

ICP-MS 测量水系沉积物中铬的基体效应

苏荣¹, 洪欣¹, 王晓飞^{1,2}, 梁晓曦¹, 许园园¹, 李丽和^{1*}

(1. 广西壮族自治区环境监测中心站, 广西南宁 530028;
2. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

摘要:采用 ICP-MS 测量水系沉积物中的铬时由于受到基体效应的影响造成测量结果偏离, 而内标的合理应用直接关系到测量结果的可靠性。通过外标与内标校正相结合的方法, 研究了基体效应对水系沉积物中铬测定的影响。对于物理效应, 通过样品基体稀释可减轻其对测定结果的影响; 对于抑制或增强效应, 考察了 Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu 作为内标元素的校正效果, 其中以 Rh 为内标最佳, 测定值与标准值的相对误差为 0.31% ~ 8.40%, 内标回收率范围为 98.6% ~ 99.8%, 内标元素校正结果明显优于无内标校正结果。利用建立的方法对广西某河流和湖泊沉积物样品进行测定, 结果 RSD 小于 3.6%, 加标回收率为 93.3% ~ 109.7%, 结果准确可靠, 适用于水系沉积物中铬的测定。

关键词:沉积物; ICP-MS; 基体效应; 铬

中图分类号: X833

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0189-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.047

Matrix effects during ICP-MS measurement of chromium in stream sediments

SU Rong¹, HONG Xin¹, WANG Xiao-fei^{1,2}, LIANG Xiao-xi¹, XU Yuan-yuan¹, LI Li-he^{1*}

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Environmental Monitoring Center, Nanning 530028, China;

2. Light Industry and Food Engineering College, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: ICP-MS measurements of chromium in the stream sediments are often influenced by the matrix effects, resulting in the deviation of the measurement results. However, the reasonable application of the subject is directly related to the reliability of the results. In this study, the influence of the matrix effect on the determination of chromium in stream sediments is studied by combining external standard and internal standard calibration method. The physical effects on determination results can be reduced by diluting the matrix. For inhibition or enhancement effects, the influence of Sc, Ge, Rh, In, Tb, Lu as the internal standard element on the correction results is studied. Rh is selected as the best internal standard element. The relative standard error of the measured value is 0.31% - 8.40%, with 98.6% - 99.8% of recovery rate of internal standard. The standard element calibrated results is significantly better than that without internal standard. The method established in this study is also used to measure the river and lake sediment samples in Guangxi. The RSD is less than 3.6% and the spiked recoveries are 93.3% - 109.7%. It indicates that this method is accurate and reliable for the determination of chromium in stream sediments.

Key words: sediments; ICP-MS; matrix effect; chromium

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是近年来发展较快的无机痕量元素分析技术,具有检出限低,精密度好,动态线性范围宽,可多元素同时测定等优点,在沉积物分析方面越来越显示出其优越性^[1-3]。ICP-MS中的干扰可分为2大类:质谱干扰和非质谱干扰(又称基体效应)。其中,基体效应大体上可分为2类:①由溶液中溶解或未溶解的固体所产生的物理效应;②基体对被测物的抑制或增强效应^[4]。ICP-MS在实际工作中测定沉积物等含有复杂基体的样品时,常受基体效应的影响造成结果偏离,因此,基体效应的影响已成为ICP-MS分析的瓶颈。

沉积物中铬的测定方法较多,目前使用较多的为原子吸收光谱法及电感耦合等离子体质谱法。在

实际分析中,测定沉积物中铬时常出现分析结果偏低的现象,初步分析与消解处理、基体干扰及仪器条件有关。笔者以ICP-MS测量水系沉积物中铬为例,研究了基体效应对测定结果偏离的影响,探讨不同内标元素对ICP-MS测定铬的校正效果,采用碰撞池动能歧视技术,优化ICP-MS测定水系沉积物中铬的分析方法。

1 试验部分

1.1 仪器和工作条件

iCAP Qc 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司生产),工作参数如表 1 所示; Mars Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司生产); Milli-Q A10 纯水发生器(美国 Millipore 公司生产);

收稿日期:2016-04-13

基金项目:环保公益性行业科研专项(201309050);广西自然科学基金(2015GXNSFEA139001)

作者简介:苏荣(1983-),男,硕士,工程师,主要从事环境监测研究工作, sr13@163.com;李丽和(1979-),男,硕士,高级工程师,主要从事环境监测技术研究与应用,通讯联系人, lihe2008@126.com。

ML 204102 型电子天平(德国 Satorius 公司生产)。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

工作参数	设定值
RF 发射功率/W	1550
雾化器	PFA 同心雾化器
雾化室温度/°C	2.7
蠕动泵转速/(r·min ⁻¹)	40
采样锥/截取锥	1.1/0.5 mm 镍锥
雾化气(氩气)流量/(L·min ⁻¹)	1.02
等离子体气(氩气)流量/(L·min ⁻¹)	14.00
辅助气(氩气)流量/(L·min ⁻¹)	0.80
碰撞气(氦气)流量/(L·min ⁻¹)	4.8
采样模式	全定量
测量点	3 点
重复次数/次	20
灵敏度/(cps/ppb)	⁷ Li > 5.0 × 10 ⁴ ⁵⁹ Co > 10.0 × 10 ⁴ ¹¹⁵ In > 22.0 × 10 ⁴ ²³⁸ U > 30.0 × 10 ⁴
双电荷/%	Ba ⁺ / Ba ²⁺ < 2.0
氧化物/%	CeO ⁺ / Ce ⁺ < 1.9

1.2 主要试剂

铬标准溶液(100 μg/mL); Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu 混合溶液(100 μg/mL); 调谐液: Ba、Bi、Ce、Co、In、⁷Li、U(1 μg/L); 65% 的 HNO₃ 和 40% 的 HF, 均为优级纯; 实验用水为电阻率为 18.2 MΩ·cm 的超纯水。

1.3 实验方法

(1) 样品消解前处理。称取 0.250 0 g(精确至 0.1 mg) 样品于 50 mL 聚四氟乙烯消解罐中, 依次加入 6 mL HNO₃ 和 2 mL HF, 待反应平稳后加盖拧紧, 按表 2 中设定的消解程序进行微波消解。待程序执行完毕, 冷却 15 ~ 30 min, 开盖, 置于加热器上进行 140°C 加热赶酸, 待蒸至尽干时, 将罐内物用 1% HNO₃ 冲洗并转移至 50 mL 容量瓶中, 用 1% HNO₃ 稀释至刻度, 摇匀, 静置。随同做空白实验。每个样品平行消解 6 份。

表 2 微波消解程序

步骤	功率/W	升温时间/min	消解温度/°C	保持时间/min
1	1600	5	室温 ~ 120	1
2	1600	3	120 ~ 150	5
3	1600	4	150 ~ 180	10
4	1600	6	180 ~ 210	30

(2) 配制质量浓度为 0、0.50、1.00、5.00、10.00、50.00、100.00 ng/mL 的铬标准系列, 配制各元素质量浓度均为 10.00 ng/mL 的混合内标溶液, 通过三通阀将内标元素溶液与待测样品溶液在线混合后进入雾化系统, 于 ICP-MS 仪器选定条件下测试。

2 结果讨论

2.1 ICP-MS 仪器条件的优化

ICP-MS 点火后需稳定 30 min 左右, 且雾化器温度降至 2.7°C 后, 即可用调谐液(Ba、Bi、Ce、Co、In、⁷Li、U)调谐, 观测调谐元素灵敏度、稳定性、双电荷和氧化物等指标, 优化仪器参数, 信噪比达到要求后即可开始实验。

2.2 测量元素质量数的选择

大部分元素都具有同位素, ICP-MS 测量元素质量数的选择是在避开同量异位素和氧化物等多原子离子干扰的前提下, 尽可能选择丰度灵敏度高的同位素。由于仪器固有的氩气系统造成的 Ar 多原子离子干扰, 大量其他元素共存下造成的多原子离子干扰, 以及相邻元素同位素之间的信号重叠拖尾干扰, 所以合理选择测量元素的质量数是保证测定准确的关键^[5]。由于⁵⁰Cr 受同量异位素⁵⁰V、⁵⁰Ti 和³⁶Ar¹⁴N⁺的干扰,⁵²Cr 受丰度为 98.504% 的⁴⁰Ar¹²C⁺的干扰,⁵⁴Cr 受同量异位素⁵⁴Fe 丰度为 99.235% 的⁴⁰Ar¹⁴N⁺的干扰^[6], 选择⁵³Cr 作为测量质量数。ICP-MS 测定铬的干扰统计如表 3 所示。

表 3 铬同位素及其干扰

铬同位素	铬丰度/%	同量异位素	多原子离子干扰	多原子离子丰度/%
50	4.35	⁵⁰ V、 ⁵⁰ Ti	³⁶ Ar ¹⁴ N ⁺	0.336
52	83.79	—	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺	98.504
53	9.50	—	⁴⁰ Ar ¹³ C ⁺	1.096
54	2.37	⁵⁴ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	99.235

2.3 物理效应的影响

物理效应的产生是因为随着大量可溶固体或难溶元素溶液的引入, 溶液中盐分在采样锥孔上逐渐沉积, 锥孔变小。在较短的时间内就会出现待测元素信号下降的趋势, 导致离子提取效率的改变, 进而影响测量值的准确度降低。

利用 4 种不同地区的水系沉积物成分分析标准

物质进行分析测定,并对比样品经稀释后对测定准确度的影响,结果如表4所示。结果表明,无内标校正条件下,消解液原液由物理效应引起的测定结果与标准值的相对误差绝对值最高为21.6%,而消解液经1% HNO₃ 稀释10倍后,相对误差绝对值最大值减至13.2%。表明随着样品中难溶固体颗粒的减少或溶液浓度的稀释,物理效应的影响得到较好改善。样品的稀释能减少基体成分的绝对浓度,在保证灵敏度的情况下,可通过对样品进行稀释使基体的浓度降低来减少盐类在采样锥孔的堆积。但是简单的稀释样品并不能完全改善物理效应影响造成测定结果的偏离。

表4 样品稀释对物理效应的影响

样品	稀释倍数			标准值/ (mg·kg ⁻¹)
	—	5	10	
GBW07302a				
测定值/(mg·kg ⁻¹)	20.4	20.8	21.7	25 ± 4
相对误差/%	-18.4	-16.8	-13.2	
GBW07307a				
测定值/(mg·kg ⁻¹)	38.6	40.6	41.5	43 ± 1
相对误差/%	-10.2	-5.58	-3.49	
GBW07358				
测定值/(mg·kg ⁻¹)	47.8	52.5	59.0	61 ± 4
相对误差/%	-21.6	-13.9	-3.28	
GBW07364				
测定值/(mg·kg ⁻¹)	25.3	28.4	30.3	32 ± 4
相对误差/%	-20.9	-11.3	-5.31	

2.4 内标元素的初选

质谱测试过程中采用内标校正基体效应时,要求内标元素的行为尽可能准确地反映待测元素的行为,但实际上很难找到与待测元素行为完全一致的内标元素,因此,通常选用质量数和电离能与待测元素接近的元素作为内标。

许多国际标准分析方法(如 EPA200.8、EPA6020A)都采用 Sc 作为低质量数范围里的内标元素,但实际使用中常常因其背景的波动而被放弃。在借鉴前人研究的基础上^[1-3,7-8],结合电离能和质量数的相似性,初步选取 Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu 为内标元素,所选内标元素的质量数和电离能如表5所示,其中 Sc 的电离能与铬的最为接近;而质量数方面,Sc 和 Ge 与铬比较接近。

表5 铬及所选内标元素的质量数和电离能^[9]

元素	Cr	Sc	Ge	Rh	In	Tb	Lu
质量数	52	45	73	103	115	159	175
电离能 E/eV	6.77	6.56	7.90	7.46	5.79	5.86	5.43

2.5 抑制或增强效应的影响

ICP-MS 测量过程中,被测元素的信号受样品溶液中共存元素或基体元素的影响,引起被测物信号的增强或减弱的现象,称之为抑制或增强效应。抑制或增强效应可通过内标法进行校正。

研究 Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu 作为内标元素对铬的校正效果,用1.3中所述的方法测试4种水系沉积物成分分析标准物质。消解液原液均稀释10倍,结果如表6所示,不同内标元素对铬校准效果差别较大。

表6 不同内标元素对抑制或增强效应的校正结果

(n=6)

样品	内标元素					
	Sc	Ge	Rh	In	Tb	Lu
GBW07302a						
测定值/(mg·kg ⁻¹)	13.8	13.3	22.9	21.6	19.6	19.2
标准值/(mg·kg ⁻¹)	25 ± 4					
相对误差/%	-44.8	-46.8	-8.40	-13.6	-21.6	-23.2
RSD/%	4.58	4.43	4.49	4.34	4.92	4.12
内标回收率/%	162	166	99.2	110	117	120
GBW07307a						
测定值/(mg·kg ⁻¹)	19.8	22.6	43.3	40.5	37.0	37.0
标准值/(mg·kg ⁻¹)	43 ± 1					
相对误差/%	-54.0	-47.4	0.70	-5.81	-14.0	-14.0
RSD/%	1.53	1.66	2.67	2.85	3.17	3.03
内标回收率/%	217	192	99.8	112	120	120
GBW07358						
测定值/(mg·kg ⁻¹)	23.5	28.7	62.4	57.1	52.9	53.0
标准值/(mg·kg ⁻¹)	61 ± 4					
相对误差/%	-61.5	-53.0	2.30	-6.39	-13.3	-13.1
RSD/%	1.38	2.80	3.19	3.03	2.75	2.62
内标回收率/%	261	216	98.6	114	120	120
GBW07364						
测定值/(mg·kg ⁻¹)	9.9	16.0	32.1	29.4	26.6	26.5
标准值/(mg·kg ⁻¹)	32 ± 4					
相对误差/%	-69.1	-50.0	0.31	-8.13	-16.9	-17.2
RSD/%	3.93	4.04	2.92	2.63	3.26	3.89
内标回收率/%	281	192	98.6	113	121	121

(1) 采用 Sc、Ge、In、Tb、Lu 为内标校正元素时, 内标回收率普遍偏高, 最高值达 281%。经查询水系沉积物成分分析标准物质标准证书得知, 样品中含有不等量的 Sc、Ge、In、Tb、Lu 等元素, 如表 7 所示。较高的内标回收率来自于消解溶液中所含内标元素的贡献, 此时, 若使用该内标进行校正就会导致分析结果的明显误差(相对误差绝对值最高为 69.1%), 其对分析结果的影响程度与内标元素的浓度高低呈相关性。因此, 内标元素的合理选择直接关系到测量结果的可靠性。

(2) 样品中未含有 Rh 元素, 采用 Rh 为内标校正元素, 测量结果的准确度得到明显改善, 测定值与标准值的相对误差为 0.31% ~ 8.40%, 内标回收率范围 98.6% ~ 99.8%。表明合理的内标元素校正结果明显优于无内标校正结果, 内标对抑制或增强效应产生的影响能得到有效补偿。在线加入质量浓度为 10.00 ng/mL 的 Rh 为内标, 内标信号值约 560 000 cps, 可有效补偿测试过程中仪器条件变化产生的影响。

表 7 水系沉积物标准物质内标元素认定值浓度与内标回收率的相关性

标准物质	内标元素					
	Sc	Ge	Rh	In	Tb	Lu
GBW07302a						
认定值/(mg·kg ⁻¹)	3.0	1.41	—	(0.036)	0.80	0.57
内标回收率/%	162	166	99.2	110	117	120
GBW07307a						
认定值/(mg·kg ⁻¹)	7.2	1.15	—	0.038	0.52	0.27
内标回收率/%	217	192	99.8	112	120	120
GBW07358						
认定值/(mg·kg ⁻¹)	11.4	1.87	—	0.14	0.68	0.42
内标回收率/%	261	216	98.6	114	120	120
GBW07364						
认定值/(mg·kg ⁻¹)	12.4	1.06	—	0.11	0.74	0.47
内标回收率/%	281	192	98.6	113	121	121

注: 括号内的数据为参考值。

2.6 实际样品分析

以 Rh 为内标元素, 利用建立的方法对广西某河流和湖泊沉积物样品进行测定, 并进行加标回收率试验。测定结果如表 8 所示。铬测定结果 RSD 小于 3.6%; 加标回收率在 93.3% ~ 109.7%, 结果准确可靠。

表 8 沉积物样品测定结果

序号	样品类型	原含量/ (mg·kg ⁻¹)	加标量/ (mg·kg ⁻¹)	测定值/ (mg·kg ⁻¹)	回收 率/%	RSD/% (n=6)
1	河流沉积物	18.04	20.00	36.69	93.3	3.2
2	河流沉积物	26.63	30.00	58.26	105.4	3.6
3	河流沉积物	19.48	20.00	38.69	96.1	2.9
4	湖泊沉积物	27.95	30.00	59.23	104.3	1.9
5	湖泊沉积物	29.26	30.00	61.54	107.6	2.7
6	湖泊沉积物	21.15	20.00	43.08	109.7	3.5

3 结论

(1) 外标与内标校正相结合的方法是 ICP-MS 测量最常用的一种定量方法, 而内标校正的可靠性直接取决于所选取的内标元素和样品的基体情况。对于测定水系沉积物中铬元素, 选择内标 Rh 校正效果最佳。

(2) 针对 ICP-MS 测量水系沉积物中的铬, 通过样品稀释并以 Rh 元素为内标, 可有效补偿抑制或增强效应对测定结果产生的影响。利用建立的方法对广西某河流和湖泊沉积物样品进行测定, 结果准确可靠, 适用于水系沉积物中铬的测定。

参考文献

- [1] Armid A, Shinjo R, Zaeni A, *et al.* The distribution of heavy metals including Pb, Cd and Cr in Kendari Bay surficial sediments[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 84(1): 373-378.
- [2] 李艳丽, 王庚, 米浦春, 等. 3 种消解方法在 ICP-MS 测定沉积物中 4 种重金属元素的应用[J]. 光谱实验室, 2013, 30(2): 698-701.
- [3] 辛文彩, 林学辉, 徐磊. 电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中 34 种痕量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(4): 459-461.
- [4] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 85.
- [5] 李敏, 连晓文, 姚敬, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定酱油中 12 种金属[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(4): 344-347.
- [6] 赵小学, 张霖琳, 张建平, 等. ICP-MS 在环境分析中的质谱干扰及其消除[J]. 中国环境监测, 2014, 30(3): 101-106.
- [7] 魏清才. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定样品中 Cr、As、Se、Cd、Cu、Zn、Pb 元素[J]. 福建地质, 2014, 33(2): 154-159.
- [8] 严冬, 曾祥程, 宋娟娥, 等. 电感耦合等离子体质谱测定水体中可溶性 65 种元素[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1418-1421.
- [9] 李梦龙. 化学数据速查手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 12. ■