

使用 ICPMS-2050 参考 U.S. EPA 方法 6020B 分析废水中的 23 种元素

01-00797-CN

Yujing Jiang 和 Kosuke Naka

特点描述

- ◆ 根据 U.S. EPA 方法 6020B, 测量废水中的 23 种元素, 包括痕量和高浓度元素。
- ◆ 利用氢反应可以有效降低 MoO 对 Cd 的干扰。
- ◆ 使用 LabSolutions™ ICPMS 的内标强度波动图功能可以轻松观察到内标波动。

■ 引言

由于气候变化、人口增长和工业化不断发展, 各种类型的废物被排放到环境中, 对生态系统造成破坏。特别是废水中重金属浓度的增加对人类、动物和植物健康的产生了潜在不利影响, 这受到了极大的关注。因此, 监测废水中的这些元素是最常进行的环境分析之一。

美国环境保护署公布了 EPA 方法 6020B, 使用 ICP-MS 控制环境水中的 23 种金属。在本应用新闻中, 使用 ICPMS-2050 分析了废水中的 23 种元素。根据 EPA 方法 6020B 的质量控制 (QC) 要求, 对分析样品进行了加标回收试验和长期稳定性试验。

■ 分析元素

Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn (23 种元素)

■ 标准样品

• 校准标准品

通过混合市售单元素标准溶液并用酸混合物 (1 v/v% HNO₃ 和 0.5 v/v% HCl) 稀释来制备校准标准品。各校准标准品的浓度见表 1。

• 内标溶液

通过混合市售单元素标准溶液 (Bi, Ga, In, Sc) 来制备内标溶液, 并用酸混合物 (1 v/v% HNO₃ 和 0.5 v/v% HCl) 稀释。内标溶液中 Ga 和 Sc 的浓度为 2 mg/L, Bi 和 In 的浓度为 0.5 mg/L。

• 持续校准验证 (CCV) 样品

通过混合市售单元素标准溶液并用酸混合物 (1 v/v% HNO₃ 和 0.5 v/v% HCl) 稀释来制备 CCV 样品。CCV 浓度见表 1。

• 持续校准空白 (CCB) 样品

通过混合 1 v/v% HNO₃ 和 0.5 v/v% HCl 制备 CCB 样品。

■ 样品与预处理

• 光谱干扰检查溶液 (SIC 溶液):

使用 ICP-MS 干扰物 A1 的 5% HNO₃ 溶液 /tr.HF, 125 mL 来自 SPEX, 并稀释 10 倍。

• 参比物质 (RM):

使用来自日本环境测量和分析协会的用于金属成分分析的模拟废水参比物质 (JEMCA 0001-6, JEMCA 0001-7)。

• 分析样品:

使用了两种类型的工厂废水。过滤样品, 并加入硝酸得到溶液 1 v/v% HNO₃。

■ 设备配置

ICP-MS 系统的配置见表 2。

为了降低运行成本, 使用 mini 炬管进行分析。此外, 为了减少样品制备所需的人工, 使用在线内标组件在线添加内标。

表 2 ICP-MS 仪器配置

仪器:	ICPMS-2050
雾化器:	雾化器, DC04
雾室:	旋流雾室
炬管:	Mini 炬管
截取锥:	镍锥
自动进样器:	AS-20
内标元素:	在线内标组件 (样品: 内标 = 约 9:1)

■ 减少对 Cd 的 MoO 干扰及分析条件

ICP-MS 中的光谱干扰是由多原子离子、双电荷离子和同量异位离子引起的。与目标元素具有相同质量数的重叠多原子离子引起的干扰的例子包括 ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ 对 ⁵⁶Fe 的干扰和 ⁴⁰Ar³⁸Ar⁺ 对 ⁷⁸Se 的干扰。此外, 由于分析样品的基质成分和液体性质而产生的光谱干扰的例子, 例如当大量存在 Mo 时, ³⁵Cl¹⁶O⁺ 对 ⁵¹V 的氯衍生干扰和 ⁹⁵Mo¹⁶O⁺ 离子对 ¹¹¹Cd 的干扰。

干扰校正 (元素间校正、半质量校正和干扰校正公式) 和碰撞 / 反应池等方法有时用于减少这些光谱干扰。

表 1 校准标准品

(μg/L)	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8	CCV
Ag, Hg, Tl	0	0.1	0.5	1	5	10				1
As, Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sb, Se, V	0	1	5	10	50	100				10
Al, Ba, Cu, Mn, Zn	0	10	50	100	500	1,000				100
Fe	0	10	50	100	500	1,000	2,000			100
K, Mg					1,000	2,000		10,000	20,000	2,000
Ca, Na					5,000	10,000		50,000	100,000	10,000

在本研究中，我们试图通过优化碰撞 / 反应条件来消除 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{111}Cd 的干扰。创建了浓度为 0–10 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd 的两点标准曲线，并使用 He 碰撞和 H_2 反应池气体类型，在不同的样品池电压下，分析了 2 mg/L Mo 标准溶液中 MoO 干扰产生的 Cd 浓度。结果见表 3。

将由 MoO 干扰导致的 Cd 浓度和 10 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd 强度得出的优化条件（用红框表示）用于废水分析。

除上述 Cd 分析条件外，我们还尝试改变分析条件以 ClO 对 V 的影响。表 4 显示了所有测量元素的分析条件。

表 3 不同碰撞 / 反应条件下存在 2 mg/L Mo 时的 Cd 分析结果

样品池气体类型	H_2 反应			
样品池气体 (mL/min)	6.5	6.5	6.5	6.5
样品池电压 (V)	-30	-20	-17	-15
10 $\mu\text{g/L}$ Cd 的强度 (kcps)	25.4	16.9	6.9	2.4
存在 2 mg/L Mo 时的 Cd 浓度 (MoO 的干扰) ($\mu\text{g/L}$)	0.240	0.008	0.003	N.D. ^{*1}
样品池气体类型	He 碰撞			
样品池气体 (mL/min)	5.5	5.5	5.5	5.5
样品池电压 (V)	-30	-20	-17	-15
10 $\mu\text{g/L}$ Cd 的强度 (kcps)	10.2	7.7	5.5	3.4
存在 2 mg/L Mo 时的 Cd 浓度 (MoO 的干扰) ($\mu\text{g/L}$)	0.514	0.206	0.11	0.067

*1 N.D.: < IDL.

表 4 分析条件

射频功率:	1.20 kW			
采样深度:	10 mm			
等离子体气体流量:	9.0 L/min			
辅助气体流量:	1.10 L/min			
载气流量:	0.45 L/min			
稀释气体流量:	0.40 L/min			
蠕动泵速度:	10 r.p.m			
样品池气体类型:	He	H_2	He (对于 V)	H_2 (对于 Cd)
样品池气体流量:	5.5 mL/min	6.5 mL/min	5.5 mL/min	6.5 mL/min
样品池电压:	-30 V	-30 V	-17 V	-20 V
能量过滤器电压:	7 V	7 V	7 V	7 V

■ 定量限和仪器检测限

使用表 1 中的校准标准制备标准曲线。表 5 显示了每种分析元素的仪器检出限 (IDL)。EPA 方法 6020B 要求实验室将定量下限 (LLOQ) 确定为定量的最低点，在大多数情况下，这是标准曲线中的最低浓度。

这里，最低浓度的校准点被确定为 LLOQ。EPA 方法 6020B 中对 LLOQ 的 QC 要求是，通过分析至少七次重复测量来初步验证 LLOQ，平均回收率应在真实值的 $\pm 35\%$ 以内，且 RSD 应 $\leq 20\%$ 。所有分析元素的定量限均符合 EPA QC 要求。

表 5 各分析元素的 IDL

元素	气体模式	内标	IDL ($\mu\text{g/L}$)	元素	气体模式	内标	IDL ($\mu\text{g/L}$)	元素	气体模式	内标	IDL ($\mu\text{g/L}$)
^{107}Ag	He	^{115}In	0.005	^{52}Cr	He	^{45}Sc	0.08	^{60}Ni	He	^{71}Ga	0.06
^{27}Al	H_2	^{45}Sc	0.2	^{63}Cu	He	^{71}Ga	0.03	$^{206+207+208}\text{Pb}^{*1}$	He	^{209}Bi	0.003
^{75}As	He	^{71}Ga	0.08	^{56}Fe	H_2	^{45}Sc	0.4	^{121}Sb	He	^{115}In	0.02
^{137}Ba	He	^{115}In	0.02	^{200}Hg	He	^{209}Bi	0.02	^{78}Se	H_2	^{71}Ga	0.06
^9Be	No Gas	^{45}Sc	0.01	^{39}K	He	^{45}Sc	15	^{205}Tl	He	^{209}Bi	0.003
^{44}Ca	He	^{45}Sc	24	^{24}Mg	He	^{45}Sc	5	^{51}V	He	^{45}Sc	0.1
^{111}Cd	H_2	^{115}In	0.01	$^{55}\text{Mn}^{*2}$	He	^{71}Ga	0.05	^{66}Zn	He	^{71}Ga	0.04
^{59}Co	He	^{45}Sc	0.02	^{23}Na	He	^{45}Sc	20				

*1. 铅在 206、207 和 208 m/z 处的信号总和（用于补偿样品和标准品之间这些同位素丰度的任何差异）。

*2. Mn 分析采用高分辨率模式。高分辨率模式在 $m/z = 0.5$ 时测量质量数，是 $m/z = 1$ 时正常分辨率的一半。这样做的好处是可以与旁边的质量数分开，但强度较小。

当 ^{56}Fe 大量存在时，这里使用高分辨率模式来分析 ^{55}Mn 。

■ SIC 溶液分析及加标回收试验

为了证实干扰成分不会影响废水分析，制备并分析了与 EPA 方法 6020B 中描述的 SIC 溶液浓度相同的样品。加标 SIC 溶液包含分析物元素和基质 / 干扰元素。SIC 溶液和加标入 SIC 溶液中各元素的浓度如表 6 所示。

根据 SIC 溶液的分析结果，确认所有元素（不含基质 / 干扰元素）的浓度小于 LLOQ 的两倍，满足 EPA 方法 6020B 的要求。

SIC 溶液的加标回收试验结果如表 7 所示。平均回收率为 89% 至 105%，满足 EPA QC 要求（100±25%）。

表 6 分析物和干扰物及其在 SIC 溶液和加标 SIC 溶液中各自的浓度

分析物 / 干扰物	SIC 溶液 (µg/L)	加标 SIC 溶液 (µg/L)
Ag, Hg, Tl	0	1
As, Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sb, Se, V	0	10
Ba, Cu, Fe, Mn, Zn	0	100
Mo, Ti	2,000	2,000
Al, K, Mg, P, S	100,000	100,000
C	200,000	200,000
Fe, Na	250,000	250,000
Ca	300,000	300,000

表 7 加标 SIC 溶液的平均回收率 (N=2)

元素	加标 SIC 溶液的平均回收率 ^{*1}	元素	加标 SIC 溶液的平均回收率 ^{*1}
¹⁰⁷ Ag	95 %	⁵⁵ Mn	98 %
⁷⁵ As	105 %	⁶⁰ Ni	96 %
¹³⁸ Ba	99 %	²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb ^{*2}	99 %
⁹ Be	90 %	¹²¹ Sb	97 %
¹¹¹ Cd	91 %	⁷⁸ Se	96 %
⁵⁹ Co	95 %	²⁰⁵ Tl	89 %
⁵² Cr	97 %	⁵¹ V	94 %
⁶³ Cu	94 %	⁶⁶ Zn	93 %
²⁰⁰ Hg	102 %		

*1. 平均回收率 (加标 SIC 溶液的浓度 - SIC 溶液的浓度) / 加标浓度 × 100%

*2. 铅在 206、207 和 208 m/z 处的信号总和。(用于补偿样品和标准品之间这些同位素丰度的任何差异)

■ 参比物质的分析结果

为了评价废水分析的准确性，我们分析了来自日本环境测量和分析协会的用于金属成分分析的模拟废水参比物质 (JEMCA 0001-6, JEMCA 0001-7)。表 8 显示了 RM 的分析值以及真实值的回收率所有元素的回收率均在 ±5% 范围内。

表 8 JEMCA 0001-6 和 JEMCA 0001-7 的分析结果 (N=2)

JEMCA 0001-6			
元素	认证值 (mg/L)	平均分析值 (mg/L)	回收率 ^{*1}
Mn	0.107	0.108	101 %
Fe	1.97	1.94	98 %
Cu	0.44	0.43	98 %
Cd	0.0029	0.0028	95 %
JEMCA 0001-7			
元素	认证值 (mg/L)	平均分析值 (mg/L)	回收率 ^{*1}
Mn	0.097	0.099	102 %
Fe	1.77	1.74	98 %
Cu	0.49	0.49	100 %
Cd	0.0032	0.0030	95 %

*1 回收率 = 平均分析值 / 认证值 × 100%

■ 废水分析结果和加标回收率试验

对两种类型的工厂废水样品及其加标样品进行了分析。计算了相对百分比差异 (%RPD) 和加标回收率。结果见表 9。

所有测量元素的最大 %RPD 为 6.5%，加标回收率为 87-104%。这一结果符合 EPA 方法 6020B 的质量控制要求，即 RPD 百分比在 20% 以内，回收率在 75% 至 125% 之间。这些数据证实 ICPMS-2050 可以提供准确的分析值。

■ 长期稳定性

为了评价 ICPMS-2050 的长期稳定性，对两种工厂废水进行了约 9 小时的分析。每十个样品（总共 90 个样品）测量一次 CCV 和 CCB，以确认标准曲线的有效性。

所有 CCB 样品的浓度都低于 LLOQ。分析期间的 CCV 回收率见图 1。分析过程中所有测量元素的 CCV 回收率均在 90% 至 110% 之间（红色虚线），这证实了长期分析过程中标准曲线的有效性。

此外，图 2 显示了分析期间的内标回收率。STD0 中每个内标元素的强度定义为 100%。所有测量内标回收率均 70%~130% 之间（红色虚线）。CCV 和内标回收率显示 ICPMS-2050 分析具有良好的长期稳定性，符合 EPA 方法 6020B 的质量控制要求。

表 9 废水分析结果和加标回收率试验 (N=2)

元素	加标浓度 (µg/L)	废水 A				废水 B			
		未加标样品浓度 (µg/L)	加标样品浓度 (µg/L)	加标样品的 %RPD ^{*2}	加标回收率 ^{*3}	未加标样品浓度 (µg/L)	加标样品浓度 (µg/L)	加标样品的 %RPD ^{*2}	加标回收率 ^{*3}
¹⁰⁷ Ag	1	0.008	0.984	2.9	98	0.038	1.02	6.5	98
²⁷ Al	100	57.2	151	0.0	94	153	246	2.4	93
⁷⁵ As	10	1.25	11.2	1.8	100	0.98	11.0	1.8	100
¹³⁸ Ba	100	15.6	114	0.9	98	12.5	112	0.0	100
⁹ Be	10	N.D.*1	9.90	0.8	99	0.02	10.2	1.0	102
⁴⁴ Ca	10,000	17,100	26,100	1.5	90	12,700	21,700	0.5	90
¹¹¹ Cd	10	0.06	9.72	0.1	97	5.08	14.6	0.0	95
⁵⁹ Co	10	0.06	9.70	0.4	96	0.35	10.0	1.5	97
⁵² Cr	10	0.14	9.98	0.3	98	1.11	10.9	0.9	98
⁶³ Cu	100	6.83	104	1.0	97	8.79	107	0.9	98
⁵⁶ Fe	100	237	324	0.3	87	276	364	2.7	88
²⁰⁰ Hg	1	0.04	0.95	4.2	91	0.05	0.98	1.5	93
³⁹ K	2,000	2,200	4,130	0.5	97	2,490	4,380	0.2	95
²⁴ Mg	2,000	2,640	4,560	0.4	96	1,900	3,890	0.8	100
⁵⁵ Mn	100	102	192	2.1	90	27.0	125	0.8	98
²³ Na	10,000	12,300	21,600	0.9	93	13,400	22,600	1.8	92
⁶⁰ Ni	10	1.02	10.7	0.9	97	6.59	15.6	0.6	90
²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb ^{*4}	10	0.418	10.3	0.0	99	5.32	15.1	0.0	98
¹²¹ Sb	10	0.33	10.2	0.0	99	0.49	10.6	0.9	101
⁷⁸ Se	10	0.05	9.75	2.9	97	0.09	9.97	2.7	99
²⁰⁵ Tl	1	0.012	1.01	0.0	100	0.007	1.05	1.9	104
⁵¹ V	10	0.5	9.9	1.9	94	0.4	10.4	1.9	100
⁶⁶ Zn	100	23.8	120	1.7	96	50.9	147	0.0	96

*1. N.D.: < IDL

*2. %RPD: $[(\text{首个样品分析值} - \text{重复样品分析值}) / (0.5 \times (\text{首个样品分析值} + \text{重复样品分析值}))] \times 100$

*3. 平均回收率 $(\text{加标样品浓度} - \text{样品浓度}) / \text{加标浓度} \times 100\%$

*4. 铅在 206、207 和 208 m/z 处的信号总和 (用于补偿样品和标准品之间这些同位素丰度的任何差异)。

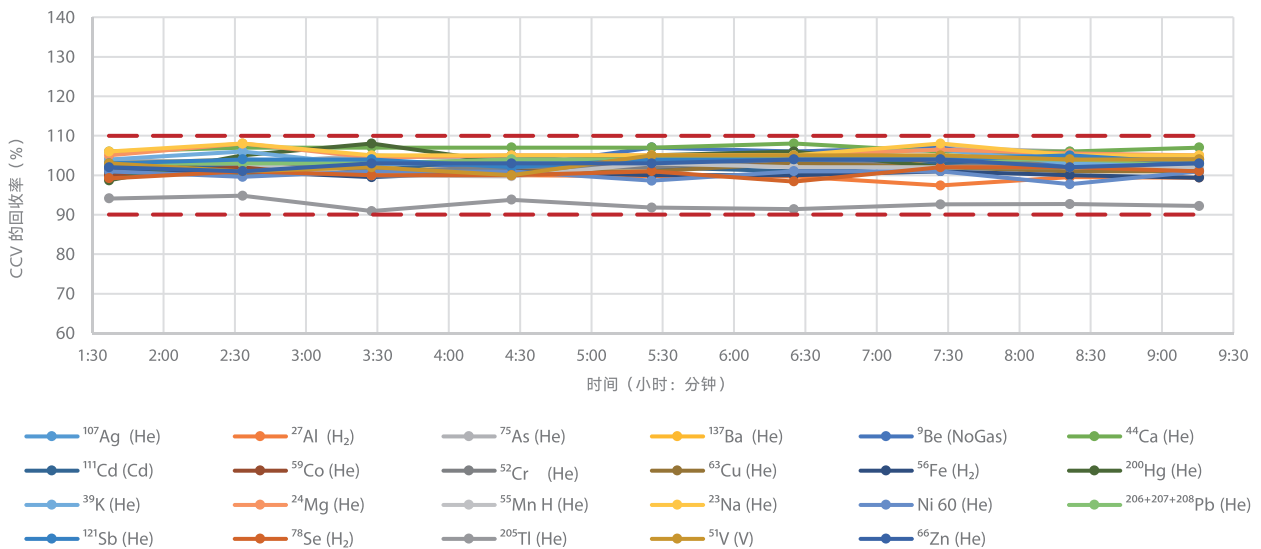


图 19 小时分析的 CCV 回收率

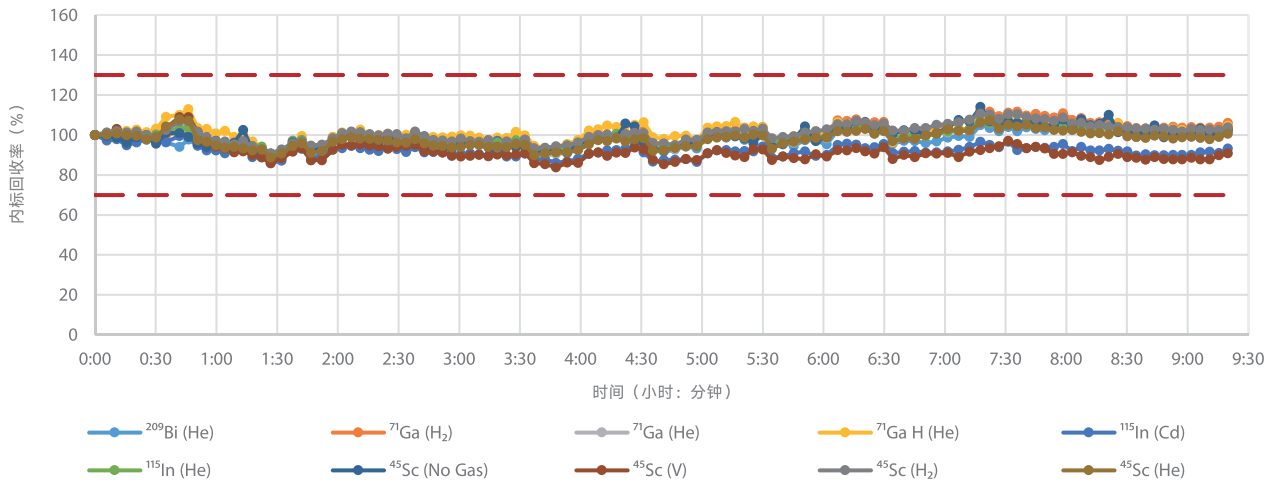


图 2 8 小时分析的内标回收率

■ LabSolutions™ ICPMS 分析内标强度波动图

当长时间分析高基质样品（如废水）时，内标元素的稳定性通常用作 QC 要求，以评价分析方法的稳定性。

通常情况下，为了确保不存在基质效应，每个内标的强度相对于其在初始校准期间的强度不应降低到某个百分比以下。在 EPA 方法 6020B 中，如果强度降低超过 30%，必须通过稀释受影响的样品来消除基质效应。

LabSolutions™ ICPMS 可以图形化显示内标的强度波动。图 3 显示了用于废水分析的内部标准的强度波动图的例子。

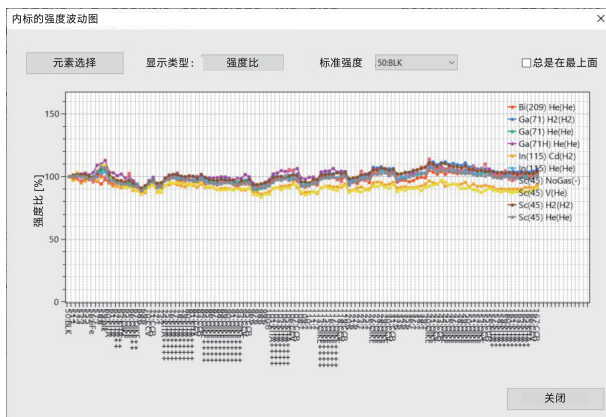


图 3 针对各样品绘制的内标波动图

■ 总结

按照美国 EPA 方法 6020B，使用 ICPMS-2050 分析废水中的 23 种元素。所有分析均符合 EPA 方法 6020B 的质量控制要求，证实了该分析方法的有效性。

与用于废水分析的各法规的标准值相比，在该分析中获得的 IDL 足够低，并且实现了高灵敏度分析。在 SIC 溶液和样品的加标回收试验中，获得了良好的回收率，证实了 ICPMS-2050 的准确性。

在长期稳定性试验中，所有分析物的 CCV 回收率均在 90% 至 110% 之间。此外，在初始校准期间，所有内标相对于强度的波动均在 EPA 方法 6020B 的质量控制要求范围内，表明 ICPMS-2050 系统具有高稳定性。

ICPMS-2050 mini 炬管系统可实现精确的分析、稳定性高、氦气消耗低并且运行成本低。

< 参考文献 >

- 1) EPA 方法 6020B (SW-846)，《电感耦合等离子体 - 质谱分析》，美国环境保护署，2014 年 7 月。

LabSolutions 是 Shimadzu Corporation 或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

※ 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
※ 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

岛津应用云

