

ICPMS-2030 测定地表水中 65 种元素含量

ICPMS-041

摘要：参考环境标准《HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了地表水中 65 种元素的含量。实验结果表明，该方法检出限低，全部元素的检出限满足标准要求，定量准确，未知样品基体加标回收率在标准要求的 70%-130% 之间，方法操作简单，线性范围宽，可满足水质中 65 种元素含量的同时分析。

关键词：地表水 65 种元素 ICPMS-2030

地表水是人类生活用水的重要来源之一，是水资源的主要组成部分。水体中营养元素和有毒有害重金属元素的含量，影响着水资源的使用范围。不同用途的地表水，对水质的要求也不相同。水质的监测对水环境的保护、水污染控制以及维护水环境健康方面起着至关重要的作用。国家卫生部和环境保护部不断发布新标准持续完善和规范水质分析检测的方法。ICP-MS 用于水质中

的元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考环境标准《HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了地表水中 65 种元素的含量。

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 HNO_3 为 ICP-MS 级试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

可溶性元素

可溶性元素样品采集后立即用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤，弃去初始的滤液 50 mL，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 $\text{pH} < 2$ 。

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

炬管类型：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°C

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：7.0 V

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO_3 的 Ag、Al、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、Ho、In、Ir、K、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Nd、Ni、P、Pb、Pd、Pr、Pt、Rb、Re、Rh、Ru、Sb、Sc、Se、Sm、Sn、Sr、Tb、Te、Th、Ti、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn 和 Zr 元素不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 所示。

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	1	5	10	50	100
Al*	27	0	5	10	50	100	500
As	75	0	1	5	10	50	100
Au	197	0	20	100	200	600	--
B*	11	0	10	50	100	500	1000
Ba	135	0	5	10	50	100	500
Be*	9	0	1	5	10	50	100
Bi	209	0	1	5	10	50	--
Ca	44	0	5	10	50	100	500
Cd	111	0	5	10	50	100	500
Ce	140	0	10	20	50	100	200
Co	59	0	1	5	10	50	100
Cr	52	0	1	5	10	50	100
Cs	133	0	1	5	10	50	100
Cu	65	0	1	5	10	50	100
Dy	163	0	5	10	20	50	100
Er	166	0	5	10	20	100	200
Eu	151	0	5	10	20	100	200
Fe	57	0	10	50	100	500	1000
Ga	69	0	1	5	10	50	100
Gd	157	0	5	10	20	50	100
Ge	72	0	5	10	50	100	500
Hf	178	0	1	5	10	50	100
Ho	165	0	10	20	50	100	200
In	115	0	1	5	10	50	100
Ir	193	0	10	20	50	100	200
K	39	0	5	50	100	500	1000
La	139	0	5	10	20	100	200
Li*	7	0	5	10	50	100	500

Lu	175	0	5	10	20	100	200
Mg	24	0	5	10	50	100	500
Mn	55	0	5	10	50	100	500
Mo	95	0	1	5	10	50	100
Na*	23	0	5	50	100	500	1000
Nb	93	0	5	10	50	100	500
Nd	146	0	5	10	20	50	100
Ni	60	0	5	10	50	100	500
P*	31	0	1	5	10	50	100
Pb	208	0	5	10	50	100	500
Pd	105	0	5	10	20	50	100
Pr	141	0	10	20	50	100	200
Pt	195	0	5	10	20	50	100
Rb	85	0	1	5	10	50	100
Re	187	0	5	10	50	100	500
Rh	103	0	1	5	10	50	100
Ru	101	0	5	10	20	50	100
Sb	121	0	1	5	10	50	100
Sc	45	0	5	10	20	50	100
Se	80	0	5	25	50	250	500
Sm	147	0	5	10	50	100	200
Sn	119	0	5	10	50	100	500
Sr	88	0	1	5	10	50	100
Tb	159	0	10	20	50	100	200
Te	125	0	1	5	10	50	100
Th	232	0	5	10	50	100	500
Ti	47	0	5	10	50	100	500
Tl	205	0	5	10	50	100	500
Tm	169	0	10	20	50	100	200
U	238	0	5	10	50	100	500
V	51	0	1	5	10	50	100
W	184	0	5	10	50	100	500
Y	89	0	5	10	20	50	100
Yb	172	0	5	10	20	50	100
Zn	68	0	5	10	50	100	500
Zr	90	0	1	5	10	50	100

注：*表示采用非碰撞模式测定

2.2 部分元素标准曲线如下:

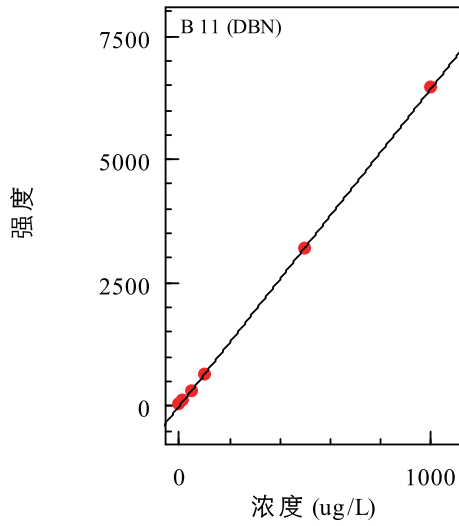


图1 B元素的标准曲线 $r=0.99993$

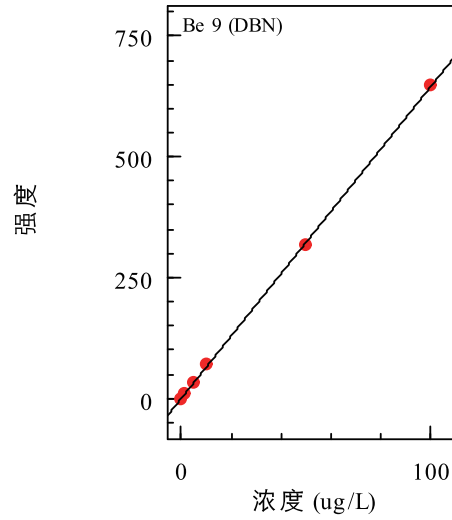


图2 Be元素的标准曲线 $r=0.99991$

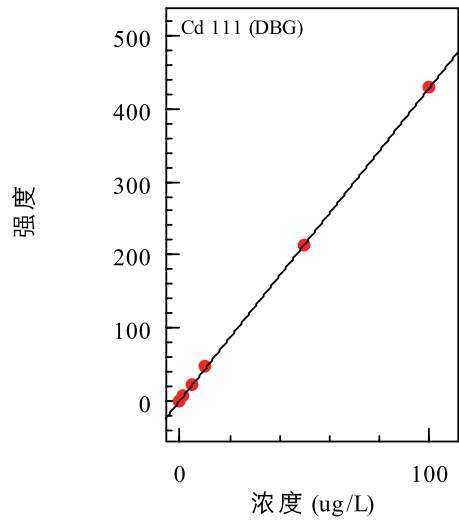


图3 Cd元素的标准曲线 $r=0.99995$

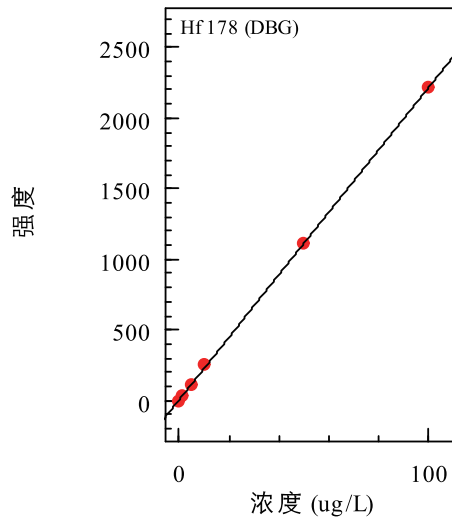


图4 Hf元素的标准曲线 $r=0.99992$

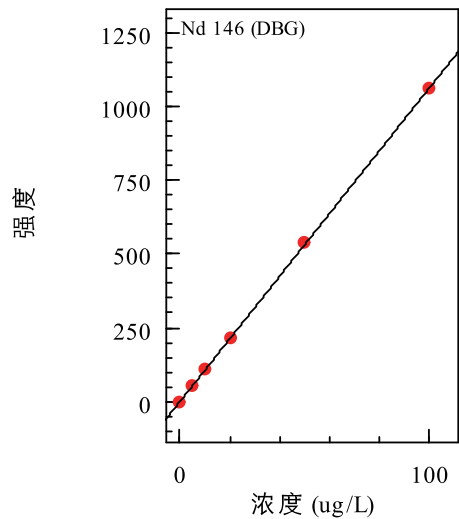


图5 Nd元素的标准曲线 $r=0.99997$

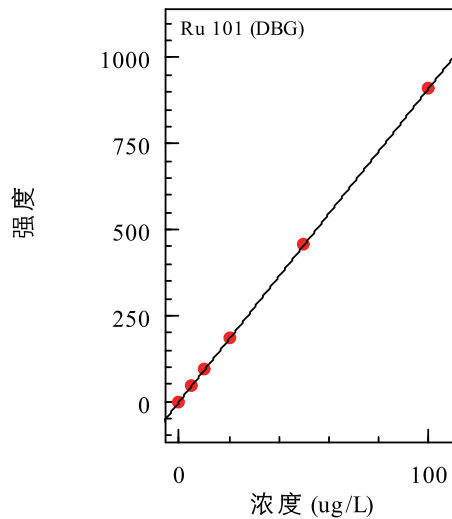


图6 Ru元素的标准曲线 $r=0.99999$

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。

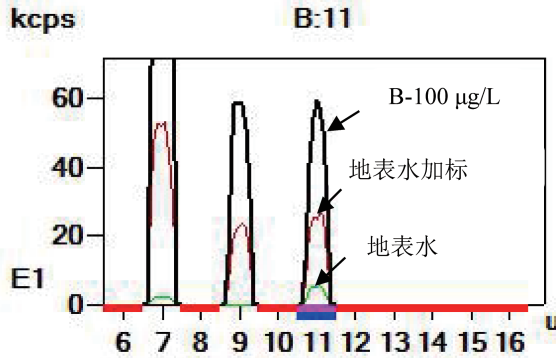


图7 B元素质量轮廓图

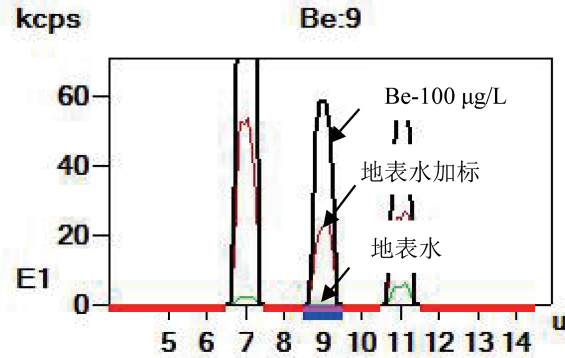


图8 Be元素质量轮廓图

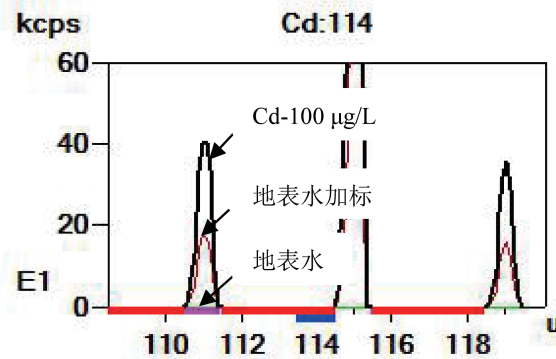


图9 Cd元素质量轮廓图

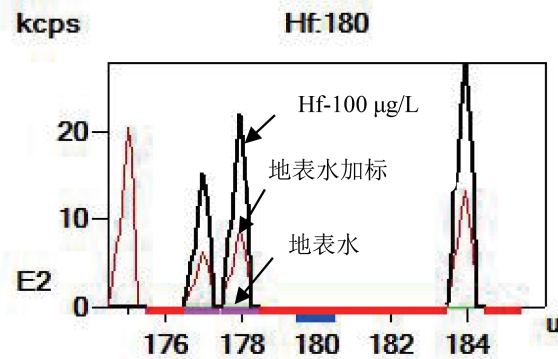


图10 Hf元素质量轮廓图

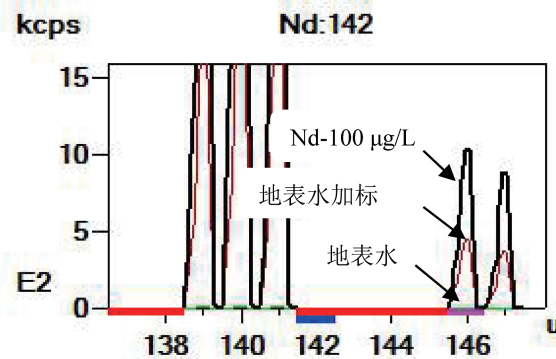


图11 Nd元素质量轮廓图

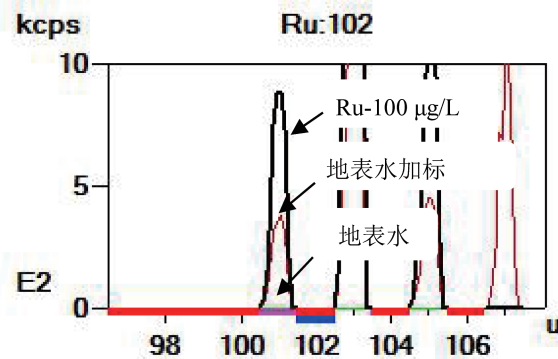


图12 Ru元素质量轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定地表水中 65 种元素的含量。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。并对未知样品进行加标回收实验验证方法准确性，实验结果见表 2。

表2 地表水样品分析结果

元素	HJ 700-2014 规定 检出限(μg/L)	ICPMS-2030 检出限(μg/L)	测定结果 (μg/L)	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
Ag	0.04	0.02	N.D.	--	112
Al	1.15	0.07	N.D.	--	100
As	0.12	0.04	N.D.	--	117
Au	0.02	0.003	14.8	1.11	95.2
B	1.25	0.35	6.32	2.98	86
Ba	0.20	0.08	N.D.	--	104
Be	0.04	0.002	N.D.	--	106
Bi	0.03	0.003	N.D.	--	104
Ca	6.61	0.48	N.D.	--	102
Cd	0.05	0.01	N.D.	--	106
Ce	0.03	0.002	1.39	1.45	82
Co	0.03	0.004	N.D.	--	104
Cr	0.11	0.03	N.D.	--	104
Cs	0.03	0.03	N.D.	--	107
Cu	0.08	0.08	N.D.	--	102
Dy	0.03	0.002	N.D.	--	104
Er	0.02	0.002	1.26	1.31	82
Eu	0.04	0.002	1.38	1.46	82
Fe	0.82	0.54	N.D.	--	105
Ga	0.02	0.02	N.D.	--	101
Gd	0.03	0.002	N.D.	--	103
Ge	0.08	0.01	N.D.	--	119
Hf	0.03	0.03	N.D.	--	106
Ho	0.03	0.0005	1.72	1.15	100
In	0.03	0.002	N.D.	--	106
Ir	0.04	0.003	0.55	1.78	83
K	4.50	4.22	3.39	4.87	114
La	0.02	0.002	1.27	1.69	80
Li	0.33	0.04	2.57	0.09	82
Lu	0.04	0.0006	0.79	2.18	85
Mg	1.94	1.14	N.D.	--	102
Mn	0.12	0.03	N.D.	--	106
Mo	0.06	0.04	N.D.	--	103
Na	6.36	5.86	7.84	5.47	125
Nb	0.02	0.008	1.61	0.07	89
Nd	0.04	0.003	N.D.	--	102
Ni	0.06	0.03	N.D.	--	104
P	19.6	0.50	N.D.	--	99

Pb	0.09	0.03	2.26	0.30	79
Pd	0.02	0.003	1.00	1.15	100
Pr	0.04	0.002	1.59	1.51	81
Pt	0.03	0.002	N.D.	--	107
Rb	0.04	0.04	N.D.	--	106
Re	0.04	0.02	3.30	0.01	76
Rh	0.03	0.03	N.D.	--	102
Ru	0.05	0.0005	N.D.	--	101
Sb	0.15	0.04	N.D.	--	107
Sc	0.20	0.02	0.39	3.44	100
Se	0.41	0.19	N.D.	--	85
Sm	0.04	0.005	N.D.	--	103
Sn	0.08	0.04	N.D.	--	104
Sr	0.29	0.04	N.D.	--	104
Tb	0.05	0.02	1.70	1.17	100
Te	0.05	0.04	N.D.	--	117
Th	0.05	0.03	1.45	0.05	86
Ti	0.46	0.13	N.D.	--	105
Tl	0.02	0.002	2.72	0.01	76
Tm	0.04	0.0005	1.68	1.07	100
U	0.04	0.03	0.90	0.04	88
V	0.08	0.009	N.D.	--	104
W	0.43	0.04	1.96	0.10	91
Y	0.04	0.003	N.D.	--	102
Yb	0.05	0.002	N.D.	--	104
Zn	0.67	0.08	N.D.	--	111
Zr	0.04	0.03	N.D.	--	105

注：*表示采用非碰撞模式测定；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表水中 65 种金属元素含量，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.999$ ，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，可满足地表水中 65 种元素含量的分析。