

ICPMS-2030 微量进样法直接测定海水中的微量元素

ICPMS-047

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 μ L、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 ICPMS-2030

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，具有着丰富的资源。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。

实验部分

1.1 仪器

本岛津 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 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HCl 为 ICP-MS 级试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

海水样品直接测定。

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

炬管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5 $^{\circ}$ C

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

SIL-20AC 进样参数：

进样体积：50 μ L

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0 V

进样速度：0.5 mL/min

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 μg/L，Lu 10 μg/L。

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(μg/L)					
		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

注：所有元素使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

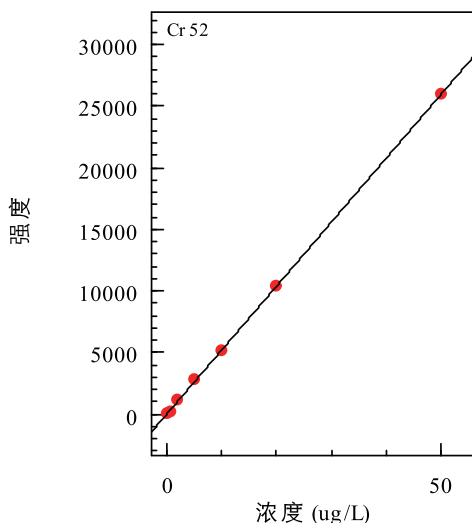


图1 Cr元素的标准曲线 $r=0.99997$

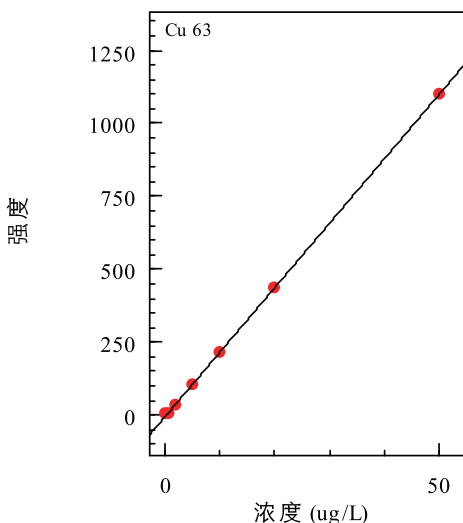


图2 Cu元素的标准曲线 $r=0.99993$

2.3 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实时监控测定。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。

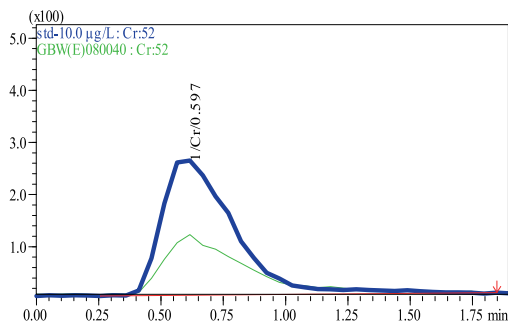


图3 Cr元素质量轮廓图

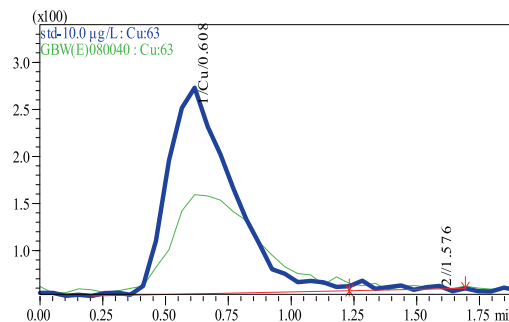


图4 Cu元素质量轮廓图

2.4 检出限考察

在进样体积为 50 μL 时, 对浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 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, 以 25°C 时的密度 $d=1.023\text{ g/mL}$ 计算方法检出限, 结果如下:

表2 灵敏度考察结果

名称	仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	仪器定量限 ($\mu\text{g/L}$)	方法定量限 ($\mu\text{g/kg}$)
Cd	0.18	0.19	0.6	0.6
Cr	0.48	0.49	1.6	1.7
Cu	0.54	0.56	1.8	1.9
Pb	0.42	0.43	1.4	1.5
Zn	0.75	0.77	2.5	2.6

2.5 海水样品分析结果

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($\mu\text{g/kg}$)	测定结果($\mu\text{g/kg}$)
Cd	^{175}Lu	1.00 \pm 0.06	1.05
Cr	^{89}Y	5.0 \pm 0.4	4.7
Cu	^{89}Y	5.0 \pm 0.4	4.8
Pb	^{175}Lu	10.0 \pm 0.6	11.2
Zn	^{89}Y	70 \pm 3	68

2.6 稳定性考察

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 小时, 以内标元素峰面积的百分回收比作图, 制得 2 小时的内标波动图如下:

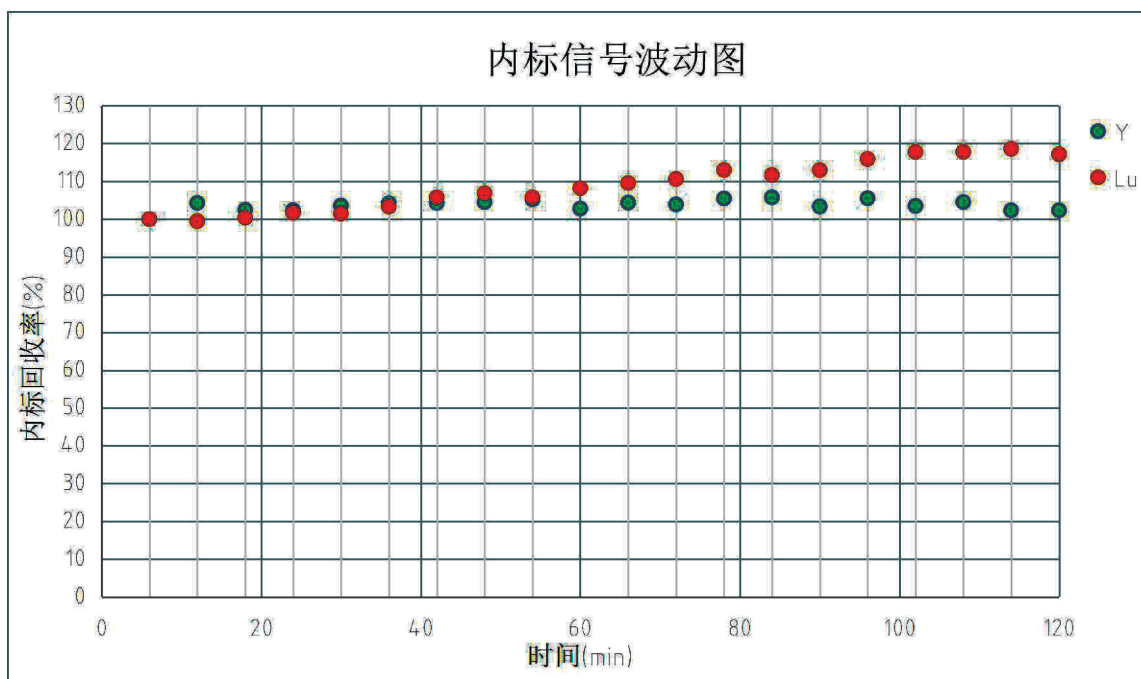


图5 内标信号波动图

■ 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 小时监控内标信号波动，内标稳定性良好。该方法能满足对海水样品中微量元素准确快速分析。