

土壤、水、废水、血液、尿液的 ICP-OES 和 ICP-MS 快速分析方法

姚继军

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

摘要：本文介绍了利用快速自动进样器（FAST）测试土壤、水、废水、血液、尿液的 ICP-OES 和 ICP-MS 快速分析方法，可以达到每 7 秒分析一个样品，每小时分析超过 500 个样品。对于环保、地质和医疗卫生的大面积普查取样和测量提供了强有力的手段。除改善分析速度外，本方法还减小了记忆效应，改善了检出限，加标回收率在 97%-102% 范围。

1、快速自动进样器（FAST）的工作原理

FAST 由进样系统硬件和定时控制软件所组成，与传统的自动进样器相比，FAST 做了如下改进：

- （1）样品提升采用真空提取，样品从不与蠕动泵的泵管接触。
- （2）样品充满定量环后，采用切换阀将样品注入到进样流路。
- （3）由清洗液推动定量环中的样品进入雾化器进行分析，样品分析完时，定量环也清洗完毕，可以引入下一个样品了。
- （4）定量环和雾化器、雾室、炬管之间的距离优化到最短，而且管路尽可能多地采用了 PFA 材质，大幅降低了记忆效应，可以将 10000ppm 的 Na 本底在数秒内清洗到 ppb 量级。同时减小记忆效应有利于改善检出限。
- （5）由于在任何时候都有溶液进入雾化器，因而避免了传统雾化器的进样针从一个样品到另一个样品时吸入大量空气的情况，提高了等离子体的稳定性。

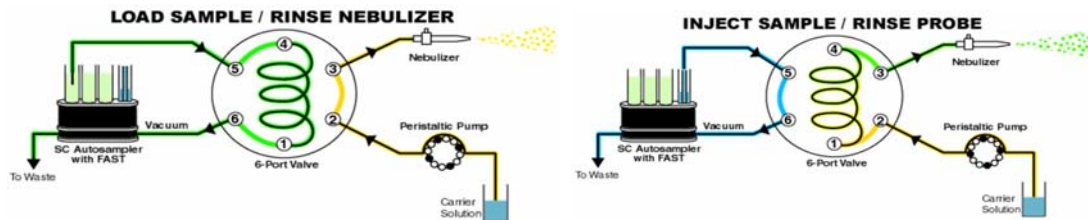
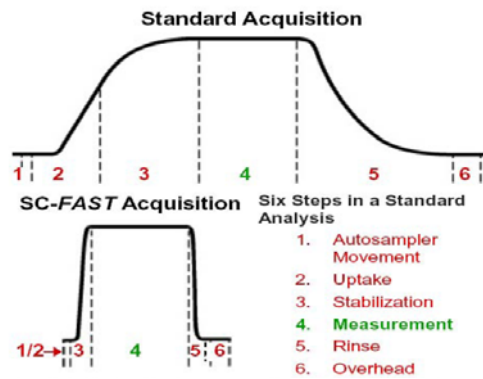


图 1. 负载样品并清洗雾化器示意图，以及注入样品并清洗取样针示意图。



图 2. FAST 的切换阀



实物图，以及 FAST 与传统自动进样器的时间分配示意图。

2、土壤浸出液的 ICP-OES 快速分析

样品在 0.5 秒内被提取 0.1 毫升进入定量环，然后注入 ICP。ICP 的读数延迟时间为 1 秒。在 ICP 进行积分测量的时候，快速自动进样器的取样针进入下一个样品。每个样品中分析 11 个元素，每个样品的总分析时间为 7 秒。校准曲线的线性相关系数大于 0.999。测量的加标回收率如下表所示。

表 1. Mehlich-3 土壤浸出液标准溶液的加标回收率。

元素	加标浓度 (ppm)	回收浓度 (ppm)	% 回收率
Mg	600	590	98
Ca	6000	5934	99
K	1000	968	97
Na	150	153	102
Fe	200	197	98
Mn	100	99	99
Cu	20	19.8	99
B	5	5.0	100
P	200	200	100
S	100	99	99
Zn	10	9.8	98

3、血液和尿液的 ICP-MS 快速分析

全血样品和尿液样品进行 50 倍的稀释，取 50 微升样品于自动进样器的试管中，加 2500 微升的稀释剂，直接试管中混匀稀释。稀释剂是 ASTM 标准一类去离子水 ($>18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)，内含 0.2% 的硝酸 (V/V) 和 0.05% 的 Triton X-100 (W/V) 以及 10ppb 的 Tm 内标 (也可以用 Lu 或者 Bi 作为内标)。FAST 的载液和稀释剂相同，但不含内标元素。

样品在 5 秒内被提取 1 毫升进入定量环，然后注入 ICP。ICP 没有读数延迟时间。在 ICP 进行积分测量的时候 (约为 40 秒)，快速自动进样器的取样针移到清洗位清洗 5 秒，然后移到下一个样品上等待。每个样品中分析 As、Pb、Cd、Hg、Tl 共 5 个元素，每个样品的总分析时间小于 55 秒。校准曲线的线性相关系数大于 0.999。测量表明，汞的记忆效应与传统方法相比具有显著改善，如下图所示。质控样的测量结果如下表所示。

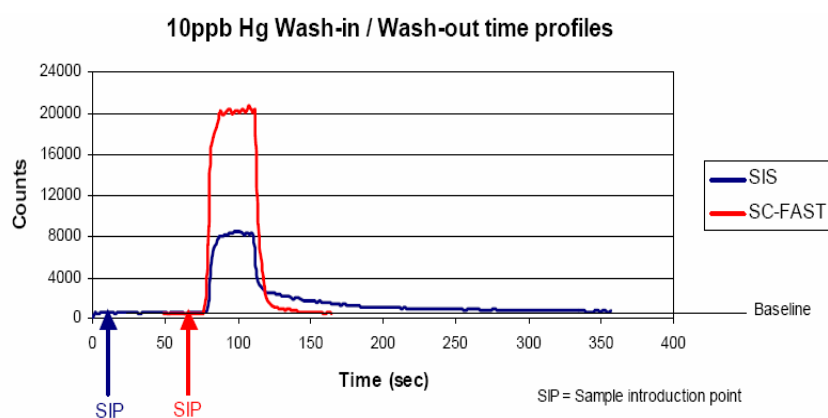


图 3. FAST 的汞测量记忆效应和传统自动进样器的汞测量记忆效应对比。

表 2. 全血和尿中典型元素的质控样测量准确度。

血中 Hg 质控样	M05-1	M05-2	M05-3	M05-4	M05-5
标准值 (nmol/L)	23±10	50±15	74±20	150±35	66±18
测量值 (nmol/L)	24	55	79	146	69
血中 Pb 质控样	L05-2	L05-3	L05-4	L05-5	L05-8
标准值 (nmol/L)	0.60±0.16	1.90±0.23	1.10±0.19	2.40±0.26	1.80±0.23
测量值 (nmol/L)	0.62	2.06	1.24	2.54	1.90
血中 Cd 质控样	C05-1	C05-2	C05-3	C05-4	C05-5
标准值 (nmol/L)	1.3±1.0	9.9±1.4	5.2±1.2	2.8±1.0	6.9±1.3
测量值 (nmol/L)	1.43	10.53	5.45	2.66	7.10
尿中 As 质控样	S05-4	S05-5	S05-6	S05-7	S05-8
标准值 (nmol/L)	48±22.5	26.25±20	307.5±42	112.5±27	247.5±38.5
测量值 (nmol/L)	46.72	24.25	301.45	112.78	229.67
尿中 Hg 质控样	H05-1	H05-2	H05-3	H05-4	H05-5
标准值 (nmol/L)	119.4±24	4.6±2.0	27.9±6.5	65.7±14.0	12.1±3.3
测量值 (nmol/L)	98.2	4.4	25.8	59.1	11.8

4、结论

通过快速自动进样器 (FAST)，可以提高 ICP-OES 和 ICP-MS 的分析速度两倍以上，同时还减小了记忆效应，可以获得优异的加标回收率，与标准物质参考值也符合良好，适合应用于地质、环保、医学、冶金、测试服务等需要快速分析的实验室。