

碰撞反应界面-电感耦合等离子体质谱法直接测定海水中 7 种元素

Direct Determination of 7 Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Collision Reaction Interface

韦新红,何龙凉,谢毓群,陈延伟,陈永欣

WEI Xin-hong, HE Long-liang, XIE Yu-qun, CHEN Yan-wei, CHEN Yong-xin

(防城港出入境检验检疫局,广西防城港 538001)

(Fangchenggang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Fangchenggang, Guangxi, 538001, China)

摘要:采用新型高灵敏度碰撞/反应技术 CRF-ICP-MS,在海水稀释 10 倍后测定其中的铜、铅、锌、镉、铬、砷、硒 7 种痕量元素。实验中碰撞/反应界面自动切换,而且在一次分析过程中就可以完成所有目标元素的测量。方法检出限为 0.024~0.095 ng/ml,加标回收率为 84.2%~113.2%,所得标准物质分析结果与证书值基本一致。

关键词:碰撞反应 电感耦合等离子体质谱 海水 元素

中图分类号:O657.72 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2013)03-0230-04

Abstract: A new type of high sensitivity inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with collision reaction interface (CRI) technology was applied to determine Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As and Se in 10 times diluted seawater. During the experiment collision/reaction interface switches automatically, and a process of analysis can be completed all measurements of the target elements. The determination limits of the method are 0.024~0.095 ng/ml, and the spiked recoveries are 84.2%~113.2%. The analysis result of standard substance is consistent with the certificate.

Key words: collision reaction, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), seawater, element

海水水质监测是环境保护与监测的重要环节,海洋评价中通常监测的元素包括铜、铅、锌、镉、铬、砷、硒等^[1]。由于海水含盐量大,基体复杂,海水监测规范(GB17378.4-2007)中对不同元素的检测也采用不同的方法。这些方法大多采用预富集和脱盐的多种步骤,方法耗时长易引入污染,且不能同时测定多种元素,存在一定的局限性。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)可以分析元素周期表上几乎所有元素。它使用的仪器具有其他

仪器无可比拟的高灵敏度、低检测限,且对复杂基体样品的分析有最好的抗干扰能力,已公认为是进行海水分析最有希望的技术。然而在传统的 ICP-MS 技术下,等离子体、样品本身及酸或溶剂中引入的 Ar、H、C、N、O、S、Cl 和样品本底元素相结合将产生多原子离子干扰,而海水的高盐特性使得产生的干扰程度更大,使该技术在样品分析中的应用受到一定的限制。针对高基体样品中痕量、超痕量受干扰的待测元素,碰撞/反应池技术可以很好地解决上述干扰问题^[2~9]。所以我们的方法中采用了碰撞反应界面(CRI)技术,该技术与传统碰撞反应池的化学反应原理依据相似,但是反应发生在完全不同的压力条件下。CRI 实际作用方式是在样品锥/截取锥狭缝处引入碰撞反应气体,在接口锥孔的碰撞反应区域内使等

收稿日期:2013-02-17

修回日期:2013-03-10

作者简介:韦新红(1985-),女,工程师,主要从事质谱分析方法开发和应用研究。

离子体发生反应,也就是说消除干扰的碰撞反应不是发生在质谱真空部分。该技术有真空不受影响、质谱部分不容易受污染、消除干扰效率高、速度快等优点。本文将 CRI 技术应用于高盐度海水的元素测定,采用 CRI-ICP-MS 对其中的铜、铅、锌、镉、铬、砷、硒 7 种痕量元素进行测定。实验结果显示,该方法的检出限低,精密度好。

1 材料与方法

1.1 仪器

Varian 820-MS 型等离子体质谱仪由美国 Varian 公司生产;Milli-Q Advantage A10 纯水发生器由美国密理博公司生产。

1.2 试剂

Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As, Se 单元素标准储备液(1000 mg/L)和 Y, In, Bi 内标元素标准储备液(1000 mg/L)都由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;HNO₃(优级纯);实验用水均为 Milli-Q 超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

1.3 混合标准系列溶液的配制

使用各元素标准储备液逐级稀释配制混合标准系列工作溶液,介质为 1% HNO₃,并在标准系列工作溶液中加入各内标元素,浓度见表 1。

表 1 混合标准溶液

Table 1 Concentration of standard solution

元素 Element	标液浓度 Standard ρ/(μg/L)					
	1	2	3	4	5	6
Cu, Pb, Cd, Cr, As, Se	0	1	2	3	4	5
Zn	0	5	10	20	40	80
Y, In, Bi	10	10	10	10	10	10

1.4 实验方法

准确移取 10.0ml 过滤后的海水样品,置于 100 ml 容量瓶中,加入 1 ml 1000 ng/ml 内标混合液,超纯水定容至刻度,随同做空白实验,于 ICP-MS 仪选定工作条件下测试。

2 结果与分析

2.1 样品前处理

考虑到海水稀释倍数太大容易造成部分元素浓度太低不利于检测,本文将海水样品过滤后用 1% HNO₃ 溶液按 1:10(体积比)稀释。

2.2 仪器工作参数的最佳化

选用质谱调谐液、标准系列溶液,试验了雾化气、等离子体气、辅助气流量,发射功率、采样深度对目标

元素灵敏度影响,综合考虑氧化物和双电荷产率情况,选定的仪器最佳工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数

Table 2 Parameters of ICP-MS

项目 Item	工作参数 Operation parameter	项目 Item	工作参数 Operation parameter
RF 发射功率 Power(W)	1400	采样深度 Sampling depth (mm)	7.50
雾化室温度 Spray chamber temp(°C)	3	采样模式 Analysis type	全定量 Full quantitative
蠕动泵转速 Pump rate (r/min)	5	扫描方式 Scan mode	跳峰 Peak hopping
雾化气流量 Nebulizer flow (L/min)	1.00	测量点/峰 Points/peak	1
等离子体气流量 Plasma flow (L/min)	18.00	重复次数 Replicates	5
辅助气流量 Auxiliary flow (L/min)	1.80	检测器模式 Detector mode	全数字式脉冲计数 Full digital pulse counting
鞘气流量 Sheath gas flow (L/min)	0.16	分辨率 Resolution ratio (amu)	0.8
稳定延时 Stabilization delay (s)	40	CRI 气体流量 CRI skimmer gas flow (L/min)	H ₂ 模式 70 H ₂ model 70
			He 模式 80 He model 80

2.3 积分时间的选择

由于 As、Se 的电离能较高,加上实际样品中含量较低,信号较不稳定,所以测定 As、Se 时积分时间(Dwell Time)设置为 20000μs,其他元素设置为 10000μs。

2.4 测定元素同位素的选择

以选择测定同位素丰度值最大为原则,综合考虑多原子离子干扰和同量异位素重叠干扰^[10],实验选定测量元素同位素如下:⁵²Cr, ⁶⁵Cu, ⁶⁸Zn, ⁷⁵As, ⁷⁸Se, ¹¹⁴Cd, ^{206,207,208}Pb。

2.5 内标元素的选择

在 ICP-MS 分析中,内标元素的加入能对基体及仪器漂移进行补偿,并能根据待测样品和标准溶液中内标元素计数的差异计算出校正系数,以此对待测样品各元素浓度进行校正。选择的内标元素应在电离电势及质量数尽可能接近被测元素,以确保其电离及质谱行为特征相似。实际工作中还要考虑到待测样品中不含有该种元素或含量极微。本文采用⁸⁹Y-¹¹⁵In-²⁰⁹Bi 三内标元素为校正系统(以⁸⁹Y 校正⁵²Cr, ⁶⁵Cu, ⁶⁸Zn, ⁷⁵As, ⁷⁸Se; 以¹¹⁵In 校正¹¹⁴Cd; 以²⁰⁹Bi 校正^{206,207,208}Pb),考察其对海水溶液的适用性及其基体的补偿作用。实验表明:长期测定的信号漂移是存在的,无内标校正时,目标元素测定的相对标准偏差

(RSD) 大于 15%；同时海水的高盐特性使得基体效应较为严重,无内标校正时,加标回收率不佳,部分元素甚至小于 50%；采用⁸⁹Y-¹¹⁵In-²⁰⁹Bi 内标法来测定,相应的 RSD 得到明显改善(小于 7%),加标回收率也能控制在 84.2%~113.2% 之间,可见⁸⁹Y-¹¹⁵In-²⁰⁹Bi 三内标元素校正系统对于海水样品具有较好的基体补偿作用。

2.6 干扰及其消除

ICP-MS 的干扰主要分为“质谱干扰”和“非质谱干扰”。

非质谱干扰主要来自样品基体,海水的高盐特性必然会带来积盐效应以及空间电荷效应,非质谱干扰较为严重。实验过程中通过内标元素来校正实验过程中的某些漂移,并做了稳定性研究实验,对稀释了 10 倍的海水样品进行连续测定,2h 内读取 10 个数据,测定结果平均值及相对标准偏差见表 3。从表 3 可以看出,通过内标元素校正所得检测结果稳定性较好。

表 3 稳定性分析结果

Table 3 The results of stability analysis

元素 Element	平均值 Average(ng/ml)	RSD (%)
Cr	0.10	4.6
Cu	0.36	3.2
Zn	20.60	2.1
As	0.37	4.7
Se	0.46	4.8
Cd	0.54	3.0
Pb	0.65	1.2

质谱干扰包括:同质异位素重叠干扰,多原子或加合物离子重叠干扰,双电荷离子干扰等。在实际工作中,多原子或加合物离子重叠干扰比其他干扰更为严重。由于海水的高盐特性,基体中形成的多原子离子对元素的检测干扰较大,主要存在的多原子离子干扰见表 4。本实验采用碰撞反应界面技术降低干扰,通过多原子离子与 He 或 H₂ 的碰撞来减少多原子离子的干扰,并通过固定仪器的其他工作参数,选用 H₂ 和 He 分别进行试验,对目标元素进行了研究,结果表明测 Se 时,H₂ 作为碰撞反应气消除干扰效果较好,其他 5 种元素则是采用 He 作为反应气消除干扰效果较好。对空白溶液和 1ng/ml 标准溶液进行扫描,调节碰撞反应气流量,观察目标元素强度变化,最终确定碰撞反应气流量,测⁷⁸Se 时碰撞气 H₂ 流量 70 ml/min,测定⁵²Cr,⁶⁵Cu,⁶⁸Zn,⁷⁵As,¹¹¹Cd,

^{206,207,208}Pb 碰撞气 He 流量则为 80 ml/min。

2.7 检出限和定量限

依据国际理论和化学联合会(IUPAC)的有关规定,以空白测定不少于 10 次所得的浓度标准偏差乘 3 倍便得出各元素的检出限。平行测定 1% HNO₃ 空白溶液 11 次,计算得出检出限,以测定值的 10 倍标准偏差对应样品的含量作为方法定量限。其检出限及定量限见表 5。

表 4 海水中的分子离子对待测元素的干扰

Table 4 The interference from polyatomic ions

同位素 Isotope	干扰多原子离子 Interference polyatomic ions	同位素 Isotope	干扰多原子离子 Interference polyatomic ions
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ⁴⁰ Ar ¹⁴ N, ⁴⁰ Ca ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁴ NH	⁶⁶ Zn	⁴⁰ Ar ²⁶ Mg
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ⁴⁰ Ca ²³ Na	⁶⁸ Zn	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ₂
⁶⁵ Cu	⁴⁰ Ar ²⁵ Mg, ⁴⁰ Ar ²⁴ MgH, ⁴⁰ Ar ¹⁴ NH	⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl
⁶⁴ Zn	⁴⁰ Ar ²⁴ Mg, ⁴⁰ Ar ²³ NaH, ³² S ¹⁶ O ₂ , ³² S ₂ , ³⁶ Ar ¹⁴ N ₂	⁷⁸ Se	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar, ³⁸ Ar ⁴⁰ Ca, ⁴⁰ Ar ³⁷ ClH

表 5 分析方法检出限和测定限

Table 5 Detection limits (L_D) and quantitation limits (L_Q)

元素 Element	检出限 L_D (ng/ml)	定量限 L_Q (ng/ml)	元素 Element	检出限 L_D (ng/ml)	定量限 L_Q (ng/ml)
⁵² Cr	0.057	0.19	⁷⁸ Se	0.095	0.32
⁶⁵ Cu	0.048	0.16	¹¹⁴ Cd	0.036	0.12
⁶⁸ Zn	0.064	0.21	^{206,207,208} Pb	0.024	0.08
⁷⁵ As	0.054	0.18			

2.8 方法准确度和精密度

按照上述的样品前处理方法和仪器工作条件,连续 6 次测定海水标样 GBW(E)080040 中的 7 种元素,其中铜、铅、镉、铬、锌测定值与标准值基本一致,随同做加标回收试验(表 6),得回收率在 84.2%~113.2%,满足痕量元素测定准确度要求。

表 6 相对标准偏差和加标回收率

Table 6 Relative standard deviations and spike recovery tests of the method

元素 Element	标准值 Certified ($\mu\text{g/L}$)	样品 测定值 Found ($\mu\text{g/L}$)	相对标 准偏差 RSD (%, $n=6$)	加标 浓度 Added ($\mu\text{g/L}$)	加标 测定值 Total found ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 Recovery (%)
Cr	5.0±0.4	5.87	5.3	5.0	11.53	113.2
Cu	5.0±0.4	5.14	4.3	5.0	10.15	100.2
Zn	70±3	64.92	3.0	20.0	81.76	84.2
As	—	12.46	6.5	5.0	17.87	108.2
Se	—	11.05	6.9	5.0	15.41	87.2
Cd	1±0.06	1.07	4.1	1.0	1.96	89.0
Pb	10±0.6	10.59	1.0	10.0	20.83	102.4

3 结论

本文采用新型高灵敏度碰撞/反应技术 CRI-ICP

-MS 直接测定海水样品。方法检出限为 0.024 ~ 0.095 ng/ml, 加标回收率为 84.2% ~ 113.2%, 标准物质分析结果与证书值基本一致。结果表明, 该方法不但消除了常规海水样品分析中前处理环节带来的误差, 还大大地提高了检测速度。此方法的广泛应用有着重要的技术价值和社会意义。

参考文献:

[1] 黄自强, 张克许, 昆灿, 等. GB3097—1997 海水水质标准[S]. 1997.
[2] 刘莹, 翟世奎, 张爱滨, 等. ICP-MS 测定海水中溶解态痕量重金属——直接稀释法[J]. 海洋学报, 2008, 30(5): 151-158.
[3] Guo W, Hu S, Xiao Y, et al. Direct determination of trace cadmium in environmental samples by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2010, 81(11): 1463-1468.
[4] Ali K, Laurent N, Rachida C, et al. Optimization of ICP-MS collision/reaction cell conditions for the determination of elements likely to be interfered (V, Cr, Fe, Co, Ni, As and Se) in foodstuffs[J]. Talanta, 2011, 85(5):

2605-2613.

[5] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 66-72, 258-273, 297-298.
[6] Sonia D, Nicola V, Costanza M, et al. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review [J]. Anal Chim Acta, 2011, 698(1-2): 6-13.
[7] Denis P, Matthias L, Jürgen W. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS[J]. Microchem J, 2010, 95(2): 315-319.
[8] 彭荣飞, 黄聪, 卓召模, 等. 碰撞池 ICP-MS 测定近海海水中的 Cr, As, Se, Cd, Cu, Zn, Hg 和 Pb[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2529-2542.
[9] 荆森, 沈阳, 沈金灿, 等. 应用八级杆碰撞/反应池(ORS)的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定大洋海水中的痕量元素[J]. 环境化学, 2004, 23(5): 600-604.
[10] [英]K. E. 贾维斯. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 尹明, 李冰, 译. 北京: 原子能出版社, 1997.

(责任编辑: 尹 闯)

(上接第 229 页 Continue from page 229)

[20] Winkler D W, Dunn P O, McCulloch C E. Predicting the effects of climate change on avian life-history traits[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2002, 99(21): 13595-13599.
[21] Huntley B, Collingham Y C, Green R E, et al. Potential impacts of climatic change upon geographical distributions of birds[J]. Ibis, 2006, 148(Suppl. 1): 8-28.
[22] Leech D I, Crick H Q P. Influence of climate change on the abundance, distribution and phenology of woodland bird species in temperate regions [J]. Ibis, 2007, 149(Suppl. 2): 128-145.
[23] 覃卫坚, 李耀先, 覃志年. 广西气温气候变化特征研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(32): 18315-18318.
[24] Adriaansen F, Dhondt A. Population dynamics and partial migration of the European Robin (*Erithacus*

rubecula) in different habitats[J]. Journal of Animal Ecology, 1990, 59: 1077-1090.

[25] Saino N, Szép T, Romano M, et al. Ecological conditions during winter predict arrival date at breeding quarters in a trans-Saharan migratory bird[J]. Ecology Letters, 2004, 7(1): 21-25.
[26] 吴伟伟, 徐海根, 吴军, 等. 气候变化对鸟类影响的研究进展[J]. 生物多样性, 2012, 20(1): 108-115.
[27] Murphy-Klassen H M, Underwood T J, Sealy S G, et al. Long-term trends in spring arrival dates of migrant birds at Delta Marsh, Manitoba, in relation to climate change[J]. The Auk, 2005, 122(4): 1130-1148.

(责任编辑: 陈小玲)