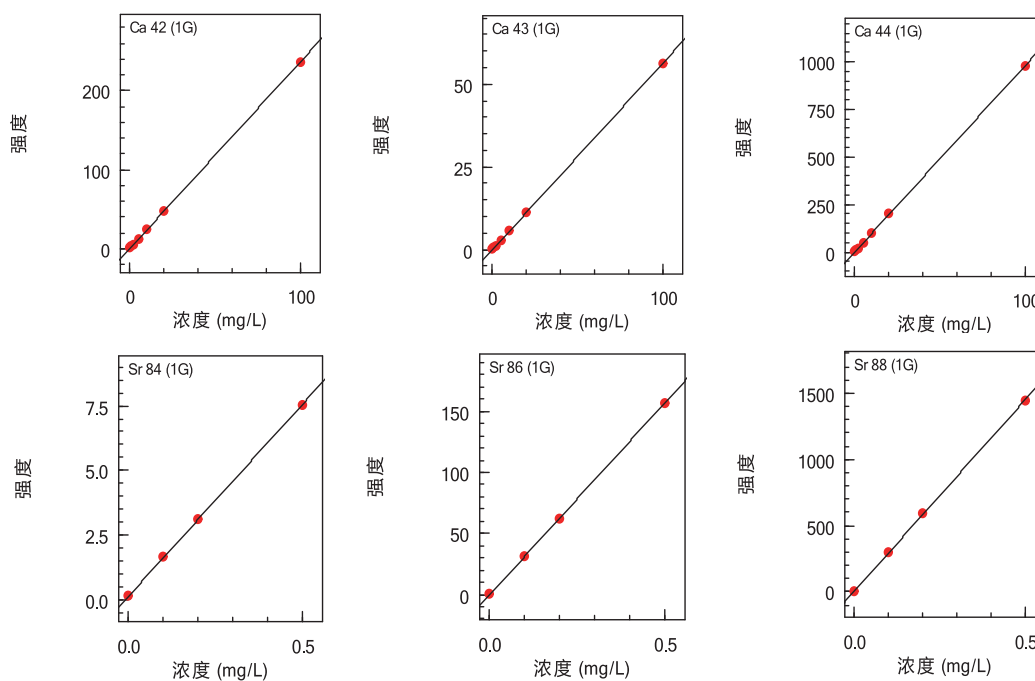


图1 钙和锶标准曲线

2.2 锶双电荷影响

在没有干扰的情况下，同一元素不同质量数由于丰度差异，单位浓度响应强度不同，但是在满足灵敏度和无干扰情况下、不同质量数测定结果通常不会有显著性差异。分别测定只含 Sr 的系列溶液，依据 Sr 双电荷 (m/z) 对应的 Ca 质量数强度、换算浓度对 Sr 浓度做回归曲线，相关关系图见图 2、图 3。如图所示，⁸⁴Sr、⁸⁶Sr、⁸⁸Sr 分别对 ⁴²Ca、⁴³Ca、⁴⁴Ca 的质量数产生明显的双电荷干扰，在本试验仪器状态下双电荷产率平均为 10.5% 左右，单位浓度 (mg/L) 的 ⁸⁴Sr、⁸⁶Sr、⁸⁸Sr 对 ⁴²Ca、⁴³Ca、⁴⁴Ca 的双电荷影响相对强度 (内标校正后) 为 1.62、32.3、289 kcps，换算为相应 Ca 浓度分别为 0.69、57.5、29.9 mg/L。由于 ⁴³Ca (0.135%) 丰度最低，且 ⁸⁶Sr (9.86%) 丰度较高，双电荷对质量数 ⁴³Ca 影响最大。这是由于 Sr 质量数是 Ca 的两倍，在碰撞池模式下，钙质量数轻、丰度低，碰撞后损失能量较锶高，导致锶双电荷干扰影响增大。

为验证 IEC 校正效果，根据水体中常规锶含量，分别制备了含 Sr 0.1、0.2、0.5 mg/L 的 0.5、1、5、10、20 mg/L 系列浓度 Ca 溶液，测试结果见表 3。如结果所示，由于受到 Sr 双电荷干扰，未进行 IEC 校正时 ⁴²Ca、⁴³Ca、⁴⁴Ca 结果均不同程度增大，经 IEC 校正后钙 ⁴²Ca、⁴³Ca、⁴⁴Ca 回收率大多在 90~110%。但是在 Ca/Sr 浓度比小于 2.5 时，⁴²Ca、⁴³Ca 回收率偏高，Ca/Sr 浓度比小于 10 时 ⁴⁴Ca 回收率偏低。由于饮用水、矿泉水等水体通常具有几至几十毫克每升的钙浓度，而锶含量一般低于 0.5 mg/L，IEC 功能可校正水样中锶双电荷对钙测定的干扰。除 ⁴⁰Ca (96.9%) 外，⁴⁴Ca (2.086%)、⁴³Ca (0.135%)、⁴²Ca (0.647%) 丰度都较低，在实际测试中较多的使用丰度最大的 ⁴⁴Ca，根据试验结果，⁸⁴Sr 的丰度是最低的 (0.56%)，对 ⁴²Ca 的结果影响较少，双电荷相对干扰影响最低，更适合测试水样中钙元素浓度。

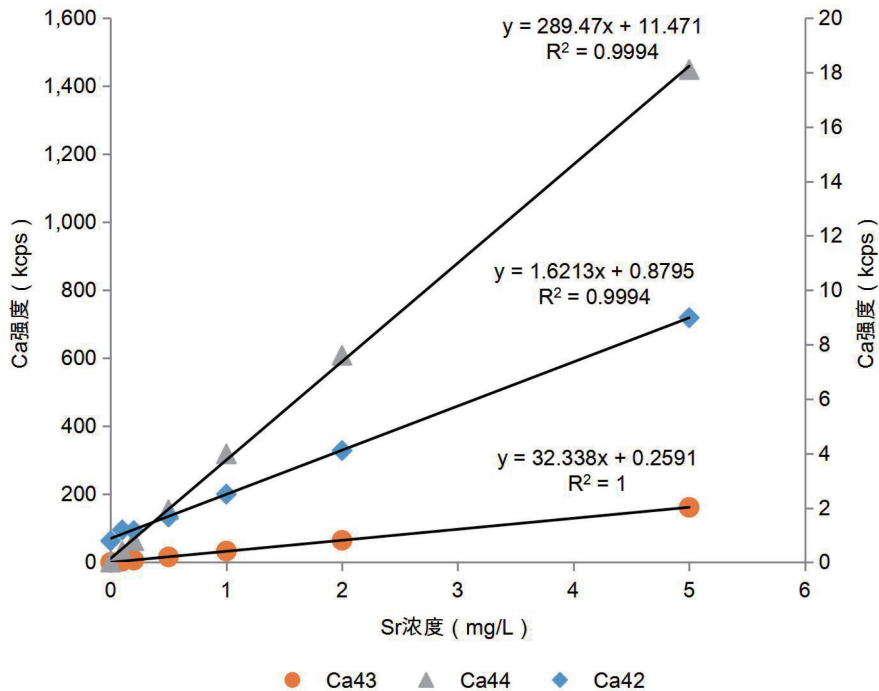


图2 锶双电荷对钙 (强度) 的影响 (⁴²Ca-右侧纵坐标)

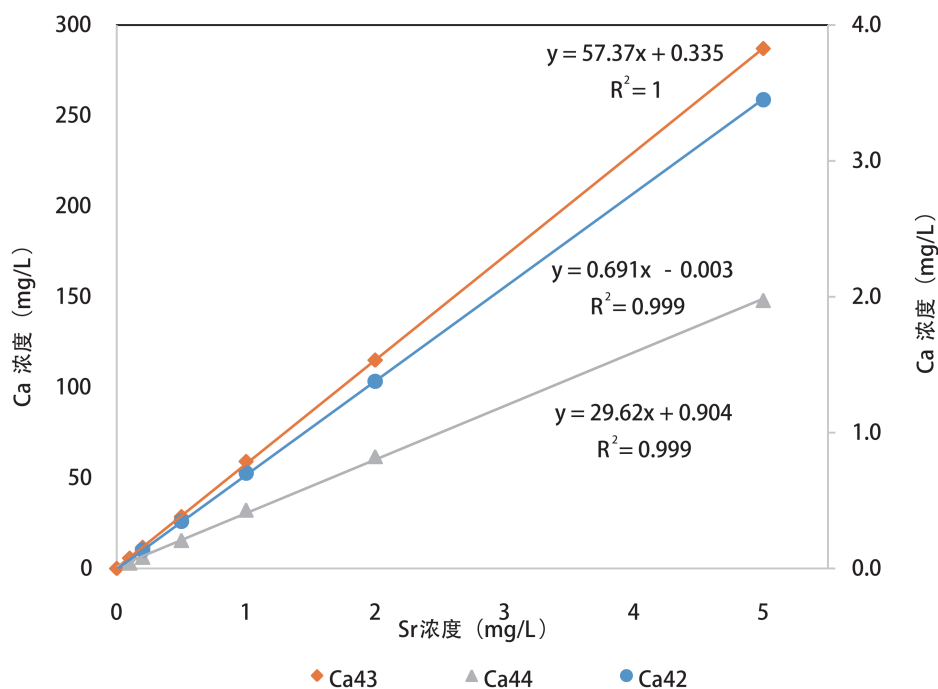


图3 锶双电荷对钙（浓度）的影响（⁴²Ca-右侧纵坐标）

表3 锶对不同浓度钙的双电荷影响（mg/L）

Sr	Ca	⁴² Ca			⁴³ Ca			⁴⁴ Ca		
		无IEC	IEC	回收率(%)	无IEC	IEC	回收率(%)	无IEC	IEC	回收率(%)
0.1	0.5	0.45	0.49	97.2	5.64	0.34	67.4	3.30	0.25	49.6
	1	0.93	0.97	96.7	6.25	0.91	90.6	3.79	0.77	76.5
	5	5.10	5.13	103	10.5	5.36	107	8.11	5.20	104
	10	9.98	10.0	100	15.1	9.63	96.3	13.2	10.1	101
	20	20.0	20.0	100	25.0	19.6	98.0	23.4	20.3	102
0.2	0.5	0.67	0.73	146	11.1	0.51	101	6.32	0.35	69.0
	1	1.08	1.14	114	11.6	0.90	90.3	6.76	0.76	75.6
	5	4.93	5.00	100	15.3	4.66	93.2	10.7	4.69	93.8
	10	10.2	10.2	102	20.9	9.95	99.5	16.4	10.3	103
	20	20.4	20.5	103	30.9	20.3	102	26.7	20.7	104
0.5	1	1.35	1.50	150	28.4	1.07	107	16.0	1.38	138
	5	5.66	5.83	117	34.0	5.54	111	21.0	5.76	115
	10	10.4	10.6	106	37.3	10.5	105	25.2	11.0	110
	20	21.0	21.1	106	47.6	21.3	107	35.7	21.7	109

2.3 样品测试结果

取自来水和市售矿泉水平行三份,按前处理步骤处理后测定,结果见表4。由于测试样品Ca浓度较高,Sr双电荷对 ^{42}Ca 影响最低, ^{42}Ca 校正前后无明显差异,而 ^{44}Ca 、 ^{43}Ca 结果均增大,经IEC校正后 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 测量结果无显著性差异,重复性良好。样品加标结果见表5, ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 样品加标回收率为99.3%~101%,锶加标回收率为91.1%。

表4 自来水及矿泉水中钙和锶测定结果

样品	IEC校正	$^{42}\text{Ca}(\text{mg/L})$		$^{43}\text{Ca}(\text{mg/L})$		$^{44}\text{Ca}(\text{mg/L})$		Sr ($\mu\text{g/L}$)
		测定值	RSD(%)	测定值	RSD(%)	测定值	RSD(%)	
自来水1	有	17.6	0.71	17.1	1.00	17.4	0.81	260
	无	17.5	0.71	30.2	0.56	24.9	0.66	
自来水2	有	55.2	0.09	53.4	0.01	55.3	0.09	323
	无	55.1	0.09	70.4	0.07	64.7	0.15	
矿泉水	有	14.1	1.42	13.9	1.81	14.3	1.75	99.1
	无	14.1	1.07	18.8	1.60	17.2	1.46	

表5 自来水加标测试结果

样品	$^{42}\text{Ca}(\text{mg/L})$	$^{43}\text{Ca}(\text{mg/L})$	$^{44}\text{Ca}(\text{mg/L})$	Sr($\mu\text{g/L}$)
自来水1	17.6	17.1	17.4	260
加标量	10.0	10.0	10.0	200
加标结果	27.6	27.0	27.5	442
回收率(%)	100	99.3	101	91.1

结论

使用岛津ICPMS-2030工作站LabSolutions ICPMS内置的元素间校正(IEC)功能评估了水样中锶双电荷对钙测定的影响。通过试验比较了水样中不同浓度锶对常用质量数 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 及含高低浓度钙样品测定的影响,并加标测试自来水及矿泉水样品,验证了IEC功能校正的准确性。该方法操作简单,可有效消除水样中锶双电荷对钙测定的影响。

参考文献:

秦俊法,潘伟清.饮用天然矿泉水的锶限量指标[J].广东微量元素科学,2001,8(1):11-15.