

直接进样—电感耦合等离子体质谱法测定海水中无机元素含量

陈磊¹, 张博文^{1,2}, 唐兴斌², 崔剑锋²

(北京莱伯泰科仪器股份有限公司, 北京市 100000)

摘要: 随着人类活动的增加, 海水中的无机物质也在不断积累, 威胁着海洋生态平衡。因此, 海水无机物分析检测成为维护海洋生态平衡的重要举措之一。通过对海水中无机物质的监测, 可以及时发现和控制污染源, 保护海洋生态系统的健康和稳定。HY/T 147.1-2013 规定的测试方法将海水稀释 10 倍后测试以降低进样溶液的盐分, 但稀释可能会引入新的污染, 对低含量的元素难以准确定量。采用基体稀释技术 (MDT) 直接进样测试海水中铜、铅、锌、镉、铬、锰、钴、镍、砷共 9 种元素。实验对稀释气 (氩气) 及雾化气的流速进行了优化, 结果表明, 稀释气流速为 0.6 L/min, 雾化器流速为 0.45 L/min 时, 仪器的灵敏度、氧化物及双电荷水平为最佳条件, 此条件下等效于在线稀释 20 倍。在此条件下直接进样检测海水, 加标回收率在 95%-105%, 2h 内标稳定性在 80%-120%, 证明分析方法是测定海水中无机元素有效、简单且快捷的方法。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 海水; 直接进样; 基体稀释技术 (MDT); 在线稀释

海洋是地球上最大的水域, 其水质对全球生态系统和人类生存至关重要。然而, 随着人类活动的增加, 海水中的无机物质也在不断积累, 威胁着海洋生态平衡。因此, 海水无机物分析检测成为维护海洋生态平衡的重要举措之一。

海水中的无机物质包括了多种元素和化合物, 如盐类、金属离子、硅酸盐等。这些物质来自于自然因素和人类活动, 包括海水与岩石的相互作用、工业废水排放、农业化肥流入海洋等。它们的存在对海洋生态系统的稳定性和生物多样性具有重要影响, 因此对海水中的无机物质进行

分析检测显得尤为重要。通过对海水中无机物质的监测, 可以及时发现和控制污染源, 保护海洋生态系统的健康和稳定。此外, 分析检测结果还可以为海洋资源的开发利用和环境保护政策的制定提供科学依据。

HY/T 147.1-2013 规定的测试方法将海水稀释 10 倍后测试以降低进样溶液的盐分, 但稀释可能会引入新的污染, 对低含量的元素难以准确定量。如果直接进样分析, 能够减少稀释, 使测定结果更加准确。

本文研究了海水直接进样检测，通过优化雾化气和稀释气的流速比例，确定了事宜的在线稀释倍数，评估了不同在线稀释倍数下海水直接进样准确度和稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

LabMS 3000 电感耦合等离子体质谱仪（北京莱伯泰科仪器股份有限公司），Milli Q 型超纯水系统（美国 Millipore 公司）

1.2 试剂与材料

Ag Al As B Ba Be Cd Co Cr Cu Fe Mn Mo Ni Pb Sb Se Sn Ti Tl V Zn (10 μ g/mL, 国家有色研究院)，电子级硝酸（上海安谱实验科技股份有限公司），实验用水均为超纯水(电阻率 \geq 18.25 M Ω ·cm)。

2 结果与讨论

2.1 稀释气流速与在线稀释的关系

一般来讲，我们往往通过监控内标回收率评估样品的基体效应，集体效应越小，内标回收率越稳定。

参考相关资料，稀释气和雾化气的流速比对在线稀释效果起到决定作用，两者不同的流速比对应不同稀释效果(倍数)。本文固定了雾化气流速为 0.45L/min, 通过改变稀释气流速评估不同流速下稀释气与基体效应（内标回收率）及在线稀释倍速的关系。不同稀释气流速与稀释倍数的关系如图 1 所示。

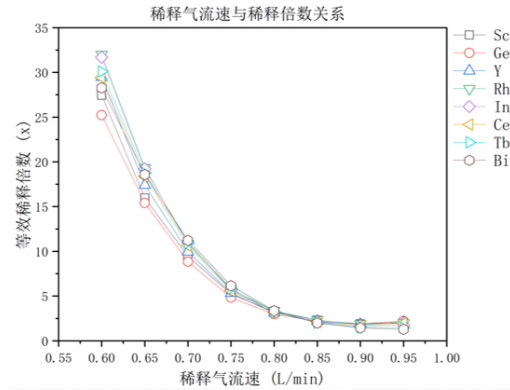


图 1 稀释气流速及稀释倍数的关系

不同稀释气流速及内标回收率的关系如图 2 所示。

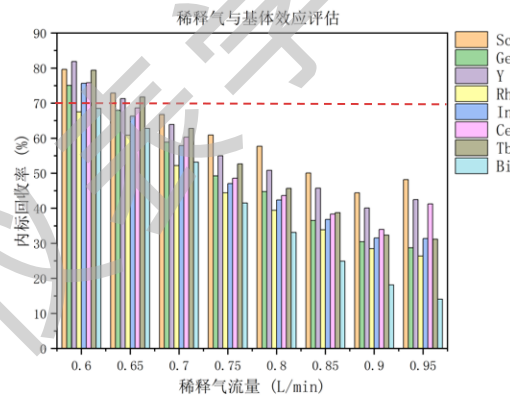


图 2 稀释气流速及内标回收率的关系

从图 1 及图 2 可以看出，0.6L/min 下等效稀释倍数最大且内标回收率最好，确定雾化气流速使用 0.45L/min, 稀释气流速使用 0.6L/min 作为海水直接进样分析条件。在此条件下直接进样分析海水中的 9 种元素，分别从准确度及稳定性两个方面评估直接进样情况下，仪器基质耐受性。

2.2 海水中 9 种元素分析

1) 准确度测试

将手动稀释 10 倍后的海水样品及未稀释的海水样品进样分析，通过对样品加标，评估不同在线稀释倍数及手动稀释条

件下的加标回收率。测试结果如表 3 所示。

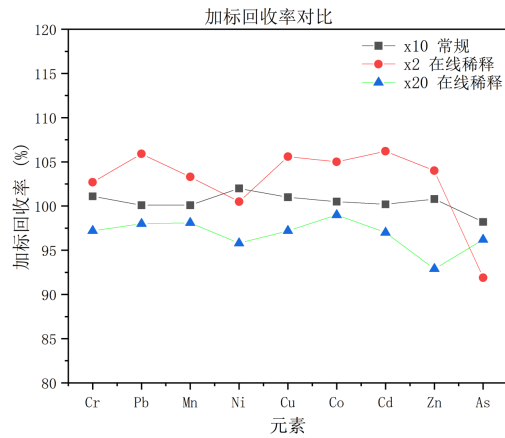


图 3 各元素的加标回收率

从图 3 可以看出，2 倍在线稀释及 20 倍在线稀释均能获得很好的加标回收率，加标回收率保持在 90%-110% 之间，且 20 倍在线稀释加标回收率最佳。

2) 稳定性测试

直接进样未稀释的海水样品，在 20 倍在线稀释条件下，对样品进行 2h 稳定性测试，2h 内标稳定性结果如图 5 所示。

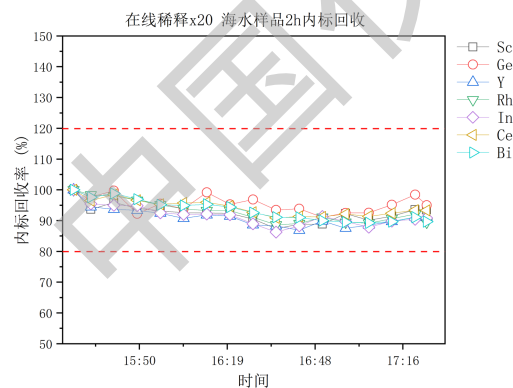


图 5 2h 内标稳定性

从图 5 可以看出，2 小时内标稳定性保持在 80%-110% 之间，说明 20 倍在线稀释条件下，说明此条件下仪器基质耐受性好，可大批量直接分析海水样品。

3 结论

该试验验证了不同稀释气流速与在线稀释倍数的关系，通过试验确定了合理的在线稀释倍数。对未稀释的海水样品直接进样分析，检测其中 9 种元素。20 倍在线稀释条件下，加标回收率保持在 90%-110%，2h 内标稳定性在 80%-110%。此条件下仪器基质耐受性好，可大批量直接分析海水样品。相较标准规定的手动稀释法，节省了样品前处理步骤，避免手动稀释可能引入的污染及低含量的元素难以准确定量等问题。

参考文献:

- [1] 刘虎生,邵宏翔.电感耦合等离子体质谱技术与应用[M].北京:化学工业出版社, 2005.
- [2] 游小燕,郑建明,余正东.电感耦合等离子体质谱原理与应用[M].北京:化学工业出版社, 2014.
- [3] 李冰,杨红霞.电感耦合等离子体质谱原理与应用[M].北京:地质出版社, 2005.
- [4] 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.