

海洋分析的新手段——等离子体质谱

AN EFFECTIVE METHOD FOR OCEANOGRAPHIC ANALYSIS

——INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

孟宪厚

(核工业部北京化工冶金研究院 101142)

海水中含有数十种杂质元素,且多为痕量元素。同种元素在海水中往往以不同的化学形式存在,从而增加了分析的难度。杂质元素含量变化范围大,从常量到 ppb-ppt 量级的痕量元素。因此难于用一种分析方法完成海水试样全分析。然而自等离子体质谱(ICP-MS)问世以来,一次取样并用一种方法完成海水中大多数元素分析已成现实。本文将简要介绍 ICP-MS 的原理、特点,并较详细地讨论该法在海洋分析中的应用前景。

ICP-MS 是把电感耦合等离子体原子光谱法和质谱法相结合而创立的一种新方法。其特点是快速、灵敏、准确、分析成本低、适用范围广。其应用已涉及冶金学、地质学、环境学、核科学及生命科学领域,并成功地解决了分析化学中一些“难以对付”的难题,如超纯试剂分析^[1]、痕量稀土元素^①分析等。因而它是一种很有潜力、很有前途的分析方法。

早在 70 年代英国 Surrey 大学的 Alan Gray 研制出 ICP-MS 的实验室仪器,在 1983 年第一台商品仪器问世以后,英国 VG 公司和 PE Sciex 公司又相继推出第二代和第三代仪器。

1 方法原理

该法是把 ICP 作为离子源,以四极杆质谱计对离子

进行分离和检测的分析技术。待测样品通常是溶解或悬浮在 H_2O , HCl , HNO_3 , HF , H_2SO_4 , H_2O_2 等溶剂中,在 1 个大气压下以气溶胶的形式送入 ICP 炬。样品在 7 000~8 000K 快速蒸发、解离、原子化和离子化。离子由四极杆质谱计根据质/荷比进行分析。

ICP 和 MS 是成熟的分析技术,而 ICP-MS 技术的关键是连接装置。ICP 是 1 大气压氩气,而四极质谱计的工作真空度要低于 $10^2 Pa$ 。连接装置的功能在于尽可能减少离子信号损失的前提下去除载气,使离子进入质谱计时真空度达到 $10^2 Pa$ 。图 1 为方法示意图。在 ICP 炬中产生的原子离子沿着离子光学系统通过取样锥体进入前级真空区(压强约为 $7 \times 10^6 \sim 9 \times 10^6 Pa$),大部分载气被机械泵抽走。其后离子通过截取锥孔进入高真空区(压强约为 $7 \times 10^6 \sim 9 \times 10^6 Pa$),并由四极质谱计分析,而残余气体被扩散泵抽走。ICP-MS 采用四极质谱计,响应快、能适应高速分析、对真空度的要求不高,因而载气去除简单。

① 符廷发等,1990. ICP-MS 测定地质材料中的微量稀土元素。第七次全国质谱讨论会论文。No. 34。

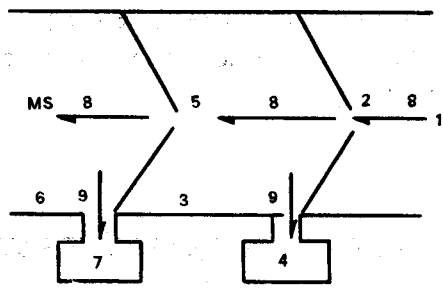


图1 ICP-MS 连接装置示意图

(1)氩 ICP 炬,1 大气压;(2)取样锥体,Pt 或 Ni 制圆盘,有直径 0.7~1.2mm 的小孔;(3)低真空区;(4)机械泵;(5)截取锥体,有直径 1mm 的孔;(6)高真空区;(7)扩散泵;(8)离子运动方向;(9)载气运行方向。

2 ICP-MS 的特点

2.1 灵敏度高 采用雾化器进样时水溶液中大多数元素的检出限都低于 1ng/ml。碱金属、碱土金属及稀土元素的检出限更低。采用氢化物发生装置,对可生成氢化物的元素,如 Sb,Pb,Bi,Se 和 Te,其检出限可降低 3 个数量级,还可用于 Hg 的超高灵敏分析。该方法获得高灵敏度的原因是信噪比高。如测定 1×10^{-6} 的 In,其信噪比大于 10^5 。

2.2 分析速度快 分析系统可在 1min 内记录出全谱,在 1~2min 内可分析 1 个样品的 75 种元素,分析 1 个海水样品也仅需 3~5min,极大地减少分析时间。

2.3 分析的浓度范围大 ICP-MS 具有自动调节的检测系统。根据被测元素的浓度不同而自动转换不同类型的检测器。浓度变化在 8 个数量级仍能获得很高的准确度,因此对海水分析更为实用。

2.4 谱图简单 在多元素同时测定中的谱图识别是个复杂的问题。而 ICP-MS 产生的是单电荷原子离子,其质谱图特别简单,容易识别。也解决了光谱和火花源质谱分析中“难以对付”的稀土元素的原子离子峰与分子离子峰相互叠加而使谱图解析困难的问题。

2.5 功能多 ICP-MS 有多种分析功能。①同位素分析,精密度为 $\pm 0.1 \sim 1\%$ 。②快速半定量分析,是在试样中加入一种同位素作为仪器灵敏度因子,根据扫描的谱图和灵敏度因子计算全部被测元素的含量,并自动打印出结果。对固体试样,含量 $> 10^{-9}$ 的元素分析误差 $< \pm 50\%$;对液体试样,含量 $> 10^{-9}$ g/ml 的元素分析误差为 $\pm 20\%$ 。对 $< 10^{-9}$ g/ml 的元素只能报出结果。③定量分析是采用外标准加入或同位素稀释。对多同位元素采

用同位素稀释;痕量元素的分析精密度一般为 $\pm 1 \sim 5\%$ 。单同位元素无稀释剂,采用外标准加入。

2.6 记忆效应低 ICP-MS 在停止进样后 2min 内信号就降低到原来的 10^{-4} 。不仅节省时间提高分析速度,且还保证分析精度。

3 ICP-MS 在海洋分析中的应用前景

ICP-MS 方法与其他当代分析技术相比有明显的优越性而被广泛应用。在海洋分析中已有好的应用前景。

3.1 海水分析 由于 ICP-MS 具有灵敏度高、同时测定多元素和允许被测元素浓度范围大等优点,特别适于海水分析。水样不需任何化学处理,直接喷样即可测定多种元素。表 1 列出可直接测定的 31 种元素的检出限。

表 1 ICP-MS 可直接测定的海水中元素

元素	海水中含量 ($\times 10^{-9}$)	ICP-MS 检出限 ($\times 10^{-9}$)
Li	178	0.06
B	4 400	0.08
C	26 000	~1
F	4 800	~1
Na	10 800 000	0.06
Mg	1 280 000	0.1~0.4
Al	1	0.1~0.4
Si	3 100	~1
P	62	~1
S	2700 000	~1
Cl	19 000 000	~1
K	399 000	~1
Ca	410 000	~1
V	<1	0.03
Cr	0.33	0.02
Sr	7 700	0.02
Ni	0.48	0.03
Cu	0.12	0.03
Zn	0.39	0.08
U	3.2	0.02
As	2	0.1~0.4
Br	67 000	~1
Y	0.013	0.01
Zr	<1	0.03
Mo	11	0.08
Cd	0.0007	0.07
Sb	0.2	0.02
I	60	0.01
Cs	0.3	0.02
Ba	11.7	0.02
Rb	124	0.02

含量低于检出限的元素可适当浓缩后测定。Paulsen^[16]把试样浓缩 100 倍后测定水和无机酸中多种含量在 10^{-12} g/ml 以下的元素。表 2 中列出海水经过适当浓缩后,测定的元素。由表 2 可见,若将海水富集 50 倍则 ICP-MS 一次可测定 59 种元素(含表 1 列出的 31 种元素)。若富集 100 倍则可测定 65 种元素。

海水中许多元素有多种存在形式。有的分析方法测出的往往只是其中的一种或几种形式的元素,并非元素

总量。而 ICP-MS 在高温(8 000~11 000℃)等离子体炬中将各种形态的元素一起电离,测出的是元素总量。

3.2 海洋地质与海洋沉积物 ICP-MS 不仅分析地质试样中某些同位素,还用于元素定量分析。ICP-MS 方法能满足试样多元素分析的要求和元素浓度变化的

特点^[2],而且用于难分析的元素测定。Date^[6]用 In 作内标测定了多种地质标样中 33 种元素。对于难分析的元素如稀土元素^[7,15,19,20]、贵金属^[8,11,14]、W,Mo^[9,13],Tl^[10]均用 ICP-MS 测定过。

表 2 富集后 ICP-MS 可测定的海水中元素

元素	海水中含量 ($\times 10^{-9}$)	ICP-MS 检出限 ($\times 10^{-9}$)	需浓缩 倍数	元素	海水中含量 ($\times 10^{-9}$)	ICP-MS 检出限 ($\times 10^{-9}$)	需浓缩 倍数
Sm	0.0006	0.04	100	Ir	/	0.06	/
Eu	0.0001	0.02	200	In	0.002	0.01	50
Gd	0.0008	0.04	50	Co	0.02	0.01	5
Tb	0.0001	0.01	100	Te	0.0006	0.04	80
Dy	0.001	0.04	40	Sn	0.0005	0.03	60
Ho	0.0002	0.01	50	Ag	0.003	0.04	15
Er	0.0009	0.02	50	Nb	0.001	0.02	20
Tm	0.0002	0.01	50	Se	0.17	~1	10
Yb	0.0009	0.03	50	Ge	0.005	0.08	20
Lu	0.0002	0.01	50	Ga	0.01	0.08	8
Hf	0.007	0.03	10	Th	<0.00007	0.02	1000
Nd	0.004	0.01	3	Ti	<0.001	0.06	>6
Pr	0.0006	0.01	20	Sc	<0.001	0.08	>8
Ce	0.004	0.01	3	Be	0.0002	0.02	100
Os	/	0.01	/	W	<0.001	0.06	>60
La	0.004	0.01	3	Re	0.004	0.06	15
Y	0.004	0.01	3	Au	0.004	0.08	20
Mn	0.01	0.04	4	Hg	0.006	0.08	15
Pb	0.001	0.02	20	Bi	0.01	0.06	6

3.3 海洋生物和海洋环境 海洋生物,尤其是海洋环境分析往往也是复杂试样的多元素分析,有常量元素也有痕量、超痕量元素,也是 ICP-MS 的一个重要应用领域。文献^[3,4,12]详细介绍了环境分析中 ICP-MS 的应用状况。

生物试样中的痕量 Ti^[17],Mg^[18]及稀土元素^[5]的测定方法都可用于海洋生物分析。

综上所述,ICP-MS 技术在海洋分析中有广泛的应用前景。

参考文献

[1] 孟宪厚,1991.化学试剂 13(4):218。
 [2] 孟宪厚,1991.分析仪器 2:50。
 [3] 孟宪厚,1991.污染防治技术 2:23。
 [4] 孟宪厚,1991.分析试验室 10(4):167。

[5] 温宏利等,1990.质谱学报 11(2):57。
 [6] A. R. Date, et al., 1986 Spectrochim. Acta, Part B, 41:175。
 [7] A. R. Date, et al., 1987. J. Anal. At. Spectrom. 2:269。
 [8] A. R. Date, et al., 1987. Analyst. 112(9):1 219。
 [9] C. J. Park, et al., 1987. J. Anal. At. Spectrom. 2:473。
 [10] C. J. Park, et al., 1988. J. Anal. At. Spectrom. 3:355。
 [11] D. C. Gregoire, 1988. J. Anal. At. Spectrom. 3:309。
 [12] D. F. Gurka, et al., 1988. Anal. Chem. 60:454A。
 [13] G. E. M. Hall, et al., 1987. J. Anal. At. Spectrom. 2:189。
 [14] G. H. Vickers, et al., 1988. Anal. Chem. 60(17):1 808。
 [15] P. E. Lichter, et al., 1987. Anal. Chem. 59(8):1 150。
 [16] P. J. Paulsen, et al., 1988. Anal. Chem. 60:971。
 [17] R. A. Newman, et al., 1989. Clin. Chim. Acta. 179(2):191。
 [18] S. Schuette, et al., 1988. Analyst. 113(11):1 837。
 [19] W. Doherty, et al., 1989. Can. J. Spectrosc. 30:135。
 [20] T. Hirata, et al., 1988. Anal. Sci. 4(6):637。