

使用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 测定海水等高盐度水样

作者 黄泽超 衡昇质谱（北京）仪器有限公司

使用标准加入法对海水中的 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 元素定量分析



前言

海洋作为地球生命系统的核心组成部分，其生态环境稳定对维持生物多样性、调节全球气候及保障人类可持续发展具有不可替代的作用。然而，随着工业化、城市化进程的加速，重金属污染已成为威胁海洋生态安全的重大环境问题。重金属（如铅、镉、铜、锌、砷等）通过工业废水排放、农业化肥与农药径流、大气沉降及船舶运输等途径进入海洋，具有持久性、生物累积性和高毒性，可导致海洋生物畸形、死亡，并通过食物链传递最终危害人类健康。因此，准确测定海水中重金属含量，对评估海洋污染水平、制定污染防治策略及保障海洋资源可持续利用具有重要意义。

目前，海水中重金属的测定方法主要包括原子吸收光谱法（AAS）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、原子荧光光谱法（AFS）及电化学分析法等。，其中 ICP-MS 法则具有多元素同时分析、检测限低等优势。随着科学技术的不断进步，新的测定方法和技术不断涌现满足不同的测试需求。本文重点介绍了 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 用标准加入法测试海水中 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 元素。

实验部分

样品和试剂

所使用样品来自客户提供

用硝酸 ($\geq 65\%$, GR) 进行标准品/样品预处理。使用 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Millipore, Bedford, MA, USA) 去离子水 (DIW) 进行所有稀释。

内标

使用 1% (v/v) 硝酸溶液由衡昇混合内标制得含 Rh、Ge、Bi、Re 的内标 (ISTD) 溶液。

标准溶液/样品前处理

取待测样品 50ml 置 500ml 量瓶中，用 1% 硝酸稀释至刻度，摇匀。此时，稀释后的样品作为标准加入法的标准曲线零点。

将稀释液称重，用移液器精确加入的元素浓度分别为： $0.5\mu\text{g/L}$ 、 $1\mu\text{g/L}$ 、 $2\mu\text{g/L}$ 、 $5\mu\text{g/L}$ 、 $10\mu\text{g/L}$ 、 $20\mu\text{g/L}$ 作为标准加入法的工作曲线的标准点。

仪器

使用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 进行分析。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。

使用 ICP-MS 软件内的自动调谐功能对 ICP-MS 进行优化。所用仪器运行条件及各元素电子稀释倍数如表 1 所示。

表 1. 2300 ICP-MS 运行条件

参数	设置
RF 功率 (W)	1500
采样深度 (mm)	1
雾化器气体 (L/min)	1.08
雾化器	玻璃同心雾化器
雾室	玻璃旋流雾室
测量模式	KED 模式

表2. 电子稀释倍数

元素名称	电子稀释倍数
Cr	-0.5
Ni	-0.5
Cu	-0.45
Zn	-0.5
As	-0.5
Cd	-0.5
Pb	-0.48

结果与讨论

校准曲线、检测限 (DL) 和方法 DL

图 1 显示了 Cd 元素线性校准曲线。表 3 列出了空白重复分析 (n = 11) 得到的外标法 DL (MDL) 和定量限 (MLOQ)。

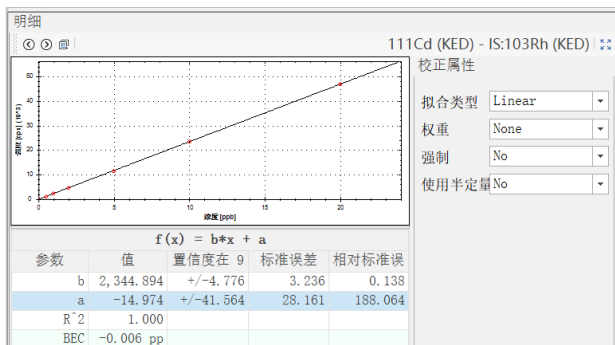


图 1 标准曲线

表 3. DL 和 LOQ

	DL (µg/L)	LOQ (µg/L)
52Cr	0.036	0.13
60Ni	0.017	0.060
63Cu	0.029	0.11
66Zn	0.042	0.15
75As	0.028	0.10
111Cd	0.0073	0.026
208Pb	0.010	0.037

ISTD 回收率测试

在 2 个小时的整个 ISTD 回收率测试中, 分析了 50 份溶液。如图 2 所示, 所有四种内标的所有 ISTD 回收率测量结果均处于 ±10% 限值范围内。结果表明 2300 ICP-MS 具有优异的稳定性和基质耐受性。分析序列中不存在显著的信号漂移, ISTD 元素的信号不存在发散。

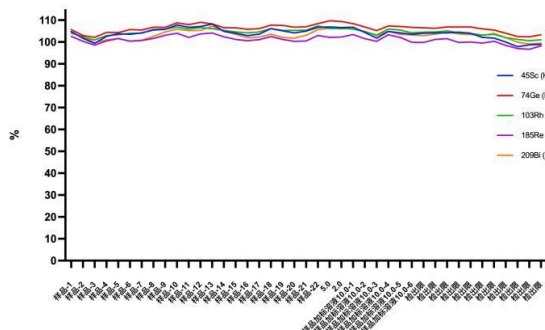


图 2. 2 小时运行期间总共测量了 50 份溶液分析过程中的 ISTD 稳定性。所有样品的 ISTD 回收率均根据校准空白进行归一化

重复性

在使用 2300 ICP-MS 在 KED 运行模式下测量稀释后的海水。为了考察仪器性能, 表 4 显示重复性、短期稳定性 RSD。

表 4. 现有 CRM 中包含的 13 种元素的平均回收率数据

元素	稀释后海水 (µg/L)	重复性 (RSD, n=6)	重复性 (RSD, n=20)
52Cr	2.44	0.4%	0.5%
60Ni	0.31	1.9%	2.9%
63Cu	0.71	1.1%	1.0%
66Zn	1.71	1.0%	0.9%
75As	0.34	3.9%	3.7%
111Cd	0.0098	7.4%	6.4%
208Pb	0.21	1.8%	1.9%

加标回收率测试

为检查该方法在实际样品分析中的准确度, 对稀释后的海水进行高、中、低三浓度加标回收率测试, 如表 5 所列。各种浓度下所有元素的回收率处于 95% - 102% 范围内, 表明 2300 ICP-MS 能够以良好的准确度分析海水中的七种元素。

表 5. 各种浓度下七种元素的回收率

	加标量(µg/L)			加标回收率 (µg/L)		
	A	B	C	A	B	C
52Cr	2	5	10	99%	100%	99%
60Ni	2	5	10	97%	98%	99%
63Cu	2	5	10	100%	99%	100%
66Zn	2	5	10	105%	99%	102%
75As	2	5	10	97%	95%	99%
111Cd	2	5	10	97%	98%	99%
208Pb	2	5	10	96%	97%	99%

结论

利用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 对经稀释的海水中 7 种元素进行分析, 检出限, 重复性, 各浓度的加标回收率均良好, 内标回收率稳定在 90~110% 附近, 完全满足分析需求。

iQuad 2300 本身的卓越性能, 以及它对高基质样品进行连续分析时的出色耐受能力。赋予了该系统所需的基质耐受性。此外, 该方法简单易行, 可供相关需求的实验室参考。