

ICPMS-2030 测定地下水中多种金属元素的含量

ICPMS-010

摘要：参考环境标准 HJ678-2013《水质金属总量的消解微波消解法》和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定地下水中多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，可满足地下水中多种金属元素含量的同时分析。

关键词：地下水 ICPMS-2030 金属元素

地下水是水资源的重要组成部分，具有水量稳定，水质好的优点，是农业灌溉、工矿和居民生活用水的重要水源之一。然而据《全国地下水污染防治规划》介绍，来自地表污水排放和农耕、垃圾填埋渗透等方面的污染使得中国过半城市的地下水受到不同程度的污染，其中铅、砷、铬、锰等重金属污染是地下水污染的主要组分。因此，准确分析测试地下水样品中的金属元素含量，对土壤污染状况详查和地下水污染修复具有重要的指导意

义。电感耦合等离子体质谱法用于地下水中重金属的检测具有检出限低、动态范围宽、分析速度快、准确度高 等无可比拟的优点。

本文参考环境标准 HJ 678-2013《水质金属总量的消解微波消解法》和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析测试方法技术规定》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定地下水中的多种可溶性金属元素和总量金属元素的含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的 HCl 和 HNO₃ 为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

1.3.1 可溶性元素

可溶性元素样品采集后立即用 0.45μm 滤膜过滤，弃去初始的滤液 50mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于采样瓶中，加入适量的硝酸将酸度调节至 pH<2。

1.3.2 元素总量

量取 25mL 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 4 mL 浓 HNO₃ 和 1 mL 浓 HCl，观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后盖上消解罐盖，放入微波消解仪中，设定消解温度为 180℃，消解持续时间为 15 min，开始消解。消解结束后取出消解内罐，置于电热板上亚沸状态下加热浓缩，定容至 25 mL 容量瓶中，摇匀待测。

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

矩管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5℃

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：5.0 V

结果讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO_3 的 Ag、As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Ti、Tl、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 所示。配制浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的 Sc、Ge、Y、Tb 和 Ho 内标溶液于 100 mL 容量瓶中。

表1 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度($\mu\text{g/L}$)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ag	107	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
As	75	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Be*	9	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cd	114	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Co	59	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cr	52	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Cu	65	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mn	55	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Mo	98	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Ni	60	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Pb	208	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sb	121	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Se	78	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Sn	120	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
Ti	48	0.00	1.00	10.0	50.0	100.0	200.0
Tl	205	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
V	51	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Zn	66	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0

注：*为使用非氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

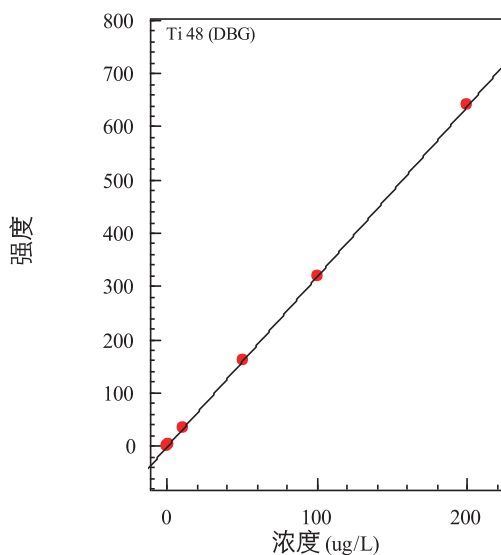


图1 Ti元素的标准曲线 $r=1.00000$

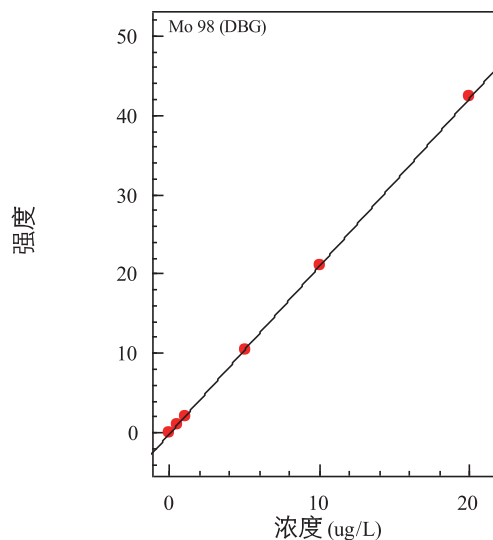


图2 Mo元素的标准曲线 $r=1.00000$

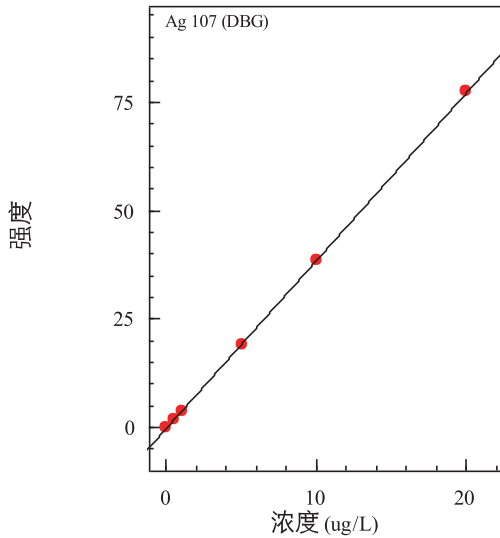


图3 Ag元素的标准曲线 $r=1.00000$

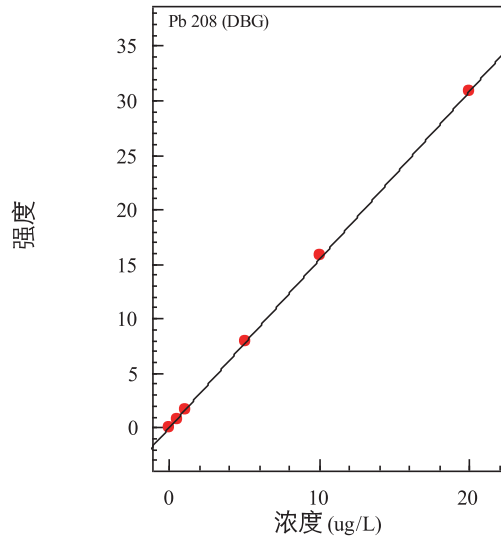


图4 Pb元素的标准曲线 $r=0.99993$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

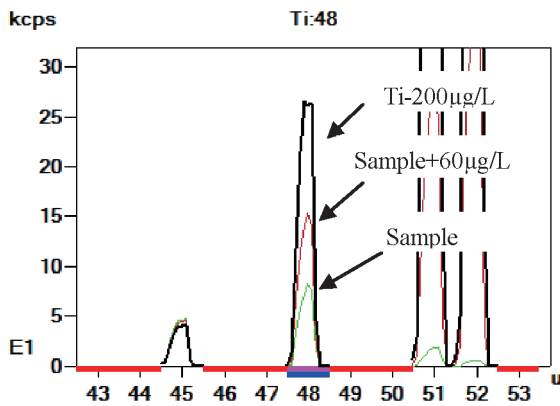


图5 Ti元素质量轮廓图

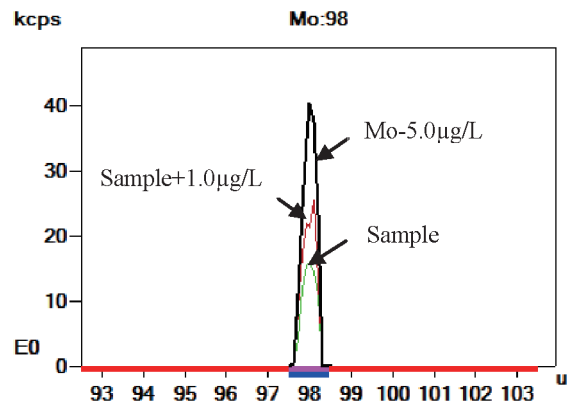


图6 Mo元素质量轮廓图

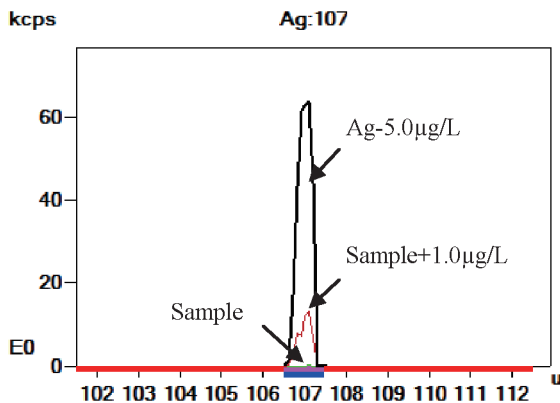


图7 Ag元素质量轮廓图

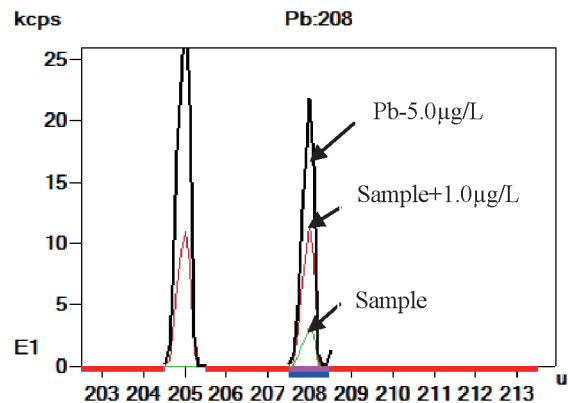


图8 Pb元素质量轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定地下水中可溶性和总量金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定，依据 HJ168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 2 和表 3。

表2 地下水样品可溶性元素分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
Ag	^{89}Y	0.015	N.D.	--	1.00	81
As	^{74}Ge	0.05	2.16	1.17	1.00	106
Be *	^{45}Sc	0.002	N.D.	--	1.00	116
Cd	^{89}Y	0.007	0.03	2.02	1.00	106
Co	^{45}Sc	0.008	0.39	2.42	1.00	88
Cr	^{45}Sc	0.02	0.06	1.52	1.00	92
Cu	^{45}Sc	0.06	0.67	2.17	1.00	89
Mn	^{45}Sc	0.018	0.57	1.61	1.00	104
Mo	^{89}Y	0.05	2.12	2.19	4.00	94
Ni	^{45}Sc	0.03	0.77	2.71	1.00	87
Pb	^{165}Ho	0.02	N.D.	--	1.00	101
Sb	^{159}Tb	0.31	1.35	0.62	1.00	106
Se	^{89}Y	0.12	0.43	4.99	1.00	120
Sn	^{89}Y	0.06	N.D.	--	1.00	97
Ti	^{45}Sc	0.05	49.9	0.53	50.0	94
Tl	^{165}Ho	0.006	N.D.	--	1.00	97
V	^{45}Sc	0.007	0.81	1.57	1.00	93
Zn	^{45}Sc	0.09	0.59	2.40	4.00	108

注：*使用非氦气碰撞模式；N.D.表示未检出

表3 地下水样品元素总量分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
Ag	^{89}Y	0.015	0.08	1.23	1.00	101
As	^{74}Ge	0.05	2.38	2.44	4.00	88
Be*	^{45}Sc	0.002	N.D.	--	1.00	107
Cd	^{89}Y	0.007	0.07	1.64	1.00	98
Co	^{45}Sc	0.008	0.60	2.25	1.00	97
Cr	^{45}Sc	0.02	0.99	2.28	1.00	100
Cu	^{45}Sc	0.06	1.63	2.58	4.00	92
Mn	^{45}Sc	0.018	42.4	0.40	60	89
Mo	^{89}Y	0.05	2.07	1.17	4.00	100
Ni	^{45}Sc	0.03	1.80	1.53	4.00	90
Pb	^{165}Ho	0.02	1.53	0.33	4.00	97
Sb	^{159}Tb	0.31	3.28	1.06	4.00	84
Se	^{89}Y	0.12	0.29	4.54	1.00	103
Sn	^{89}Y	0.06	1.44	1.73	1.00	95
Ti	^{45}Sc	0.05	52.9	0.79	60.0	90
Tl	^{165}Ho	0.006	N.D.	--	1.00	98
V	^{45}Sc	0.007	4.59	1.29	4.00	94
Zn	^{45}Sc	0.09	9.01	1.82	4.00	95

注：*使用非氦气碰撞模式；N.D.表示未检出

结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了地下水中的多种金属元素含量，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9995$ ，加标回收率良好，测定结果满足技术规范的质控要求的 70%-130% 之间。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，线性范围宽，可满足地下水样品中多种可溶性和总量金属元素含量的分析。