应用文献 | 001503

高盐卤水

Thermo Fisher iCAP RQplus ICP-MS 轻松应对高盐卤水直接进样分析的挑战

氩气自动稀释-电感耦合等离子体质谱法

作者

Tomoko Vincent, Daniel Kutscher

赛默飞世尔科技，德国

关键词

氩气稀释；高盐溶液；高基质；高分辨率；ICP-MS；KED；单四级杆

目标

强调如何利用自动化仪器配置的氩气自动样品稀释功能，将 ICP-MS 用于直接进样测定高浓度盐水溶液（高达 25% w/w）中的杂质元素，并保证高灵敏度、准确度和耐受性。

引言

常见的高盐卤水为氯化钠水溶液，含有高达 25% w/w 的溶解度。在各种工业应用中，盐水通常是关注度较高的关样品类型，应用于各种工业领域，通常也出现在环境监测研究中（例如，碱性水或海水）。随着向电动汽车 (EV) 和可持续能源储存的快速发展，另一种需要分析盐水溶液的重要应用已然出现。由于地下卤水 [1] 以及富锂矿物和岩石 [2] 是满足全球迅速增长的锂源需求的重要来源，虽然盐水溶液可能是丰富且相对易于获取的锂来源，但是，必须考虑开采活动本身对气候变化、相关环境风险和原材料供应的潜在影响。[3] 因此，应精准评估锂和常见杂质含量，以及更低浓度的杂质元素，此类杂质的一个关键类别为镧系元素，即使稀土元素 (REE) 在盐水中的浓度较低（通常为 $ng \cdot L^{-1}$ 水平），提取盐水中的 REE 也是一系列工业用途中一个非常重要的过程。[4]

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 通常是分析这种低水平金属及相关污染物的首选分析技术。

但是，对于这种高固溶物（通常高于 0.5% w/v）的样品是 ICP-MS 的一项已知挑战。样品基质的复杂性可能显著影响仪器的灵敏度，导致内标强度波动（抑制和漂移），并且由于接口锥孔、炬管中心管或雾化器喷嘴积盐堵塞，增加了系统维护以及不必要的停机时间，为了分析这种这类盐水和更为复杂样品，进行必要的稀释是常用手段，如使用手动液体稀释或使用氩气等惰性气体自动稀释样品气溶胶。氩气稀释是一种更为吸引人的选择，因为这种方式可以实现直接进样，分析前无需执行手动、耗时的稀释步骤。

本应用文档介绍了如何使用 Thermo Scientific™ iCAP™ RQplus ICP-MS 分析各种盐水样品的最佳分析方案，为了克服前述的分析挑战和展现简化操作的优势，方案采用了自动氩气稀释 (AGD) 技术，实现高盐样品直接进样分析。

实验

仪器参数的实验优化

方案采用配有 AGD 功能的 iCAP RQplus ICP-MS 进行所有分析，Thermo Scientific™ Qtegra™ (ISDS) 软件中设置有三种不同的稀释模式选项，可在创建 LabBook 时由用户进行直观选择（图 1）。除 AGD 技术之后，同时采用氩气加湿技术是针对这种应用行业的最优方案，氩气加湿器（pergo，Elemental Scientific (ESI)，美国奥马哈）会显著改善砷和硒等高电离电位元素的分析性能，消除基质效应对回收率造成的潜在影响，进样系统由仪器标准配置的帕尔帖冷却（设置为 2.7℃）、高效旋流雾化室、PFA 微流雾化器和带可拆卸式石英中心管（2.5 mm 内径）的炬管组成。利用动能歧视 (KED) 的质谱干扰去除技术，在 QCell 碰撞/反应池 (CRC) 中使用氦气对整个质量范围内的所有分析物进行无干扰的分析。同时为了监测主含量钠元素（*m/z* 23）信号，仪器的四级杆质量分析器设置有高分辨率功能，以控制 Na 离子的传输效率，保护检测器系统。为了实现进样过程自动化，使用了自动进样器。

表 1 为仪器配置和分析参数。使用通过 Qtegra ISDS 软件提供的默认自动调谐程序优化测量模式。

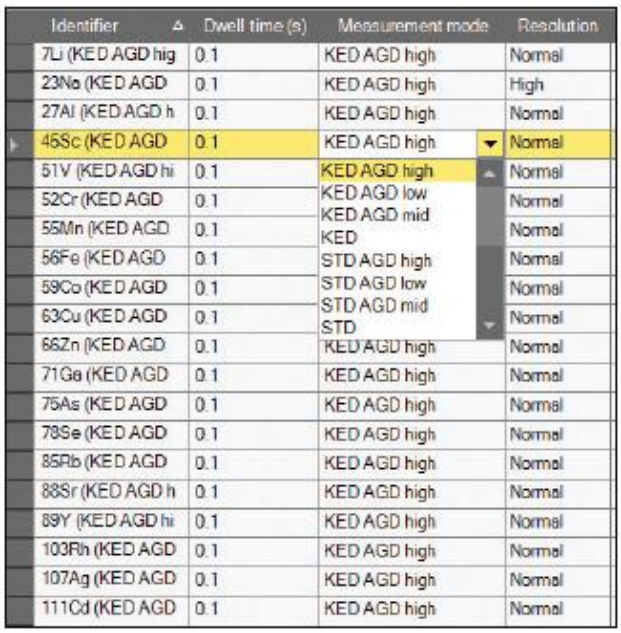

图 1.Qtegra ISDS 采集参数

表 1.仪器配置和操作参数

参数	数值
雾化器	ESI PFA MicroFlow ST，橙标，400 μL·分钟$^{-1}$
蠕动泵管道	桔绿色 PVC 管，内径 0.38 mm（适用于以下两者：样品和内标）
蠕动泵转速	25 RPM
雾化室	石英旋流雾化室，在 2.7℃ 下冷却
炬管	石英炬管
中心器	内径 2.5 mm，石英
锥口	镍采样锥和截取锥，带高基质嵌片
等离子体电源	1550 W
AGD 设置	高稀释比
雾化器气体	0.22 L·分钟$^{-1}$
稀释用附加气体流量 (Ar)	0.80 L·分钟$^{-1}$
CRC 气体	100% He，4.2 mL·分钟$^{-1}$
KED	3 V
扫描设置	0.1 秒驻留时间
每样品分析总时	3 分 46 秒，包括提升和清洗时间

数据采集和数据处理

Qtegra ISDS 软件提供仪器控制（自动调谐、校准等）以及数据采集、处理和报告等一系列功能，包括一系列的质量控制测试功能设置，充分体现软件的人性化功能。此外 Qtegra 软件具有 Thermo Scientific™ Hawk™ 仪器状态监测系统的功能，使用户能够监测进样系统所有部件的使用情况，从而有助于通过全面计划维护提高仪器正常运行效率。

样品制备

使用聚丙烯瓶制备所有空白样、标准品和样品。

在 100 g 2% v/v HNO_3（Optima™ 级，Fisher Scientific™）中溶解 25 g 纯 NaCl (Sigma-Aldric，99.0%)，制备含有 25% w/w NaCl 的盐水溶液。

使用混合酸稀释剂（2% v/v HNO_3 和 0.5% v/v HCl（Optima™ 级，Fisher Scientific™））和多元素标准品（SPEX™ CertiPrep™，美国新泽西州麦塔成）制备所有空白样、校准标准品、基质加标和质量控制 (QC) 溶液，获得表 2 所列的浓度范围。表 3 展示了有关测量模式、采集参数和分析元素所用内标品的详细信息。

为了考察对盐水溶液进行全定量分析的可能性，密切监测内标物的基质抑制情况，体现仪器的精确分析能力（即使是挑战性样品基质），使用 0.5% w/w-4% w/w 的盐份溶液（由上述原始 25% w/w 盐水溶液制备）进行加标回收率测试。

为了测试该方法在更长时间内分析这种样品类型的性能，展示大批量样品检测实验室的分析稳健性，进行连续 9 小时测试了浓度为 2.5% w/w 的盐份溶液。

通过 T 型管将含有 1000 $\mu g \cdot L^{-1}$ Sc 和 200 $\mu g \cdot L^{-1}$ Y、Rh、Te 和 Lu（在 2% v/v HNO_3 中）的内标溶液在线加入到所有样品中（内标物和样品的混合比例为 1:1），再进入雾化系统。

结果与讨论

灵敏度和线性

表 3 总结了获得的仪器检出限 (IDL)，以及研究中 34 种元素的相关系数 (R^2)，IDL 是对校准空白样进行十次重复测量所得到的标准偏差的三倍。这样溶液分析前均无需手动稀释，这意味着 IDL 直接等同于方法检测限 (MDL)。值得一提的是，这些方法检出限已进行 AGD 稀释功能的系数换算。

表 2.CCB（连续校准空白）、CCV（连续校准验证）和加标回收率测试 QC 溶液的详细浓度总结

QC 项目	QC 溶液详细信息
CCB	2% v/v HNO_3
CCV（镧系）	0.2 $\mu g \cdot L^{-1}$
CCV（其他）	10 $\mu g \cdot L^{-1}$
加标回收率（镧系）	在 0.5%-4.0% 的盐水样品中添加 0.1 和 0.2 $\mu g \cdot L^{-1}$
加标回收率（其他）	在 0.5%-4.0% 的盐水样品中添加 25 $\mu g \cdot L^{-1}$

表 3.所有目标分析物的校准结果、MDL 和内标物分配总结

	LOD (MDL) [µg·L^{-1}]	BEC [µg·L^{-1}]	R^2	校准溶液的浓度范围 [µg·L^{-1}]	CCV 和加标回收率组	内标物
^{7}Li	1.89	2.728	0.9991	5– 50	其他	^{45}Sc
^{27}Al	1.88	0.963	0.9977	5– 50	其他	^{45}Sc
^{51}V	0.116	0.121	0.9996	1– 50	其他	^{89}Y
^{52}Cr	0.079	0.143	0.9992	1– 50	其他	^{89}Y
^{55}Mn	0.069	0.348	0.9998	1– 50	其他	^{89}Y
^{56}Fe	0.161	0.189	0.9998	1– 50	其他	^{89}Y
^{59}Co	0.014	0.249	0.9986	1– 50	其他	^{89}Y
^{63}Cu	0.113	0.396	0.9997	1– 50	其他	^{89}Y
^{66}Zn	0.48	0.979	0.9991	1– 50	其他	^{125}Te
^{71}Ga	0.019	0.005	0.9994	1– 50	其他	^{89}Y
^{75}As	0.301	0.297	0.9996	1– 50	其他	^{125}Te
^{78}Se	1.11	0.031	0.9997	5– 50	其他	^{125}Te
^{85}Rb	0.015	0.005	0.9996	1– 50	其他	^{103}Rh
^{88}Sr	0.073	0.057	0.9998	1– 50	其他	^{103}Rh
^{107}Ag	0.015	0.015	0.9997	1– 50	其他	^{103}Rh
^{111}Cd	0.042	0.014	0.9997	1– 50	其他	^{125}Te
^{133}Cs	0.004	0.001	0.9998	1– 50	其他	^{103}Rh
^{137}Ba	0.034	0.017	0.9996	1– 50	其他	^{103}Rh
^{139}La	0.004	0.001	0.9999	0.1– 0.5	镧系	^{103}Rh
^{140}Ce	0.005	0.004	0.9989	0.1– 0.5	镧系	^{103}Rh
^{141}Pr	0.003	0.003	>0.9999	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{145}Pm	0.009	0.002	0.9992	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{146}Nd	0.048	0.081	0.9975	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{147}Sm	0.004	<0.001	0.9994	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{153}Eu	0.001	<0.001	0.9991	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{157}Gd	0.002	<0.001	0.9998	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{159}Tb	0.001	<0.001	0.9999	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{163}Dy	0.006	0.002	0.9972	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{165}Ho	0.005	0.007	0.9997	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{166}Er	0.007	0.002	0.9994	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{169}Tm	0.001	0.0005	>0.9999	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{172}Yb	0.01	0.007	0.9995	0.1– 0.5	镧系	^{175}Lu
^{208}Pb	0.059	0.334	0.9994	1– 50	其他	^{175}Lu
^{238}U	0.011	0.03	0.9997	1– 50	其他	^{175}Lu

基质抑制评估

验证这种情况在方法评估中极为重要，以确保可应用在更为广泛的浓度范围中进行盐水溶液的分析。在该研究中，对含有 0.5%-25% w/w NaCl 的溶液进行分析并评估内标物回收率和常见杂质的加标回收率 (25 µg·L^{-1})。

图 2 显示了在分析 0.5%-4.0% 可变浓度的盐水溶液过程中观察到的内标回收率。对于所有内标物，对比硝酸中的初始读回情况，观察到稳定响应，且几乎无抑制。由于 Te 的高电离电位特性（第一 IP 为 9.00 eV，电离度为 66.74%），是唯一表现为基质信号抑制较为明显的元素，这可以通过氩气加湿技术得以改善和降低影响。

如数据所示，使用 AGD 的最高稀释设置提供了一种有效机制，可降低样品基质对数据质量的影响。在不使用 AGD 或不事先手动稀释样品的情况下，在分析此类样品时，将出现严重抑制和显著漂移，导致结果不稳定。

图 3 显示了对总共 n=3 份独立样品进行的加标回收率测试获得的结果。其在准确度和精密度方面表现出一致的性能，典型回收率在 80%-120% 的范围内，三个重复读数的 RSD 低于 7%。这些结果再次证明，分析前不手动稀释样品，即可显著降低基质的影响。

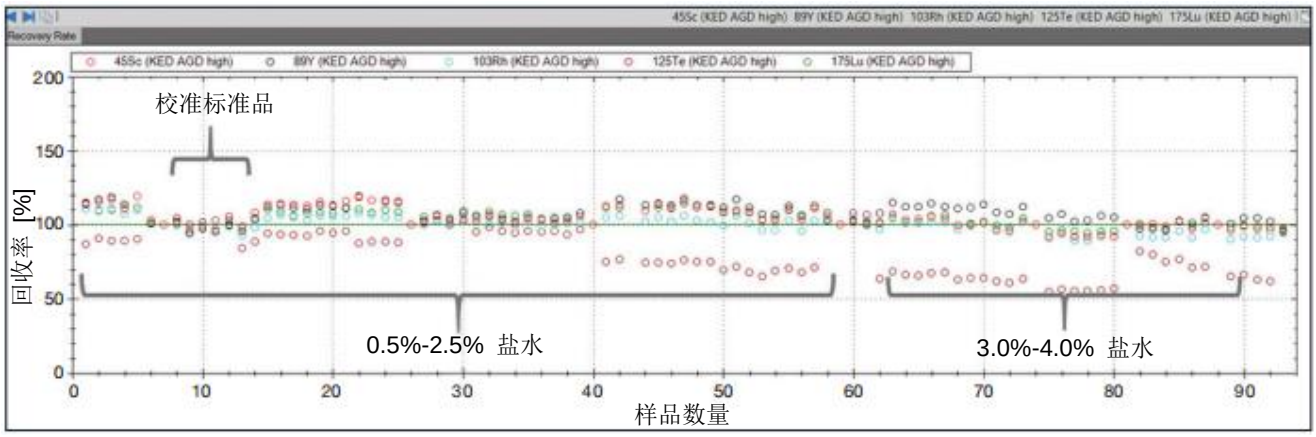

图 2.分析含有 0.5%-4.0% w/w NaCl 的盐水溶液时的内标响应

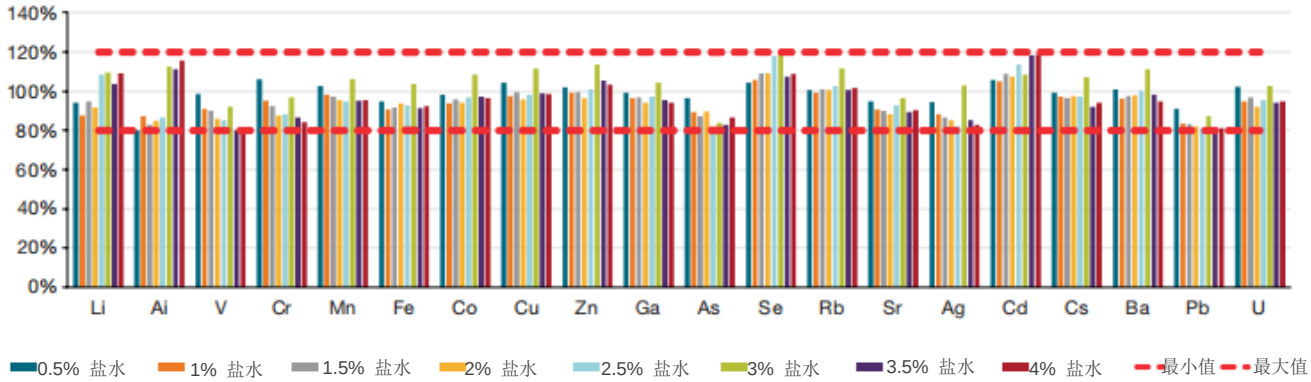

图 3.含有 0.5% - 4.0% w/w NaCl.的模拟盐水样品的 25 µg·L^{-1} 加标回收率性能，每个盐水样品与下一个样品的浓差相差 0.5% w/w。

最后，分析前无需手动稀释，可直接吸入初制浓度的盐水溶液（浓度为 25% w/w）。值得注意的是，在整个分析过程中，还监测了钠的信号，这仅是由于提高了系统分析四级杆的分辨率，从而对较大的一组元素中的单个元素进行监测。这将降低预期计数率，并将方法的分析范围扩大到更高的浓度。同时，该功能可用于保护检测器免受不必要的高信号影响，延长其寿命。第一个、中间（第 9 个）和最后一个样品（第 17 个）的内标物回收率 (%) 结果和 ^{23}Na 强度。

本应用方案中使用的高盐溶液浓度为 25% w/w，高基体效应的信号抑制不可避免，但对于不同内标物，回收率范围为 39%-46% 已然展现了 AGD 技术的有效作用。

连续吸入一小时内高浓度盐水溶液后，对进样系统进行目视检查，如预期的那样，基质导致样品和截取锥表面已形成盐份沉积（图 5，A），特别值得提出的事，正是由于嵌片技术的使用，这些积盐形成的位置均分布于截取锥的基座部分，而锥尖部分极为少见，这种特点是其它非嵌片技术截取锥无法实现的，按照建议程序完成清洁过程之前及之后的截取锥图像，基质沉积物很容易被洗净，即可用继续进行分析。使用 Hawk 仪器健康监测系统，可设置进样系统所有部件的适当维护间隔，因此可高效计划仪器停机时间。但是，虽然可行，但仍建议考虑对此类基质进行初始样品稀释，避免增加系统维护。通过 AGD 进行稀释，允许在长时间内分析低浓度盐水溶液，将在以下章节中证明这一点。

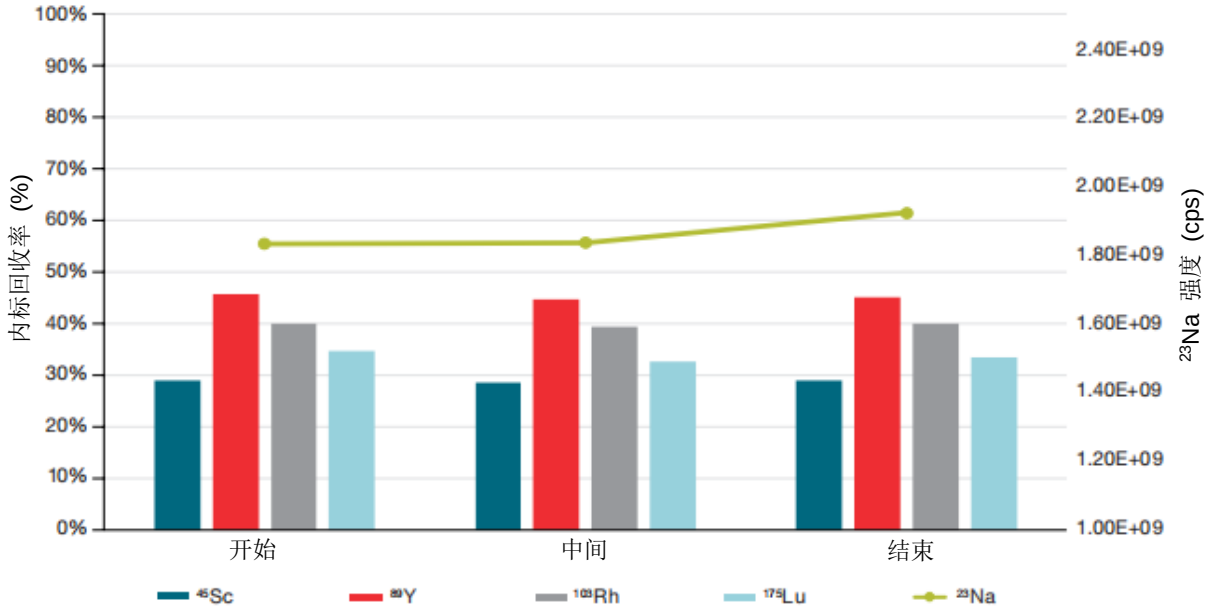

图 4. 25% w/w 模拟盐水中的 ^{23}Na 强度结果（按样品）

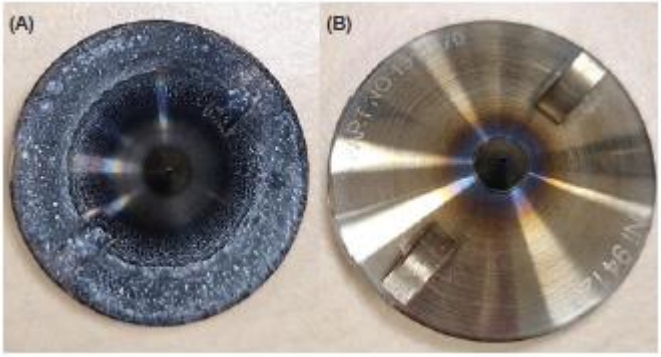

图 5.在 (A) 之前和清洁 (B) 之后运行盐水分析的所有序列后的截取锥情况（15 小时内约 200 个盐水基质样品）

长期稳健性稳定性测试

为了模拟高通量分析，计划分析一大批含有 2.5% w/w 盐水溶液的样品（先前分析过）。在生成校准标准曲线后，该批次包含多个部分，其中含有盐水样品以及所需 QC 检查溶液。分析的溶液总数为 150 份（包括 120 份未知样品、30 份校准物和 QC 检查溶液），总分析时间需要约 9 小时。图 6 显示了该研究的分析程序。

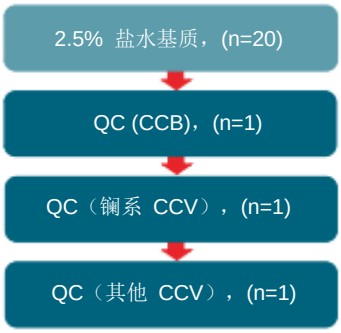

图 6.测试拟定方法长期性能用分析批次的概述图对各含有 20 份未知样品的六个部分进行了分析。

所有 34 个元素的全部 CCV (n=7) 相对标准差表明回收率良好 (86%-119%)，批次内的相对标准差为 ±3.5%。

图 7 提供了直接从 Qtegra ISDS 软件中获得的截图，突出显示了批次运行时间内 QC 检查的高度稳定响应。

在整个批次运行时间内，所有内标物均具有可靠且可预测的回收率（约 78%-122%），显示出稳健的分析性能。虽然约 78% 的内标回收率仍可准确校正基质效应和潜在漂移，但同样重要的是，在切换回低基质样品（例如，对于 QC 检查或少盐样品）时，可检索初始内标响应。后续 QC 检查中的平均内标回收率约为 110%，最终证明系统可有效分析同一批次内大量不同种类的样品，这些样品的溶解固体含量差别很大。

此外，再次证明了 34 个目标元素的加标回收率均在 80%-120% 的公认范围内。图 8 特别强调了镧系（浓度通常低于 1 μg·L^{-1} 的一组分析物）的加标回收率。为了模拟实际条件，以仅 0.1 μg·L^{-1} 和 0.2 μg·L^{-1} 的水平进行加标回收率测试，即使在较低浓度水平下，也获得了出色的结果 (n=30)。

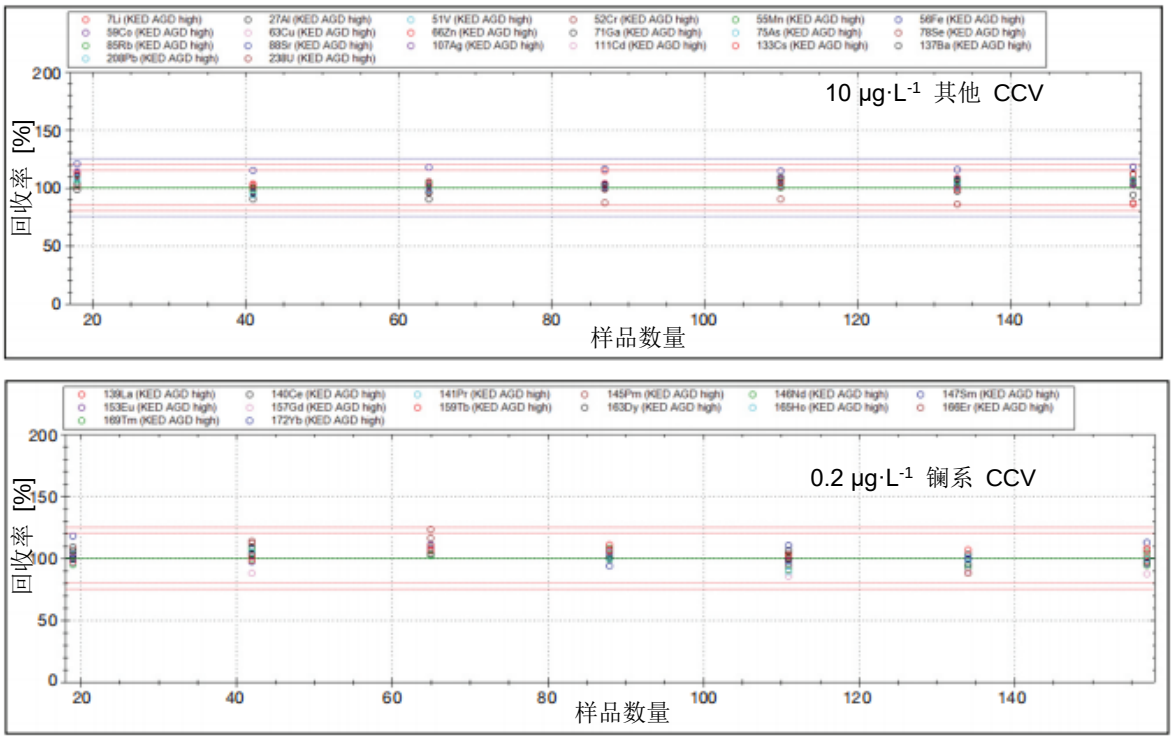

图 7.34 个元素的 QC 校准验证结果

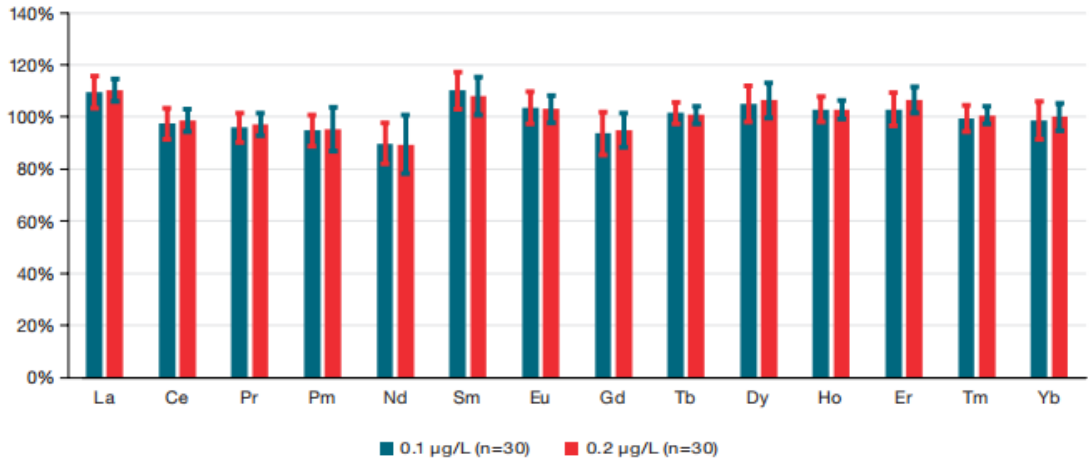

图 8.在 9 小时分析中，使用 2.5% w/w 盐水样品获得的 0.1 µg·L^{-1} 和 0.2 µg·L^{-1} REE 加标回收率测试结果 (n=30)

结论

Thermo Fisher iCAP RQplus ICP-MS 的 AGD 功能设计，允许实验室能够在高盐溶液等挑战性样品中进行准确、可靠的元素分析。对大量不同浓度的盐水样品中的 34 个元素进行的分析证明了这一点，对分析方法进行严格的性能测试，所获得的结果理想地表现了该方法对于盐水溶液分析来说具有以下分析优势：

- 可通过自动调谐程序完全优化 AGD 高稀释比模式，使仪器适用于高通量实验室操作。
- AGD 最高稀释设置允许吸入高达 25% w/w 的盐水样品，并可获得卓越的 MDL，同时消除了费力的手动样品稀释需求，加速样品通量。
- 在一个包含 120 份 2.5% w/w 盐水溶液样品的批次中，获得了良好的 CCV 回收率和加标回收率结果以及稳定、一致的内标响应，这证明了方法具有可靠性。
- 将 He KED 模式用于所研究的所有分析物，可实现较高的灵敏度并完全消除干扰，这对精确测定整个质量范围内的元素（从锂到铀）必不可少，确保提供出色的仪器检测限和线性响应。
- Hawk 仪器健康监测助手可促进可靠、稳健分析，并提供有关仪器性能和耗材状态的有用、可操作信息，确保日常操作和长期仪器监测。

参考文献

1. Thermo Fisher Scientific. Application note 000602: Determination of lithium and other elements in brine solutions using ICP-OES. **https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-000602-icp-oes-lithium-brine- an000602-na-en.pdf**
2. Thermo Fisher Scientific. Application note 000968: Composition characterization of lithium-rich minerals as an exploitable source of lithium using ICP-OES. **https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-000968-tea-icp-oes-lithium-rich-minerals-an000968-na-en.pdf**
3. Reisman, D.J.; Weber, R.J. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, OH, USA, **2012**.
4. Abbott, A .N., Haley, B.A ., McManus, J. & Reimers, C.E. The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2015**, *154*, 186–200.
5. Thermo Fisher Scientific. Technical Note 43202: Analysis of High Matrix Samples using Argon Gas Dilution with the Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS. **https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/TN-43202-ICP-MS-Argon-Gas-Dilution-Seawater-TN43202-EN.pdf**

欲了解更多信息，请访问 **thermofisher.com/ICP-MS**

仅供研究使用。不可用于诊断程序。© 2022 赛默飞世尔科技公司保留所有权利。SPEX CertiPrep 是 Metuchen Scientific, Inc. 的商标。所有其他商标均为赛默飞世尔科技及其子公司所有。此信息为展示赛默飞世尔科技产品功能的一个示例。并非旨在鼓励以任何可能侵犯他人知识产权的方式使用这些产品。规格、条款和价格可能有所变化。并非所有产品在所有国家均有销售。详情请咨询当地销售代表。**AN001503-ZH 1222C**