

Marcus Manecki, Simon Lofthouse, Philipp Boening, 等. iCAP TQ ICP-MS 准确测定环境样品中的砷和硒[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2742-2744.

Marcus Manecki, Simon Lofthouse, Philipp Boening, et al. Accurate determination of arsenic and selenium in environmental samples using the Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2742-2744.

thermo
scientific

iCAP TQ ICP-MS 准确测定环境样品中的砷和硒

Marcus Manecki¹ Simon Lofthouse² Philipp Boening³ Shona McSheehy Ducos¹

(1. Thermo Fisher Scientific, 不来梅, 德国; 2. Thermo Fisher Scientific, Hemel Hempstead, 英国;

3. 海洋环境化学与生物研究所(ICBM), 奥尔登堡大学, 奥尔登堡, 德国)

摘 要 本文介绍了 Thermo Scientific™ iCAP™ TQ ICP-MS 定量检测含稀土元素样品中砷和硒的方法, 评估三重四极杆(TQ)-ICP-MS 测量模式的性能, 并与单四极杆(SQ)ICP-MS 测量模式进行比较. 为了验证方法的稳定性和准确性, 在最佳参数条件下分析了深海沉积物和地球化学参考标准这两个样品.

关键词 砷, 消除干扰, 稀土元素, 岩石, 硒, 土壤, 沉积物.

砷和硒作为有毒元素和营养元素以较低的含量存在于环境中. 硒是一种维持正常甲状腺功能的必需元素, 同时由于其抗氧化作用, 硒的存在与健康息息相关. 与缺乏硒有关的疾病, 常见于土壤中硒含量特别低的地区, 如克山病和甲状腺功能减退症. 无机砷(地表水和土壤中最常见的存在形式)被归类为致癌物. 自然界中发现的砷常以高浓度或高度富集状态存在于地下水中, 以及被砷污染的地下水所灌溉的土壤中. 在这种情况下, 对砷的准确测定对于了解这些地区是否有较高含量的砷, 是否有潜在的健康风险, 显得尤为关键.

由于存在多种干扰, 采用 ICP-MS 法分析这两种元素具有一定的挑战性, 特别当样品中含有大量稀土元素(REEs)时, 如镧、钷、铈、钆或铽, 这些稀土元素的双电荷离子干扰极易导致砷和硒的分析出现假阳性结果, 另砷和硒分析变得更加困难, 从而最终导致结论和行动方向的偏差.

本文采用三重四极杆 TQ-ICP-MS 准确测定含高浓度稀土元素的沉积物和岩石中砷和硒的浓度. 针对这类高难度样品提供了改进的干扰消除方案, 通过选用合适的反应气体产生具有更高质量数的离子, 将待测元素质量数转移到无干扰的质量数区域, 或者使干扰物的质量数远离目标质量数.

1 实验部分

1.1 仪器

采用 iCAP TQ-ICP-MS 完成所有样品的分析工作. 配备高基体接口(见表 1), 适用于高 TDS 样品的处理. 采用进样速率为 $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的石英同心雾化器, 通过自提升形式进样以解决消解后样品量有限的问题.

本文比较了 4 种不同的测量模式: SQ-STD — 单四极杆模式, 无碰撞/反应池(CRC)气体; SQ-H₂ — 单四极杆模式, 纯氢气作为反应气; SQ-KED — 单四极杆模式, 氦气作为碰撞气, 采用动能歧视(KED); TQ-O₂ — 三重四极杆模式, 氧气作为反应气, Q1 设置为目标元素质量(M⁺), Q3 设置为反应产物离子质量(MO⁺).

雾化器: 石英同心雾化器, 提升速度 $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 自动提升; 雾化室: 石英旋流雾化室, 制冷至 $2.7 \text{ }^\circ\text{C}$; 炬管: 2.5 mm 内径石英; 采样锥: 高基体嵌片 (3.5 mm), 镍锥; RF 功率: 1550 W ; 雾化气流量: $1.04 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 每个元素驻留 0.2 s , 10 次扫描. 不同模式下仪器参数设置详见表 1.

表 1 不同测量模式的仪器参数

测量模式	SQ-STD	SQ-H ₂	SQ-KED	TQ-O ₂
Mass Shift	否	否	否	是
Mass Shift 数值(amu)	-	-	-	16
碰撞\反应气流量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	-	9.0	4.65	0.35
CR 偏转电压/V	-2	-7.55	-21	-7.0
Q3 偏转电压/V	-1	-12	-18	-12

Qtegra ISDS 软件的方法开发助手 Reaction Finder 能够自动选择最佳分析模式.利用不同的测量模式对砷和硒进行测定,针对测定的有效性进行评估,增加了样品重复性分析,并手动选择测量模式.有几种方法来减少对分析元素信号的干扰,包括干扰校正方程、调整仪器以减少等离子体内双电荷离子的形成以及通过反应模式,将目标元素的质量数转移到不同的 m/z 上.很多研究者不倾向于采用干扰校正方程,因为等离子体状态细微的变化都可能需要重新计算或每天验证方程的准确性.利用质量数转移的反应模式具有一定的优势,但由于 CRC 中离子的复杂混合可能导致其它潜在的干扰,因此 SQ-ICP-MS 具有局限性.采用 TQ-ICP-MS, Q1 对分析物质量进行预先选择,能够更好地控制分析物反应,并消除在 SQ-ICP-MS 模式中难以去除的干扰.

Reaction Finder 工具自动为 ^{75}As 和 ^{80}Se 的分析选择 TQ- O_2 模式.为了能够对不同模式和不同同位素测量结果进行比较,在相同模式下也选择 ^{78}As 和 ^{82}Se 作为目标物.TQ- O_2 模式在 CRC 中通入纯 O_2 ,反应生成砷和硒同位素的氧化物,在 m/z 91 检测 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}$,对于硒同位素 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se 的氧化物离子 $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}$ 、 $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$ 和 $^{82}\text{Se}^{16}\text{O}$ 则分别选择 m/z 94、 m/z 96 和 m/z 98.

1.2 样品制备

将适当体积砷和硒的单元标准溶液 (SPEX CertiPrep) 用 2% (体积比) 硝酸和 2% (体积比) 甲醇 (OPTIMA LC/MS 纯, Fisher Scientific) 混合液稀释,配制成 0.2、0.5、1.2、5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液.为了评估干扰,将一定体积镉、钷、钆、铈和铕的单元标准溶液 (SPEX CertiPrep) 用 2% (体积比) 硝酸和 2% (体积比) 甲醇 (OPTIMA LC/MS 纯, Fisher Scientific) 混合液稀释,配制 REE 混合溶液,每种 REE 的最终浓度为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

称取约 35 mg 采集自太平洋深海的沉积物样品 (德国奥登堡大学提供) 和 50 mg 安山岩参考标准 AGV-1 (United States Geological Survey),置于有盖的 PTFE 容器.首先加入浓硝酸 (1 mL, OPTIMA 纯, Fisher Scientific) 过夜以氧化所有有机物.然后加入浓氢氟酸 (1.5 mL, OPTIMA 纯, Fisher Scientific) 和高氯酸 (1.5 mL, OPTIMA 纯, Fisher Scientific),然后在电热炉上加热器里的混合物,180 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 12 h.消解完成后,在 180 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上加热直到酸蒸发至干.用 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸将残余物再溶解,蒸发冒烟至近干,重复此操作 3 次,最后用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸定容到 10 mL.

在仪器分析前,两个样品均需用 1% (体积比) 硝酸/2% (体积比) 甲醇再稀释 10 倍,通过稀释使 AGV-1 样品和沉积物样品中的最终总溶解固体含量分别为 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 348 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.在仪器分析前,空白、标准溶液和样品中均加入镱作为内标,其浓度为 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

甲醇 (或其它适当的碳源) 的使用在砷和硒的分析中是很重要的,因为碳对等离子体具有信号增强效应,可以提高这两种元素的电离效率.在使用外标法的情况下加入甲醇,有助于校正回收率过高的问题,并且还能够提高灵敏度、改善检出限.

2 结果与讨论

采用 TQ- O_2 模式,0.2—5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷和硒的外标曲线拟合显示出良好的线性, ^{75}As 和 ^{78}Se 的检出限分别为 0.17 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.02 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.添加甲醇后,两种元素的灵敏度为无甲醇时的 2 倍,显示出甲醇对样品的碳增敏效应.

为检验 TQ- O_2 Mass Shift 模式的消除干扰效果,将它与其它 3 种不同的 SQ 模式进行比较.采用 4 种模式测量镉、钷、钆、铈和铕浓度均为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液 (REE 的总浓度为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),分别得到砷和硒的 3 种同位素 (质量数 78、80 和 82) 的背景等效浓度 (BECs) (见图 1).由于在 SQ-STD 模式下 REEs 双电荷干扰未被消除, ^{75}As 的 BEC 为 9.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Se 同位素的 BEC 范围为 23—142 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.虽然 SQ-KED 是一种有效去除多原子离子干扰的方式,但是由于这些双电荷离子的动能较高,它们相对于其它离子的传输增加,因此在分析质量范围内能够检测到这些双电荷离子,从而导致了 BEC 的增大.尽管 SQ- H_2 模式能够有效去除含氩多原子离子的干扰,但无法消除双电荷离子的干扰, BECs 仍然在个位数到两位数范围内.

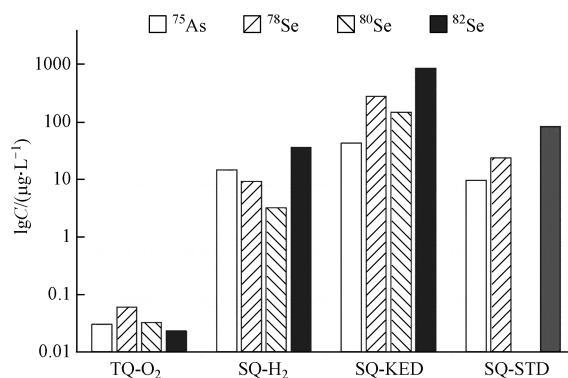


图 1 4 种不同模式测得 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ REE 溶液中砷和硒同位素的 BECs

(y 轴 BEC 以对数形式表示. SQ-STD 模式由于 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ 的干扰太大而无法得到 ^{80}Se 的 BEC)

TQ-O₂模式测得的目标同位素 BECs 是 4 种模式中最低的,⁷⁵As 的 BEC 为 30 ng·L⁻¹,⁸²Se、⁸⁰Se 和⁷⁸Se 的 BEC 分别为 23、32、60 ng·L⁻¹.为检验 TQ-O₂模式的测量准确性,将 1 μg·L⁻¹砷和硒的标液加入到 5 mg·L⁻¹ REE 溶液中,计算其回收率(见图 2),4 种目标同位素的加标回收率在 99%—102%,显示出良好的方法准确性.

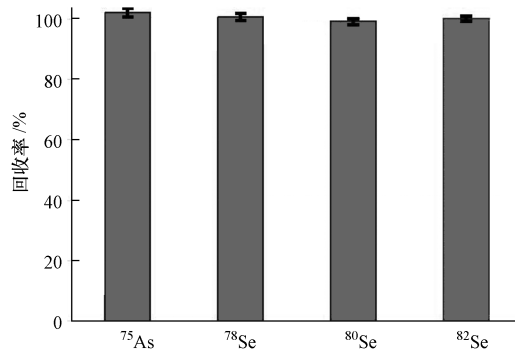


图 2 TQ-O₂模式下 5 mg·L⁻¹ REE 溶液中 1 μg·L⁻¹砷和硒的加标回收率

采用 TQ-O₂模式测定复杂基体中砷和硒,获得最低的 BECs,因此该模式被用于分析两种不同样品,一个参考标准样品(AGV-1)和一个深海沉积物样品.

AGV-1 是一个安山岩参考标准样品,主要基体元素包括硅、铝和铁、5 μg·g⁻¹钆、5.9 μg·g⁻¹钇、3.6 μg·g⁻¹铈和 33 μg·g⁻¹铈.样品经过消解和稀释,钆、钇、铈和铈在待测物中的浓度分别为 2.5、2.95、1.8、16.5 μg·L⁻¹.深海沉积物样品来自于另一个独立研究中采集的太平洋深部横断面样本集合的一部分,虽然未经认证,但预计沉积物中有较高的稀土元素含量.

采用 TQ-O₂模式测量和深海沉积物中 As 和 Se 的浓度值(算回到固体样品中的浓度,以 μg·g⁻¹计),其中,AGV-1 原始样品中含量⁷⁵As 0.892 μg·g⁻¹,参考含量 0.88 μg·g⁻¹,回收率 101%;⁷⁸Se <LOQ;深海沉积物⁷⁵As 1.303 μg·g⁻¹,⁷⁸Se 0.109 μg·g⁻¹.稀释的 AGV-1 样品中 As 的测定浓度 0.446 μg·L⁻¹与参考值相对照,回收率接近 100%.定量检测限(LOQ)定义为空白溶液信号标准偏差的 10 倍除以校准曲线斜率所得结果.

为检验分析物回收率和方法准确性,两种样品经消解和 1:10 稀释后均加入 1 μg·L⁻¹砷和硒的标液.如表 2 所示,砷和硒所有同位素的回收率(93%—98%),本研究方法对于这些复杂样品中砷和硒的测定具有良好的准确性.在整个样品分析过程中,通过与标准空白相比,可得到内标物(以¹⁷⁵Lu¹⁶O 测量)的回收率在 90%—107%.

表 2 采用 TQ-O₂模式测量 AGV-1 和深海沉积物中 As 和 Se 的回收率

AGV-1	测量浓度/(μg·L ⁻¹)	加标后测量浓度/(μg·L ⁻¹)	加标回收率/%
⁷⁵ As	0.446	1.392	94.6
⁷⁸ Se	<LOQ	0.939	93.4
⁸⁰ Se	<LOQ	0.935	93.1
⁸² Se	<LOQ	0.944	93.6
深海沉积物	测量浓度/(μg·L ⁻¹)	加标后测量浓度/(μg·L ⁻¹)	加标回收率/%
⁷⁵ As	0.454	1.429	97.6
⁷⁸ Se	0.038	1.014	97.6
⁸⁰ Se	0.037	1.016	97.9
⁸² Se	0.037	1.001	96.4

3 结论

本文采用 iCAP TQ ICP-MS 测量复杂基体环境样品中的痕量砷和硒.地球化学参考标准样品中砷的测定浓度与参考值吻合,两种样品中砷和硒的加标回收率在 93%—98% 范围.在高浓度 REEs 存在的情况下,与其它分析模式相比,砷和硒的 BECs 在 TQ-O₂模式最低.针对可能存在高浓度 REE 的岩石、土壤和沉积物样品,TQ-O₂模式是一种去除干扰的理想方法.Reaction Finder 软件工具能够自动为分析任务确定最优测量模式,帮助用户方便地建立方法,节省了日常方法建立所消耗的时间.