

ICP - Mass Spectrometry

作者:

Ken Neubauer



按照 U.S. EPA 6020B 方法 使用 NexION 2000 ICP-MS 分 析 土 壤 和 水

简介

随着全球工业的发展和人口的持续增长，不同来源的液体和固体废弃物源源不断地进入我们的环境。尽管资源

的回收利用、绿色能源和废弃物处理技术的应用越来越广泛，但废弃物依旧在继续侵入我们的环境。

为了保护人类和环境免受液体和固体废弃物的侵害，美国在 1976 年实施了《资源保护和回收法案》（RCRA）。四年以后，美国环境保护署（U.S. EPA）发布了“固体废弃物评估检测方法，物理 / 化学方法”（也被称为 SW-846），以帮助实验室应对 RCRA。SW-846 具有宽泛的覆盖面，包含许多方法，覆盖了众多类型的样品和检测指标。由于废弃物可以通过土壤和和水体影响环境，所以 RCRA 和 SW-846 均涵盖了土壤和水质。

随着时代的发展，工业和分析仪器都发生了很大进步。随着新型化学制品和工艺的发展，新的污染物也可能进入我们的环境。与此同时，分析仪器也有了长足的进步，可以测量出浓度更低的环境污染物和新的污染物。

为了满足新的评估需求，多年以来 SW-846 不断定期更新，其最新版本为更新版 V。此版本修订了 23 种分析方法，包括 6020 方法，现更名为 6020B 方法。6020B 方法包含新增元素（如表 1 所示）、新的检测限值标准和多个全新的质量控制（QC）参数。

本文利用配备碰撞池技术的珀金埃尔默公司最新的 NexION® 2000 ICP 质谱仪（ICP-MS），按照 6020B 方法的要求对水和土壤进行分析，从而满足分析实验室的需求；当标准再次更新，待测元素和限量值发生变化时，它还可以提供反应模式，使用三种气体通道对干扰进一步消除，这项功能十分具有前瞻性。

实验

样品和样品制备

由于水和土壤都属于 6020B 方法的范围，我们对两者都进行了分析。我们用 2% HNO₃ + 1% HCl (v/v) 使水样品酸化，同时用 2% HNO₃ + 1% HCl (v/v) 的混合物对土壤溶液进行 10 倍的稀释。为了防止汞（Hg）在前处理过程中损失，所有样品和标准溶液中均添加了 200 µg/L 金（Au）。校准溶液的浓度水平见表 2。所有标准溶液和内标溶液均采用文末“耗材和试剂”表格中所示的储备溶液进行制备。

实验中，内标采用在线加入法，避免了手动添加环节。根据待测元素的质量范围和电离电位，选用了表 2 所示的四种内标来校正所有待测元素。

为了验证本方法的准确性，我们分析了水和土壤有证标准物质（CRM）。自然水标样采用 NIST 1640a（美国国家标准与技术研究所，美国，马里兰州，罗克维尔市），它最容易受到污水排放的影响。土壤标准物质采用土壤消解溶液来模拟：土壤溶液 B 和河流沉淀物 B 均由“高纯标准溶液™”配制（美国，南卡罗来纳州，查尔斯顿）。

仪器条件

为了简化分析过程和提高样品通量，所有分析都利用 NexION 2000 ICP-MS 进行，该仪器配备了包含全基体进样系统（AMS）的 SMARTintro™ 高通量/高基体进样模块。高通量/高基体进样系统由一个 7 通阀和一个 1mL 进样环组成，进样之前无需对进样系统进行冲洗，可有效提高样品通量。AMS 系统采用在线气溶胶稀释，从而减少水溶液稀释中常见的基体抑制。仪器工作条件列于表 3。

为了进一步提高检测效率和数据的可靠性，以及简化分析过程，所有分析均在碰撞模式下进行，大大减少了多原子干扰的影响。由于环境样品间存在较大的基体差异，所含待测元素也不尽相同，不同样品之间存在的干扰各不相同，所以这是一项非常重要和实用的技术。

表 1. 6020B 方法规定的完整元素列表和推荐的分析质量数

待测元素	符号	推荐的质量数 (amu)	元素校正方程式
铝	Al	27	
锑	Sb	121	
砷	As	75	
钡	Ba	137	
铍	Be	9	
硼 *	B	11	
镉	Cd	111	
钙	Ca	44	
铬	Cr	52	
钴	Co	59	
铜	Cu	63	
铁	Fe	56	
铅 #	Pb	208	+1 * Pb206 + 1 * Pb207
镁	Mg	24	
锰	Mn	55	
汞	Hg	202	
钼 *	Mo	95	
镍	Ni	60	
钾	K	39	
硒	Se	78	-0.030461 * Kr83
银	Ag	107	
钠	Na	23	
铊	Tl	205	
钒	V	51	
锌	Zn	66	

* 仅供参考（并非属于 6020B 方法）

鉴于该元素存在放射性衰变，求同位素含量总和和可以提供更准确的结果。

表 2. 校准曲线

待测元素	标准 1 (µg/L)	标准 2 (µg/L)	标准 3 (µg/L)	标准 4 (µg/L)
Be, B, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb	1	10	50	100
Hg	0.1	1	5	10
Na, Mg, Al, K, Ca, Fe	100	1000	5000	10000
Ga, Ge, In, Ir	内标			

表 3. 仪器条件。

参数	说明 / 值
进样速率	350 µL/ 分钟
雾化器	MEINHARD®+C 型同心雾化器
雾室	旋流雾室, 2°C
中心管	内径: 2.0mm
雾化气流速	经优化氧化物产率 < 2%
射频功率	1600 W
锥	Ni
重复次数	3
气溶胶在线稀释	2.5 倍

结果和讨论

该方法的准确性根据上述三种标准物质的分析结果来确定。待测元素检测结果的回收率列于图 1，均介于标称值的 ±10% 以内，证明利用 NexION 2000 对样品的检测是准确的。

在确定了该方法的准确性以后，该方法的稳定性由 8 小时的土壤样品分析结果稳定性表征。以每 10 个样品为一组，之间读取一次连续校准验证 (CCV) 标准 (校准曲线的中间浓度)。图 2 证明了 NexION 2000 系统的稳定性：在 8 小时内 CCV 回收率依然介于所有元素标称值的 ±10% 以内。该数据是在没有再次读取校准曲线，也没有在样品之间进行冲洗的情况下获得的：该分析模拟了商业实验室的分析操作，强调了该方法和 NexION 2000 系统的耐用性和稳定性。

在相同的分析操作中我们还监测了内标的回收率，基准值为校准空白溶液的内标读数，如图 3 所示。所有内标回收率均介于校准空白值的 ±15% 以内，进一步论证了该方法的稳定性。这种良好的表现得益于 NexION 2000 一系列先进的设计：包括自激式全固态射频发生器、三锥接口和四级杆离子偏转器，以及 AMS 和 SMARTintro 高通量 / 高基体进样系统。

在确定了该方法的准确性和稳定性以后，接下来确定了方法检出限 (MDL) 和定量下限值 (LLOQ)。MDL= 校准空白的七次重复读取值的标准偏差 × 3.14，LLOQ 是对照校准曲线测量时介于标称值 ±35% 以内的最低浓度标准。MDL 和 LLOQ 的数值列于图 4。

结论

本文证明珀金埃尔默公司的 NexION 2000 ICP-MS 可以完全满足 U.S.EPA 6020B 方法的要求。NexION 2000 所具备的先进设计实现了超高的准确性和稳定性，包括三锥接口、四级杆离子偏转器、通用池技术、独特的自激式全固态射频发生器和全基体进样系统。使用 SMARTintro 高通量 / 高基体进样模块以后，在不牺牲性能的前提下提高了运行效率。NexION 2000 ICP-MS 为 U.S. EPA 6020B 方法处理环境中的水体和土壤废弃物所面临的挑战提供了完整的解决方案。

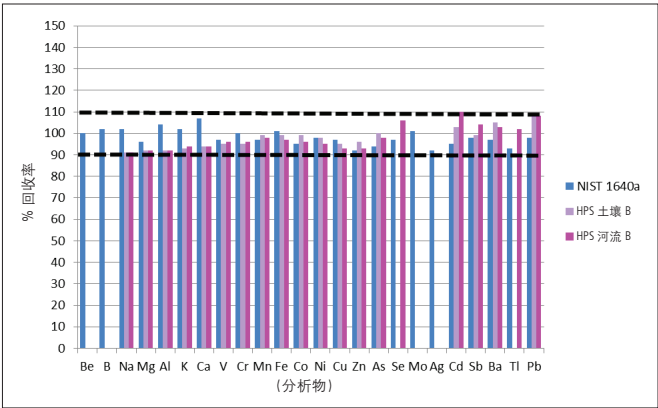


图 1. 标准物质待测元素回收率：蓝色代表水，紫色代表土壤。并非所有标准物质中的元素都进行了检测。

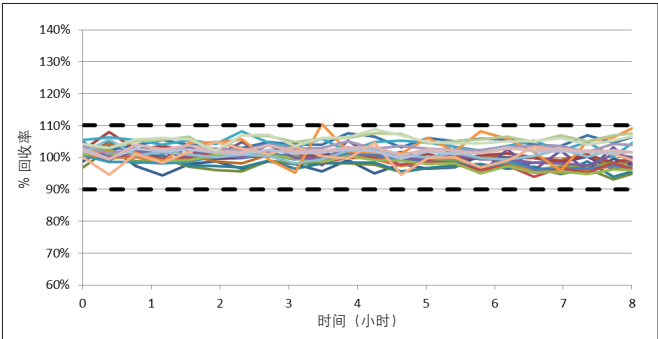


图 2. 8 小时土壤分析过程中的 CCV 回收率。

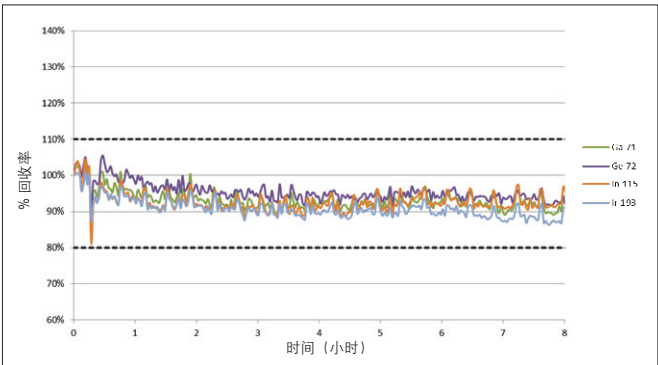


图 3. 8 小时土壤分析过程中的内标稳定性。

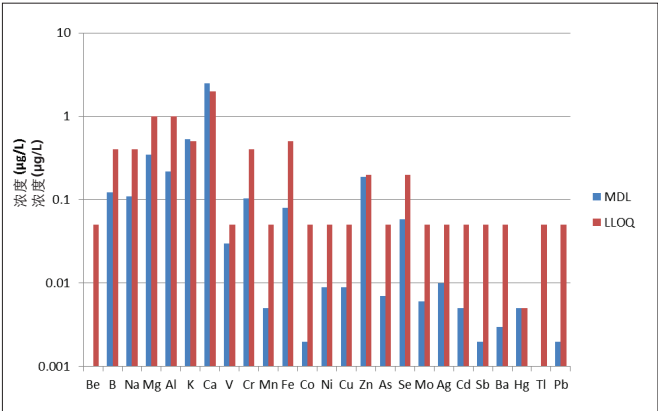


图 4. MDL (蓝色) 和 LLOQ (红色)。

耗材和试剂

耗材 / 标准溶液	说明	物料编号
进样管	绿色 / 橙色 (内径: 0.38 mm) , 扩口, PVC, 12 个为一包	N8145197 (MP2 蠕动泵)
雾室排液管	灰色 / 灰白色山都平 (内径: 1.30 mm) , 12 只为一包	N8145160 (MP2 蠕动泵)
仪器校准标准溶液 2	100 mg/L Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn	N9301721 (125 mL)
环境混合标准溶液 2	1000 mg/L Na, Mg, K, Ca	N9307805 (125 mL)
环境混合标准溶液 3	1000 mg /L Al, Fe	N9307806 (125 mL)
环境混合标准溶液 4	100 mg/L B, Th, U	N9307807 (125 mL)
汞标准溶液	10 mg/L Hg	N9300253 (125 mL)
内标混合溶液	Sc = 200 mg/L; Ga = 20 mg/L; Rh, In, Ir, Tm = 10 mg/L	N9307738 (125 mL)
锆标准溶液	1000 mg/L	N9303774 (125 mL) N9300120 (500 mL)
金标准溶液	1000 mg/L	N9303759 (125 mL)
自动进样器	不含金属, 放置在架子上, 白色盖子, 一包 500 只	N0776118 (15 mL) N0776116 (50 mL)

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司
地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取我们全球办公室的完整列表, 请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer。

013259_CHN_01 PKI



欲了解更多信息,
请扫描二维码关注我们的
微信公众账号