

微波等离子体炬-质谱法测定饮用水中微量钙

钟涛^{1,2}, 杨美玲², 裴妙荣², 张兴磊², 乐长高², 王广才¹, 陈焕文²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083;
2. 东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌 330013)

摘要 以微波等离子体炬(MPT)作为离子源, 廉价离子阱为质量分析器, 建立了用常见有机质谱仪测定饮用水中微量钙的方法. 实验考察了MPT工作气流量、载气流量等参数对待测元素信号的影响, 并对这些参数进行了优化. 在优化的实验条件下, 采用标准加入法对井水、自来水及瓶装饮用矿泉水等样品中的微量钙进行了测定. 结果表明, 该方法的检出限(LOD)为3.88 ng/L, 相对标准偏差(RSD)为2.87%~8.04%, 加标回收率(R)为101.3%~115.1%.

关键词 微波等离子体炬; 离子阱; 质谱; 饮用水; 钙

中图分类号 O657.6 **文献标志码** A

钙是人体必需的微量元素^[1], 缺钙可引起软骨畸形和痉挛, 钙过量则可引发胆结石、动脉粥样硬化等疾病^[2]. 钙也是构成水硬度的主要成分及评价水质的重要指标之一^[3]. 因此, 饮用水中微量钙的测定对于人类健康和环境保护都具有重要意义. 目前, 饮用水中微量钙的测定方法主要有火焰原子吸收法(AAS)^[4~6]、离子色谱(IC)法^[7,8]、电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)法^[9,10]和电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)法^[11]等. IC法需进行离子交换分离后才能测定, 故其测定速度较慢; AAS法易受铝、铍、硅及磷酸根等干扰, 需添加氯化铯或氧化镧掩蔽剂, 存在操作繁琐、随机误差大、难熔元素的灵敏度差、线性范围窄及高背景下低含量样品精密度低等不足; ICP-AES法虽具有检出限低、线性范围宽及多元素同时测定等优点, 但ICP源消耗功率高(>1500 W)、耗气量大(9~20 L/min), 因此成本高; ICP-MS法具有检出限低、动态线性范围宽、分析精密度高、速度快、可进行多元素同时测定且可提供精确的同位素信息等特性, 但存在氧化物、双电荷及多原子离子等质谱干扰和物理干扰. 因此, 建立一种灵敏度高、操作简单且成本低的测定饮用水中微量钙的方法具有重要意义.

微波等离子体炬(MPT)^[12]兼具微波等离子体(MWP)和ICP各自的优点, 同时又能克服两者的缺陷. MPT问世至今发展迅速^[13,14], 其独特的性能备受关注, 已与多种光谱技术联用^[15]. 孟辉等^[16]采用MPT-AES在线标准加入法测定了黄芪中铝、钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、铈和锌10种微量元素; 张金生等^[17]将微波消解技术与MPT-AES相结合, 建立了简便、快速、灵敏、准确且无污染的测定无铅汽油中痕量铅的新方法; 段忆翔等^[18]将水溶液雾化进样与微波等离子体炬原子荧光光谱法联用, 建立了HCL-MPT-AFS测定锌、镉的新方法. 近年来, MPT已被用作质谱仪的离子源检测一些典型的有机化合物^[19~22]. 但是, 由于电离方式的限制, 迄今鲜见MPT与有机质谱联用直接检测无机物的报道^[23]. 为此, 我们探究了采用离子阱质谱对典型无机离子进行分析检测的可能性, 并对铀、铅等元素进行了实际样品分析^[24~27]. 本文将MPT与离子阱质谱联用于测定饮用水中的微量钙, 结果令人满意.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钙标准溶液(500 mg/L, 环境保护总局标准样品研究所); Ar(纯度>99.99%, 江西国腾气体有限

收稿日期: 2015-06-29. 网络出版日期: 2015-12-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21365002, 21465002)、国家重大科学仪器设备开发专项(批准号: 2011YQ14015008)和江西省高等学校科技落地计划项目(批准号: KJLD13051)资助.

联系人简介: 陈焕文, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事质谱仪器研发与应用方面的研究. E-mail: chw8868@gmail.com

公司); 二次去离子水(实验室自制, 电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 4 种不同品牌瓶装矿泉水购于当地超市, 自来水样品取自实验室, 井水样品取自江西省赣州市。

LTQ-XL 线性离子阱质谱仪, 配有 Xcalibur 数据处理系统(美国 Finnigan 公司); MPT 炬管与 WGY-20 型微波功率源、气动雾化进样系统和循环水冷凝-浓硫酸吸水去溶系统装置(长春吉大小天鹅仪器有限公司)。

1.2 实验过程

LTQ-MS 实验参数: 正离子检测模式, 离子传输管温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 质谱扫描范围 m/z $50 \sim 300$, 其它参数由 LTQ-MS 自动优化。载气(Ar 气)流量:

600 mL/min, 工作气(Ar 气)流量: 400 mL/min, 微波功率: 60 W, 炬焰离质谱口的距离约为 10 mm。

在无需前处理的情况下, 将样品直接通过气动雾化器进样(如图 1 所示), 产生的样品喷雾经过加热冷却循环、浓硫酸干燥, 由 MPT 内管进入等离子体中, 然后用质谱进行检测, 获得特征质谱图。将实验所得质谱数据导出至 Excel 软件中进行分析处理。

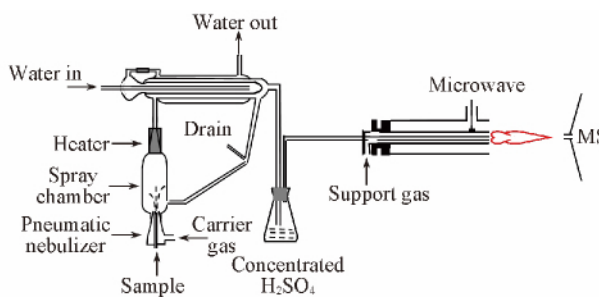


Fig. 1 Experimental schematic of MPT-MS

2 结果与讨论

2.1 钙的 MPT 质谱行为

为了考察钙在 MPT-MS 中的质谱行为, 首先对钙标准溶液进行了质谱分析。图 2(A) 为配制的钙标准溶液($500 \mu\text{g/L}$) 的一级质谱图, 可以看到信号较强的碎片离子 m/z 156, 138 和 120, 质荷比数值相差为 18, 初步推测为 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)]^+$ 与不同水的结合产物, 对应的产物分别为 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ 。

为排除假阳性信号, 采用碰撞诱导解离(CID) 对其进行进一步分析。选择基峰 m/z 138 为母离子进行二级质谱分析, 得到碎片离子 m/z 120, 为母离子丢失 1 个中性水分子所致[图 2(B)]; 进一步以碎片离子 m/z 120 为母离子作三级质谱分析, 得到离子 m/z 102 [图 2(C)], 即母体继续丢失 1 个中性水分子。对碎片离子 m/z 156 进行串联质谱分析, 发现其裂解方式与 m/z 138 一致。据此, 推断碎片离子 m/z 156, 138 和 120 分别为 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ 。

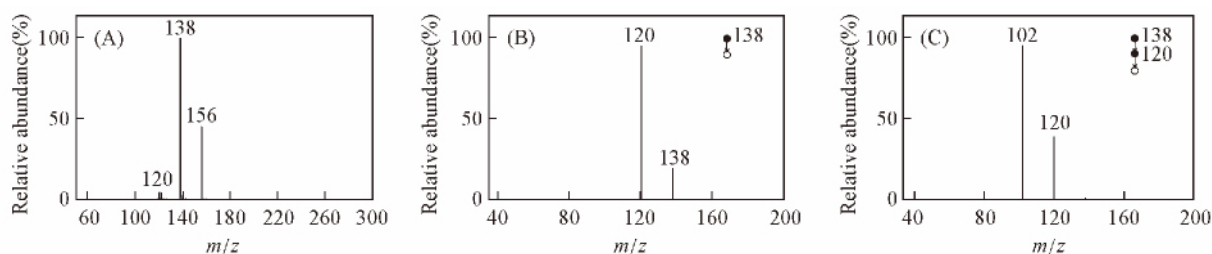


Fig. 2 MPT-MSⁿ spectra of standard solution of calcium

(A) MPT-MS spectrum; (B) MS² spectrum of m/z 138; (C) MS³ spectrum of m/z 138.

在相同实验条件下, 采用 LTQ Orbitrap XL 组合式高分辨质谱仪对 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ 进行了归属, 结果如图 3 所示。测定的 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ 精确质荷比分别为 m/z 155.98067, 137.97023 和 119.95971, 其理论值分别为 m/z 155.98155, 137.97099 和 119.96043, 扣除仪器校正误差值, 其相对误差分别为 -4.36×10^{-6} , -4.23×10^{-6} 和 -4.76×10^{-6} 。因此, 判定质谱峰 m/z 155.98067, 137.97023 和 119.95971 的分子式分别为 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ 。

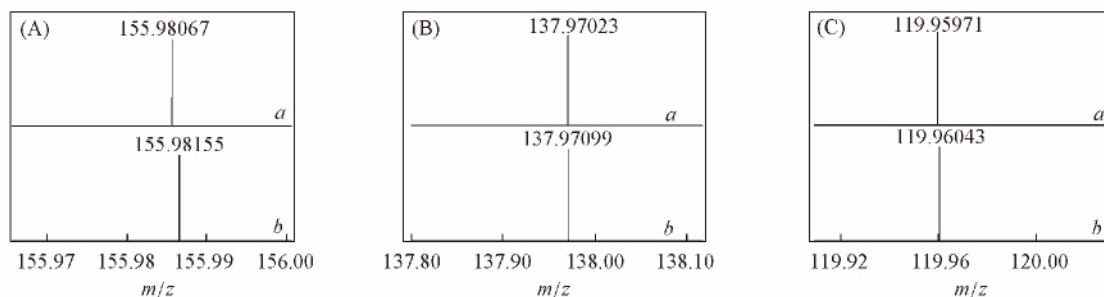


Fig. 3 Experimental (a) and theoretical (b) high resolution mass spectra of standard solution of calcium

(A) $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$; (B) $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$; (C) $[\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$.

2.2 实验条件的优化

MPT 的辅助气体 (Ar 气) 的流量对质谱信号强度的影响较大. 以 MPT-MS 质谱图中 m/z 138 离子为目标信号, 采用归一化法对载气和工作气流量进行了优化.

载气流量对信号强度的影响较大. 当载气流量过小时, 雾化效果不好, 样品的雾滴颗粒较大, 等离子体的能耗相应变大, 所以信号强度小. 当载气流量过大时, 一方面对等离子体有冷却作用, 使其温度降低, 不利于样品激发; 另一方面对样品的稀释作用增大, 且缩短了样品在等离子体中的停留时间, 使信号减弱. 实验考察了载气流量在 500 ~ 900 mL/min 范围内对信号强度的影响 [见图 4(A)], 发现最佳载气流量为 700 mL/min.

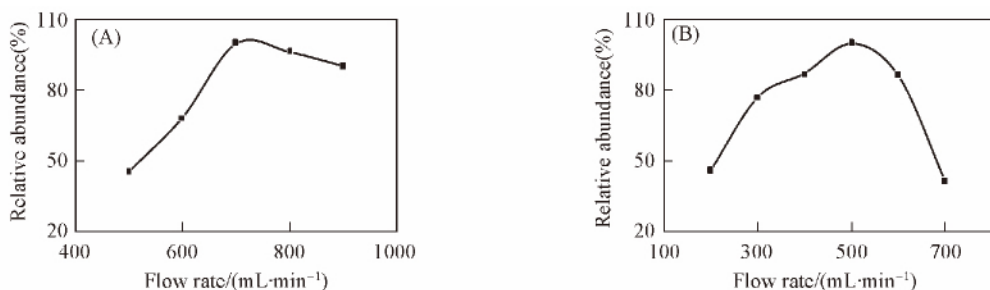


Fig. 4 Optimization parameters of MPT working conditions

(A) Flow rate of carrier gas; (B) flow rate of support gas.

信号强度均也随工作气流量的增大呈现先升高后下降的趋势. 工作气体流量较小时, 等离子体的体积小, 样品与等离子体作用不充分, 所以信号强度小; 工作气体流量过大时, 一方面对等离子体有冷却作用使其温度降低不利于样品激发, 另一方面等离子体的一部分能量将会消耗在激发氩原子上从而使信号强度变小. 本实验选择最佳工作气流量为 500 mL/min [见图 4(B)].

2.3 标准曲线

在优化的实验条件下, 测定不同浓度梯度的钙标准溶液, 以微量钙为横坐标, m/z 138 离子的信号强度作为纵坐标 (扣除背景后), 绘制钙标准曲线 (图 5). 线性范围为 10 ~ 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$, 相关系数为 0.990. 对空白样品进行测定, 响应信号强度为 2398 ($n=6$, $\sigma=107.5$), 对 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 钙标准溶液进行测定, 获得扣除背景后净响应信号强度为 8300 ($S/N \geq 3$, $n=6$), 根据 $\text{LOD} = 3\sigma c/S$ (σ 为空白样品标准偏差; c 为标准溶液浓度; S 为相应信号强度的平均值)^[28] 计算出方法的检出限为 3.88 ng/L.

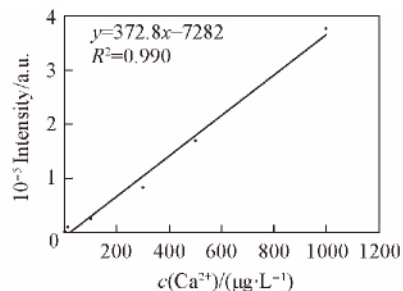


Fig. 5 Calibration curve of calcium

2.4 实际样品分析

为减小实际样品中基体的影响, 尤其是 Na 和 K 等易电离元素的影响, 采用标准加入法测定了实际样品中的微量钙含量, 结果如表 1 所示.

为考察方法的准确度,参照文献[16]方法对实际样品进行了加标回收实验,结果列于表2.

Table 1 Detection results of real samples

Sample	Dilution factor	Linear equation	Correlation coefficient	Determined/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Nongfu spring	10	$y = 71.56x + 37184$	0.993	520.0
Huosanmi	100	$y = 43.79x + 2345$	0.994	54.0
Tap water	100	$y = 44.85x + 6326$	0.994	141.0
Well water	100	$y = 60.80x + 1311$	0.990	21.6
Kunlun	100	$y = 61.53x + 13726$	0.999	223.0
Bamalilang	100	$y = 59.40x + 20807$	0.998	342.0

Table 2 Recoveries of real samples

Sample	Added/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Founded/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery(%)	RSD(%)
Nongfu spring	500	526	105.2	3.49
Huosanmi	50	54	107.8	8.04
Tap water	150	152	101.3	2.87
Well water	20	23	115.1	6.69
Kunlun	200	229	114.5	3.64
Bamalilang	350	373	106.5	5.79

3 结 论

采用微波等离子体炬(MPT)作为离子源,建立了MPT与有机质谱联用测定饮用水中微量钙的新方法.为减小实际样品中基体的影响,尤其是Na和K等易电离元素的影响,采用标准加入法测定了实际样品中的微量钙含量.方法检出限为3.88 ng/L,RSD为2.87%~8.04%,加标回收率为101.3%~115.1%.微波等离子体炬-有机质谱法装置简单便捷、分析成本低、方法精确度与准确度高,为饮用水中微量钙的测定提供了新的分析手段.

参 考 文 献

- [1] Xue Y. H., Sun Z. G., *Chinese J. Spectrosc. Lab.*, **2011**, 28(4), 1731—1734(薛彦辉,孙中国.光谱实验室, **2011**, 28(4), 1731—1734)
- [2] Chen N. S., Guo X. Y., Sun C. J., *J. Environ. Health*, **2004**, 21(5), 335—336(陈宁生,郭新愿,孙传江.环境与健康杂志, **2004**, 21(5), 335—336)
- [3] Zhang Z., Shao C. Y., Wen X. H., He Z. F., *Rock and Mineral Anal.*, **2010**, 29(5), 621—624(张琢,邵超英,温晓华,何中发.岩矿测试, **2010**, 29(5), 621—624)
- [4] Uzdeviniene D., Tautkus S., *Chemija*, **2007**, 18(4), 34—37
- [5] Soliman E. M., Ahmed S. A., *Anal. Sci.*, **2010**, 26(4), 473—478
- [6] Vahdati-Mashhadian N., Balali-Mood M., Sadeghi M., Zanjani B. R., *J. Chem. Soc. Pakistan*, **2012**, 34(5), 1323—1325
- [7] Zhang X. A., Zeng S. Q., Li G. X., Xu H. Y., Yin Z. P., Xu Y. C., *Food Ind.*, **2013**, 34(12), 220—222(张显安,曾石峭,李冠新,许洪勇,殷兆平,徐育成.食品工业, **2013**, 34(12), 220—222)
- [8] Liu Y. H., Yang W. W., *Admin. Tech. Environ. Monit.*, **2010**, 22(4), 53—54(刘耀华,杨文武.环境监测管理与技术, **2010**, 22(4), 53—54)
- [9] Zheng F., *Fujian Anal. Test.*, **2004**, 13(3/4), 2031—2033(郑芳.福建分析测试, **2004**, 13(3/4), 2031—2033)
- [10] Huo J. Z., Duan X. C., *Metall. Anal.*, **2013**, 33(8), 55—58(霍建中,段旭川.冶金分析, **2013**, 33(8), 55—58)
- [11] El-Himri M., El-Himri A., Pastor A., Guardia M. D. L., *J. Appl. Tech. Environ. Sanit.*, **2012**, 2(1), 39—44
- [12] Jin Q. H., Yang G. D., Yu A. M., Liu J., Zhang H. Q., Ben Y. Z., *J. Jilin University(Sci. Ed.)*, **1985**, (1), 90—92(金钦汉,杨广德,于爱民,刘军,张寒琦,贲跃芝.吉林大学自然科学学报, **1985**, (1), 90—92)
- [13] Jin W., Yu B. W., Zhu D., Ying Y. W., Yu H. X., Jin Q. H., *Chinese J. Chinese Universities*, **2015**, 36(11), 2157—2159(金伟,于丙文,朱旦,应仰威,于海翔,金钦汉.高等学校化学学报, **2015**, 36(11), 2157—2159)
- [14] Jin Q. H., Zhou J. G., Cao Y. B., Zhang H. Q., Yu A. M., Yang W. J., Liang F., Huan Y. F., Xu B., *Mod. Sci. Instrum.*, **2002**, (4), 3—11(金钦汉,周建光,曹彦波,张寒琦,于爱民,杨文军,梁枫,郝延富,徐彬.现代科学仪器, **2002**, (4), 3—11)
- [15] Yang W. J., Zhang H. Q., Yu A. M., Jin Q. H., *Microchem. J.*, **2000**, 66(1—3), 147—170

- [16] Meng H. ,Feng G. D. ,Jiang J. ,Huan Y. F. ,Jin Q. H. ,*Phys. Test. Chem. Anal. Part B* ,**2005** ,41(5) ,313—315(孟辉,冯国栋,姜杰,邹延富,金钦汉. 理化检验(化学分册) ,**2005** ,41(5) ,313—315)
- [17] Zhang J. S. ,Li L. H. ,Zhang J. P. ,Jin Q. H. ,*Chem. J. Chinese Universities* ,**2004** ,25(7) ,1248—1250(张金生,李丽华,张金平,金钦汉. 高等学校化学学报 ,**2004** ,25(7) ,1248—1250)
- [18] Duan Y. X. ,Du X. G. ,Liu J. ,Jin Q. H. ,Liu M. Z. ,Shi W. ,*Chinese J. Anal. Chem.* ,**1993** ,21(5) ,610—614(段忆翔,杜晓光,刘军,金钦汉,刘明钟,施文. 分析化学 ,**1993** ,21(5) ,610—614)
- [19] Pack B. W. ,Broekaert J. a. C. ,Guzowski J. P. ,Poehlman J. ,Hieftje G. M. ,*Anal. Chem.* ,**1998** ,70(18) ,3957—3963
- [20] Zhang T. Q. ,Jin W. ,Zhou J. G. ,Zhang Y. ,Zhu Z. Q. ,Zhou W. ,Jin Q. H. ,*Chinese J. Anal. Chem.* ,**2012** ,33(9) ,1938—1944(张体强,金伟,周建光,张莹,朱志强,周炜,金钦汉. 高等学校化学学报 ,**2012** ,33(9) ,1938—1944)
- [21] Zhang T. Q. ,Zhou W. ,Jin W. ,Zhou J. G. ,Handberg E. ,Zhu Z. Q. ,Chen H. W. ,Jin Q. H. ,*J. Mass. Spectrom.* ,**2013** ,2013(48) ,669—676
- [22] Zhou W. ,Xiong H. L. ,Yang M. L. ,Chen H. W. ,Qu Y. ,Zhang X. L. ,Fang X. W. ,*Rock and Mineral Anal.* ,**2014** ,33(6) ,782—788(周炜,熊海龙,杨美玲,陈焕文,屈颖,张兴磊,方小伟. 岩矿测试 ,**2014** ,33(6) ,782—788)
- [23] Wan T. Q. ,Yu D. D. ,Zhang T. Q. ,Zhang X. W. ,Zhou J. G. ,*Procedia Eng.* ,**2010** ,7(2010) ,22—27
- [24] Luo M. B. ,Hu B. ,Zhang X. ,Peng D. F. ,Chen H. W. ,Zhang L. L. ,Huan Y. F. ,*Anal. Chem.* ,**2010** ,82(1) ,282—289
- [25] Liu C. X. ,Hu B. ,Shi J. B. ,Li J. Q. ,Zhang X. L. ,Chen H. W. ,*J. Anal. Atom. Spectrom.* ,**2011** ,26(10) ,2045—2051
- [26] Liu C. X. ,Zhang X. L. ,Xiao S. J. ,Jia B. ,Cui S. S. ,Shi J. B. ,Xu N. ,Xie X. ,Gu H. W. ,Chen H. W. ,*Talanta* ,**2012** ,98(11) ,79—85
- [27] Liu C. X. ,Ouyang Y. Z. ,Jia B. ,Zhu Z. Q. ,Shi J. B. ,Chen H. W. ,*J. Mass. Spectrom.* ,**2012** ,47(6) ,769—777
- [28] Ding J. H. ,Gu H. W. ,Yang S. P. ,Li M. ,Li J. Q. ,Chen H. W. ,*Anal. Chem.* ,**2009** ,81(20) ,8632—8638

Determination of Trace-amount Calcium in Drinking Water by Microwave Plasma Torch Mass Spectrometry[†]

ZHONG Tao^{1,2} ,YANG Meiling² ,PEI Miaorong² ,ZHANG Xinglei² ,
LE Zhanggao² ,WANG Guangcai¹ ,CHEN Huanwen^{2*}

(1. School of Water Resources and Environment ,China University of Geosciences ,Beijing 100083 ,China;

2. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation ,
East China Institute of Technology ,Nanchang 330013 ,China)

Abstract A method for the determination of trace-amount calcium in drinking water by common organic mass spectroscopy was developed. Meanwhile ,microwave plasma torch was introduced as ionization source and low-cost ion trap was introduced as mass analyzer. The operation parameters including flow rates of working gas and carrying gas were studied and optimized. Under the optimal experimental conditions , the micro-amount calcium in well water , tap water and bottled water were determined. In order to minimize the matrix effects in the real samples , the standard addition analysis method was employed. The limit of detection was 3.88 ng/L , and the relative standard deviations(RSD) were 2.87%—8.04%. Recoveries were determined between 101.3% and 115.1%. Experimental results indicated that the novel analytical strategy based on MPT-LTQ-MS for qualification and quantitation of micro-amount calcium in drinking waters was simple and convenient. And its precision and accuracy meet the demand of determination. Furthermore , compared with ICP-MS , MPT-LTQ-MS was low-cost including instrument and maintenance. The proposed method is a novel and promising strategy for detection of micro-amount calcium in drinking waters.

Keywords Microwave plasma torch; Ion trap; Mass spectroscopy; Drinking water; Calcium

(Ed. : N , K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 21365002 , 21465002) , the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Projects of China(No. 2011YQ14015008) and the Floor Plan of Scientific and Technological Projects in Jiangxi Province , China(No. KJLD13051) .