安捷伦 (Agilent)  
环境科学专栏应用带八级杆碰撞/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荆 森<sup>1</sup> 沈 阳<sup>2</sup> 沈金灿<sup>2</sup> 何 鹰<sup>1</sup> 庄峙厦<sup>1</sup> 陈登云<sup>3</sup> 王小如<sup>1</sup>(1 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛, 266061; 2 厦门大学化学化工学院  
分析教研室, 厦门, 361005; 3 安捷伦科技有限公司 (中国), 北京, 100022)

**摘要** 采用带八级杆碰撞/反应池 (ORS) 的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 同时测定海水中的多种痕量元素。在碰撞池中引入氢气或者氦气, 消除海水基体盐带入的分子离子, 例如  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArNa}^+$  等对超痕量 As, Cu 等的干扰。可以直接同时测定稀释海水中的多种痕量元素, 如 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 和 U。除了样品稀释外不需要任何预处理与富集工作, 用海水标准参考样品 NASS-5 进行方法验证, 大多数元素的测定误差在 15% 以内。

**关键词** 电感耦合等离子体质谱, 海水, 八级杆碰撞/反应池 (ORS), 标准加入法。

海水的含盐量为  $35\text{g l}^{-1}$  左右, 基体中除了大量的 NaCl 外, 还含有相当量的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  及有机质。由于海水中痕量元素的理论含量基本上都在  $\mu\text{g l}^{-1}$  级左右或更低, 在传统的分析方法中, 这些元素的测量或受到严重的光谱干扰、或低于仪器检测限, 定量分析十分困难。海水中元素的含量和种类如表 1 所示。由表 1 可以看出, 含量最高的是  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$ , 含量分别为  $20\text{g l}^{-1}$ ,  $10\text{g l}^{-1}$ , 其次为 Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, 均在  $\text{mg l}^{-1}$  级, Mo, U, Zn, 等离子为  $\mu\text{g l}^{-1}$  级, 而 Cd, Co, Pb 则小于  $1\mu\text{g l}^{-1}$ 。传统上用来检测海水中痕量元素的方法主要是采用预富集和脱盐等多种步骤, 然后应用 ICP-AES 或 ICP-MS 进行多元素的测定, 方法耗时长且容易引入污染<sup>[1]</sup>。

表 1 海水中可溶解元素的浓度及范围<sup>[1]</sup>

常量元素	浓度/ $\text{mg l}^{-1}$	痕量元素	浓度/ $\text{ng l}^{-1}$	痕量元素	浓度/ $\text{ng l}^{-1}$
Cl	19700	Zn	10—11000	Cr	90—260
Na	10900	V	1200—3200	Se	18—180
Mg	1290	As	1000—3100	Cd	0.1—110
S	920	Mn	4—2800	Co	0.2—60
Ca	420	Cu	30—1900	Pb	0.6—50
K	400	Ni	120—1400	Mo	5—12
Br	68	Fe	1—1300	U	1.8—2.8
C	27				
Sr	8				
B	4.6				

目前,元素测定所用的仪器主要有原子吸收光谱仪,包括火焰法(HLAAS)和石墨炉(GFAAS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)三类.其中ICP-MS可以分析元素周期表上几乎所有的元素,具有其它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<sup>[2]</sup>,已公认为进行海水分析最有希望的技术.然而,传统的ICP-MS分析仍存在许多干扰,其中多原子离子干扰最为严重,如表2所示.虽然这些干扰通常很小,在普通土壤、食品样品中只有 $\mu\text{g l}^{-1}$ 级,相对于这些样品本身 $\text{mg l}^{-1}$ 级的元素,可以忽略不计.但由于海水的高盐特性,干扰程度较大,而未受污染的海水中的痕量元素如Fe, Cr, As, Cu, Zn, Ni, Se, Mn,等的浓度均在 $\mu\text{g l}^{-1}$ 级或更低,而海水高盐基体形成的分子离子 $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ArC}^+$ ,  $\text{CC}^+$ ,  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArNa}^+$ ,  $\text{ArMg}^+$ ,  $\text{ArAr}^+$ ,  $\text{ClO}^+$ 等的干扰水平相当于数十 $\mu\text{g l}^{-1}$ 甚至 $\text{mg l}^{-1}$ 级,显然不能应用传统的ICP-MS技术直接测定上述元素<sup>[3]</sup>.

表2 ICP-MS技术存在的分子离子干扰<sup>[2]</sup>

元素同位素	分子离子干扰	元素同位素	分子离子干扰
<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O, <sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> N, <sup>40</sup> Ar <sup>11</sup> B	<sup>64</sup> Zn	<sup>40</sup> Ar <sup>24</sup> Mg, <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> NaH, <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O
<sup>52</sup> Cr	<sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> OH, <sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> NH	<sup>66</sup> Zn	<sup>40</sup> Ar <sup>26</sup> Mg
<sup>55</sup> Mn	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> NH, <sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> N, <sup>39</sup> K <sup>16</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>32</sup> S, <sup>37</sup> Cl <sup>18</sup> O	<sup>68</sup> Zn	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub>
<sup>54</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> OH, <sup>40</sup> Ca <sup>14</sup> N	<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl, <sup>40</sup> Ca <sup>35</sup> Cl
<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O	<sup>78</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sup>38</sup> Ar, <sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> ClH, <sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ca
<sup>59</sup> Co	<sup>36</sup> Ar <sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Mg <sup>35</sup> Cl, <sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> OH, <sup>23</sup> Na <sup>35</sup> ClH	<sup>111</sup> Cd	<sup>79</sup> Br <sup>32</sup> S
<sup>58</sup> Ni	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>35</sup> Cl, <sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> O	<sup>112</sup> Cd	<sup>96</sup> Mb <sup>16</sup> O
<sup>60</sup> Ni	<sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl, <sup>25</sup> Mg <sup>25</sup> Cl	<sup>114</sup> Cd	<sup>98</sup> Mb <sup>16</sup> O
<sup>63</sup> Cu	<sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na, <sup>40</sup> Ca <sup>23</sup> Na	<sup>123</sup> Sb	<sup>88</sup> Sr <sup>35</sup> Cl, <sup>36</sup> Ar <sup>87</sup> Sr
<sup>65</sup> Cu	<sup>40</sup> Ar <sup>25</sup> Mg, <sup>40</sup> Ar <sup>24</sup> MgH		

为了解决上述难题,安捷伦公司推出新型的八级杆碰撞/反应池技术(ORS),八级杆碰撞/反应池技术(ORS)是将原来用透镜加电压提取、分离离子的办法改变为将八级杆装入充满He或H<sub>2</sub>的环境,通过多原子离子与He或H<sub>2</sub>的碰撞来减少多原子离子的干扰.结合高效的屏蔽炬(Shield Torch)技术,可极大地消除高盐基体分子离子对待测元素的干扰.通过发展应用ICP-MS直接测定大洋海水中金属元素的方法,成功地将其应用在北极海水样品的元素分析测定中,不仅增加了测定的准确性,而且在复杂基体样品的分析中得到满意的结果.

## 1 实验部分

### 1.1 ICP-MS仪器工作条件

Agilent 7500c ICP-MS包括八级杆碰撞/反应池(Agilent Technologies Co. Ltd. USA),屏蔽炬和PFA超微量雾化器.雾化室为低记忆效应的石英双通道型,并用Filter半导体控温于 $2 \pm 0.1$ ,消除样品引入时产生的大量水蒸汽,提高ICP功率用于样品基体的效率.ICP-MS仪器的操作参数为:RF功率1500W,采样深度7.5mm,载气流速 $0.7\text{L min}^{-1}$ ;反应/碰撞池参数为:氢气流速 $3\text{ml min}^{-1}$ ,氦气流速 $4\text{ml min}^{-1}$ .

### 1.2 试剂

海水标准参考物质<sup>[4-6]</sup>为NASS-5, SLEW-2, CASS-4(National Research Council Canada, Ottawa, Canada),样品用 $18.2\text{M cm}^{-1}$ 的超纯水(system: BARNSTEAD反渗透超纯水UV组合系统)稀释10倍(1+9),用1%(V/V)二次亚沸蒸馏(system: Subboling Distillation System BSB-939-IR, Germany)硝酸酸化.多元素混标储备溶液为安捷伦公司随仪器配置的Multi-Element Calibration Standard 2A (STD-2A),各元素的浓度为 $10\mu\text{g ml}^{-1}$ .测定样本为北极海水(第二次北极考察采样,2003.7-9月).

### 1.3 试验方法

本试验采用标准加入法来建立标准曲线, 由于海水基体中的盐含量较高, 用外标法无法消除基体对测定结果的干扰. 用超纯水配置样品, 取样品 1:10, (W/W), 以标准加入法建立标准曲线系列: 1.0ppb, 20ppb, 30ppb, 50ppb 和 100ppb.

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器信号的稳定性

仪器信号稳定性测定的意义在于海水的高盐度基体在长时间进样后会在 ICP-MS 锥口沉积盐, 使得采样锥和截取锥孔变小, 影响分析的稳定性. 本研究首先以 1:10 稀释的海水, 用 ICP-MS 进行 200min 稳定性测定. 同时测定的多元素中, 包括浓度在数十  $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$  的元素, RSD 均小于 5%. 其中部分元素测定的 RSD 最大为 5.2%, 完全满足实际样品分析的要求, 结果如图 1 所示.

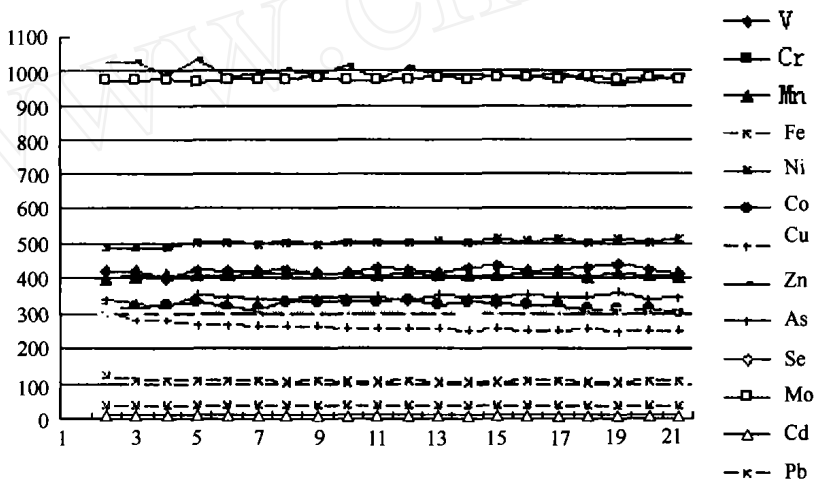


图 1 13 种元素 200min 信号稳定性 (1:10 稀释的北极海水)

### 2.2 海水参考物质的分析

通过测定海水标准参考物质 NASS-5, CASS-4 考察方法及仪器的稳定性. 大洋标准样品 NASS-5 和 CASS-4 与其它海水样品相比, 重金属含量较低, 在海水高基体的强背景信号下测定低浓度的金属是很困难的. 如果采用传统的脱盐、富集和氢化物发生技术, 费时费力, 可能引入污染且不同元素要用不同的技术来分析, 因此, 本研究尝试应用带 ORS 技术的 ICP-MS 直接分析北极海水. 在进行珍贵的北极海水样本分析之前, 本研究先用标准海水参考物质进行了方法考核 (表 3 和表 4).

表 3 标准海水样品 NASS-5 (National Research Council of Canada) 测定结果

元素	浓度/ $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$	浓度的不确定性/ $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$	池气体	测定结果/ $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$	RSD/ %
V	1200	0	He	1201	8
Cr	110	15	He	133	2
Mn	919	57	He	937	5
Fe	207	35	H <sub>2</sub>	240	11
Ni	253	28	He	299	6
Co	11	3	He	19	12
Cu	297	46	He	366	9
Zn	102	39	He	222	15
As	1270	120	He	1375	10
Se	—	—	H <sub>2</sub>	161	5

续表 3

元素	浓度/ $\text{ng l}^{-1}$	浓度的不确定性/ $\text{ng l}^{-1}$	池气体	测定结果/ $\text{ng l}^{-1}$	RSD/ %
Mb	9600	1000	No gas	9912	14
Cd	23	3	H <sub>2</sub>	35	10
Hg	—	—	No gas	716	11
Pb	8	5	No gas	87	12
U	2600	—	No gas	2601	5

表 4 标准海水样品 CASS-4 (National Research Council of Canada) 测定结果

元素	浓度/ $\text{ng l}^{-1}$	浓度的不确定性/ $\text{ng l}^{-1}$	池气体	测定结果/ $\text{ng l}^{-1}$	RSD/ %
V	1180	160	He	1364.4	6.1
Cr	144	29	He	159.8	1.2
Mn	2780	190	H <sub>2</sub>	2596.6	2.9
Fe	713	58	H <sub>2</sub>	723	3.2
Ni	314	30	He	306.6	1.4
Co	26	3	He	30	6
Cu	592	55	He	555	6.1
Zn	381	57	He	306.3	5.3
As	1110	160	He	1299	5
Mb	8780	860	No gas	9020	9.2
Pb	9.8	3.6	No gas	7.9	7

在测定标准海水的结果中,大多数元素与标准值符合. Zn, Ni, Co, Cd, Pb的结果略有偏高,主要因为本实验是在普通实验室完成的, Zn, Ni, Pb是空气中常见的元素,而标准海水样品稀释10倍后 Zn, Ni等的浓度仅为数十ppt, Cd, Co, Pb等的浓度仅为数个ppt,极易受到空气中颗粒物的污染. 试验过程中还发现, Zn, Cu, Fe和Pb不仅有空气污染来源,试验操作中也可能带入污染,还包括超纯水的本底值和样品瓶本身的本底值(最好使用酸处理后的聚四氟材料的样品瓶,本实验采用PET聚酯材料样品瓶,有少量本底污染)及ICP-MS进样系统中的记忆效应. 本试验测定的北极样本中多元素的浓度甚至比标准大洋海水的元素含量还低,因此,这些污染因素必须在考虑之内. 污染的程度直接影响到测定结果. 为了解决酸化用的硝酸背景问题,本实验室购买了优级纯的硝酸,然后重新亚沸蒸馏2次. 与原购买的优级纯硝酸相比,每个元素含量下降40%以上. 然而, Zn, Pb, Fe等元素仍然无法完全消除,这也是使这些元素测定偏高的原因.

### 2.3 北极海水的测定

北纬80°北极海水样品的测定采用测定大洋水样的方法,从表5结果可以看出,北极海水中大多数重金属的含量比大洋海水中重金属的含量低一个数量级. Zn与Pb的结果相对高,可能是由于采集过程中造成的污染.

表 5 北纬 80° 北极海水的测量结果

元素	质量	平均测量浓度			元素	质量	平均测量浓度		
		(20次)	RSD/ %	气体			(20次)	RSD/ %	气体
V	51	424.3	2.1	He	Zn	64	992.0	1.97	H <sub>2</sub>
Cr	52	200.2	0.93	He	As	75	343.3	2.74	He
Mn	55	411.6	0.76	He	Se	78	53.7	1.84	H <sub>2</sub>
Fe	56	34.2	0.68	H <sub>2</sub>	Mb	98	976.7	0.46	No gas
Ni	58	503.2	1.66	He	Cd	111	10.2	9.45	H <sub>2</sub>
Co	59	324.6	2.76	H <sub>2</sub>	Pb	208	106.5	4.31	No gas
Cu	63	262.8	5.20	He	U	238	304.5	0.70	No gas

### 3 结论

运用八级杆碰撞池 ICP-MS 系统测定海水中的痕量元素, 能够有效地减少海水中 Na, Mg, Ca 和 Cl 等基体元素引起的干扰, 不需要增加预富集或者脱盐的预处理过程, 方法简单且测量准确度高. 可以同时测量海水中的 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb 和 U 等痕量元素. 测定的北极海水中痕量元素比标准大洋样本中的含量更低, ORS 系统对于消除样品基体产生的多原子干扰十分有效, 适合于高基体样本的分析测定.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Tao Guanhong, Ryuji Yamada, Yoko Fujikawa et al. , Determination of Trace Amounts of Heavy Metals in Arctic Ice Core Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Talanta* , 2001 , 55 765—772
- [ 2 ] Sturgeon R E, Berman S S et al. , Comparison of Methods for the Determination of Trace Elements in Seawater. *Analytical Chemistry* , 1980 , 52 (11) : 1585—1590
- [ 3 ] Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M, *Methods of Sea-Water Analysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [ 4 ] National Research Council Canada 2000: Certified Reference Material NASS-5
- [ 5 ] National Research Council Canada 2000: Certified Reference Material SLEW-3
- [ 6 ] National Research Council Canada 2000: Certified Reference Material CASS-4