

使用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 气体稀释技术直接进样测定海水，无惧高盐基体

作者 作文旺 衡昇质谱（北京）仪器有限公司

使用一个流量的氦气KED模式对海水中的Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb进行的定量分析



前言

海水中无机元素的分析对于理解海洋生态系统的功能、保护海洋环境、评估人类活动的影响以及预测气候变化等方面都具有重要的科学和实际意义。

海水中元素分析的必要性体现在以下几个方面：

生物地球化学循环：海水中的无机元素，尤其是痕量金属元素，对海洋生物地球化学循环过程起着重要作用。这些元素参与了海洋生命的方方面面，从初级生产力中细胞质的形成到蛋白质的合成。例如，一些痕量金属（如 Fe, Ni, Cu 和 Zn 等）对有机体的生长至关重要。

生态系统健康：海水中的某些无机元素是海洋生物生长所必需的微量元素，直接影响着海洋浮游植物的生长及其固碳、固氮作用，是海洋初级生产力的关键调控因子。同时，这些元素的浓度变化也关乎着海洋生态系统的健康。

污染物监测：海水中的某些无机元素，如铅，主要是由人类活动排放的污染物。对这些元素的监测有助于评估人类活动对海洋环境的影响，并为污染控制提供科学依据。

众所周知，ICP-MS 是元素分析利器，相对其他技术，具有多元素同时分析能力，线性范围宽，测试速度快、定量限低，专属性强等特点。

ICP-MS 分析超过 3% 的含盐量的海水时，面临的主要挑战是如何降低基体效应与信号漂移，以保证准确度与数据的长期稳定性。本文以广东某地近岸海水为样品，不做任何处理的情况下对 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 进行分析，重点考察不使用基体匹配，仅用外标法的前提下，使用 iQuad 2300 分析 7 元素的加标回收率以及内标回收率。

实验部分

样品和试剂

样品：广东某地采集的近岸海水

试剂：GR 级别硝酸、盐酸；色谱级甲醇；自制 18.2 MΩ·cm 超纯水。

元素标准溶液与内标溶液

元素标液：包含 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 的元素混标。使用 3% 盐酸稀释该混标：得到 5-200 μg/L 的工作曲线。

内标溶液：使用 2% 甲醇溶液与 2% 盐酸将 Pt, Te, Ge 元素标液稀释至一个混合内标溶液中。

样品前处理

将取自广东某近岸的海水样品直接转移到 PP 离心管中, 备用。

仪器

使用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 进行分析。使用一个流量的氦气 KED 模式。iQuad 2300 独特的电子稀释设计可以在同一个流量下, 实现去除多原子离子质谱干扰的能力, 同时区分不同元素受到的质谱干扰程度, 实现针对性, 差异化的抗干扰效果。

图 1: 方法参数截图, 其中 ΔH 为电子稀释参数

| 采集参数 | 运行时间 | 25 秒 | 500 毫秒 | | | | |
|------|-------------|----------|--------|--------|------|-----|------------|
| 序号 | 标识符 | 延迟时间 (s) | 通滤数 | 间隔 (s) | 测量模式 | 分辨率 | ΔH |
| 1 | 105P4 (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 2 | 203P3 (XED) | 0.05 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 3 | 754a (XED) | 0.2 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.4 |
| 4 | 185B4 (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 5 | 60R1 (XED) | 0.2 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.45 |
| 6 | 111C4 (XED) | 0.2 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 7 | 662a (XED) | 0.2 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.45 |
| 8 | 203P3 (XED) | 0.05 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 9 | 63Cu (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.45 |
| 10 | 125Te (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 11 | 195Pt (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 12 | 193Ir (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 13 | 75Se (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 14 | 103Rh (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |
| 15 | 65Cu (XED) | 0.1 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.45 |
| 16 | 52Cr (XED) | 0.2 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.4 |
| 17 | 207Pb (XED) | 0.05 | 1 | 0.1 | XED | 标准分 | -0.5 |

使用 ICP-MS 软件内的自动调谐功能对 ICP-MS 进行优化。利用 Hansel 自动进样器作为样品引入系统。所用仪器运行条件如表 1 所示。

表 1. 2300 ICP-MS 运行条件

| 参数 | 设置 |
|----------------|----------------|
| RF 功率 (W) | 1500 |
| 等离子体气流量(L/min) | 15 |
| 气溶胶稀释倍数 | 12 |
| 氦气流速 (mL/min) | 4.5 |
| 进样方式 | 三通在线加内标, 蠕动泵提升 |
| 雾化器类型 | 同心玻璃 |

结果与讨论

校准曲线与检出限

下图 2 展示了线性情况, 直接测试海水序列的线性良好, 不同元素估计检出限均在 10ng/L - 584 ng/L 之间, 这意味着在常规环境下, 普通实验室使用 iQuad 2300 对海水直接进行测试是可以实现的。且该检出限可以通过更好的容器、试剂、专用的仪器进样系统得到更低的数值。

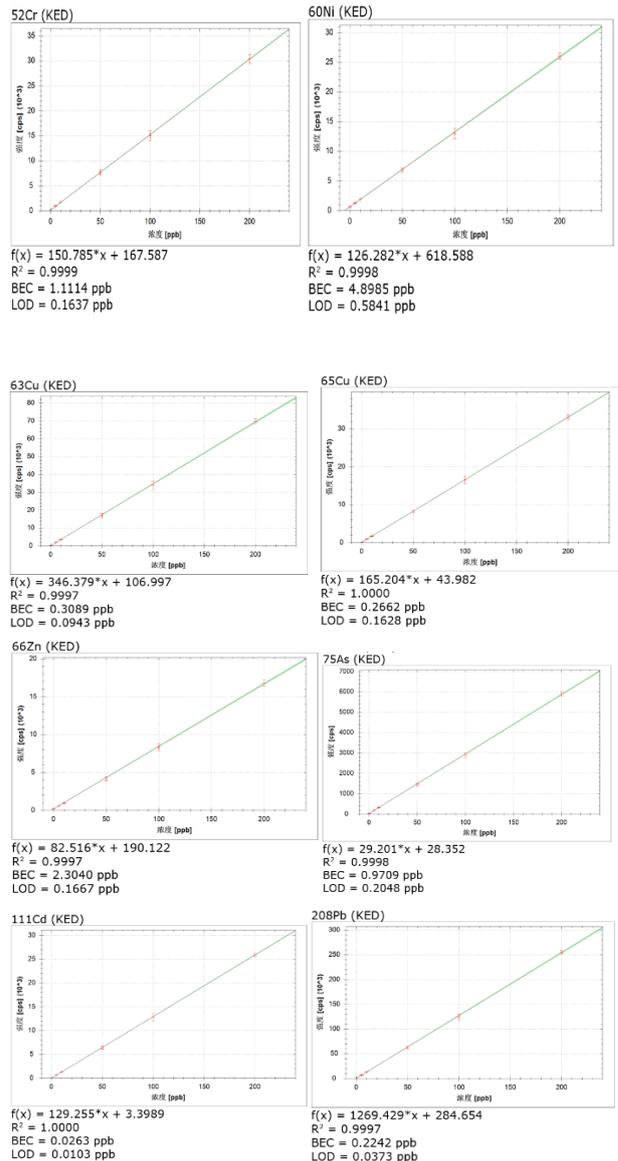


图 2. Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 的校准曲线

内标回收率与加标回收率

在二十多针的 ISTD 回收率测试中, 3 种内标的所有元素回收率绝大部分在 95~105%以内, 仅开始的少数样品内标回收率在 90~110%以内。经分析, 可能原因是仪器平衡时间不够。

结果表明 iQuad 2300 ICP-MS 具有优异的稳定性和基质耐受性。分析序列中低质量数、中质量数和高质量数元素的信号没有出现信号漂移的情况。

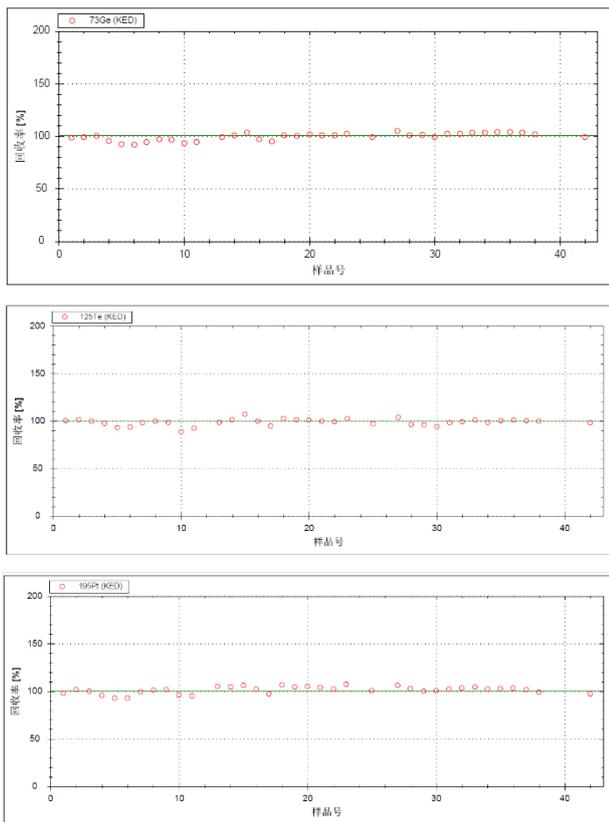


图 3. 连续分析未经稀释的二十多个海水样品溶液，内标回收率极其稳定

在内标如此稳定的情况下，基体效应已经得到有效控制；为了进一步定量验证基体效应消除情况，在空白海水中加入 10 μg/L 的元素混标，得到 92%-103% 的加标回收率。

表 2. 各元素的加标回收率

| 溶液 | 52Cr (KED) | 60Ni (KED) | 63Cu (KED) | 65Cu (KED) |
|-------|------------|------------|-------------|-------------|
| 海水加标 | 11.47 | 10.97 | 11.42 | 11.40 |
| 空白海水 | 1.17 | 1.79 | 2.08 | 2.09 |
| 加标回收率 | 103% | 92% | 93% | 93% |
| 溶液 | 66Zn (KED) | 75As (KED) | 111Cd (KED) | 208Pb (KED) |
| 海水加标 | 17.10 | 12.43 | 9.63 | 11.23 |
| 空白海水 | 7.82 | 2.16 | 0.039 | 1.53 |
| 加标回收率 | 93% | 103% | 96% | 97% |

值得说明的是：本简报中虽然并未使用标准物质，但已经证明基体效应得到较好解决。海水中形成干扰最多的多原子离子是 NaAr63 离子，海水测试 Cu 选择 63 与 65 同位素结果差异小于 1%。说明 iQuad 2300 的 KED 模式已经较为彻底地消除了该质谱干扰。

结论

利用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 对未经稀释的海水中 7 种元素进行分析，内标回收率稳定在 100% 附近，加标回收率良好，质谱干扰得到很好的抑制。

iQuad 2300 独特的电子稀释设计可在同一个流量下，去除多原子离子质谱干扰，同时区分不同元素受到的质谱干扰程度，实现针对性，差异化的抗干扰效果。

该方法简单易行，无需任何附件配件，可供相关需求的实验室参考。

参考文献

无

www.hansel-inst.com
 衡昇质谱（北京）仪器有限公司

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。