

ICP - Mass Spectrometry

作者：

Eve M. Kroukamp

Pritesh Patel

Fadi Abou-Shakra

PerkinElmer, Inc.

Woodbridge, Canada



利用 NexION 1000 ICP-MS 的通用碰撞 / 反应池技术 分析饮用水中微量元素

简介

饮用水的主要来源包括河流、湖泊和地下水。由于地质情况和供水区域的人类活动不同，这些水体中的元素浓度差

异很大¹。随着这些区域内的城镇化、工业化、矿业以及农业的发展，人们对监控饮用水中有害成分的需求正变得越来越强烈。许多国家已经制定了生活用水和饮用水必须达到的严格标准（表 1）²⁻⁹。这些标准要求分析仪器必须能够达到检测下限，确保准确、精确定量微量元素浓度。

表 1 不同国家的水质监管条例

元素	澳大利亚 ² (µg/L)	加拿大 ³ (µg/L)	中国 ⁴ (µg/L)	欧盟 ⁵ (µg/L)	印度 ⁶ (µg/L)	南非 ⁷ (µg/L)	美国 ⁸ (µg/L)	世界卫生组织 ⁹ (µg/L)
Ag	100	---	50	---	100	---	100	---
Al	---	100*	200	200	30	150	200	100
As	7	10	10	10	10	10	10	10
B	4000	5000	500	1000	500	---	---	2400
Ba	700	1000	700	---	700	---	2000	1300
Be	---	---	2	---	---	---	4	---
Ca	---	---	---	---	75 000	32 000*	---	---
Cd	2	5	5	5	3	5	5	3
Cr	50	50	50	50	50	50	100	50
Cu	2000	1000*	1000	2000	50	1000	1300	2000
Fe	300*	300*	300	200	300	100	300	---
Hg	1	1	1	1	1	1	2	6
Mg	---	---	---	---	30 000	---	---	---
Mn	500 (100*)	50*	100	50	100	50	50	---
Mo	50	---	70	---	70	---	---	---
Na	180 000*	200 000*	200 000	200 000	---	100 000	---	---
Ni	20	---	20	20	20	---	---	70
Pb	10	10	10	10	10	10	15	10
Sb	3	6	5	5	---	---	6	20
Se	10	50	10	10	10	20	50	40
Tl	---	---	0.1	---	---	---	2	---
U	20	20	---	---	---	70	30	30
V	---	---	---	---	---	100	---	---
Zn	3000*	5000*	1000	---	5000	3000	5000	---

* 法规未规定，仅提供建议值。

在过去三十多年里，电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）因具有线性动态范围宽、同位素测定能力、分析速度快、检出限低等优点，作为饮用水痕量金属的分析手段已经获得业界普遍认可。但是，与所有其他分析技术一样，ICP-MS 亦无法完全摆脱干扰的影响。基于等离子体和基体的多原子干扰，例如 ArAr⁺、ArO⁺、ArH⁺ 和 ArCl⁺ 等，属于 ICP-MS 的固有干扰，需要使用校正方程、碰撞或反应气体的方式校正干扰。当多原子干扰与待测元素信号的比值超过四个数量级时，反应气体对分析痕量的元素极有帮助。相比之下，当干扰不那么强烈时，可以使用惰性气体，通过动能甄别技术（KED）有效克服干扰。

通常来说，ICP-MS 仪器需要使用两种或以上的的气体，以便在单次样品分析中实现碰撞和反应模式。在本文中，我们在 NexION® 1000 ICP-MS 上使用一路气体混合物，同时实现碰撞和反应模式。借助这一特殊方法，分析实验室能够提高检测效率，同时确保定量限低于上述法规要求的最低检出限²⁻⁹。

实验

样品制备

按照表 2 所示浓度，在 2% HNO₃（体积比）中配制校准标样。选择该浓度范围，目的是包含不同饮用水质标准规定的所有目标值（表 1）。在配制过程中，选择使

用六点校准法，因为该方法经过证明，产生的统计方差最小¹⁰。但值得注意的是，这一范围可以缩小，以便满足终端用户所遵循的具体导则要求。使用在线加内标的方式，向所有标样和样品添加内标。鉴于活性炭是许多水处理工艺中的重要添加剂，因此按照 FDA 推荐，向内标中添加 1% 异丙醇（IPA），以减小 Se 和 As 的碳增强效应¹¹。为了有效涵盖待测元素的质量范围和电离能，使用若干种不同内标（表 2）。内标浓度各不相同，以便校正电离能和同位素丰度的变化。为了促进汞（Hg）的洗脱，向所有样品和标样中添加 200 mg/L 的金（Au），并用 2% HNO₃ 将所有样品酸化，以保护溶液中的元素。本法中使用的同位素和分析模式参见表 3。

在分析前，对一份初始校准确认样品（ICV）和一份标准物质（SRM）进行分析，以确保校准曲线的准确性。通过对三份有证标准物质（CRM），即 1640a 天然水、1643f 水（NIST™, Rockville, Maryland, USA）、和水中微量金属（High Purity Standards™, Charleston, South Carolina, USA），进行分析（每份标准物质一式三份进行分析）证明本方法的精密度。此外，还采取了其他质量控制措施，包括每 10 份样品进行一次连续校准确认样品分析和对加标样品进行一式三份分析。由于饮用水中的 Ca 含量很高，因此未对 Ca 进行加标回收。本文文末使用耗材表汇总了分析中使用的所有耗材。

表 2 校准标样中的待测元素相对浓度表

待测元素	校准点 1 (µg/L)	校准点 2 (µg/L)	校准点 3 (µg/L)	校准点 4 (µg/L)	校准点 5 (µg/L)	校准点 6 (µg/L)
Ag, As, Be, Cd, Co*, Se, Sb, Pb*, V, Tl	0.1	1	5	10	25	50
Cu, Zn	10	50	100	500	1000	5000
Al, B, Ba, Fe	10	50	100	300	600	1000
Mn, Mo, Ni, Cr, U	1	5	10	50	100	200
Hg, Th*	0.025	0.05	0.5	1	2.5	5
Na*, Mg*, K*, Ca*	50	100	1000	5000	10 000	20 000
内标	⁴⁵ Sc, ⁷¹ Ga, ⁷³ Ge, ¹¹⁵ In, ¹⁹³ Ir					

* 由于天然丰度不同，因此对三个 Pb 同位素浓度进行读取和汇总。

* 许多标准都不作要求，仅供参考。

表 3 不同元素推荐同位素和分析模式

元素	推荐同位素	推荐模式
Ag	107	反应
Al	27	碰撞
As	75	碰撞
B	11	碰撞
Ba	137	反应
Be	9	碰撞
Ca	44	碰撞
Cd	111	反应
Co	59	碰撞
Cr	52	碰撞
Cu	65	碰撞
Fe	56	碰撞
Hg	202	反应
K	39	碰撞
Mg	24	碰撞
Mn	55	碰撞
Mo	98	碰撞
Na	23	碰撞
Ni	60	碰撞
Pb	206 + 207 + 208	碰撞
Sb	121	反应
Se	78	反应
Tl	205	碰撞
Th	232	碰撞
U	238	碰撞
V	51	碰撞
Zn	66	碰撞

仪器

所有分析均使用 NexION 1000 ICP-MS (PerkinElmer Inc., Shelton, Connecticut, USA)，按照表 4 所示条件进行。分析是使用通用碰撞 / 反应池技术，在碰撞 (KED) 和反应 (DRC) 模式下进行的。反应模式下的选择性带宽过滤也有助于减少干扰，在该技术下，超出 m/z 阈值的离子被从反应池中快速排除¹²。因此，RPq 被分别设定为 0.45(碰撞模式)和 0.65(反应模式)。在两种模式下，

含 7% H₂ 的 He (体积比) 混合气体都非常有效，能够高效地、有针对性地去除干扰。另外，为了保持检测效率，使用一个方法分析所有元素，从而避免在分析过程中碰撞 / 反应池需要不断地排气 / 充气。在碰撞模式下，使用相同的气体混合物，通过碰撞消除多原子干扰。

表 4 NexION 1000 ICP-MS 仪器参数

部件 / 参数	类型 / 数值
雾化器	MEINHARD® plus C 玻璃雾化器
雾室	玻璃旋流
射频功率	1600 W
中心管	内径 2.0 mm, 石英
扫描	20
驻留时间	50-100 ms
重复读取次数	3
液体混合用三通	在线添加内标

结果与讨论

在开始分析前，有必要确认校准曲线的准确性。因此，需要在读取校准标样之后，直接测量一份初始校准确认样品 (ICV: 所有元素均为 50 ppb, Hg-5 ppb 和 Th-0.5 ppb 除外) 和一份标准物质 (SRM: 将 ICS 18 稀释至 20 ppb Se, 作为中位浓度校准确认样品)，确认测量值与预期浓度相符 (图 1)。

为了评估本方法的精密度，对三份有证标准物质进行一式三份分析；平均结果如图 2 所示。所有 CRM 浓度均在认证数值 ±10% 范围内，证明本方法的精密度是可靠的。另外，还使用一式三份加标自来水样品分析进行质量控制 (图 3, 所有元素的加标浓度为 10 ppb, Th 和 Hg 除外, 均为 0.5 ppb)，分析结果显示，加标回收率都在 90% - 110% 之间，证明本方法适用的线性动态范围较大。

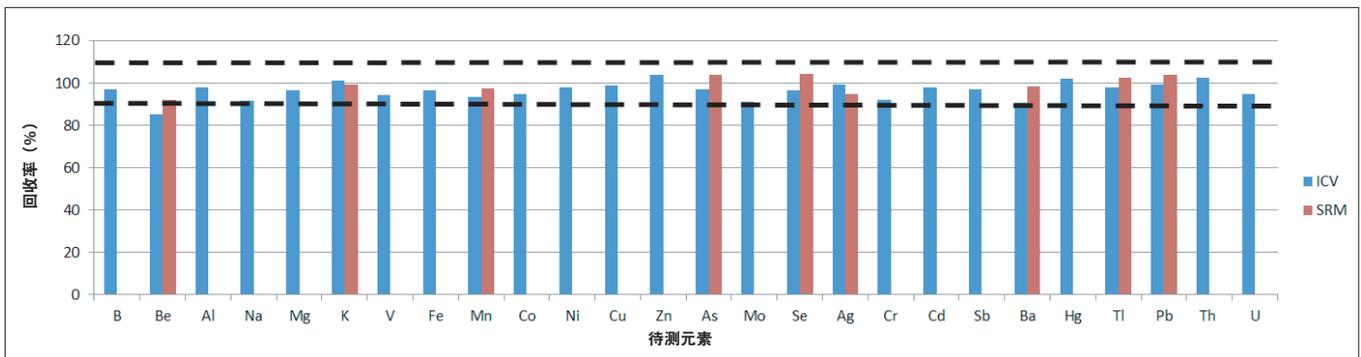


图 1 分析开始前 ICV 和 SRM 标样回收率 (%)

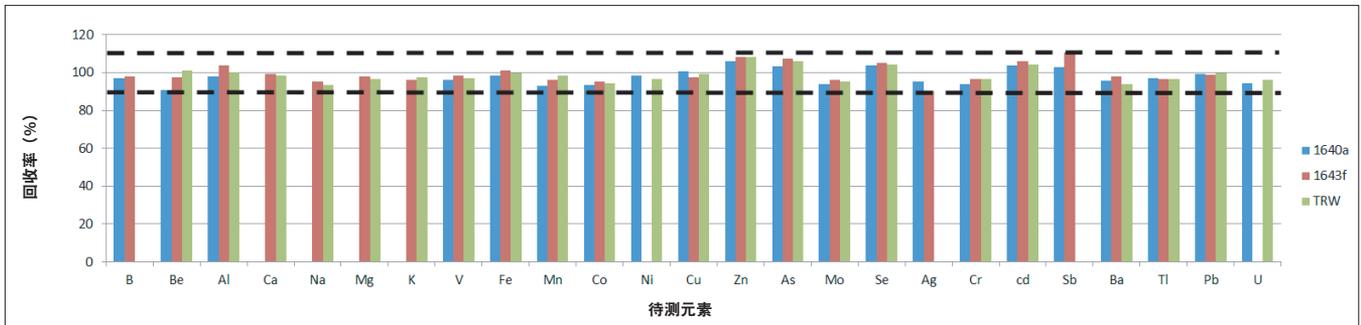


图 2 NIST 1640a、1643f 和水中微量元素 (TRW) 有证标准物质的回收率

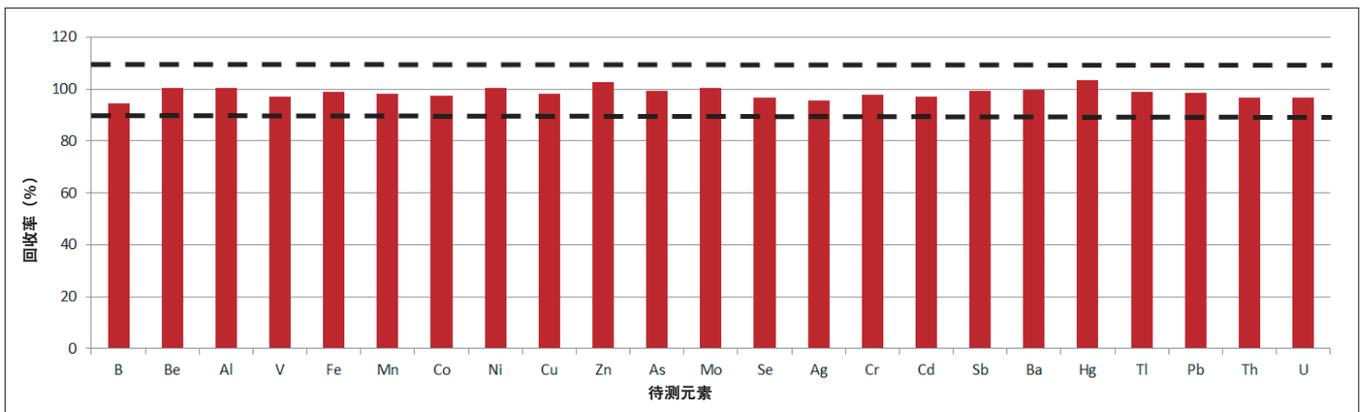


图 3 自来水中加标元素的平均加标回收率

证明方法的准确度和精密度后，在分析开始后，使用单点校正法，通过在 13 小时内，每 10 个样品测量一次 CCV 的方式，评价方法长期稳定性（图 4）。CCV 测量值显示本法在 13 小时内具有良好稳定性，无需重新校准。图 5 展示了本方法的检出限（确定为 10 份空白样品重复读取标准偏差的 3 倍），将这些数值与表 1 中列出的

饮用水容许限值 (TWQG) 进行比较。比较结果显示，V、Co、Se、Ag、Hg、Ba 和 Pb 的检出限低于 10 ppt，而 Cd、Sb、Tl、Th 和 U 的检出限低于 1 ppt。本文所示方法检出限证明，在 NexION 1000 ICP-MS 上使用通用碰撞 / 反应气体技术，能够轻松对天然饮用水中的金属和非金属元素浓度进行定量。

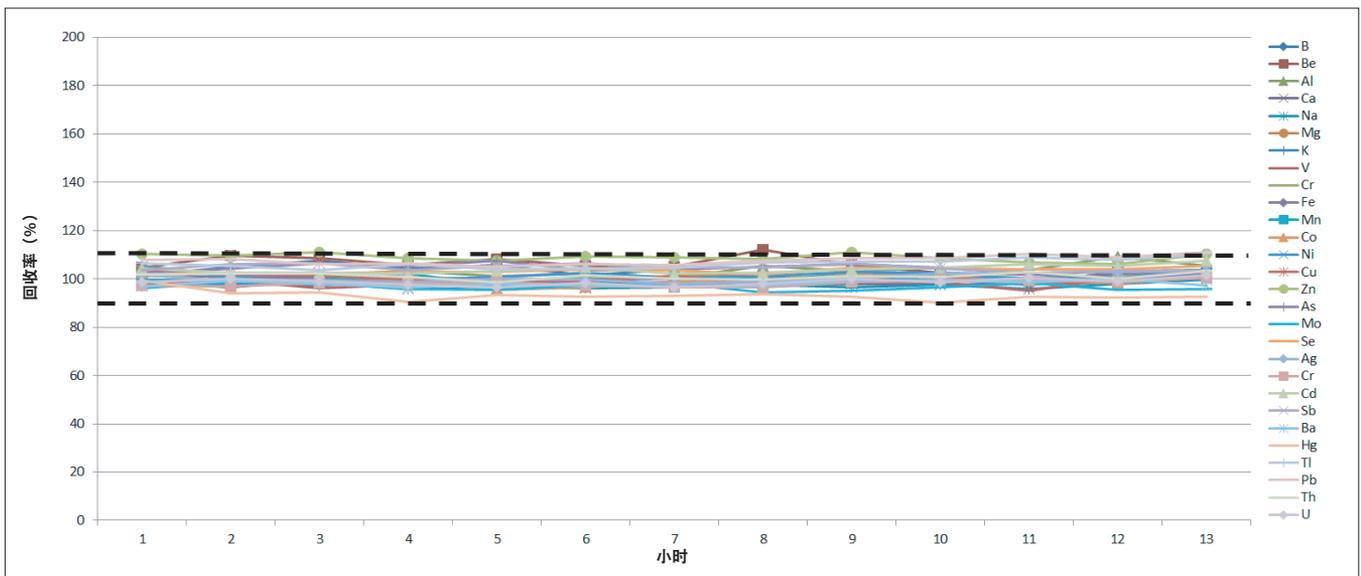


图 4 在不重新校准情况下，在 13 小时期限内，每 10 个样品进行一次连续校准确认样品评估

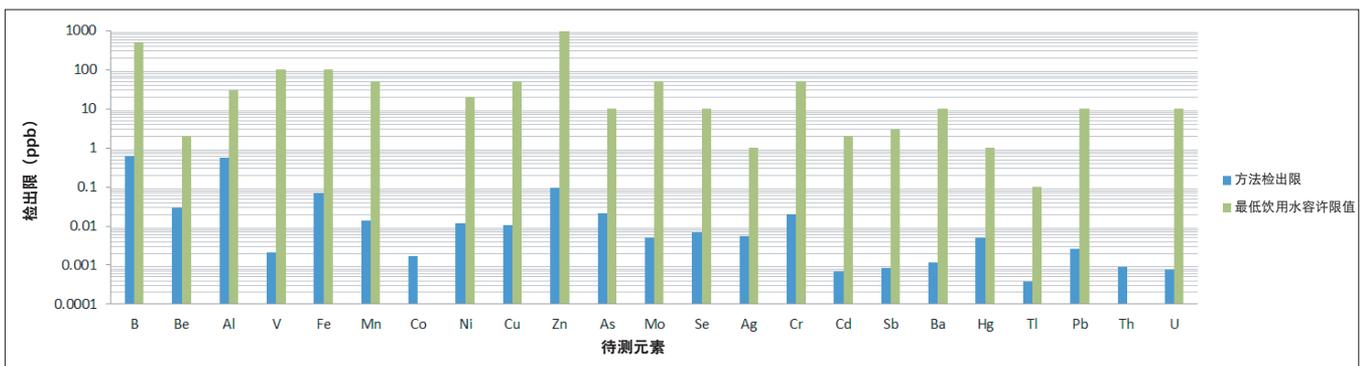


图 5 在 NexION 1000 ICP-MS 上使用通用碰撞 / 反应池比较方法检出限和全球饮用水金属最低容许限值

结论

本文证明，NexION 1000 ICP-MS 使用一路通用碰撞 / 反应气体，检出限低于全球饮用水标准规定的检出限要求。由于 ^{78}Se 的离子化效率和天然丰度低，因此在分析微量 Se 浓度方面 NexION 1000 ICP-MS 性能尤其卓越，方法检出限低于 10 ppt，而这在业内普遍被认为难以实现。通过分析有证标准物质和加标自来水样品，已经确认了本方法的准确性和精密度，同时，单点校准法亦证明了本方法在 13 小时内具有良好稳定性。NexION 1000 ICP-MS 结合其独特的通用碰撞 / 反应气体技术，不仅能够提高检测效率，还能同时满足许多高通量实验室对低检出限的要求。

使用耗材

部件	描述	货号
进样泵管和内标泵管	绿色 / 橙色 (内径 0.38 mm)、扩口、PVC、12 根装	N8152403 (标准蠕动泵)
排液管	灰色 / 灰色，山都平 (内径 1.30 mm)，12 根装	N8152415 (标准蠕动泵)
汞标样	10 mg/L Hg – 125 mL	N9300253
环境混合标准溶液 X2	1000 mg/L Na, Mg, K, Ca – 125 mL	N9307805
内标混合标准溶液	100 mg/L Sc, 50 mg/L Ge, 1 mg/L In, Rh, Tb – 125 mL	N9308592
干扰检验溶液 18	20000 mg/L K, 1000 mg/L As, Pb, Tl, 500 mg/L Se, 300 mg/L Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn	N9300205
镓标样	1000 mg/L – 125 mL	N9303772
金标样	1000 mg/L – 125 mL	N9303759
自动进样器样品管	不含金属、包含支架、白色盖子、500 根装	N0776118 (15 mL) N0776116 (50 mL)
在线添加内标 T 型接头	内径 0.5 mm、(10/32”) 配件	N8152386
内标探针	碳纤维支架	N8152452

请注意，校准标样是使用单份标准溶液配制的，以便满足不同目标水质导则规定的浓度范围要求。针对更加具体的应用，可以使用多元素溶液 (20 mg/L Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th, Tl, U, V, Zn: N9303816) 和 Fe 单元素溶液 (1000 mg/L: N9304237) 和 B 单元素溶液 (1000 mg/L: N9304210)。

参考文献

1. Adomako D et al. 2008. Environ. Monit. Assess. 141:165–175.
2. National Health and Medical Research Council. 2004. Australian Drinking Water Guidelines 6th Ed., Australia.
3. Health Canada. 2017. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary Table. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario.
4. Ministry of Health of China. 2007. Standards for Drinking Water, National Standard of the People' s Republic of China, China.
5. EU's drinking water standards. 1998. Quality of water intended for human consumption. <http://www.lenntech.com/applications/drinking/standards/eu-s-drinking-water-standards.htm#ixzz4tEtNMQzP>. Accessed on 20 September 2017.
6. Bureau of Indian Standards. 2012. Indian Standard—Drinking Water-Specification 2nd Edition, New Delhi, India.
7. Department of Water Affairs and Forestry. 1996. South African Water Quality Guidelines 2nd Edition, Volume 1.
8. United States Environmental Protection Agency. 2009. National Primary Drinking Water Regulations. Report no. EPA 816-F-09-004. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic> Accessed on 20 September 2017.
9. World Health Organization. 2017. Guidelines for Drinking-Water Quality 4th Edition.
10. Ellison, S., Barwick, V., Duguid Farrant, T. (2009). Practical statistics for the analytical scientist, a bench guide. 2nd Edition. RSC Publishing. 25-172.
11. FDA. 2015. Elemental Analysis Manual for Food and Related Products Chapter 4.7 pp 1-24.
12. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS: A tutorial for beginners. 3rd Ed. pp 81.