

使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 进行常規土壤分析

应用简报

环境

作者

Kazuhiko Sakai

安捷伦科技（日本）有限公司



前言

四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 具有灵敏度高、检测限低、动态范围宽且支持快速多元素分析等性能特性，是无机检测实验室中应用最广泛的分析技术之一。

最新研究进展在基质耐受性方面取得了显著进步：安捷伦的高基质进样 (HMI) 技术使用气溶胶稀释减少等离子体的样品基质载入量，确保更高基质浓度的样品（总溶解态固体浓度高达百分级）能够进行常規分析。

干扰控制也有显著改善，利用安捷伦的八极杆碰撞/反应池 (CRC) 在氦 (He) 碰撞模式下使用单一碰撞池条件即可有效去除各种来自基体的多原子干扰 [1]。现在使用 ICP-QMS 能够对各种样品基质中规定浓度的所有必需元素进行可靠准确的定量分析。然而，一些应用对某些



Agilent Technologies

特定元素需要更高的灵敏度，另一些复杂的样品基质可能会引发质谱干扰，而质谱干扰依然是分析工作的一项挑战。

ICP-MS/MS 提升干扰去除能力

Agilent 8800 三重四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 是 2012 年首次推向市场的一款新型 ICP-MS。借助其独特的串联质谱配置（在八极杆碰撞反应池的两侧包含两个扫描四极杆质量分析器），Agilent 8800 能够使用 MS/MS 模式解决棘手的质谱干扰问题 [2]。MS/MS 模式改善了对反应池化学反应的控制，使该仪器在半导体设备和高纯度化学品/材料制造、生命科学、地球科学、放射性核素等领域的工业和研究实验室中得到广泛认可 [3-5]。

MS/MS 模式还有益于解决常规应用（诸如土壤、废水、地下水和食品样品分析）中有时会遇到的更复杂的元素和棘手的干扰问题。Agilent 8800 ICP-MS/MS 具有与安捷伦四极杆 ICP-MS 系统相媲美的基质耐受性和稳定性，因此该仪器可用于土壤、地下水和食品消解物等高基质样品的常规分析。

解决 As 和 Se 分析的相关问题

许多国家规定了饮用水、地表水、土壤和食品中砷 (As) 和硒 (Se) 的允许浓度。众所周知，砷是一种有毒元素，并且对人体有致癌作用。Se 是一种已知的人体必需元素，但是过量时也会致毒。As 和 Se 的首选同位素均受到包括 ArCl^+ 、 CaCl^+ 、 ArAr^+ 、 GeH^+ 和 BrH^+ 在内的多原子离子质谱干扰。使用 ICP-QMS 在 He 模式下运行可降低这些干扰，使其在满足典型法规要求的浓度水平下能够对 As 和 Se 实现精准测量。

去除稀土元素的双电荷干扰

He 模式被视为使用动能歧视 (KED) 减少多原子干扰的通用池气体模式，但是 KED 不适用于带双电荷的离子重叠。四极杆质量分析器根据离子的质

荷比 (m/z) 对其进行分离，所以双电荷离子会在其真实质量数的二分之一处出现。因此，通常用于测定 As (在 m/z 75 处) 和 Se (在 m/z 78 或 80 处) 的同位素可能会与稀土元素 (REE) 的双电荷离子在 m/z 150、156 和 160 处的同位素 (^{150}Nd 、 ^{150}Sm 、 ^{156}Gd 、 ^{156}Dy 、 ^{160}Gd 和 ^{160}Dy) 发生重叠。从而样品中存在的这些 REE 会导致 As 和 Se 的测定产生错误，在 As 和 Se 浓度相对于 REE 含量较低时尤其如此。例如土壤中 Se 的测定，如图 1 中有证标准物质 (CRM) 美国国家标准技术研究院 (NIST) 1646a 的分析结果所示。在 He 模式下获得的 Se 的测定结果约为标准值 0.193 ppm 的 3 倍 (在原固体材料中)。半定量分析结果表明，消解的 CRM 样品中含有高浓度钆 (Gd)；双电荷离子 ($^{154}\text{Gd}^{++}$) $^{156}\text{Gd}^{++}$ 和 $^{160}\text{Gd}^{++}$ 分别与 ($^{77}\text{Se}^+$) $^{78}\text{Se}^+$ 和 $^{80}\text{Se}^+$ 重叠，导致假阳性误差。

砷 (m/z 75 处的单一同位素元素) 还受到 REE $^{150}\text{Sm}^{++}$ 和 $^{150}\text{Nd}^{++}$ 的双电荷干扰。为避免 REE^{++} 重叠，可在另一替代模式中使用氧气 (O_2) 作为池气体测量 As 和 Se。使用 MS/MS 和质量转移模式，对池中形成的产物离子 (m/z 91 处的 AsO^+ 以及 m/z 94 和 96 处的 SeO^+) 进行测量，此处不存在 REE^{++} 重叠。在该模式下需要使用 MS/MS 获得准确的结果，因为第一个四极杆 (Q1) 必须用作质量过滤器，用于消除所有可能与新形成的子离子发生重叠的现有离子 (例如，与 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 重叠的 $^{91}\text{Zr}^+$ ，以及与 $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ 重叠的 $^{94}\text{Mo}^+$)。

如图 1 所示，在 MS/MS 质量转移模式下采用 O_2 作为反应气体成功避免了双电荷干扰，能够分别在 m/z 94 和 96 处测量 $^{78}\text{SeO}^+$ 和 $^{80}\text{SeO}^+$ ，实现一致低浓度的 Se 测定。 O_2 模式下的回收率略低于标准值，原因是使用了酸提取而非使用氢氟酸 (HF) 进行完全消解。

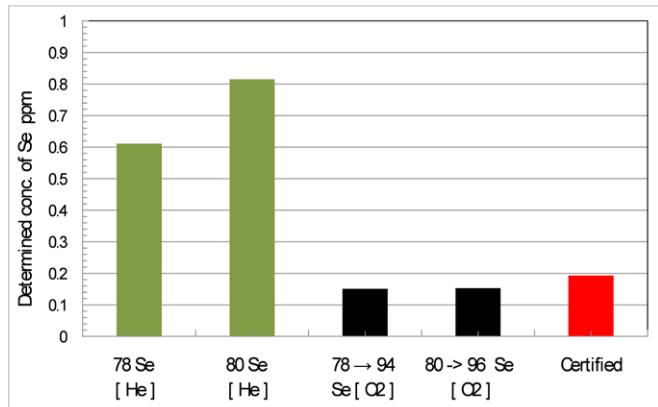


图 1. NIST 1646a 中 Se 的测定浓度。He 模式（绿色条）、O₂ 质量转移模式（黑色条）和认证值（红色条）。这些结果是在消解过程中不使用 HF 获得的

在 8800 ICP-MS/MS 上使用 O₂ 池气体和 MS/MS 模式以相似的质量转移方法测定 NIST 1547 桃叶和 NIST 1515 苹果叶中的 As 和 Se，其中在浓度为 mg/kg 级的 REE 中包含低至 µg/kg 级的 As 和 Se [6]。

通常，环境样品中的 REE 含量较低，但是使用 MS/MS 模式以 O₂ 作为反应池气体测定 As 和 Se，对于高浓度 REE 的意外情况，避免了由于高估这两种重要元素浓度所带来的潜在风险。

在本研究中，Agilent 8800 ICP-MS/MS 作为一种常规工具用于分析土壤和沉积物消解物中的 28 种元素（包括 As 和 Se）。

实验部分

仪器

使用了标准 Agilent 8800 ICP-MS/MS，其配备有石英雾化室、玻璃同心雾化器、在线内标 (ISTD) 添加组件包和 Ni 接口锥。HMI 技术是 Agilent 8800 的标准配置，能够分析基质含量达百分级水平的样品（如未稀释的海水）[7]。等离子体条件根据样品的类型和预期的基质水平进行选择，使用 ICP-MS MassHunter 软件的“预设等离子体”功能实现。该分析采用预设等离子体条件 HMI-4，其中编号 4 表示近似气溶胶稀释倍数。

采集条件

多重调谐方法用于土壤样品的多元素分析，从而使所有元素均可在最佳反应池气体模式下得以采集。He 模式用于除 S、Se 和 As 之外的所有元素，这三种元素在 O₂ 模式下测定。该方法基于一个适用于土壤样品的标准预设方法（“EPA6020”），改进后包括 O₂ 反应池气体模式。选择预设的等离子体条件“HMI-4”，可提供 Ce 氧化物比率为 0.4-0.5% 的稳定等离子体条件，适用于分析土壤消解物和地下水。HMI 设置自动将预定义和校准参数应用于 RF 功率、采样深度、载气流速和稀释气流速，为目标样品类型提供精确且一致的等离子体条件。透镜电压自动调谐至灵敏度最佳状态。表 1 汇总了仪器操作参数。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作条件

参数	设置	
	He 模式	O ₂ 模式
等离子体条件		HMI-4
RF 功率 (W)		1600
采样深度 (mm)		10
载气流速 (L/min)		0.57
稀释气流速 (L/min)		0.34
提取电压 1 (V)		0
提取电压 2 (V)		-200
Omega 透镜电压 (V)		8.0
Omega 偏置电压 (V)		-115
反应池气体流速 (mL/min)	5.0	0.3 (占满量程的 30%)
KED (V)	5	-7

阴影部分的参数通过选择预设等离子体条件 HMI-4 进行预定义。

试剂

有证标准物质

本研究中对购自 High-Purity Standards Inc. (Charleston, SC, USA) 的五种土壤和沉积物 CRM 进行了分析。这些 CRM 包括 CRM 河流沉积物 A、CRM 河流沉积物 B、CRM 河口沉积物、CRM 土壤 A 和 CRM 土壤 B。

标样

校准标样由安捷伦多元素环境校准标样（部件号 5183-4688）配制而成，该标样包含 1000 ppm Fe、K、Ca、Na、Mg 和 10 ppm Ag、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Th、Tl、U、V 和 Zn。汞校准标样由购自 Kanto Chemicals (Tokyo, Japan) 的原子吸收光谱级单元素 Hg 标准品配制而成。硫和磷校准标样由 Spex 单元素 S 和 P 标准品 (SPEX CertiPrep, NJ, USA) 配制而成。内标溶液由安捷伦 ICP-MS 系统内标储备溶液（部件号 5188-6525）配制而成，将其稀释 250 倍并通过在线内标 (ISTD) 添加组件包添加至样品中。所有溶液均在 1% HNO₃ 和 0.5% HCl 中配制，所用酸均为购自 Kanto Chemicals 的电子 (EL) 级酸。

大多数元素的校准范围为 0 至 100 ppb，Hg 的校准范围为 0 至 2 ppb，而 Na、Mg、Al、P、S、K、Ca 和 Fe 的校准范围为 0 至 10 ppm。

样品分析与质量控制方案

该序列包括一个初始的多水平校准，其涵盖了目标分析物的典型范围；随后是一个质量控制模块，其中包含初始校准空白 (ICB) 校验溶液、低浓度初始校准验证 (LLICV) 溶液和初始校准验证 (ICV) 溶液。经过校准和初始 QC 校验后，13 个样品块按照如图 2 所示的流程进行分析；每个样品块包括 10 个样品（土壤 A、土壤 B、河口沉积物、河流沉积物 A、河流沉积物 B 各两个）。在每组 10 个真实样品后，一个包含连续校准空白 (CCB) 样品和连续校准验证 (CCV) 样品的周期块自动插入序列中。

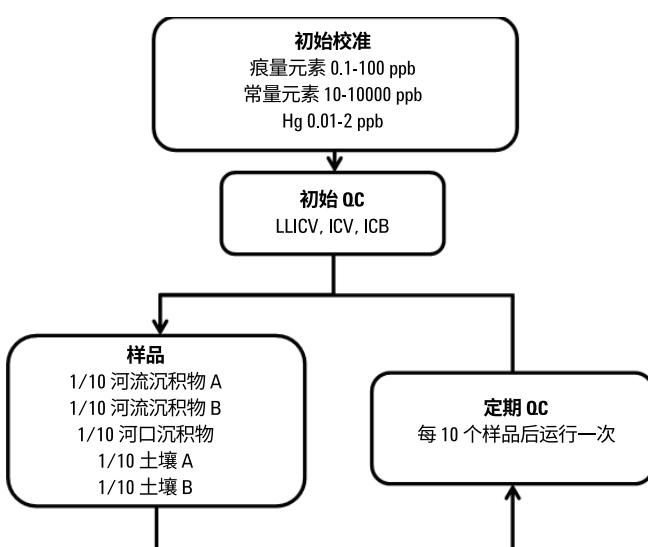


图 2. 校准标样、样品和 QC 溶液序列在一个 12 h 的分析序列中完成分析。不断重复样品列表，每运行 10 个样品后自动插入定期 QC 序列

在约 12 h 内所分析的校准标样、QC 样品和土壤样品的总数为 177 个。样品间的运行时间为 4 min，其中包括 15 s 针头冲洗和 50 s 样品引入系统冲洗。

表 2 详细列出了用于所测量的所有分析物的所选同位素、积分时间、内标参比元素和方法性能指标。

表 2. 所分析元素的详细信息

分析物	同位素	池模式	积分时间 (s)	内标	LLICV (ppb)	LLICV 回收率 (%)	MDL (ppb)	PQL (ppb)
Be	9	He	3	6 Li	0.5	94	0.06	0.18
Na	23	He	0.1	45 Sc	10	103	0.98	2.9
Mg	24	He	0.1	45 Sc	10	106	0.73	2.2
Al	27	He	0.1	45 Sc	10	99	1.00	3.0
P	31	He	1	45 Sc	20	93	3.20	9.6
K	39	He	0.1	45 Sc	50	123	7.50	22.5
S	32	O ₂ (32 → 48)	0.1	74 → 90 Ge	20	104	4.10	12
Ca	44	He	0.1	45 Sc	100	87	2.70	8.1
V	51	He	0.3	74 Ge	0.2	118	0.021	0.063
Cr	52	He	0.3	74 Ge	0.5	128	0.040	0.12
Mn	55	He	0.3	74 Ge	0.5	97	0.062	0.19
Fe	56	He	0.1	74 Ge	10	115	0.45	1.4
Co	59	He	0.3	74 Ge	0.1	104	0.017	0.051
Ni	60	He	0.3	74 Ge	0.2	115	0.049	0.15
Cu	63	He	0.3	74 Ge	0.1	91	0.021	0.063
Zn	66	He	0.3	74 Ge	0.2	80	0.063	0.19
As	75	O ₂ (75 → 91)	1	74 → 90 Ge	0.2	123	0.024	0.072
Se	78	O ₂ (78 → 94)	3	74 → 90 Ge	0.2	120	0.049	0.15
Mo	95	He	0.3	115 In	0.1	105	0.022	0.066
Ag	107	He	0.3	115 In	0.1	111	0.015	0.045
Cd	111	He	3	115 In	0.1	104	0.012	0.036
Sb	121	He	0.3	115 In	0.1	107	0.011	0.033
Ba	135	He	0.3	115 In	0.2	95	0.055	0.17
Hg	201	He	1	193 Ir	0.01	92	0.003	0.009
Tl	205	He	0.3	175 Lu	0.1	107	0.008	0.024
Pb	208	He	0.3	175 Lu	0.1	94	0.009	0.027
Th	232	He	0.3	175 Lu	0.1	97	0.007	0.021
U	238	He	0.3	175 Lu	0.1	102	0.009	0.027

结果与讨论

方法检测限 (MDL)、实际定量限 (PQL) 和 LLICV 回收率

每个元素的 MDL 为对低浓度标准品重复测定 10 次，取标准偏差的 3 倍（痕量元素：0.1 ppb，矿物元素：10 ppb，Hg：0.01 ppb）。PQL 为 MDL 的三倍。结果汇总于表 2 中。该方法提供了优异的灵敏度（大多数元素的 PQL 处于 ppt 范围内），且其操作条件还可提供高基质耐受性。LLICV 校验结果也示于表 2 中，表明所有元素的回收率均处于 EPA 6020A 所要求的 ±30% 的范围内。

ISTD 和 CCV 稳定性

图 3 显示了在 12 小时内分析 130 个土壤和沉积物样品所得的内标信号的稳定性。所有样品的内标回收率均在 EPA6020 要求的初始校准标样值的 30% 至 120% 的范围内。这些内标回收率可与 ICP-QMS 常规分析所得结果相媲美，这证明 ICP-MS/MS 与 ICP-QMS 具有同等的稳定性。

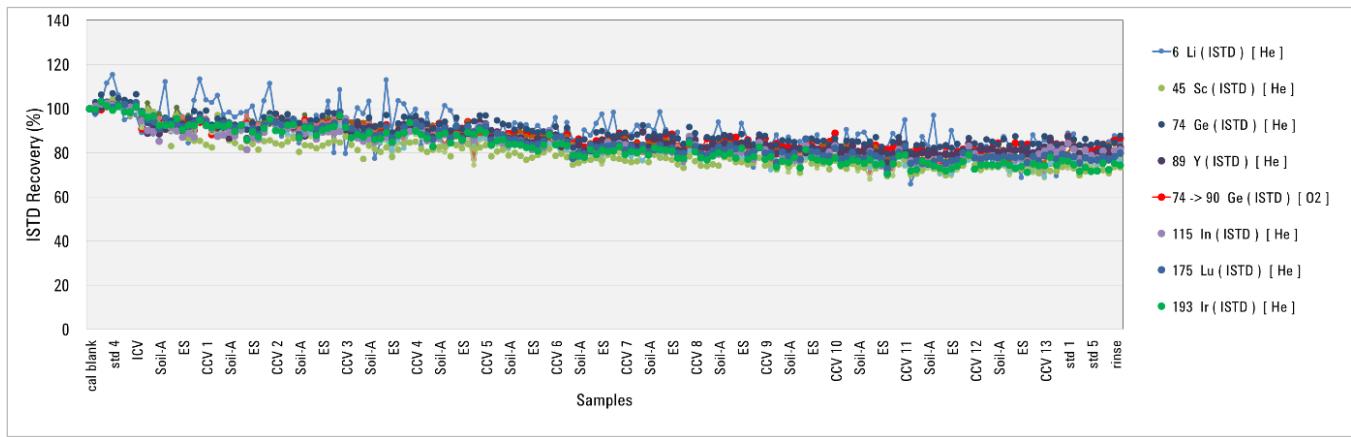


图 3. 12 小时内 130 个土壤/沉积物样品（以及校准标样和 QC 样品）的内标信号稳定性

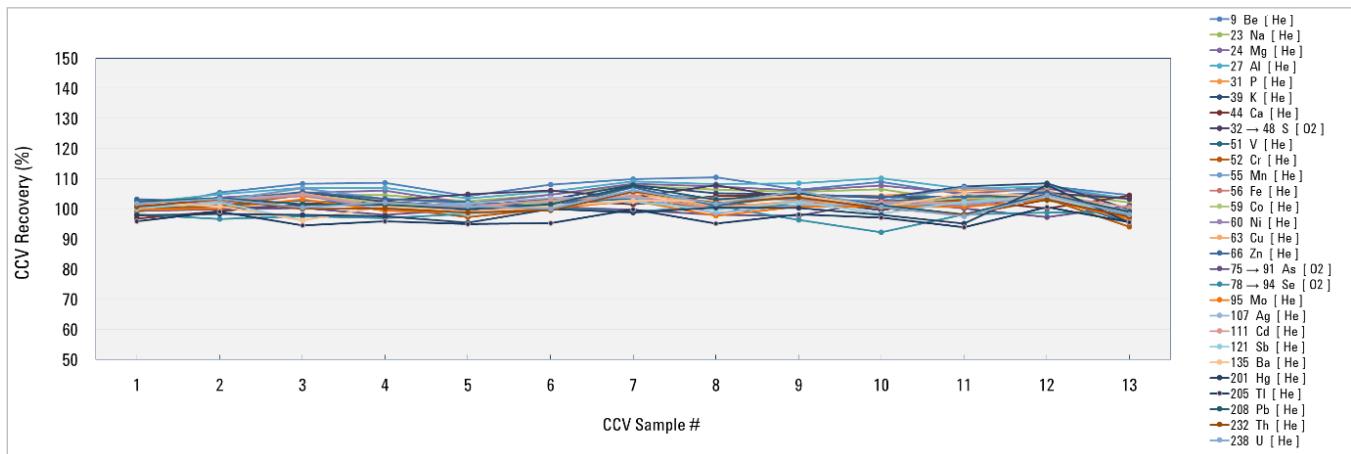


图 4. 在 12 小时的分析时间内获得的所有元素的 CCV 回收率

校准标样的中点浓度用作 CCV 溶液。12 小时内得到的所有元素的 CCV 回收率均处于标准值 $\pm 10\%$ 以内，如图 4 所示。在 12 小时分析周期中获得的 CCV 回收率检测结果满足 EPA 6020A 的标准，再次证明 Agilent 8800 具有高基质耐受性，适用于常规土壤/沉积物分析。

CRM 回收率

将五种土壤和沉积物 CRM 作为未知样品进行分析，以此评估方法的准确度。在批处理中，每种 CRM 测量 26 次。计算平均浓度和相对标准偏差 (%RSD)，并与标准值进行比较，结果如表 3 所示。所有元素的平均浓度与标准值具有良好的一致性，在 12 小时分析中获得的大多数 RSD 远低于 5%。

表3. 所分析的五种CRM中所有认证元素的平均测定值、%RSD和平均回收率。空白单元格表明无标准值

	河流沉积物A(1/10, n=26)				河流沉积物B(1/10, n=26)				河口沉积物(1/10, n=26)			
	平均浓度(ppb)	RSD(%)	标准值(ppb)	平均回收率(%)	平均浓度(ppb)	RSD(%)	标准值(ppb)	平均回收率(%)	平均浓度(ppb)	RSD(%)	标准值(ppb)	平均回收率(%)
⁹ Be	ND				ND				2.1	5.5	2.0	106
²³ Na	5191	2.6	5000	104	5019	3.3	5000	100	20862	2.4	20000	104
²⁴ Mg	7292	2.6	7000	104	12036	3.2	12000	100	10553	2.7	10000	106
²⁷ Al	25862	2.4	25000	103	58736	3.1	60000	98	70884	2.7	70000	101
³¹ P	ND				995	3.4	1000	99	520	2.4	500	104
³² S	ND				ND				ND			
³⁹ K	15623	2.2	15000	104	19868	3.3	20000	99	15568	2.7	15000	104
⁴⁴ Ca	28860	2.1	30000	96	28663	1.6	30000	96	7760	3.2	8000	97
⁵¹ V	26	2.6	25	105	97	3.6	100	97	103	2.9	100	103
⁵² Cr	29792	2.7	30000	99	1381	4.1	1500	92	83	3.0	80	104
⁵⁵ Mn	809	2.2	800	101	571	3.4	600	95	399	2.9	400	100
⁵⁶ Fe	120085	2.7	120000	100	38968	3.0	40000	97	35335	3.3	35000	101
⁵⁹ Co	11	2.9	10	106	15.2	3.1	15	101	10.8	2.8	10	108
⁶⁰ Ni	52	2.8	50	103	49.4	3.0	50	99	30.7	3.2	30	102
⁶³ Cu	102	2.9	100	102	97.6	3.1	100	98	20.2	3.1	20	101
⁶⁶ Zn	1499	2.5	1500	100	480	2.9	500	96	151	2.9	150	101
⁷⁵ As	60	3.6	60	100	19.7	3.8	20	99	10.5	3.6	10	105
⁷⁸ Se	2.0	3.6	2.0	101	1.0	7.1	1.0	96	4.9	3.0	5.0	99
⁹⁵ Mo	0.19	10.5			0.27	9.9			ND			
¹⁰⁷ Ag	0.15	9.0			0.17	7.3			0.015	16.4		
¹¹¹ Cd	10.3	2.0	10	103	3.1	2.3	3.0	103	0.11	4.5		
¹²¹ Sb	50.8	2.1	50	102	4.2	3.3	4.0	104	0.58	4.4		
¹³⁵ Ba	50.9	2.1	50	102	397	2.8	400	99	1.5	5.4		
²⁰¹ Hg	ND				ND				ND			
²⁰⁵ Tl	0.97	2.0	1.0	97	1.15	1.8	1.0	115	ND			
²⁰⁸ Pb	719	2.1	700	103	197	3.1	200	99	30.7	2.6	30	102
²³² Th	2.1	3.1	2.0	106	10	3.4	10	99	10.4	2.5	10	104
²³⁸ U	1.0	2.4	1.0	104	2.9	3.3	3.0	98	ND			

表3接下页

表3. (续) 所分析的五种 CRM 中所有认证元素的平均测定值、%RSD 和平均回收率。空白单元格表明无标准值

	土壤 A (1/10, n=26)				土壤 B (1/10, n=26)			
	平均浓度 (ppb)	RSD (%)	标准值 (ppb)	平均回收率 (%)	平均浓度 (ppb)	RSD (%)	标准值 (ppb)	平均回收率 (%)
⁹ Be	ND				ND			
²³ Na	7292	2.6	7000	104	10449	2.1	10000	104
²⁴ Mg	7341	2.6	7000	105	8444	2.2	8000	106
²⁷ Al	51034	2.5	50000	102	71051	2.6	70000	102
³¹ P	1042	2.0	1000	104	1034	2.5	1000	103
³² S	ND				ND			
³⁹ K	20678	2.3	20000	103	21678	2.2	21000	103
⁴⁴ Ca	33670	1.8	35000	96	12209	3.2	12500	98
⁵¹ V	10.4	3.4	10	104	82	2.4	80	103
⁵² Cr	ND				41	2.5	40	102
⁵⁵ Mn	10.9	3.0	10	109	9650	2.7	10000	97
⁵⁶ Fe	20215	2.2	20000	101	35350	2.5	35000	101
⁵⁹ Co	0.33	3.1			11	2.2	10	107
⁶⁰ Ni	30.2	2.6	30	101	21	2.5	20	104
⁶³ Cu	30.2	2.4	30	101	307	2.3	300	102
⁶⁶ Zn	101	2.3	100	101	6767	2.4	7000	97
⁷⁵ As	20.4	3.0	20	102	614	5.5	600	102
⁷⁸ Se	1.0	6.2	1.0	99	ND			
⁹⁵ Mo	ND				0.21	12.6		
¹⁰⁷ Ag	0.038	17.3			0.075	12.7		
¹¹¹ Cd	0.37	2.9	0.30	125*	21	2.1	20	103
¹²¹ Sb	3.2	3.5	3.0	106	41	1.9	40	104
¹³⁵ Ba	513	2.6	500	103	724	1.7	700	103
²⁰¹ Hg	0.018				ND			
²⁰⁵ Tl	ND				0.15	3.4		
²⁰⁸ Pb	41	2.4	40	101	6080	1.7	6000	101
²³² Th	10	2.2	10	103	10	1.9	10	102
²³⁸ U	1.0	2.5	1.0	102	25	1.9	25	102

ND: 低于检测限

* 此前的一项研究 [8] 也显示土壤 A 中的 Cd 回收率过高, 表明参考值可能存在偏差。Cd 结果偏高并非由于 MoO 的干扰, 因为 He 模式能够成功去除 MoO, 且该样品中的 Mo 浓度很低 (< DL)

结论

高基质样品（如土壤和沉积物）中含有最宽范围的痕量和常量元素种类，具有 HMI 的 Agilent 8800 ICP-MS/MS 提供了此类常规分析所需要的稳定性和基质耐受性。在 O₂ 反应池气体和 MS/MS 质量转移模式下，影响痕量砷和硒测定的双电荷 REE 干扰得以消除。大多数其他元素在 He 模式下进行测定，已证实能够去除复杂多变的基质中常见的基质多原子干扰。

尽管并非所有土壤、沉积物和食品中均含有高浓度的 REE，但是在使用常规四极杆 ICP-MS 分析此类样品时，REE 的存在会导致 As 和 Se 获得假阳性结果。使用 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式提高了环境与食品样品中 As 和 Se 测量结果的可靠性，而这些样品通常含有复杂多变的高 TDS 基质。此外，利用预设方法和自动调谐大大简化了方法开发，确保获得可重现的性能，不受操作者经验的影响。

参考文献

1. Ed McCurdy and Glenn Woods, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19, 607-615
2. Agilent 8800 ICP-MS/MS 应用手册第二版，2015，5991-2802CHCN
3. Silvia D. Fernandez et al, *Anal. Chem.*, 2012, 84, 5851-5857
4. Takeshi Ohno and Yasuyuki Muramatsu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 347-351
5. Glenn Woods, 安捷伦科技公司应用简报，2014，5991-5270EN
6. Brian P. Jackson et al, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 1179-1183
7. Steve Wilbur 和 Craig Jones, 安捷伦科技公司应用简报，2010，5990-5514CHCN
8. Kazuo Yamanaka 和 Steve Wilbur, 安捷伦科技公司应用简报，2014，5991-5208EN

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、
展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015
2015年11月4日，中国出版
出版号：5991-6409CHCN



Agilent Technologies