

电感耦合等离子体质谱法在土壤环境 监测中的应用分析

张蓓李, 朱可嘉, 方小兵

(浙江华普环境科技有限公司金华分公司, 浙江 金华 321000)

摘要:电感耦合等离子体质谱法是一种先进程度和应用价值极高的技术, 目前已经广泛应用于土壤环境监测等工作中。本文分析电感耦合等离子体质谱仪的构成及运行原理, 介绍应用此种技术测定土壤环境中目标元素的优势, 梳理 ICP-MS 分析干扰的成因分析及降低监测过程干扰的有效方式。在此基础上, 还介绍了电感耦合等离子体质谱法应用于土壤环境检测工作的具体流程, 供参考。

关键词:电感耦合等离子体质谱法; 土壤环境监测; 分析干扰

中图分类号: X833

文献标识码: A

文章编号: 1004-7344(2021)15-0309-02

0 引言

电感耦合等离子体质谱法(英文名 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 简称 ICP-MS), 自 20 世纪 80 年代逐渐发展流行, 是一种新型分析测试技术^[1]。该技术借助独特的接口技术, 将 ICP 高温(可达 7000K)电离特性与四极杆质谱计的高灵敏特性(快速扫描)等优点进行融合, 最终形成一种新型元素/同位素分析技术。将该技术应用于土壤环境监测中可大幅提高监测水平。

1 电感耦合等离子体质谱法的原理简析

1.1 电感耦合等离子体质谱仪的构成分析

双四极杆式电感耦合等离子体质谱仪是一种应用范围较为广泛的一切设备, 主要由进样系统、射频(RF)发生器、动态反应池系统、四极杆质量分析器系统、监测器和软件等部分组成。其中, 监测器一般设置在主四极杆的前端, 在双主四极杆后设有预四极杆、排气阀和动态反应池(气体入口设置在动态反应池后方)。光子挡板设置在动态反应池的后方, 分子涡轮泵和两个机械泵均设置在设备的下端。该设备的主要运行机制为: 内中自带中央处理器(芯片控制系统, 内设数据处理软件), 依次控制进样系统、射频发生器和 ICP、动态反应池系统、质量分析器系统、监测器, 能够对元素周期表中的所有金属元素和绝大多数非金属元素进行成分界定分析, 检出限在 1ppt 以下。如硫、氟等自然界中的一些常见污染元素的检出限均在 1ppt 以下, 如果联合氢化物发生器共同使用, 则检出限的精度可提高近 10 倍, 见图 1。

1.2 电感耦合等离子体质谱法测定土壤元素的优势分析

ICP-MS 技术自 1983 年正式开始商品化发展之后, 在近 40

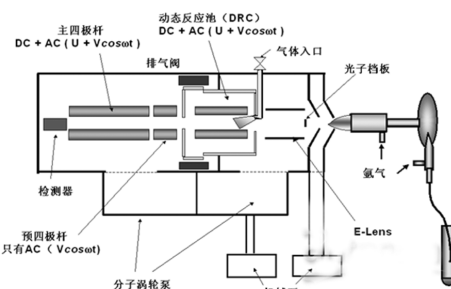


图1 双四极杆电感耦合等离子体质谱仪构成原理

年的时间内迅猛发展, 与原子吸收光谱技术(GF-AAS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)等技术相比, ICP-MS 的优势如下: ①如上文所述, 可分析的元素种类极多, 除了极个别元素之外, 几乎所有常见金属与非金属元素均在监测范围内; ②相比其他监测技术, ICP-MS 的灵敏度最高; ③监测限上下限为 ppt~ppb, 跨度最大; ④有其他监测技术不具备的同位素分析能力; ⑤监测线性范围(数量级)为 8~9 (GF-AAS 为 2~3, ICP-AES 为 4~6); ⑥样品监测过程中的受干扰程度极小, 与其他监测技术相比, 结果的准确度大幅提升; ⑦ ICP-MS 可同时分析多个元素, 且分析速度较快; ⑧得到精确监测结果所需的样品量最少, 进样量只需控制在 50~100 μ L 即可满足需求。

1.3 ICP-MS 分析干扰的成因分析及降低监测过程干扰的有效方式梳理

1.3.1 ICP-MS 分析干扰成因分析

上文提到, 运用 ICP-MS 监测技术检验样本时收到的干扰最小, 但并非“完全没有”。因此, 为了尽可能减少干扰, 在应用 ICP-MS 质谱仪之前, 需进行干扰校正作业。目前, 行 ICP-MS 分析时

常常受到的干扰主要集中在质谱和非质谱两种干扰来源。

(1) 质谱干扰通常从同位素、双电荷离子、多原子离子等谱线重叠干扰中产生。

(2) 非质谱干扰主要来源于“技术层面”，如仪器设备的接口及基体效应等。其中，前者指代高盐溶液在长时间的喷入过程中会导致采样锥陷入“堵塞”状态，如果未能及时处理将会导致 ICP-MS 质谱仪的整体灵敏度大幅度下降，进而导致监测结果失准。后者是指一些浓度极高的集体元素通过等离子体火焰时，电离会受到影响，进而呈现增强或抑制的情况。此种干扰形成后，ICP-MS 质谱仪在面一部分特定的元素时，其灵敏度会下降；但面对其他元素时，其灵敏度会保持正常状态。因此，技术人员使用 ICP-MS 质谱仪时务必时刻注意此项要素，不可因为设备对某些元素的灵敏度较高而“放松警惕”。

1.3.2 降低 ICP-MS 分析干扰的有效方式

为了尽可能消除或进一步降低 ICP-MS 分析过程中受到的干扰，可采用如下方式。

(1) 优化 ICP-MS 质谱仪的分析参数。比如，进行土壤环境检测工作前，技术人员可以使用调谐液，完成对 ICP-MS 设备灵敏度（针对某一元素或全部元素）、双笛安和、氧化物、质量轴的校正，使所有参数均满足设定标准。

(2) 自监测样本中选取一部分，进行稀释操作，降低某一基体元素的浓度。通过此种方式，可以将样品中目标基体元素的浓度降低至能够产生干扰的界限之下，最终目的在于，从根本上达到抑制基体效应的目的。

(3) 围绕样本中目标分析元素的质量数、电离能“做文章”，选取与上述两项参数相近的物质作为“内标”，在监测前完成内标校正。

(4) 根据实际需求，可采用标准加入法、同位素稀释法、化学分离技术、流动注射技术四种方式，分别用于补偿基体效应、提高检测结果的准确度和精密度、从集体中分离出被测物，消除或降低基体效应。

2 电感耦合等离子体质谱法在土壤环境监测中的具体应用方式

2.1 应用 ICP-MS 质谱仪前的土壤样本前处理工作

2.1.1 土壤样本前处理工作综述

我国幅员辽阔，各地区的土壤类型和成土母质具备极大的差异。因此，使用 ICP-MS 质谱仪对土壤成分进行分析时的标准必须根据地区实际情况进行相应的调整。具体而言，应选择不同的消解方式分别处理样品。①如果围绕区域背景值及环境质量现状调查开展检测工作，则应使用“全分解方式”，目的在于精确了解环境土壤中多种元素的含量水平、供应情况；②如果针对环境土壤污染事故调查或动态观察污染土地的处理情况等工作，则应使用“酸浸提消解处理法”；③如果应用于农业生产中的病虫害分析工作，则应使用土壤元素全量测定法。总之，土壤样本前处理工作的重要性在于，能够在很大程度上决定分析结果的准确性，故技术人员必须予以重视。

2.1.2 土壤样本前处理工作中各项方法的原理简析

(1) 全分解法。此种方法即为向土壤中加入强酸或强碱溶液，根据加入试剂的不同，又称为酸溶法和碱溶法。其中，加入酸性

溶液的酸溶法的应用频率高于碱溶法。相较而言，盐酸、硫酸等酸性溶液会造成原子和离子干扰，特别是硫酸，其自带的黏稠性会大幅度降低 ICP-MS 测定的雾化效率。因此，上述两种酸溶液均不建议使用。可用于土壤样本前处理的酸性溶液为硝酸。此种溶液一般被认为最适合 ICP-MS 分析的酸性介质。其中的原理为：土壤样本中会渗透大量的空气，而空气中含有大量的氮气，故样本等离子已经拥有能够组成硝酸的 N 元素。因此，在土壤样本中加入硝酸后，多原子离子基体效应几乎保持不变。不仅如此，硝酸是少数几种能够获得“极纯形式”的商品酸，前处理效果显著^[2]。

(2) 酸浸提法。为了满足 ICP-MS 测定的需要，如果土壤样本中的有机物含量较高，可使用次氯酸或过氧化氢溶液，使有机物完全氧化分解。否则，ICP-MS 测定过程的雾化效率和样本传输效率会受到影响。相较而言，建议提升过氧化氢溶液的使用优先级。原因在于，次氯酸溶液几乎不会降低土壤样本中砷、硒等能够形成氢化物元素的损失。而过氧化氢溶液可完美解决这一问题，从而使样本中多元素的含量维持“相对恒定”，可有效提高检测结果的准确性。

2.2 土壤样本的消解方式

向土壤样本中加入酸溶液后，还需进一步开展土壤样本消解工作。目前，行之有效且广受认可的方式为电热板加热或高压罐密闭消解处理。一些研究人员公布的分析结果显示，使用电极板进行消解作业的 ICP-MS 土壤样本分析法，对 49 种矿物元素的成分进行测定，包含铍元素在内的 29 种元素的分析结果“非常可靠”^[3]。采用高压罐密闭消解法进行处理时，呈现“非常可靠”结果的元素数量下降至 20 种。对比之下，电热板加热的土壤样本消解方式更加可靠。但也有研究认为，电热板加热法耗时长，结果无法重复，一次工作中无法同时处理多个样品，严重影响工作效率。近年来，一种新型消解技术——微波消解技术应运而生，其原理与传统的湿法消解技术大致相同，但具备试剂用量小、消解速度快、适用范围广、可降低易挥发元素挥发损失等优点，故得到广泛应用。

3 结语

综上所述，电感耦合等离子体质谱法具有极高的分析灵敏度和动态分析范围，能够对突然环境中几乎所有金属与非金属元素的含量进行测定，值得广泛使用。

参考文献

- [1] 赵婷,池海涛,刘奕忍,等.X 射线荧光微区分析结合电感耦合等离子体质谱法进行保健食品中元素含量的测定[J].光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 750-754.
- [2] 李想,夏鑫鑫,朱昱.电感耦合等离子体质谱的钼中毒检验方法研究[J/OL].化学试剂: 1-8[2021-03-05].<https://doi.org/10.13822/j.cnki.hxsj.2021007898>.
- [3] 刘卫,段路路,翟帅.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤样品中重金属含量的不确定度评定[J].肥料与健康, 2021, 48(1): 67-74.

收稿日期: 2021-03-09

作者简介: 张蓓李(1993—),女,汉族,浙江乐清人,本科,工程师,主要从事生态环境监测与分析工作。