

文章编号: 0254 - 5357(2015)05 - 0586 - 06

DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 05. 015

气动雾化进样 - 微波等离子体炬质谱法快速测定水样中的钙离子

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

(1. 东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;

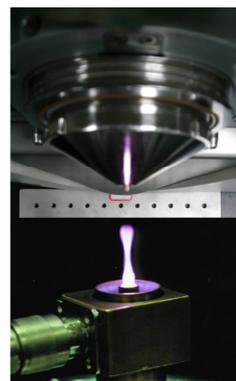
2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 环境水样中金属元素的分析通常采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 检出限低、线性范围宽, 但仍存在使用功率高、耗气量大、分析成本高以及不适用于现场分析等不足。本文为降低金属元素分析成本, 建立了微波等离子体炬(MPT)与有机质谱耦合的方式检测水样中钙离子的新方法。详细探究了载气流速和维持气流速对钙离子响应信号的影响, 方法检出限为 224.56 ng/L, 相对标准偏差(RSD)为 1.2% ~ 9.8%, 加标回收率在 86.3% ~ 110.4% 之间。本方法无需样品预处理, 分析速度快、灵敏度和精确度高, 为环境水样中金属离子的测定提供了新途径, 有望应用于金属离子的实时在线分析。

关键词: 水样; 钙; 气动雾化进样; 微波等离子体炬质谱法

中图分类号: P641; O614.231; O657.63

文献标识码: A



钙离子含量是评价水质优劣的重要指标之一。人体中钙的吸收绝大多数都需要通过水溶液中的离子形态来完成。然而, 人体内钙离子摄入量过高时易导致泌尿系统结石等现象, 钙离子摄入量过低时会出现佝偻病、抽筋、高血压等病症。因此, 水体中钙离子的测定对人体健康和水质评价有着非常重要的现实意义。

目前, 钙离子的检测方法主要有离子色谱法^[1-2]、分光光度法^[3]、原子吸收光谱法^[4-7]和 X 射线荧光光谱法^[8], 然而这些方法普遍存在精确度不高、检测周期长、检出限较高等不足。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[9-10]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[11]因具有检出限低、精确度高等优点而迅速发展为金属离子检测的主要手段, 但其在使用过程中使用功率较高, 气体消耗量较大, 仪器成本高, 不适用于样品的现场分析。1985年, 金钦汉教授提出并研制出微波等离子体炬(MPT), MPT 结合了电感耦合等离子体(ICP)与微

波诱导等离子体(MIP)各自的优点, 最初作为激发光源主要用于光谱分析^[12-15]。例如, 梁培红等^[16]采用 MPT-AES 检测了茶叶中的锰和磷, 并与 ICP-OES 对照讨论了它的特点, 得出 MPT-AES 具有低功率、检出限低、精密度高等特点。周炜等^[17]采用微波等离子体炬全谱仪测定了矿泉水中的 Na、Mg、Ca、Li 和 Cs。近年来, MPT 逐渐发展成为一种新型的离子化技术, 与质谱仪联用可对实际样品进行直接离子化分析, 目前已成功应用于药物^[18-19]、枪弹残留化验^[20]、石材^[21]等领域, 但 MPT 与有机质谱联用检测金属元素的方法鲜有报道。

本文建立了 MPT 与有机质谱耦合联用检测无机金属离子的方法, 采用气动雾化进样的方式, 得到了钙离子响应信号并与高分辨质谱数据进行对比验证, 实现了钙离子的定性分析, 同时结合钙离子信号二级离子定量的方式对实际样品中钙离子含量进行了定量分析。

收稿日期: 2015 - 07 - 01; 修回日期: 2015 - 07 - 20; 接受日期: 2015 - 09 - 05

基金项目: 国家重大仪器设备开发专项(2011YQ14015008); 江西省“赣鄱英才 555 工程”(赣才字[2011]1号); 江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD13051)

作者简介: 杨美玲, 硕士研究生, 主要从事生物及有机质谱研究。E-mail: 2009yang0905@163.com。

通讯作者: 陈焕文, 博士, 教授, 主要从事生物及有机质谱研究。E-mail: chw8868@gmail.com。

1 实验部分

1.1 仪器及其工作条件

WGY-20型微波功率源(长春吉大·小天鹅仪器有限公司);微波等离子体炬管(长春吉大·小天鹅仪器有限公司);气动雾化进样系统;循环水冷凝-浓硫酸吸水去溶装置;LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国ThermoFisher公司,配备Xcalibur数据处理系统);LTQ Orbitrap XL组合式高分辨质谱仪(美国Thermo Scientific公司)。采用正离子检测模式,质谱扫描范围为50~200;离子传输管温度为150℃。

1.2 水样与主要试剂

市售瓶装的昆仑山天然雪山矿泉水(青海)、火山岩饮用天然矿泉水(海南)、农夫山泉饮用天然水(浙江)、巴马丽琅巴马矿泉水(广西);购于江西省南昌市本地超市。井水采自江西省赣州市,自来水为实验室水管直接取样。分别配制浓度为10、100、300、500和1000 μg/L的Ca²⁺标准使用液。所有样品检测次数为6次。

氩气(纯度≥99.999%,江西国腾气体有限公司)。

Ca²⁺标准溶液(国家环境保护总局标准样品研究所)。

二次去离子水(电阻率18.2 MΩ·cm,实验室自制)。

1.3 实验方法

溶液样品由雾化器的负压产生的自提升作用引入,样品溶液经雾化器雾化后产生样品气溶胶,气溶胶经加热管、冷凝管和浓硫酸池去除里面含有的水

蒸气进入炬管中被等离子体离子化,进而进入质谱仪被检测^[22-23]。实验装置示意图如图1所示。

2 结果与讨论

2.1 Ca²⁺的MPT串联质谱分析

采用钙离子的标准溶液进样时,得到质谱图如图2(a)所示, m/z 138和 m/z 156为钙离子的响应信号。MPT在形成等离子体过程中,Ar与空气中的N₂与O₂发生反应而产生初级离子NO₃⁻^[22],猜测 m/z 138和 m/z 156分别为Ca²⁺与NO₃⁻的结合形式,即[Ca(NO₃)·2H₂O]⁺和[Ca(NO₃)·3H₂O]⁺。为进一步验证 m/z 138,进行了二级和三级串联质谱分析,如图2(b)和(c)所示,在二级质谱中首先丢失一个中性水分子产生碎片离子 m/z 120。[Ca(NO₃)·H₂O]⁺在三级质谱中中性水分子全部丢失产生碎片离子 m/z 102,即[Ca(NO₃)]⁺。但在离子阱中 m/z 102无法进一步碎裂,因此无法得出Ca²⁺本身的信号谱图。对 m/z 156进行串联质谱分析,在多级质谱中,其碎裂方式与 m/z 138一致。

采用高分辨质谱进一步确定 m/z 138为Ca²⁺响应信号,并与标准谱图库中数据进行比对分析如图3所示。在相同实验条件下,更换LTQ Orbitrap XL组合式高分辨质谱仪,得到目标物分子离子的精确质荷比为137.97024,对比标准谱图库,CaH₄O₅N的理论值为137.97099,加上仪器校正误差值,其相对误差仅为-4.16 ppm。因此,质谱峰 m/z 137.97024的分子式判定为[Ca(NO₃)·2H₂O]⁺,由此判定了钙离子的存在形态。

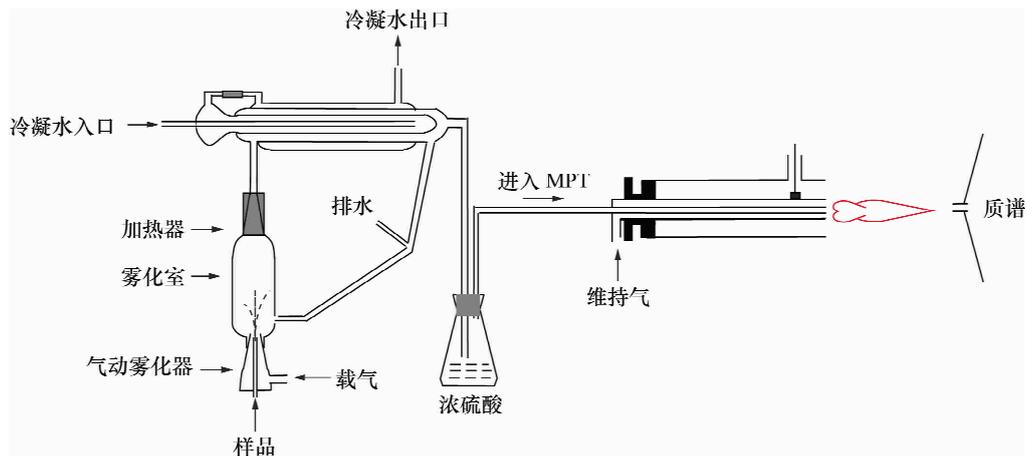


图1 MPT-MS检测水样中Ca²⁺实验装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of Microwave plasma torch-mass spectrometer to detect Ca²⁺ in water

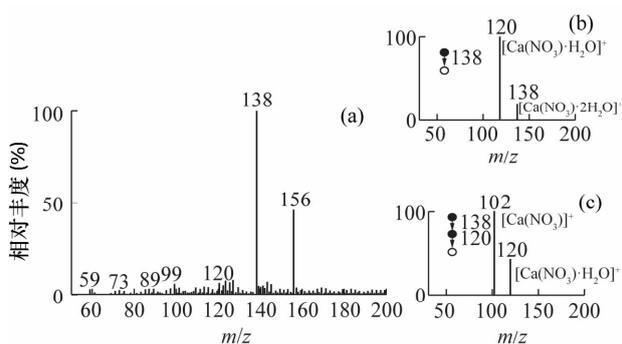


图2 MPT-MS检测水样中Ca²⁺质谱图:(a)一级质谱图,(b)m/z138二级质谱图,(c)m/z138三级质谱图

Fig.2 Spectra of Ca²⁺ in water samples detected by MPT-MS. (a) full mass spectrum, (b) MS² spectrum of m/z138, (c) MS³ spectrum of m/z138

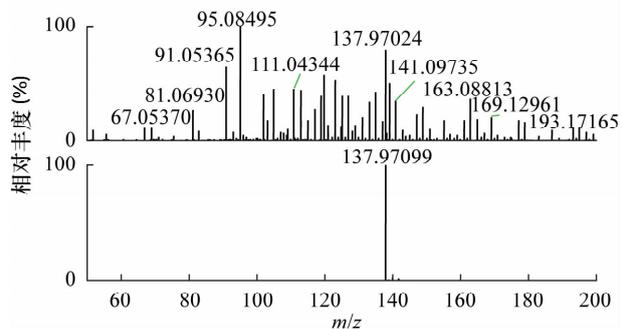


图3 MPT检测水样中Ca²⁺响应的质谱峰m/z137.97024与标准谱图库中CaH₄O₅N(m/z137.97099)谱图进行高分辨比对

Fig.3 A comparison of MPT orbitrap mass spectrum of m/z 137.97024 in water samples and standard mass spectrum of CaH₄O₅N (m/z137.97099)

2.2 载气及维持气流速优化

采用500 μg/L的Ca²⁺标准溶液对实验条件进行优化。当微波功率源提供的功率逐渐增大时,[Ca(NO₃)·H₂O]⁺强度也随之增加,但增加幅度较小,且功率较高时功率源工作状态不稳定,因此实验中功率选择为50 W。

载气携带样品经过去溶装置和微波等离子体炬,[Ca(NO₃)·H₂O]⁺强度变化与载气流速具有很大关系。当载气流速过大时,样品经过等离子体炬时间较短无法充分离子化且载气对等离子体炬具有冷却作用^[24],[Ca(NO₃)·H₂O]⁺在质谱中的响应强度较低;当载气流速较小时,样品雾化效果差且携带样品流通实验装置速度缓慢,同时[Ca(NO₃)·H₂O]⁺信号响应强度也较低。所以载气流速过

低或过高,都会影响[Ca(NO₃)·H₂O]⁺的信号响应强度,实验结果见图4(a)。载气流量在600 mL/min时,[Ca(NO₃)·H₂O]⁺信号强度达到最优。

与载气流速相比,维持气流速对[Ca(NO₃)·H₂O]⁺强度影响较小且变化幅度较小,如图4(b)所示,主要表现为影响样品在等离子体炬的停留时间并影响等离子体炬的形状和稳定性。当维持气体流量小时,等离子体的体积小,样品与等离子体作用不充分,信号强度小;当维持气体流量高时,可以降低周围空气向等离子体中的扩散,发射信号增强。但当气体流量过高时,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;另一方面致使样品在等离子体中停留时间较短,不利于样品被充分激发离子化^[25]。

2.3 分析方法性能

在经优化的实验条件下,采用外标法绘制标准曲线。对配制的梯度浓度为10、100、300、500和1000 μg/L共5个Ca²⁺标准溶液进行测量,每个浓度重复测量6次。拟合后的标准曲线显示在10~1000 μg/L浓度范围内Ca²⁺浓度与信号强度呈良好

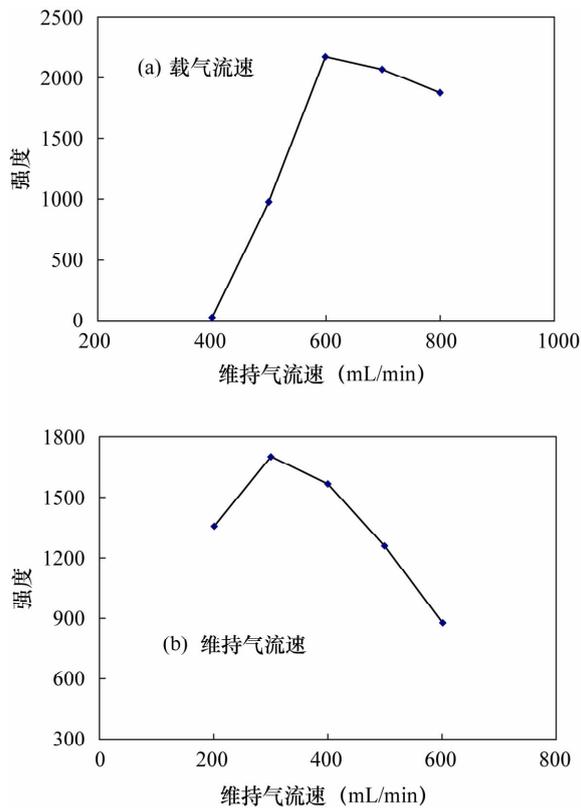


图4 实验参数的优化:(a)载气流速,(b)维持气流速
Fig.4 Optimization of parameter. (a) flow rate of the carrier gas, (b) flow rate of the support gas

的线性关系,线性方程为 $y = 4.69x + 637.63$, 相关系数为 0.9935。以去离子水作为空白水样计算出标准偏差 σ ($n = 11$), 按照 $S/N = 3$, 根据检出限计算公式 $LOD = 3\sigma C/S^{[26]}$ (式中: C 为标准品的浓度, σ 为标准偏差, S 为响应信号强度平均值), 计算本方法的检出限为 224.56 ng/L。

2.4 实际样品分析

采用标准加入法对实际样品进行分析, 分别在样品中添加不同浓度的 Ca^{2+} 标准溶液。对样品及添加标准溶液后的样品进行检测, 以添加 Ca^{2+} 标准

溶液的浓度作为横坐标, $[Ca(NO_3) \cdot H_2O]^+$ 强度作为纵坐标进行线性拟合。得出拟合方程后计算出样品中 Ca^{2+} 含量, 向样品中添加相近浓度的 Ca^{2+} 标准溶液进行加标回收实验, 实验结果列于表 1。方法回收率在 86.3% ~ 110.4% 之间; 实际样品中除自来水和井水中钙离子标示值无法得知外, 市售农夫山泉和火山岩矿泉水中钙离子检测值在厂家标示值范围之内, 而市售昆仑山和巴马丽琅矿泉水的检测值在厂家标示值范围之外(表 1 中农夫山泉矿泉水稀释 10 倍, 其他样品稀释 100 倍)。

表 1 实际样品分析结果

Table 1 Analytical results of Ca^{2+} in actual samples

实际样品	加标前浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后浓度 ($\mu\text{g/L}$)	标示值 (mg/L)	拟合线性方程	相关系数 (R^2)	回收率 (%)
农夫山泉	441.6	400	415.6	≥ 4	$y = 5.5271x + 2440.8$	0.9806	100.4
火山岩	21.33	30	25.90	3 ~ 30	$y = 4.7114x + 932.55$	0.9984	86.3
自来水	80.62	100	91.56	-	$y = 5.2984x + 427.18$	0.9992	91.6
井水	24.94	30	33.13	-	$y = 3.5272x + 87.968$	0.9796	110.4
昆仑山	177	200	211.7	25 ~ 100	$y = 5.2456x + 932.55$	0.9965	105.8
巴马丽琅	281.5	300	277.05	40 ~ 75	$y = 5.8477x + 1646$	0.9714	92.3

注: 表格中“-”表示样品钙离子浓度的标示值未知。

3 结论

采用微波等离子体炬(MPT)作为离子源, 建立了微波等离子体炬有机质谱技术测定饮用水中钙离子的新方法, 本方法检出限为 224.56 ng/L, 精密度(RSD)为 1.2% ~ 9.8%, 加标回收率在 86.3% ~ 110.4% 之间。微波等离子体炬有机质谱法设备简单, 操作便捷, 分析成本低, 具有检测速度快、灵敏度和精确度高、检出限较低等优点, 但同时该方法存在样品引入 MPT 路径较长、致使样品量损失等不足。在后期研究中, MPT 可改变样品引入方式并与小型质谱仪联用, 将更大程度地降低金属离子的分析成本, 也有望应用于污水、河水及湖泊水等环境水样中钙离子或其他金属离子的实时在线分析。

4 参考文献

- [1] Das M, Raut V, Deb S, et al. Determination of Calcium and Iron in Silicon and Uranium Silicide Using Ion Chromatography [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 302(3): 1385 - 1390.
- [2] 苏宇亮, 方黎. 离子色谱法在饮用水水质分析中的应用[J]. 净水技术, 2005, 24(2): 62 - 65.
Su Y L, Fang L. Application of Ion-Chromatography Technique in Drinking Water Analysis [J]. Water

- Purification Technology, 2005, 24(2): 62 - 65.
- [3] 薛云云, 王小燕, 何邦平, 等. 分光光度法测定元素铁铜锌镁钙含量的研究概况[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(5): 51 - 53.
Xue Y Y, Wang X Y, He B P, et al. The Determination Research Progress of the Metal Trace Element Iron Copper Zinc Magnesium Calcium by Spectrophotometry [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2006, 23(5): 51 - 53.
- [4] 陈子学, 肖波, 郑育锁, 等. 连续光源原子吸收光谱法测定土壤水溶性盐中钙镁[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 95 - 98.
Chen Z X, X B, Zheng Y S, et al. Determination of Water-soluble Ca and Mg in Soils by High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(2): 95 - 98.
- [5] 汪雨. 高分辨连续光源原子吸收光谱仪检测饮用矿泉水中的金属离子[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 458 - 489.
Wang Y. High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer and Its Application in Determination of Metal Ions in Drinking Mineral Water [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(6): 458 - 489.
- [6] Sowmya R, Indumathi K, Arora S, et al. Detection of Calcium Based Neutralizers in Milk and Milk Products by AAS [J]. Journal of Food Science and Technology,

- 2015,52(2):1188-1193.
- [7] Vahdati-Mashhadian N, Balali-Mood M, Sadeghi M, et al. Determination of Calcium in Mashhad City Tap Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Journal of The Chemical Society of Pakistan, 2012, 34(5):1323-1325.
- [8] 樊兴涛, 詹秀春, 巩爱华. 偏振激发-能量色散X射线荧光光谱法测定卤水中主量元素硫氯钾钙[J]. 岩矿测试, 2007, 26(2):110-116.
Fan X T, Zhan X C, Gong A H. Determination of Major Elements in Brine Samples by Polarized Radiation-Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(2):110-116.
- [9] Besson P, Degboe J, Berge B, et al. Ca, Na, K and Mg Concentrations in Seawater by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: Applications to IAPSO Seawater Reference Material, Hydrothermal Fluids and Synthetic Seawater Solutions [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2014, 38(3):355-362.
- [10] Asfaw A, Wibetoe G. Simultaneous Determination of Hydride (Se) and Non-hydride-forming (Ca, Mg, K, P, S and Zn) Elements in Various Beverages (Beer, Coffee, and Milk), with Minimum Sample Preparation, by ICP-AES and Use of a Dual-mode Sample-introduction System [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 382:173-179.
- [11] Yu L L, Davis W C, Ordonez Y N, et al. Fast and Accurate Determination of K, Ca, and Mg in Human Serum by Sector Field ICP-MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(27):8761-8768.
- [12] Feng G D, Huan Y F, Cao Y B, et al. Development of a Miniature Simultaneous MPT Spectrometer [J]. Microchemical Journal, 2004, 76(1):17-22.
- [13] 李欣欣. 微波等离子体炬原子发射光谱法测定矿泉水中硅、镁、钙、锶、钾[J]. 分析仪器, 2007(3):42-44.
Li X X. Determination of Si, Mg, Ca, Sr and K in Mineral Water by Microwave Plasma Torch-Atomic Emission Spectrometry[J]. Analytical Instrumentation, 2007(3):42-44.
- [14] Jia Q, Kong X F, Zhou W H, et al. Flow Injection On-line Preconcentration with an Ion-exchange Resin Coupled with Microwave Plasma Torch-Atomic Emission Spectrometry for the Determination of Trace Rare Earth Elements [J]. Microchemical Journal, 2008, 89(1):82-87.
- [15] Zhang J S, Li L H, Jin Q H. Determination of Silicon, Iron, and Vanadium in Petroleum Coke by Microwave Digestion-Microwave Plasma Torch Atomic Emission Spectrometry [J]. Petroleum Science and Technology, 2007, 25(4):443-451.
- [16] 梁培红, 李安模. 微波等离子体炬原子发射光谱法测定茶叶中的锰和磷[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(1):61-63.
Liang P H, Li A M. Determination of Phosphorus and Manganese in Tea by Microwave Plasma Torch Atomic Emission Spectroscopy (MPT-AES) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(1):61-63.
- [17] 周炜, 熊海龙, 冯国栋, 等. 气动雾化进样-微波等离子体炬全谱仪测定矿泉水中 Na, Mg, Ca, Li, Cs [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(7):1-4.
Zhou W, Xiong H L, Feng G D, et al. Determination of Sodium, Magnesium, Calcium, Lithium and Strontium in Natural Mineral Drinking Water by Microwave Plasma Torch Spectrometry with Nebulization Sample Introduction System [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(7):1-4.
- [18] 张体强, 金伟, 周建光, 等. 微波等离子体常压解吸电离质谱法快速检测化学药剂中的活性成分[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(9):1938-1944.
Zhang T Q, Jin W, Zhou J G, et al. Rapid Detection of Active Pharmaceutical Ingredients in Drugs by Microwave Plasma Atmospheric Pressure Desorption Ionization Mass Spectrometry [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(9):1938-1944.
- [19] Zhang T Q, Zhou W, Jin W, et al. Direct Desorption/Ionization of Analytes by Microwave Plasma Torch for Ambient Mass Spectrometric Analysis [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2013, 48:669-676.
- [20] Wan T Q, Yu D D, Zhang T Q, et al. A Rapid Method for Detection of Gunshot Residue Using Microwave Plasma Torch-Mass Spectrometry [J]. Procedia Engineering, 2010, 7:22-27.
- [21] 周炜, 熊海龙, 杨美玲, 等. 微波等离子体炬质谱技术快速鉴别天然石材与人造石材[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6):782-788.
Zhou W, Xiong H L, Yang M L, et al. Microwave Plasma Torch Mass Spectrometry for Rapid Differentiation of Natural and Artificial Construction Stones [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6):782-788.
- [22] 段忆翔, 杜晓光, 刘军, 等. 气动雾化进样微波等离子体炬(MPT)原子荧光光谱法测定锌的研究[J]. 分析化学, 1993, 21(5):610-614.
Duan Y X, Du X G, Liu J, et al. Determination of Zinc by Microwave Plasma Torch-Atomic Fluorescence Spectrometry with Nebulization Sample Introduction System [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1993, 21(5):610-614.
- [23] 张寒琦, 梁枫, 赵晓君, 等. 气动雾化进样时微波等离

子体炬作为激发光源的性能研究[J]. 高等学校化学学报,1996,17(9):1377-1380.

Zhang H Q, Liang F, Zhao X J, et al. An Investigation on Analytical Performance of Microwave Plasma Torch with a Pneumatic Nebulization Sample Introduction System [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1996, 17 (9): 1377 - 1380.

[24] 金钦汉. 微波等离子体炬原子发射光谱法(MPT-AES)测定铜的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12 (4): 51 - 54.

Jin Q H. A Study on Determination of Copper by Atomic Emission Spectrometry Using Microwave Plasma Torch [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1992, 12 (4):

51 - 54.

[25] 李丽华, 张金生, 张起凯, 等. MPT-AES测定矿泉水中的Ca、Mg和Na[J]. 石油化工高等学校学报, 2002, 15(2): 46 - 48.

Li L H, Zhang J S, Zhang Q K, et al. Determination of Calcium, Magnesium and Sodium in the Mineral Water by MPT-AES [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2002, 15 (2): 46 - 48.

[26] Ding J H, Gu H W, Yang S P, et al. Selective Detection of Diethylene Glycol in Toothpaste Products Using Neutral Desorption Reactive Extractive Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81 (20): 8632 - 8638.

Rapid Determination of Calcium Ions in Water by Microwave Plasma Torch-Mass Spectrometry Coupled with Pneumatic Nebulization

YANG Mei-ling¹, ZHONG Tao^{1,2}, PEI Miao-rong¹, ZHANG Xing-lei¹, LE Zhang-gao¹,
WANG Guang-cai², CHEN Huan-wen^{1*}

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China;

2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Metal element contents in water samples are commonly determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). ICP-MS has a low detection limit and wide linear range, but has a high power, large gas consumption, and high cost. A rapid method for the determination of calcium ions in water samples was developed by using Microwave Plasma Torch (MPT)-Mass Spectrometry coupled with pneumatic nebulization. The effects of carrier gas flow rate and the support gas flow rate on calcium response signal were investigated. The detection limit of this method is 224.56 ng/L, relative standard deviations (RSDs) are 1.2% - 9.8%, and recoveries range from 86.3% to 110.4%. This method avoids sample pretreatment, and has a short analysis time, good sensitivity and precision. This method provides a new approach for the determination of metal ions in environmental water and may be used for in situ analysis in the future.

Key words: water sample; calcium; pneumatic nebulization sampling; Microwave Plasma Torch-Mass Spectrometry