

根据美国 EPA 方法 200.8 采用配有碰撞 / 反应池的 ICPMS-2050 进行饮用水分析

Kosuke Naka

特点描述

- ◆ ICPMS-2050 可以实现准确和高稳定性分析，并且通过 Mini 炬管降低氦气消耗和运行成本。
- ◆ 反应模式提高了 Se 的灵敏度。
- ◆ 直接采用预设方法中的分析条件就可以测试。

简介

方法 200.8¹⁾ 是由美国环境保护局 (EPA) 开发用于分析地下水、地表水和饮用水中痕量元素的 ICP-MS 分析方法。EPA 200.8 是一种基于无气体模式分析的方法，而 ICP-MS 通常配备碰撞 / 反应池技术，以消除多原子离子等干扰。

在本应用中，采用 ICPMS-2050 分析了饮用水和有证标准物质。大多数元素采用碰撞模式测量以消除干扰，Se 采用反应模式测量以获得更高的灵敏度。参考 EPA 200.8 质量控制 (QC) 要求评估加标回收率和长期稳定性。

该应用中使用的分析条件可通过预设方法轻松设定，无需开发即可进行测量。



图 1 ICPMS-2050 和 AS-20

样品制备

- 有证标准物质 (CRM) JSAC 0302-4a (日本分析化学会) JSAC 0302-4a (河水 CRM) 被用于评估 ICPMS-2050 测量的准确度。
- 饮用水
制备了含 1v/v% HNO₃ 和 100 µg/L Au 的饮用水。

标准样品

- 标准溶液
使用混合标准品溶液 (Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb、Th、U) 制备标准曲线样品溶液，同时添加 HNO₃ 和 Au 标准品溶液。根据 EPA 200.8 添加 Au 标准品溶液作为 Hg 的稳定剂。各标准曲线样品浓度见表 1。
- 内标溶液
使用混合标准品溶液 (Li、Sc、Ga、Y、Rh、In、Tb、Ho、Lu、Bi) 制备内标溶液，同时添加 HNO₃ 和 Au 标准品溶液。内标溶液浓度见表 2。
- 制备了与 STD4 浓度相同的持续校准验证 (CCV) 样品。

表 1 标准曲线样品溶液

元素	标准曲线样品溶液 (µg/L)				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U	0	1	10	50	100
Ag	0	1	10	50	5
Hg	0	0.05	0.5	2.5	5
Na, Mg, K, Ca	0	250	2500	12500	25000
Au	100				
HNO ₃	1v/v%				

表 2 内标溶液

元素	内标 (µg/L)
Li, Sc, Ga	1000
Y, Rh, In, Tb, Ho, Lu, Bi	100
Au	100
HNO ₃	1v/v%

仪器配置及分析条件

ICP-MS 仪器的配置见表 3。为了降低运行成本，使用比典型等离子炬管消耗更少氦气的 Mini 炬管进行分析。使用在线内标组件在线添加内标样品。

分析条件如表 4 所示。本研究中使用分析条件可以直接使用 LabSolutions™ ICPMS 预设方法。

表 3 ICP-MS 仪器配置

仪器:	ICPMS-2050
雾化器:	雾化器, DC04
雾室:	旋转雾室
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)

表 4 分析条件

射频功率:	1.20 kW
等离子气体流量:	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
碰撞 / 反应气体:	He / H ₂

■ 碰撞 / 反应池

EPA 200.8 是基于无气体模式的分析方法，采用理论公式对干扰进行校正。然而，ICP-MS 分析中也存在无法通过理论公式校正的干扰。例如，由于饮用水中含 Ca， $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ 会干扰 ^{60}Ni 。多原子离子的这种干扰无法通过理论公式校正，这可能导致测量值大于真实值。

He 碰撞和 H_2 反应是消除多原子离子干扰的有效手段。在 He 碰撞中，通过氦气与多原子离子碰撞去除干扰。通过碰撞去除多原子离子的干扰具有多功能的优势，但也导致了与测量元素碰撞，引起测量元素的信号衰减。相比之下， H_2 反应通过氢气和多原子离子的反应消除干扰，可尽量避免测量元素的信号衰减。但是，不与氦气反应的干扰离子无法充分去除。

在本应用中，大多数元素都通过 He 碰撞测量，而 Se 则通过 H_2 反应进行准确分析。Se 一般在 m/z78 处分析，但 ^{78}Se 受到 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ 的干扰，后者来自形成等离子的氩气。He 碰撞和 H_2 反应均可消除该干扰。表 5 显示了 Se 在 He 碰撞和 H_2 反应中的仪器检出限 (IDL)。在 H_2 反应中，Se 的信号衰减较小，可达到低于 He 碰撞的 Se 检出限。

表 5 He 碰撞和 H_2 反应的 IDL 比较

元素	气体模式	IDL ($\mu\text{g/L}$)
^{78}Se	He 碰撞	0.2
^{78}Se	H_2 反应	0.02

■ 检出限

采用表 1 显示的标准曲线样品溶液建立标准曲线。根据标准曲线确定的 IDL 和方法检出限 (MDL) 如表 6 所示。根据 EPA 200.8, IDL 是由 3 倍 10 次校正空白 (STD1) 的标准差 (σ) 计算得出。MDL 是根据 7 次加标空白的测量值 σ 确定的，其中加标空白的浓度是估计检出限的 2 到 5 倍。

$\text{IDL} = 3 \times \sigma (\text{STD1}) \times \text{标准曲线斜率}$

$\text{MDL} = t \times \sigma (\text{加标空白}) \times \text{标准曲线斜率}$

式中：

t = 99% 置信水平的 Student's t 检验值和 n-1 自由度的标准差估计值 [7 次测量 t = 3.14]

σ = 重复分析的标准偏差

表 6 各元素的 IDL 和 MDL

元素	气体模式	内标元素	IDL ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)
^9Be	No Gas	^{45}Sc	0.008	0.03
^{23}Na	He	^{45}Sc	20	10
^{24}Mg	He	^{45}Sc	0.8	2
^{27}Al	No Gas	^{45}Sc	0.01	0.02
^{39}K	He	^{45}Sc	7	10
^{44}Ca	He	^{45}Sc	9	30
^{51}V	He	^{71}Ga	0.02	0.02
^{52}Cr	He	^{71}Ga	0.009	0.02
^{55}Mn	He	^{71}Ga	0.009	0.03
^{59}Co	He	^{71}Ga	0.004	0.007
^{60}Ni	He	^{71}Ga	0.03	0.03
^{63}Cu	He	^{71}Ga	0.005	0.006
^{66}Zn	He	^{71}Ga	0.02	0.06
^{75}As	He	^{71}Ga	0.03	0.04
^{78}Se	H_2	^{71}Ga	0.02	0.05
^{98}Mo	He	^{103}Rh	0.004	0.004
^{107}Ag	He	^{103}Rh	0.001	0.007
^{111}Cd	He	^{115}In	0.01	0.01
^{121}Sb	He	^{115}In	0.006	0.009
^{137}Ba	He	^{115}In	0.02	0.04
^{202}Hg	He	^{209}Bi	0.006	0.005
^{205}Tl	He	^{209}Bi	0.001	0.003
^{208}Pb	He	^{209}Bi	0.002	0.003
^{232}Th	He	^{209}Bi	0.0007	0.001
^{238}U	He	^{209}Bi	0.0003	0.0009

■ CRM JSAC 0302-4a 分析

采用标准曲线定量分析 CRM JSAC 0302-4a, CRM 分析结果见表 7, 回收率在 98%~107% 之间。符合 EPA 200.8 QC 要求的回收率 90%~110% 之间。

表 7 CRM JSAC 0302-4a 分析结果 (N = 3)

元素	标准值 ($\mu\text{g/L}$)	平均测量值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
^9Be	0.99	0.98	99
^{23}Na	3900	4030	103
^{24}Mg	3100	3100	100
^{27}Al	79	80.1	101
^{39}K	470	466	99
^{44}Ca	12700	12500	98
^{52}Cr	9.96	9.90	99
^{55}Mn	5.7	5.65	99
^{60}Ni	16.8	18.0	107
^{63}Cu	10.2	10.9	107
^{66}Zn	10.3	10.8	105
^{75}As	5.2	5.32	102
^{78}Se	5.0	5.21	104
^{98}Mo	0.38	0.382	101
^{111}Cd	0.98	1.00	102
^{137}Ba	0.89	0.90	101
^{208}Pb	9.7	10.2	105

回收率 (%) = 平均测量值 / 标准值 \times 100

■ 饮用水和加标回收率分析

采用标准曲线定量测量了加标和未加标饮用水，并计算了加标回收率，结果见表 8。所有元回收率都在 94%~107% 之间，符合 EPA 200.8 QC 要求的回收率 70%~130%。饮用水基质对 ICPMS-2050 分析无影响。

■ 长期稳定性

对饮用水进行约 7 小时的分析，以评估 ICPMS-2050 长期稳定性。每隔 10 个样品测量 CCV，以确认标准曲线的有效性。

分析期间的 CCV 回收率见图 2。分析期间所有测量元素的 CCV 回收率均在 EPA 200.8 QC 要求的 90%~110% 之间（红色虚线）。如果 CCV 回收率超过了 90%~110%，需要重新校正。

图 3 显示了分析期间的内标回收率。所有测量内标回收率均在 EPA 200.8 QC 要求的 60%~125% 之间（红色虚线）。如果内标回收率超过该范围，则需重新校正。

CCV 和内标回收率结果表明 ICPMS-2050 长期稳定性良好。

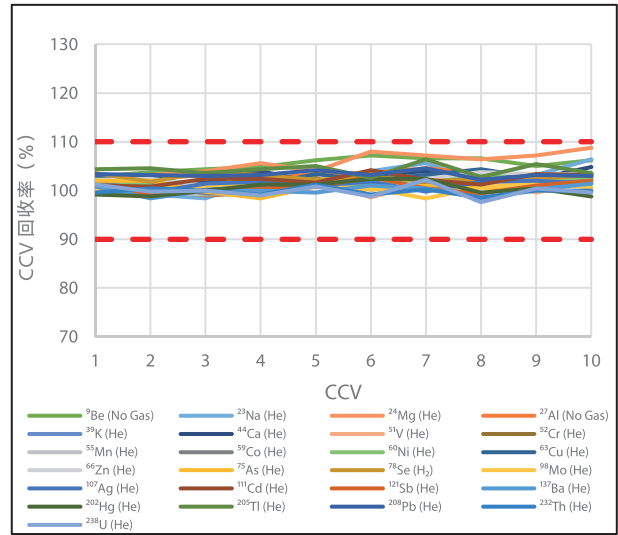


图 2 7 小时分析的 CCV 回收率

表 8 饮用水加标回收率

元素	未加标饮用水	STD3 加标饮用水			STD4 加标饮用水		
	测量值 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	测量值 (µg/L)	回收率 (%)	加标浓度 (µg/L)	测量值 (µg/L)	回收率 (%)
⁹ Be	N.D.	10	10.3	103	50	50.0	100
²³ Na	6530	2500	8990	98	12500	19200	101
²⁴ Mg	9200	2500	11600	(96)	12500	22100	103
²⁷ Al	8.95	10	18.8	99	50	57.5	97
³⁹ K	887	2500	3300	97	12500	12800	95
⁴⁴ Ca	21200	2500	23700	(100)	12500	32900	94
⁵¹ V	15.8	10	25.9	101	50	64.8	98
⁵² Cr	0.591	10	10.8	102	50	50.6	100
⁵⁵ Mn	0.866	10	10.8	99	50	50.1	98
⁵⁹ Co	N.D.	10	10.6	106	50	51.8	104
⁶⁰ Ni	0.20	10	10.6	104	50	51.5	103
⁶³ Cu	0.256	10	10.9	106	50	53.1	106
⁶⁶ Zn	0.33	10	10.9	106	50	52.4	104
⁷⁵ As	0.18	10	10.4	102	50	51.2	102
⁷⁸ Se	0.13	10	10.5	104	50	50.3	100
⁹⁸ Mo	0.135	10	9.7	96	50	50.1	100
¹⁰⁷ Ag	0.017	10	10.3	103	50	50.5	101
¹¹¹ Cd	N.D.	10	10.5	105	50	51.8	104
¹²¹ Sb	0.012	10	10.6	106	50	52.0	104
¹³⁷ Ba	0.88	10	11.3	104	50	52.4	103
²⁰² Hg	N.D.	0.5	0.536	107	2.5	2.65	106
²⁰⁵ Tl	N.D.	10	10.5	105	50	50.6	101
²⁰⁸ Pb	0.009	10	10.6	106	50	52.1	104
²³² Th	0.0064	10	10.1	101	50	51.0	102
²³⁸ U	0.0458	10	10.4	104	50	52.0	104

N.D.= 未检出 (< MDL)

回收率 (%) = (加标样品 - 未加标样品) / 加标浓度 × 100

() : 根据 EPA 200.8, 如果加标浓度低于未加标样品浓度的 30%, 则无需计算加标回收率。

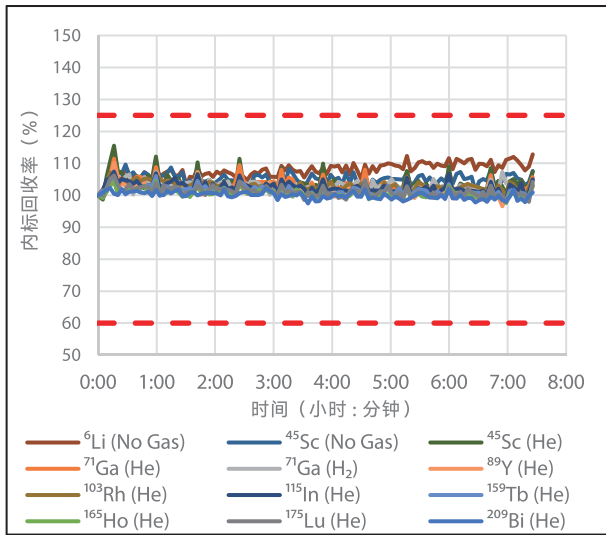


图 3 7 小时分析的内标回收率

■ 结论

在本应用中，采用 ICPMS-2050 分析了饮用水中元素含量。CRM 和加标样品均达到良好的回收率，确认了 ICPMS-2050 分析的准确度。所有测量元素的 CCV 回收率均在 90%~110% 范围内。另外，所有测量内标回收率均在 EPA 200.8 QC 要求的 60%~125% 范围内，证明了 ICPMS-2050 的高稳定性。

ICPMS-2050 可以实现准确和高稳定性分析，并且通过 Mini 炬管可降低氦气消耗和运行成本。此外，可以通过预设方法轻松设定分析条件，无需方法开发即可开始分析。

< 参考文献 >

- 1) EPA Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry Revision 5.4

< 相关应用 >

1. Analysis of Drinking Water by U.S. EPA Method 200.8 Using ICPMS-2040 with Collision Cell, [Application News 01-00572_EN](#)

岛津应用云



LabSolutions 是岛津制作所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。

第一版发行日：2023 年 07 月