

智能软件在 ICP-MS 法分析广东多金属矿区沉积物中的应用

ICPMS-024

摘要：采用王水体系微波消解样品，使用 LabSolutions ICPMS 软件的助手功能选择分析条件，岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱测定了广东多金属矿区沉积物 GBW07312(GSD-12) 中的多种金属元素。结果表明，该方法检出限低，定量准确，测定值与标准值吻合；样品测定精密度好 (RSD 小于 2%)，该方法建立过程简单，易操作，适用于大批量沉积物样品的分析。

关键词：智能软件 沉积物 ICPMS-2030

多金属矿区的沉积物中，含有元素种类繁多，基体复杂。采用 ICP-MS 法测定此类样品中的微量痕量元素含量时，元素之间由于难熔氧化物、双电荷、同量异位素等引起难以消除的相互干扰，诸如 Nd、Sm 的存在会干扰 As 的测定，Zr 的存在会干扰 Cd 的测定，Fe 含量过高可能会干扰 Ni、Zn、Cu 的测定，Ti 的含量过高可能会对 Zn 存在干扰等。分析此类样品时，选择正确的

池气体条件、合适的质量数和恰当的校正内标是进行准确定量的关键。往往需要分析者充分了解样品信息并具备一定的经验。

本文借助岛津 ICPMS-2030 独特的软件助手，演示一键式建立广东多金属矿区沉积物中金属元素的分析方法，并通过分析结果对条件的适用性进行验证。

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 样品前处理

称取 0.1 g (精确至 0.0001 g) 广东多金属矿区沉积物 (GBW07312) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 6 mL 王水，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中消解。消解结束后冷却至室温，打开密闭消解罐，用慢速定量滤纸将提取液过滤至 100 mL 容量瓶中，待提取液滤尽后，用 0.5 mol/L 的硝酸清洗消解罐内壁至少 3 次，清洗液一并过滤至容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。

1.3 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

矩管类型：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℃

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0V

■ 一键式方法建立过程

2.1 定性分析

选用定性分析模式，分别对样品空白和待分析样品 GBW07312(GSD-12) 进行全质量范围扫描，得到所有元素的定性分析结果。

2.2 方法开发助手设定分析条件

点击 LabSolutions ICPMS 中的“方法开发助手”，按照向导提示分别选择用于判定的空白样品和待分析样品，根据提示选择需要进行定量分析的元素，助手自动依据待分析样品的定性结果推荐标准曲线最高点浓度值和分析质量数，下一步依据助手提供的可选择的内标元素选择用于校正的内标，结合实验室的质量控制要求，设定相应校准曲线点数，完成分析方法的建立。如下截图所示：



图1 分析方法建立步骤一



图2 分析方法建立步骤二

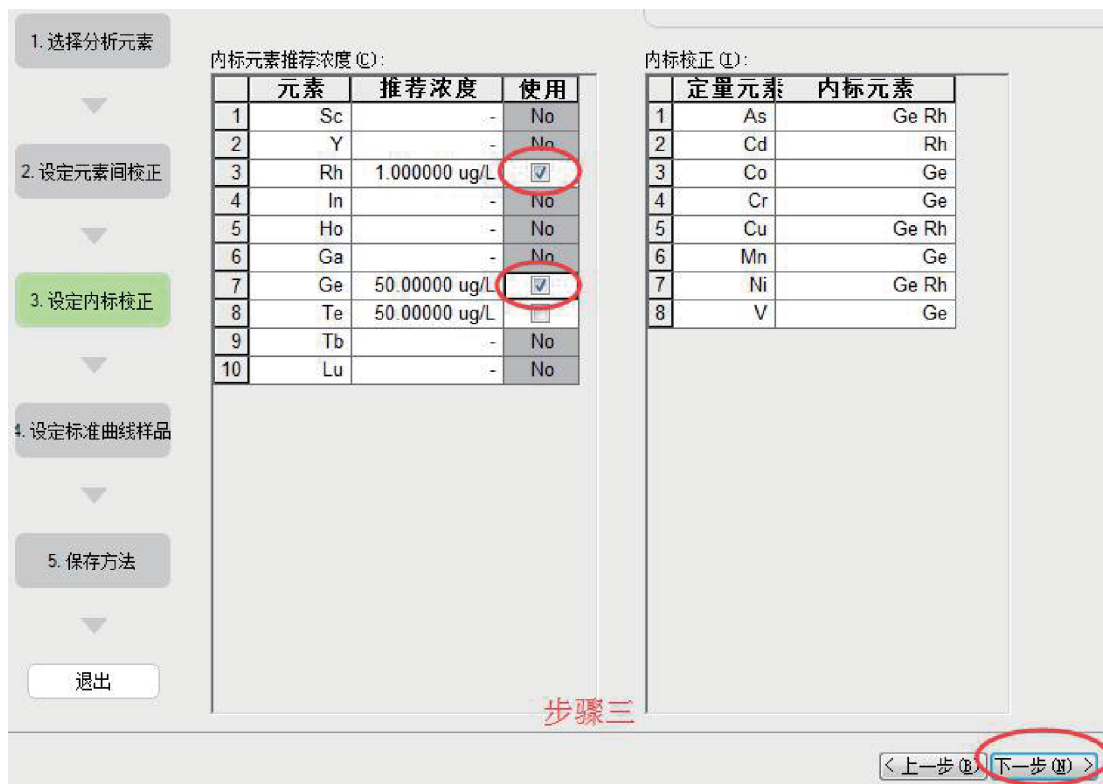


图3 分析方法建立步骤三



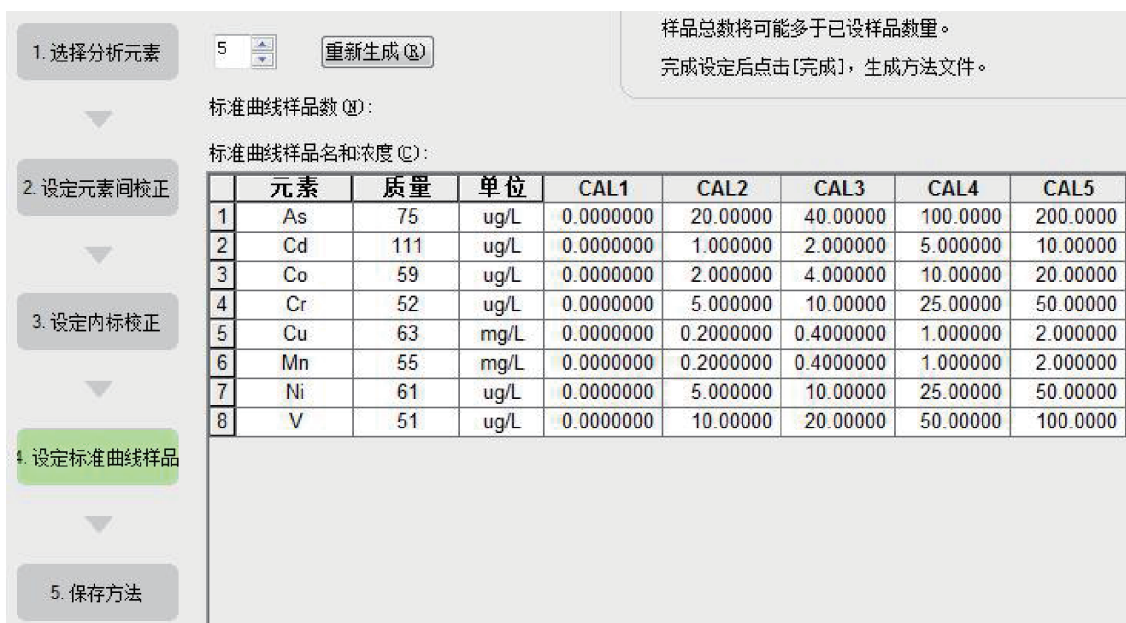
图4 分析方法建立步骤四

结果与讨论

3.1 标准曲线溶液配制

依据方法开发助手的设定，配制介质为 0.5 mol/LHNO₃ 的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni 和 V 元素不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，配制浓度如下截图所示，内标元素 Ge 500 μg/L、Rh 10 μg/L 在线加入。

表1 标准溶液浓度及分析质量数



1. 选择分析元素 5 重新生成 (R)

标准曲线样品数 (N):

标准曲线样品名和浓度 (C):

	元素	质量	单位	CAL1	CAL2	CAL3	CAL4	CAL5
1	As	75	ug/L	0.0000000	20.00000	40.00000	100.0000	200.0000
2	Cd	111	ug/L	0.0000000	1.000000	2.000000	5.000000	10.00000
3	Co	59	ug/L	0.0000000	2.000000	4.000000	10.00000	20.00000
4	Cr	52	ug/L	0.0000000	5.000000	10.00000	25.00000	50.00000
5	Cu	63	mg/L	0.0000000	0.2000000	0.4000000	1.000000	2.000000
6	Mn	55	mg/L	0.0000000	0.2000000	0.4000000	1.000000	2.000000
7	Ni	61	ug/L	0.0000000	5.000000	10.00000	25.00000	50.00000
8	V	51	ug/L	0.0000000	10.00000	20.00000	50.00000	100.0000

2. 设定元素间校正

3. 设定内标校正

4. 设定标准曲线样品

5. 保存方法

注：所有元素使用氦气碰撞模式

3.2 部分元素标准曲线如下:

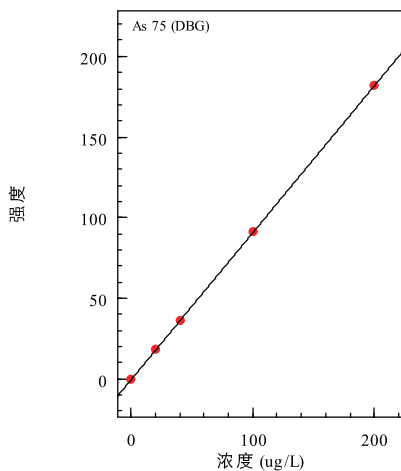


图5 As元素的标准曲线 $r=1.00000$

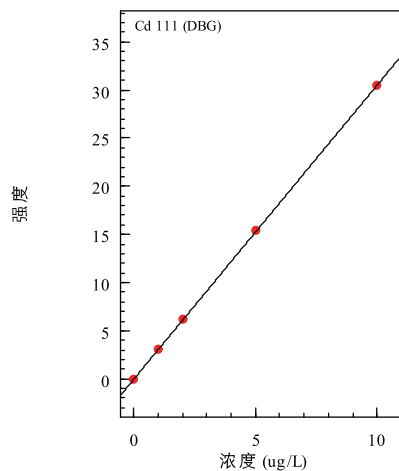


图6 Cd元素的标准曲线 $r=0.99998$

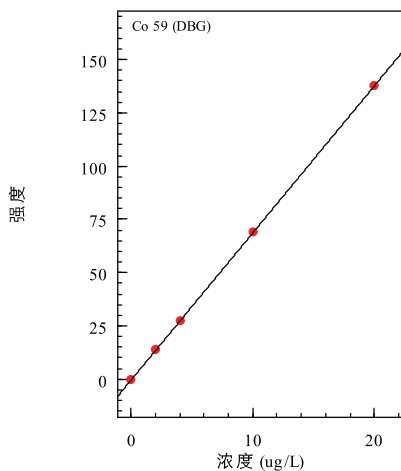


图7 Co元素的标准曲线 $r=0.99999$

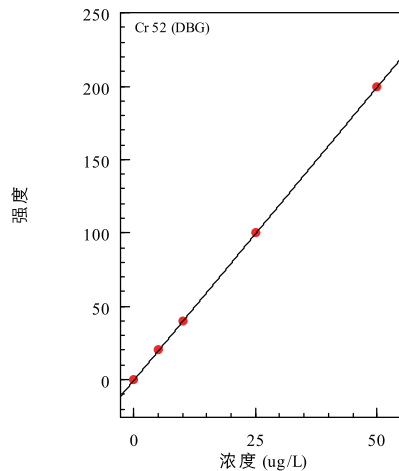


图8 Cr元素的标准曲线 $r=1.00000$

3.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。

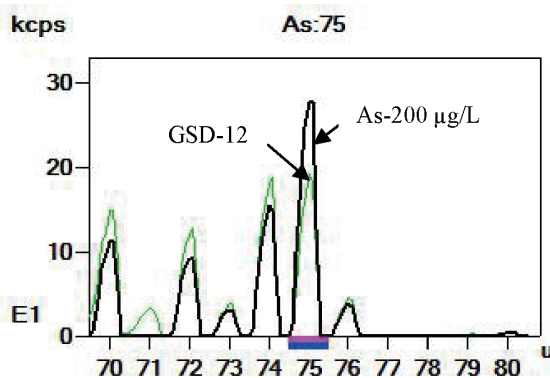


图9 As元素质量轮廓图

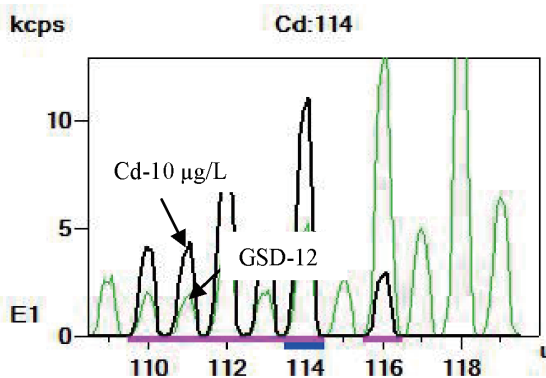


图10 Cd元素质量轮廓图

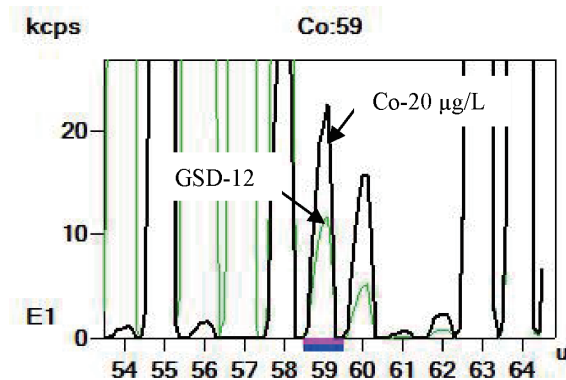


图11 Co元素质量轮廓图

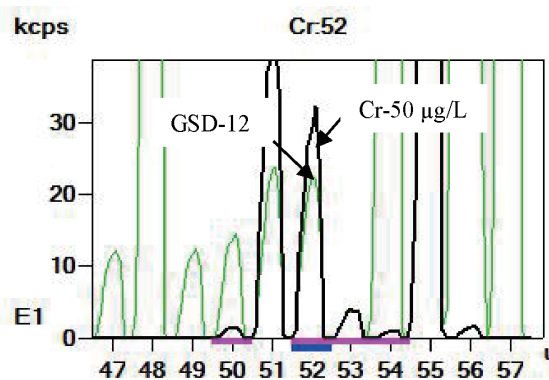


图12 Cr元素质量轮廓图

3.4 分析结果诊断

岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。下图是“诊断助手”对此次分析结果进行诊断的情况。

样品名	As 75 (DBG) 定量平均 ug/g	As 75 (DBG) 诊断	Cd 111 (DBG) 定量平均 ug/g	Cd 111 (DBG) 诊断	Co 59 (DBG) 定量平均 ug/g	Co 59 (DBG) 诊断	Cr 52 (DBG) 定量平均 ug/g	Cr 52 (DBG) 诊断
GSD-12	116	Best	4.24	Best	9.02	Best	32.1	Best
样品名	Cu 63 (DBG) 定量平均 ug/g	Cu 63 (DBG) 诊断	Mn 55 (DBG) 定量平均 ug/g	Mn 55 (DBG) 诊断	Ni 61 (DBG) 定量平均 ug/g	Ni 61 (DBG) 诊断	V 51 (DBG) 定量平均 ug/g	V 51 (DBG) 诊断
GSD-12	1260	Best	1410	Best	13.1	Best	50.7	Best

图13 “诊断助手”对结果诊断图

3.5 样品分析结果

使用方法开发助手一键建立方法，ICPMS-2030 直接测定成分分析标准物质广东多金属矿区沉积物 GBW07312(GSD-12) 中的多种金属元素的含量。按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定，依据 HJ168-2010《环境监测分析方法标准制订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ 计算各元素的仪器检出限，并根据样品处理方法计算方法检出限。实验结果见表 2。

表2 GBW07312(GSD-12)分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (µg/g)	标准值(µg/g)	测定结果 (µg/g)	RSD(%) (n=3)
As	⁷⁴ Ge	0.018	115±6	116	0.41
Cd	¹⁰³ Rh	0.0009	4.0±0.3	4.24	1.04
Co	⁷⁴ Ge	0.0023	8.8±0.7	9.02	0.31
Cr	⁷⁴ Ge	0.012	35±3	32.1	0.18
Cu	⁷⁴ Ge	0.0002	1230±33	1260	0.81
Mn	⁷⁴ Ge	0.00018	1400±47	1410	0.09
Ni	⁷⁴ Ge	0.033	12.8±1.3	13.1	1.88
V	⁷⁴ Ge	0.012	47±4	50.7	0.58

■ 结论

采用王水微波消解样品后，使用 LabSolutions ICPMS 软件的方法开发助手功能协助建立分析方法，岛津公司新品无机质谱 ICPMS-2030 对样品的进行测定，分析结果与标准值吻合，样品测定精密度 (RSD 小于 2%)，软件助手功能操作简单，推荐设定的条件用于分析，结果精密度和准确度高，适用于大批量沉积物样品的分析方法智能化建立。