

利用电感耦合等离子体质谱仪 分析地表水中65种元素

林泽红, 廖菽欢

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 本文验证了禾信ICP-MS 1000对HJ 700-2014《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准方法的适用性。实验结果表明, 在标准规定的曲线浓度范围内具有良好的线性关系, 精密度为0.2%-15.4%, 水样加标回收率为72.6%-128%, 方法检出限在0.01 $\mu\text{g/L}$ -3.78 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 表明禾信电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS 1000) 性能满足HJ 700-2014地表水中65种元素的标准测定要求。

关键字: 地表水;电感耦合等离子体质谱仪

地表水存在于地壳表面, 暴露于大气中, 是人类生活用水的重要来源之一。为加强地表水环境管理, 防止水环境污染, 保障人体健康, 《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 标准中规定了地表水中硒、铜、锌、镉、砷等元素的水质环境质量标准限值。

本文利用禾信电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 1000, 依据 HJ 700-2014《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》, 地表水中的 65种元素检测方法, 通过测定检出限、精密度和正确度等指标评估验证, 证明 ICP-MS 1000 满足地表水中 65种元素标准检测的需求。

1 材料和方法

1.1 样品制备

根据 HJ 700-2014 样品处理方法, 取某地表水, 用 0.45 μm 滤膜将水样过滤, 加入适量硝酸溶液, 将酸度调节至 pH<2。摇匀待测。取超纯水, 按照以上步骤制备实验室空白样品。

1.2 仪器条件

表1 仪器基本设定参数

仪器参数	碰撞模式 (He)
射频功率 (W)	1550
倍增器电压 (V)	1190 (正)、-1820 (负)

载气流速 (L/min)	1.04
碰撞气流速 (mL/min)	1.77
采样深度 (mm)	6.00
提取电压 (V)	-773

1.3 实验操作

1) 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热30 min。首先在标准模式下用1.0 µg/L调谐溶液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差≤5%；再开启He碰撞反应气，逐步增加He流量，保证仪器灵敏度在满足要求的条件下，尽量降低Fe元素的信号。

2) 标准物质信息与标准曲线

65种标准物质信息见表2。使用含1%HNO₃基质溶液配制标准曲线（硼、磷使用H₂O配制）。内标浓度为50.0µg/L。

表2 65种元素标准物质信息表

序号	元素	标准曲线浓度(µg/L)	标准储备溶液(mg/L)	生产厂商
1	银 Ag	0、0.5、1、2、5、20	100	坛墨质检-标准物质中心
2	铝 Al	0、10、20、40、60、100、200	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
3	砷 As	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
4	硼 B	0、2、5、10、20、40、60	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
5	钡 Ba	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
6	铍 Be	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
7	钙 Ca	0、10、20、40、60、100、200	100	坛墨质检-标准物质中心
8	镉 Cd	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
9	钴 Co	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
10	铬 Cr	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
11	铜 Cu	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
12	铁 Fe	0、10、20、40、60、100、200	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
13	钾 K	0、10、20、40、60、100、200	100	坛墨质检-标准物质中心

14	锂 Li	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
15	镁 Mg	0、10、20、40、60、100、200	100	坛墨质检-标准物质中心
16	锰 Mn	0、10、20、40、60、100、200	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
17	钼 Mo	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
18	钠 Na	0、10、20、40、60、100、200	100	坛墨质检-标准物质中心
19	镍 Ni	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
20	铅 Pb	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
21	锑 Sb	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
22	硒 Se	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
23	锡 Sn	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
24	锶 Sr	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
25	钍 Th	0、0.5、1、2、5、20	100	核工业北京化工冶金研究院
26	钛 Ti	0、10、20、40、60、100、200	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
27	铊 Tl	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
28	铀 U	0、0.5、1、2、5、20	100	核工业北京化工冶金研究院
29	钒 V	0、0.5、1、2、5、20	10	安捷伦
30	锌 Zn	0、10、20、40、60、100、200	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
31	金 Au	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
32	铋 Bi	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
33	铈 Ce	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
34	铯 Cs	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
35	镝 Dy	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
36	铒 Er	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
37	铕 Eu	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
38	镓 Ga	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
39	锗 Ge	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心

40	铪 Hf	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
41	铥 Ho	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
42	铟 In	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
43	铱 Ir	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
44	镧 La	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
45	镱 Lu	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
46	铌 Nb	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
47	钕 Nd	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
48	磷 P	0、20、40、80、120、160、 200	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
49	钯 Pd	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
50	镨 Pr	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
51	铂 Pt	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
52	铷 Rb	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
53	铼 Re	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
54	铑 Rh	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
55	钌 Ru	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
56	钪 Sc	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
57	钐 Sm	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
58	铽 Tb	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
59	碲 Te	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
60	铥 Tm	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
61	钨 W	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
62	铀 Y	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
63	镱 Yb	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
64	锆 Zr	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
65	钆 Gd	0、0.5、1、2、5、20	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心

2 结果与讨论

2.1 方法线性关系和检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），按照样品分析的步骤进行空白试验，重复测定空白溶液 7 次。若空白试验中未检出目标物质，对浓度值为预估方法检出限值 3~5 倍的样品进行 7 次平行测定，按照公式 $MDL=3.14 \times S$ （S 为 7 次空白的标准偏差）计算方法检出限。结果显示，65 种元素的线性相关系数 R^2 均大于 0.999，显著优于标准 $R^2 > 0.999$ 的要求。得益于 ICP-MS 1000 优异的碰撞反应池系统设计，低质量数元素铍、硼等仍能保持良好的灵敏度和线性，数据详见表 3。

表 3 65 种元素的方法检出限与标准检出限

质量数	元素	线性相关系数 R^2	实测检出限 ($\mu\text{g/L}$)	标准要求检出限 ($\mu\text{g/L}$)	模式	质量数	元素	线性相关系数 R^2	实测检出限 ($\mu\text{g/L}$)	标准要求检出限 ($\mu\text{g/L}$)	模式
7	Li	0.9999	0.14	0.33	碰撞	114	Cd	0.9999	0.01	0.05	碰撞
9	Be	0.9999	0.01	0.04	碰撞	115	In	0.9999	0.01	0.03	碰撞
11	B	0.9998	0.69	1.25	碰撞	118	Sn	0.9999	0.03	0.08	碰撞
23	Na	0.9990	2.27	6.36	碰撞	121	Sb	0.9999	0.01	0.15	碰撞
24	Mg	0.9998	0.15	1.94	碰撞	125	Te	0.9997	0.04	0.05	碰撞
27	Al	0.9997	0.23	1.15	碰撞	133	Cs	0.9998	0.01	0.03	碰撞
31	P	0.9998	0.58	19.6	碰撞	138	Ba	0.9998	0.08	0.20	碰撞
39	K	0.9996	1.75	4.50	碰撞	139	La	0.9999	0.01	0.02	碰撞
44	Ca	0.9997	3.78	6.61	碰撞	178	Hf	0.9999	0.02	0.03	碰撞

45	Sc	0.9999	0.09	0.15	碰撞	182	W	0.9999	0.09	0.43	碰撞
47	Ti	0.9998	0.19	0.46	碰撞	187	Re	0.9999	0.01	0.04	碰撞
51	V	0.9999	0.03	0.08	碰撞	193	Ir	0.9999	0.01	0.04	碰撞
52	C r	0.9999	0.09	0.11	碰撞	195	Pt	0.9999	0.01	0.03	碰撞
55	M n	0.9994	0.10	0.12	碰撞	197	Au	0.9992	0.13	0.02	碰撞
57	F e	0.9995	0.65	0.82	碰撞	205	Tl	0.9999	0.01	0.02	碰撞
59	C o	0.9999	0.01	0.03	碰撞	208	Pb	0.9999	0.02	0.09	碰撞
60	Ni	0.9999	0.05	0.06	碰撞	209	Bi	0.9999	0.02	0.03	碰撞
63	C u	0.9999	0.03	0.08	碰撞	140	Ce	0.9999	0.02	0.03	碰撞
64	Z n	0.9998	0.06	0.67	碰撞	141	Pr	0.9999	0.02	0.04	碰撞
69	G a	0.9998	0.01	0.02	碰撞	146	Nd	0.9999	0.02	0.04	碰撞
74	G e	0.9999	0.01	0.02	碰撞	147	Sm	0.9999	0.02	0.04	碰撞
75	A s	0.9996	0.09	0.12	碰撞	153	Eu	0.9999	0.01	0.04	碰撞
78	Se	0.9994	0.14	0.41	碰撞	157	Gd	0.9999	0.02	0.03	碰撞
85	R	0.9998	0.02	0.04	碰撞	159	Tb	0.9998	0.01	0.05	碰撞

	b				撞					撞	
88	Sr	0.9999	0.02	0.29	碰	163	Dy	0.9999	0.01	0.03	碰
					撞						撞
89	Y	0.9999	0.01	0.04	碰	165	Ho	0.9999	0.01	0.03	碰
					撞						撞
90	Z	0.9999	0.02	0.04	碰	166	Er	0.9999	0.01	0.02	碰
	r				撞						撞
93	N	0.9999	0.01	0.02	碰	169	T	0.9999	0.01	0.04	碰
	b				撞		m				撞
98	M	0.9999	0.02	0.06	碰	172	Yb	0.9999	0.01	0.05	碰
	o				撞						撞
102	R	0.9999	0.01	0.05	碰	175	Lu	0.9998	0.01	0.04	碰
	u				撞						撞
103	R	0.9999	0.01	0.03	碰	232	Th	0.9999	0.02	0.05	碰
	h				撞						撞
108	P	0.9997	0.01	0.02	碰	238	U	0.9999	0.01	0.04	碰
	d				撞						撞
107	A	0.9998	0.01	0.04	碰						
	g				撞						

注：Pb的数据基于206、207和208同位素之和。

2.2 水样加标回收实验

对水样进行3个浓度各6次平行加标测试。样品有检出时，加标浓度为样品浓度的0.5~3倍；样品未检出时，加标浓度为曲线低、中、高3个浓度水平。其中，B元素加标浓度分别为5.0μg/L、20.0μg/L、60.0μg/L；P元素加标浓度分别为20.0μg/L、80.0μg/L、200.0μg/L；K、Mg、Ca、Na、Mn、Fe、Al、Zn、Ti加标浓度均分别为10.0μg/L、40.0μg/L、100.0μg/L；剩余54种元素的加标浓度均分别为0.5μg/L、2.0μg/L、20.0μg/L；通过对以上溶液进行测试，评估测试结果得到精密度与正确度，结果详见表4和表5。

1) 精密度

表4结果显示，65种元素低浓度加标水平的相对标准偏差（RSD）在0.4%-15.4%范围

内，中浓度加标水平的 RSD 在 0.2%-5.6%之间，高浓度加标水平的 RSD 在 0.2%-4.0%，实验结果显著优于标准要求的精密度（RSD≤20%）。

表 4 31 种元素水样加标精密度

质量数	元素	精密度(%)			质量数	元素	精密度(%)		
		低	中	高			低	中	高
7	Li	2.8	1.6	0.5	114	Cd	1.8	0.5	0.3
9	Be	2.8	1.6	0.6	115	In	1.2	0.6	0.2
11	B	15.4	2.1	3.6	118	Sn	2.1	1.8	0.8
23	Na	6.6	1.0	0.8	121	Sb	2.0	1.5	1.3
24	Mg	1.3	1.0	0.8	125	Te	8.8	3.6	4.0
27	Al	2.2	1.1	1.0	133	Cs	2.1	0.6	0.4
31	P	1.9	0.8	2.1	138	Ba	6.1	0.9	0.4
39	K	2.2	0.9	0.9	139	La	0.9	0.7	0.4
44	Ca	5.3	1.3	0.9	178	Hf	0.6	0.4	0.3
45	Sc	2.4	1.3	0.3	182	W	1.0	0.6	0.3
47	Ti	1.0	1.0	0.8	187	Re	1.1	0.6	0.4
51	V	3.9	0.7	0.5	193	Ir	1.0	0.4	0.6
52	Cr	2.6	0.5	0.6	195	Pt	1.8	0.6	1.0
55	Mn	2.0	0.2	1.2	197	Au	3.7	1.4	2.3
57	Fe	2.1	0.7	1.5	205	Tl	1.6	1.0	0.7
59	Co	0.7	0.5	0.4	208	Pb	2.0	0.6	0.3
60	Ni	5.1	1.2	0.4	209	Bi	2.6	0.6	0.3
63	Cu	2.3	0.9	0.3	140	Ce	1.5	0.9	0.3
64	Zn	0.6	0.5	0.7	141	Pr	0.6	0.5	0.3
69	Ga	3.0	0.7	0.2	146	Nd	1.4	0.9	0.4
74	Ge	1.5	1.5	0.5	147	Sm	1.9	1.3	0.3
75	As	11.6	1.3	0.7	153	Eu	1.8	0.6	0.6
78	Se	8.0	5.6	0.7	157	Gd	2.4	0.6	0.6

85	Rb	3.4	1.7	0.7	159	Tb	1.2	0.4	0.3
88	Sr	1.8	1.2	0.4	163	Dy	1.6	1.0	0.5
89	Y	1.2	0.5	0.4	165	Ho	1.2	0.4	0.5
90	Zr	2.8	0.5	0.3	166	Er	1.1	0.9	0.6
93	Nb	1.5	0.7	0.4	169	Tm	1.2	0.5	0.5
98	Mo	1.8	1.1	0.4	172	Yb	1.4	0.3	0.6
102	Ru	2.2	0.6	0.2	175	Lu	0.9	0.6	0.5
103	Rh	2.2	0.9	0.2	232	Th	0.4	1.1	0.2
108	Pd	1.5	0.9	0.5	238	U	0.9	0.9	0.4
107	Ag	1.4	1.1	0.5					

2) 正确度

表 5 加标回收率结果显示, 65 种元素低浓度加标水平的回收率在 72.6%-127%之间, 中浓度加标水平的回收率在 87.1%-128%, 高浓度加标水平的回收率在 90.2%-115%, 均满足加标回收率的标准测定要求 (70.0%-130%)。

表 5 31 种元素水样加标回收率

质量数	元素	加标回收率(%)			质量数	元素	加标回收率(%)		
		低	中	高			低	中	高
7	Li	81.4	87.1	93.6	114	Cd	87.3	95.0	97.0
9	Be	98.5	94.1	96.7	115	In	111	99.3	90.7
11	B	87.6	95.0	102	118	Sn	92.8	101	103
23	Na	76.7	128	101	121	Sb	91.5	100	102
24	Mg	108	105	114	125	Te	110	108	103
27	Al	113	104	113	133	Cs	84.7	95.6	98.8
31	P	99.0	102	100	138	Ba	93.1	127	107
39	K	103	107	115	139	La	99.1	100	95.5
44	Ca	88.0	118	108	178	Hf	106	99.0	98.6
45	Sc	98.2	101	102	182	W	104	98.5	97.5
47	Ti	106	102	111	187	Re	97.5	97.6	98.3
51	V	90.8	94.5	97.2	193	Ir	95.4	100	99.6

52	Cr	89.9	95.1	97.5	195	Pt	105	99.0	97.4
55	Mn	117	104	105	197	Au	113	87.3	108
57	Fe	115	104	104	205	Tl	99.0	101	101
59	Co	91.5	94.5	97.2	208	Pb	99.4	105	104
60	Ni	118	106	106	209	Bi	101	101	98.7
63	Cu	72.6	89.2	96.6	140	Ce	101	101	95.3
64	Zn	96.4	98.3	106	141	Pr	98.0	99.8	95.9
69	Ga	74.4	92.0	97.0	146	Nd	99.4	100	96.1
74	Ge	108	103	102	147	Sm	99.5	99.9	96.0
75	As	88.4	127	105	153	Eu	97.0	100	96.4
78	Se	114	102	100	157	Gd	98.7	99.5	95.7
85	Rb	105	99.1	98.8	159	Tb	113	99.1	90.6
88	Sr	104	104	105	163	Dy	96.6	101	96.5
89	Y	99.0	102	97.6	165	Ho	98.3	100	95.9
90	Zr	108	101	101	166	Er	97.4	99.6	96.0
93	Nb	103	100	99.9	169	Tm	97.9	99.8	95.8
95	Mo	92.3	102	98.2	172	Yb	96.2	99.4	96.0
102	Ru	104	100	99.8	175	Lu	112	98.8	90.2
103	Rh	105	103	101	232	Th	95.2	103	99.4
108	Pd	127	103	103	238	U	93.6	102	97.3
107	Ag	90.9	94.8	97.2					

3 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS 1000），依据标准HJ 700-2014标准要求，分析了地表水中的65种元素。结果表明：在给定的曲线浓度范围内线性良好；精密度RSD在0.2%-15.4%之间；水样加标回收率在72.6%-128%之间，检出限、精密度和正确度均符合标准的测定要求。表明禾信ICP-MS 1000对地表水的元素测定完全满足HJ 700-2014标准要求。

参考文献

[1] HJ 700-2014 《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》

中国仪器仪表学会