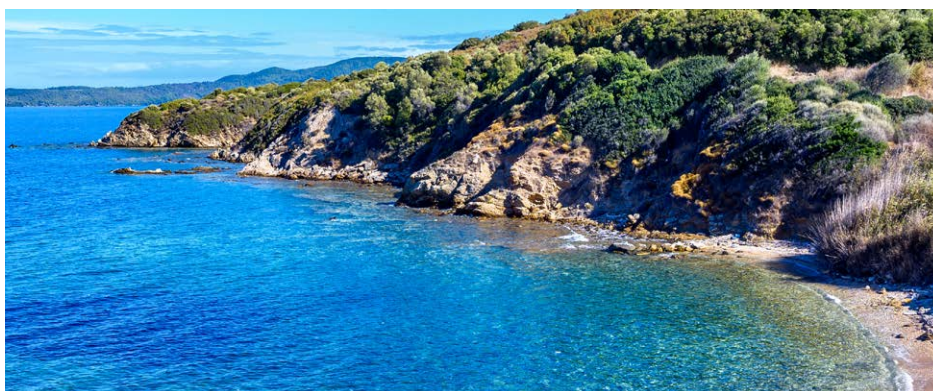


利用 ICP-MS/MS 和集成式快速阀进样系统直接分析海水

使用配备 AVS MS 的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 实现快速、可靠的环境分析



作者

Aimie Zou,
Michiko Yamanaka,
Naoki Sugiyama
安捷伦科技有限公司

前言

海水中的微量元素在海洋生物地球化学循环中发挥着至关重要的作用，影响着海洋生产力、生态系统健康以及全球气候调节^[1,2]。尽管多数微量元素的浓度极低，但它们对各种生物过程而言十分关键；而另一些微量元素，包括重金属，则可作为工业活动与海岸开发造成环境污染的指标。因此，准确测定各种元素对于环境监测、海洋科学研究及法规遵从具有重要意义。EPA 方法 200.8 为天然水体痕量金属分析提供了通用的质量控制 (QC) 框架^[3]。然而，海水的高盐特性，以及 Na、Mg、Cl 和 S 等常量组分给传统的 ICP-MS 分析带来了诸多挑战，包括电离抑制和多原子干扰，如 ArCl^+ 对 As、 ArNa^+ 对 Cu、 SO_2^+ 对 Zn 的干扰。解决这些问题需要先进的干扰消除技术和高灵敏度检测手段。串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 通过 MS/MS 配置克服了传统仪器的检测局限性。安捷伦 ICP-MS/MS 方法能够精确控制反应化学过程，有效消除干扰，确保在复杂的高盐基质中实现准确的定量分析。

Agilent 9500 串联四极杆 ICP-MS 采用独特的双池耦合碰撞反应系统 (DCS)，利用增强型碰撞/反应池 (CRC) 技术，能够进行准确、高效的海水分析。该仪器的优异性能主要源于高性能氦气碰撞模式 (AHM)。这种先进的碰撞模式利用动能歧视 (KED) 和碰撞诱导解离 (CID)，可实现出色的原位质量干扰去除，即使在高盐、复杂基质样品中也能确保准确定量^[4]。此外，空气反应模式可实现快速、高效的质量转移反应，为解决各类复杂干扰问题提供了更多灵活的方法选择^[9]。通过将 AHM 与空气反应模式无缝集成，9500 简化了工作流程，能够为海水中多种元素的痕量分析提供可靠的结果。

本研究采用配备 AVS MS 的 9500 ICP-MS/MS，结合在线反向稀释法，对两种海水有证标准物质 (CRMs) 以及一份在新加坡采集的样品中的 26 种元素进行了定量分析。按照 EPA 方法 200.8 中的性能要求对方法进行了评价。

实验部分

样品和标样

本研究分析了两种海水 CRMs — NIMJ CRM 7204-a (日本国家计量院) 和 NIMA MX014 (澳大利亚国家计量院) — 以验证方法的准确度。此外，还对从新加坡采集的实际海水样品进行了基质加标回收率测试，这些样品在分析前用浓硝酸 (HNO₃) 进行了酸化。

使用 2% HNO₃ 和 0.5% 盐酸 (HCl, v/v) 混合溶液，由安捷伦多元素和单元素标准品配制校准标样 (浓度范围见表 1)。该混合溶液同时用作稀释液和载液，并用于配制内标 (ISTD) 混合液。安捷伦 ISTD 混合物含有 ⁶Li、Sc、Ge、Y、In、Tb 和 Bi，浓度均为 10 ppm，将其稀释至 5 ppb，并在分析过程中在线引入。

表 1. 元素和校准范围

元素	校准范围 (ppb)
Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Zr、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、Tl、Pb、Th、U	0、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、50
Fe	0、1、2、5、10、50、100
Hg	0、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1

仪器

所有分析均使用配备集成式快速阀进样系统 (AVS MS，样品定量环 = 0.25 mL) 并连接 Agilent SPS 4 自动进样器的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 进行。本研究采用自动调谐模式优化 AHM 和空气反应模式，以在海水直接分析过程中实现痕量元素的高灵敏度、无干扰测定。

标准进样系统包括 u 透镜、玻璃同心雾化器、石英雾化室和炬管、镀镍 Ni/Cu 采样锥以及镍截取锥。

为保证等离子体运行稳定，实验采用通用等离子体条件。为减少珍贵 CRM 的消耗，本研究并未采用 UHMI 模式。此外，集成式 AVS MS 阀系统设置为在线反向稀释，进入等离子体的溶液会被稀释约 15 倍。这种稀释模式需要选择窄内径管线作为样品管 (蓝色/橙色)，选择宽内径管线作为 ISTD 管 (白色/白色)。集成式在线反向稀释法通过减少调谐和样品前处理，简化了工作流程，能够大幅提升大批量样品分析的工作效率。该系统可在数百次未经稀释的海水样品进样分析中保持稳定可靠的分析性能，十分适用于高盐复杂基质样品的长时间连续分析。9500 ICP-MS/MS 操作条件汇总见表 2。

表 2. Agilent 9500 ICP-MS/MS 操作条件

参数	AHM	空气池
等离子体模式	通用	
RF 功率 (W)	1550	
采样深度 (mm)	12	
雾化气流量 (L/min)	1.15	
补偿气流量 (L/min)	0	
稀释气流量 (L/min)	0	
池气体流量 (mL/min)	14	0.4
动能歧视 (V)	+10	-5

结果与讨论

AHM 和空气反应模式

由于海水含盐量高，会产生许多源自等离子体氩气、氯元素和基质元素的多原子离子干扰，因此采用 ICP-MS/MS 进行海水分析面临诸多难题。例如， $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 对 m/z 51 处 V 的干扰； $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ 对 m/z 59 处 Co 的干扰，以及 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 对 m/z 75 处 As 的干扰。

为消除上述干扰，9500 ICP-MS/MS 在 AHM 或空气反应模式下对所有元素进行了定量分析，详见表 3。绝大多数元素采用 AHM（默认氦气流量为 14 mL/min），因为该模式能通过 KED 和 CID 有效去除许多多原子离子干扰。在 AHM 下分析的所有元素（包括 ^9Be 和 ^{238}U ），MDLs 均低于 1 ppt，证明该模式对低质量和高质量元素均能保持出色的灵敏度。对于 Cu、V、Zn、Se 和 As 等元素，采用空气反应模式。该模式下向反应池通入流量为 0.4 mL/min 的空气，可实现准确的 MS/MS 原位质量和质量转移分析。

凭借这些功能，9500 ICP-MS/MS 可有效去除干扰，为复杂海水基质中的痕量元素分析提供优异的 MDLs。

表 3. Agilent 9500 ICP-MS/MS 方法参数和 MDLs

分析元素	池模式	Q1 质量数	Q2 质量数	积分时间 (s)	MDL (ppb)
Be	AHM	—	9	0.3	0.0000
Cr	AHM	—	52	0.3	0.006
Mn	AHM	—	55	0.3	0.008
Fe	AHM	—	56	0.3	0.003
Co	AHM	—	59	0.3	0.003
Ni	AHM	—	60	0.3	0.001
Cu	空气	63	63	1	0.005
V	空气	51	67	1	0.001
Zn	空气	66	66	1	0.037
Ga	AHM	—	71	0.3	0.0002
Se	空气	78	78	1	0.012
Zr	AHM	—	90	0.3	0.003
As	空气	75	91	1	0.006
Mo	AHM	—	95	0.3	0.002
Ag	AHM	—	107	0.3	0.002
Cd	AHM	—	111	0.3	0.0001
Sn	AHM	—	118	0.3	0.008
Sb	AHM	—	121	0.3	0.002
Te	AHM	—	128	0.3	0.005
Cs	AHM	—	133	0.3	0.004
Ba	AHM	—	138	0.3	0.002
Hg	AHM	—	201	0.3	0.009
Tl	AHM	—	205	0.3	0.0002
*Pb	AHM	—	208	0.3	0.001
Th	AHM	—	232	0.3	0.002
U	AHM	—	238	0.3	0.0001

*Pb = $^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{208}\text{Pb}$

海水 CRMs 和实际海水样品分析结果

本研究分析了两种 CRMs（NIMJ CRM 7204-a 和 NIMA MX014）以及一份来自新加坡的海水样品，以评估该方法在高盐基质痕量元素分析中的准确度。每种 CRM 一式两份进行检测，并计算平均浓度和回收率。对于海水样品，所有分析元素均以 5 ppb（Hg 为 0.2 ppb）进行加标，以评估回收率。此外，还向 CRMs 中添加了未经认证的元素，进一步拓展方法准确度评价范围。

表 4 列出了 CRMs（认证元素和加标的未认证元素）和加标海水样品的定量结果及回收率。所有分析元素的回收率均在 90%–110% 范围内，证实了 9500 ICP-MS/MS 采用 AHM 和空气反应模式，可用于海水的直接分析，结果准确可靠。

表 4. 海水定量分析结果以及 CRM 认证元素和加标元素的回收率

分析元素	实际海水样品		NMIJ CRM 7204-a: 海水中的痕量元素		NMIA MX014: 海水中的痕量元素	
	实测浓度 (µg/kg)	加标回收率 (%)	标准值 (µg/kg)	回收率** (%)	标准值 (µg/kg)	回收率** (%)
Be	< MDL	102	NA	101	NA	108
Cr	0.100	99	9.4 ± 0.5	100	2.613 ± 0.075	99
Mn	0.328	97	9.3 ± 0.4	98	1.48 ± 0.16	100
Fe	2.366	100	9.7 ± 0.6	94	21.7 ± 0.32	96
Co	0.009	98	NA	98	2.864 ± 0.068	100
Ni	< MDL	99	9.8 ± 0.8	100	3.66 ± 0.10	99
Cu	0.570	96	9.6 ± 0.7	99	2.9 ± 0.25	101
V	0.991	107	NA	99	4.76 ± 0.12	99
Zn	1.276	98	12.6 ± 1.7	98	NA	94
Ga	0.012	96	NA	93	NA	95
Se	0.125	102	9.7 ± 0.9	98	3.06 ± 0.26	102
Zr	0.024	105	NA	100	NA	108
As	1.312	104	10.9 ± 0.9	104	2.96 ± 0.26	103
Mo	7.275	106	NA	103	NA	107
Ag	0.191	94	NA	91	NA	92
Cd	0.010	103	3.1 ± 0.2	99	1.318 ± 0.034	99
Sn	< MDL	103	NA	103	NA	100
Sb	0.161	107	NA	102	NA	109
Te	< MDL	102	NA	101	NA	106
Cs	0.216	100	NA	98	NA	104
Ba	7.075	102	NA	95	NA	104
Hg	< MDL	100	NA	91	0.433 ± 0.010	97
Tl	0.012	104	NA	99	NA	106
*Pb	0.011	99	9.4 ± 0.5	99	2.467 ± 0.065	106
Th	0.019	105	NA	109	NA	110
U	2.258	107	NA	107	NA	107

*Pb = ²⁰⁶Pb + ²⁰⁷Pb + ²⁰⁸Pb

**认证元素和加标的未认证元素的回收率

稳定性

利用 ICP-MS/MS 进行海水分析的一大挑战是保持仪器的长期稳定性。海水含盐量高、总溶解态固体 (TDS) 含量大，易造成样品引入系统、接口锥以及离子光学元件表面盐沉积，进而引发信号漂移、灵敏度下降、背景噪声升高。在长时间连续检测过程中，随着沉积物不断累积，校准有效性会持续降低。虽然频繁清洁以及优化冲洗流程能够缓解上述问题，但也会增加停机时间。因此，仪器稳定性对于高通量分析至关重要。

本研究采用 9500 ICP-MS/MS，对未经稀释的海水样品连续进样 100 次，测试仪器稳定性。在线添加内标 (5 ppb)，并在整个运行过程中监测其回收率。每完成 10 次样品检测，测定一次 CCV 标样（大多数分析元素为 2 ppb，Hg 为 0.2 ppb）。

图 1 为 AHM 和空气反应模式下，完整批次运行期间 ISTD (Li、Sc、Ge、Y、In、Bi) 的回收率。所有回收率均保持在 80%–120% 之间，表明在长达 7 小时的连续检测过程中漂移非常小。

图 2 显示 CCV 回收率在 ±10% 偏差以内，符合 EPA 200.8 标准。上述结果表明，9500 ICP-MS/MS 具备优异的基质耐受性，可对未经稀释的海水样品实现长时间连续可靠的定量分析。

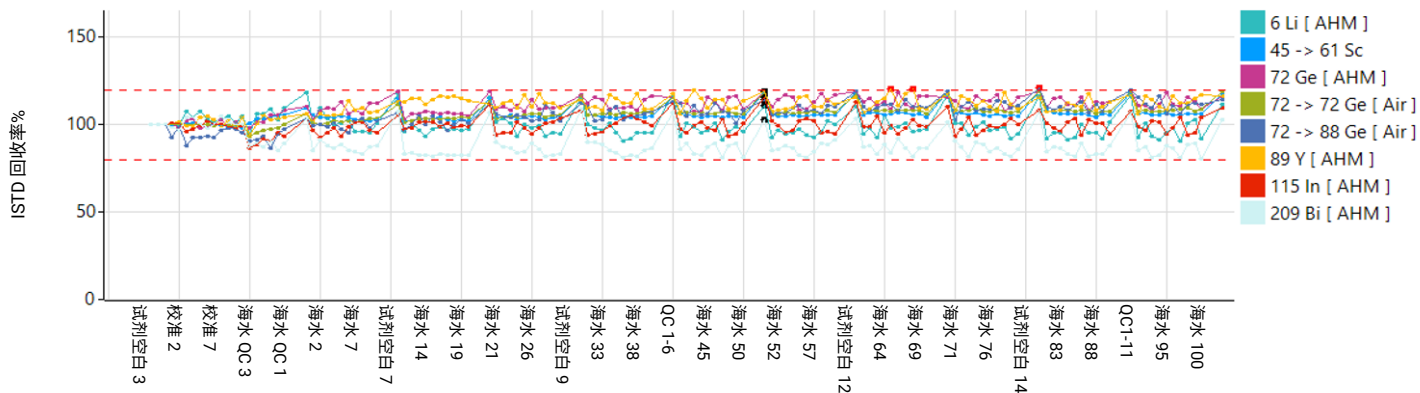


图 1. 未稀释海水样品连续进样 100 次的 ISTD 稳定性

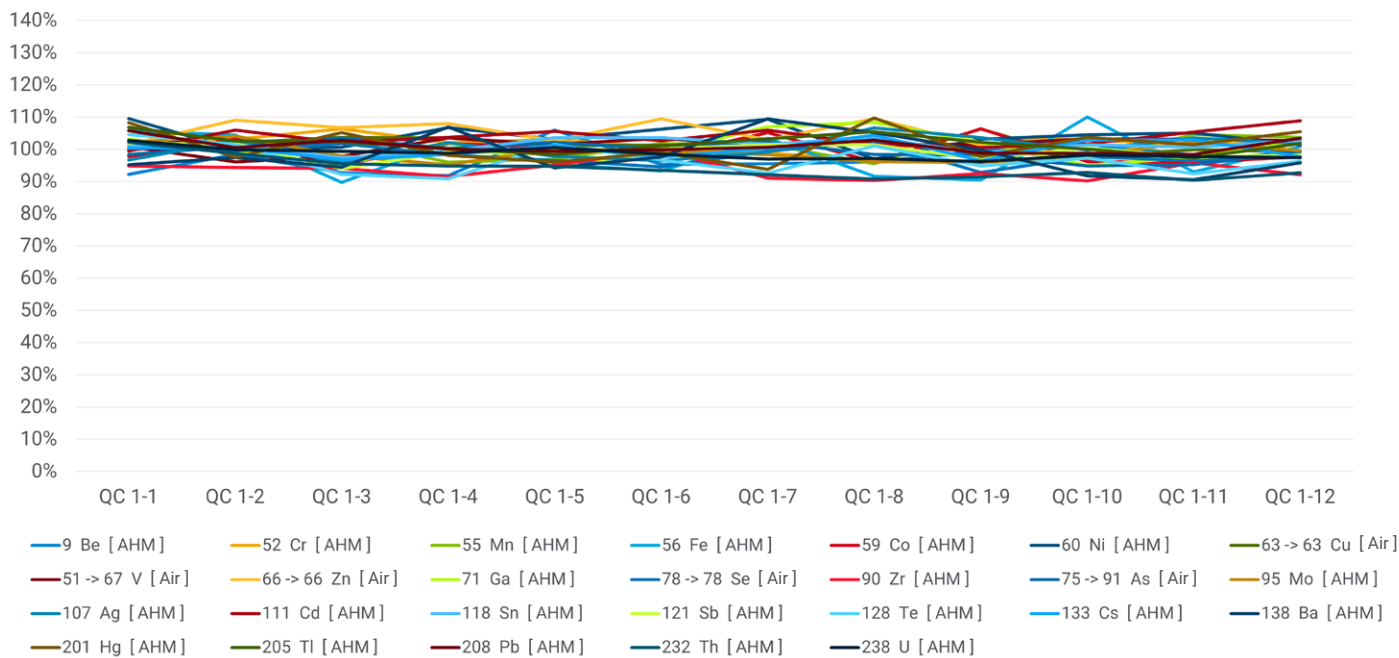


图 2. 实际海水样品连续 100 次检测过程中的 CCV 回收率

结论

传统的 ICP-MS 分析海水，由于海水盐度高、基质效应复杂，通常需要繁琐的样品前处理步骤，例如稀释、基质分离等。这些额外步骤不仅延长了检测周期，还提升了样品污染风险。本文开发的方法采用在线反向稀释法，可直接进样分析海水样品，无需人工前处理，能够实现快速、高通量检测。使用配备 AVS MS 的 Agilent 9500 ICP-MS/MS，以在线稀释模式开展检测，26 种元素实现了 ppt 级 MDLs，且具有优异的准确度（CRMs 和加标样品的回收率为 90%–110%），并且在连续 130 多次分析中仍保持长期稳定性，满足 EPA 200.8 方法的质量控制要求。

9500 ICP-MS/MS 方法的主要优势：

- 高效去除干扰：采用先进的气体模式（AHM 和空气反应模式），可有效抑制高盐基质产生的多原子离子干扰
- 高通量：自动在线稀释结合无缝气体切换功能，单个样品全程检测仅需 140 秒
- 稳健可靠：优化的冲洗程序确保在 7 小时的连续运行过程中（包含 100 次未稀释海水样品直接进样），ISTD 回收率和仪器性能始终保持稳定

该工作流程可实现快速、可靠、高质量的海水分析，是追求高效检测、同时保障数据可靠性的环境监测和海洋研究实验室的理想选择。

参考文献

1. Tagliabue, A.; Weber, T. Novel Insights into Ocean Trace Element Cycling from Biogeochemical Models, *Oceanography*, **2024**, Volume 37, 131–141
2. Jeandel, C.; Chase, Z.; Hatje, V. Marine Biogeochemistry of Trace Elements and Their Isotopes, *Elements*, **2018**, 14, 6
3. U.S. EPA. 1994. Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Revision 5.4. Cincinnati, OH, <https://www.epa.gov/esam/epa-method-2008-determination-trace-elements-waters-and-wastes-inductively-coupled-plasma-mass>（2026 年 4 月访问）
4. 双池耦合碰撞反应系统 (DCS) 和高性能氦气碰撞模式 (AHM)，安捷伦出版物，[5994-8985ZHCN](#)
5. 配备双池耦合碰撞反应系统的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 空气反应模式，安捷伦出版物，[5994-8987ZHCN](#)

本应用中使用的产品

安捷伦产品

产品类型	描述	部件号
样品引入系统	石英样品引入系统, 用于 9500 ICP-MS	M5150-67107
	MicroMist 雾化器, 用于 9500 ICP-MS	M5150-67024
接口	ICP-MS 采样锥, 用于 9500 ICP-MS, 镍尖铜基座	M5150-67000
	镍截取锥, 用于配备 u 透镜的 9500 ICP-MS	M5150-67005
	提取-Omega 透镜组件, u 透镜, 不锈钢基座	M5150-67022
管线工具包	易安装蠕动泵管, PVC, 白色/白色, 内径 1.02 mm, 用于内标	5005-0020
	易安装蠕动泵管, PVC, 蓝色/橙色, 内径 0.25 mm, 用于样品	5005-0021
	易安装蠕动泵管, 米色热塑性材质, 黄色/蓝色, 内径 1.52 mm, 用于排废	5005-0022
	样品定量环, 用于 ADS 2/AVS MS, 0.25 mL, 内径 1.00 mm	5005-0420
	AVS MS 预配置管线工具包, 用于 9500 ICP-MS	M5171-67001
瓶工具包	稀释液/载液 6 L 瓶工具包, 包括 6 L 罐、GL45 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和放空阀	5005-0435
	用于 ICP-MS 的稀释液 2 L PFA 瓶工具包, 包括 2 L PFA 瓶、GL45 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和放空阀	5005-0436
	废液容器工具包, 包括 10 L 废液瓶、S60 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和酸蒸气过滤器	5005-0437
化学标准品	内标混合溶液	5183-4681
	多元素校准标准品 2A	8500-6940
	锆 (Zr) 单元素标准品, 1000 µg/mL	ICP-040
	钼 (Mo) 单元素标准品, 1000 µg/mL	ICP-042
	锡 (Sn) 单元素标准品, 1000 µg/mL	ICP-050
	锑 (Sb) 单元素标准品, 1000 µg/mL	5190-8244
	碲 (Te) 单元素标准品, 1000 µg/mL	5190-8533
	钍 (Th) 单元素标准品, 1000 µg/mL	5190-8539

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/9500icpqqq

DE-012938

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2026
2026 年 4 月 8 日, 中国出版
5994-8988ZHCN