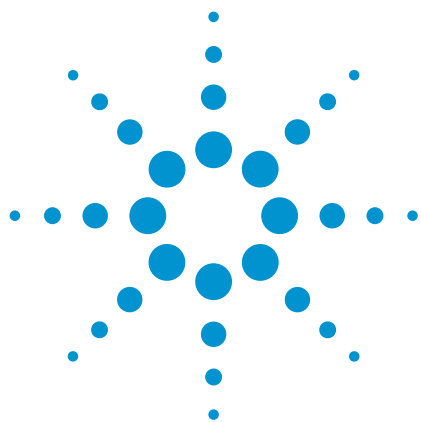




Agilent 7900 ICP-MS 简化饮用水分析

应用简报

环境

作者

Tetsushi Sakai

安捷伦科技公司，日本

Ed McCurdy

安捷伦科技公司，英国



前言

确保饮用水质量是全球公共卫生组织的主要目标。大多数发达国家已经颁布了相关法规和监测项目以确保饮用水供应不受潜在的有害化学品和生物体的影响。法规通常包括各种无机组分的最大允许浓度。一般会对供应到家庭中的经处理的水以及用作饮用水引水的水源（河流、水库、湖、地下水以及某些地区用于脱盐的海水）中的痕量金属进行常规监测。由于必须测定的分析物数目众多，许多元素的限量浓度极低，再加上全国或区域性的水质监测项目涉及样品数目极多，快速多元素分析技术——电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 得到了广泛的应用。



Agilent Technologies

不同国家/地区对饮用水中的分析物元素种类以及限量浓度的要求各不相同。大部分法规规定，As、Cd、Hg 和 Pb 等潜在的有毒痕量元素需控制在低的 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 水平，B、Fe、Cu 和 Zn 等危害较小的元素可控制在几百甚至几千个 $\mu\text{g/L}$ 。某些常量元素，如 Na 和 K 则没有设定最大允许浓度限值，但是某些国家/地区也对它们进行了常规监测。世界卫生组织 (WHO) 颁布的饮用水质量指南 (1996, 1998) 中包括的建议已被许多发达国家/地区采用。在美国，根据 1974 年制定的安全饮水法 (SDWA)，饮用水质量由美国环境保护局 (USEPA) 监管。在欧盟，人们根据 1998 年 11 月 3 日颁布的理事会指令 98/83/EC 对饮用水质量进行监管，而天然（水源）水的质量则受水框架指令 (2000/60/EC 及 2008/32/EC 的修正案) 的控制。在日本，自 1957 年来，相关部门遵照日本自来水法案对饮用水质量进行监管，在中国，饮用水质量标准 GB5749-2006 对最大允许限值作了规定。

表 1 给出了世界各地或特定国家/地区采用的不同法规中的饮用水分析物列表以及最大允许浓度。

一般来说，为了涵盖所有元素和测定浓度，开展饮用水质量常规监测的实验室都拥有多种分析技术。通常包括用于快速多元素分析的 ICP-OES（从 ppm 到 ppb）、用于低浓度痕量元素分析的石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS)（从 ppb 到高 ppt 水平）、用于测定 ppb 到 ppt 范围的 As、Se 和 Hg 等特定元素的氢化物发生器、冷蒸汽 (CV) AAS 或原子荧光 (AFS) 等技术的组合。然而，随着水质检测需求的不断增加以及更加严格的标准的出台，商业及政府检测实验室更加关注改善检测限、缩短样品周转时间以及提高总体通量。这使得 ICP-MS 在饮用水常规监测中得到了更为广泛的认可，

因为它只需一次测量即可分析全部元素，无需使用多种独立的技术。这种仪器整合减轻了对单元素技术的依赖，从而使饮用水实验室可简化无机分析工作流程，大大提高分析的效率和成本效益。

长期以来，ICP-MS 一直以其低检测限和宽元素覆盖范围而受到推崇。近年来 ICP-MS 技术不断发展，不仅大大扩展了动态范围上限（可实现 Na、K 和 Ca 等常量元素的常规测量），而且提高了样品通量，同时也解决了样品基质和溶液组分引起的多原子干扰问题。这意味着现代 ICP-MS 系统可在大型的饮用水监测项目中作为准确、高通量测定所有监管元素的常规分析工具。

Agilent 7900 ICP-MS 是常规环境样品分析的性能标杆，其卓越的基质耐受能力和先进的碰撞/反应池 (CRC) 技术能够消除影响饮用水中 Cr、As、Se 和 Cd 等监管痕量元素的多原子干扰。Agilent ICP-MS MassHunter 软件具有简单的自动调谐功能，方法向导则可自动化方法设置过程，确保任何用户都能创建优化可靠的方法。对于高通量实验室来说，选配的集成样品导入系统 (ISIS 3) 采用不连续进样，可使样品运行时间缩短至大约 1 分钟或甚至更短。

7900 ICP-MS 中的第 4 代 CRC——八极杆反应池系统 (ORS⁴) 可提供优化的氦气 (He) 碰撞模式操作条件。小体积的池和八极杆离子导杆可通过动能歧视 (KED) 提供出色的干扰去除能力，在使用惰性池气体时还可保持高的离子传输效率。

He 模式简单通用，是去除高盐样品基质或复杂多样的样品基质中多个未知的多原子干扰的首选方法。在 He 模式下，利用 ORS⁴ 可帮助 7900 ICP-MS 在同一套条件下即可去除所有常见的多原子干扰，无需用户针对不同样品进行设置，也无需进行任何数学干扰校正。其结果就是方法设置更简单，检测限更低，分析速度更快，而且准确度更高。在 He 模式下，甚至可以测定受高强度等离子体干扰的低浓度 Fe

和 Se 等元素（在 m/z 56 处 ArO^+ 干扰 Fe^+ ，在 m/z 78 处 Ar_2^+ 干扰 Se^+ ），检测限可达 ng/L (ppt) 级。

对于海水和含盐地下水等高基质样品分析来说，配上超高基质进样 (UHMI) 选件的 7900 ICP-MS 可将基质耐受扩展至 25% 总溶解态固体 (TDS)，这一耐受水平比传统 ICP-MS 0.2% 或 2000 ppm 的可接受最大盐限值高 100 倍 [1]。

表 1. 世界各地饮用水监管分析物及其最大允许浓度，以及 Agilent 7900 ICP-MS 的 3.14 倍标准偏差方法检测限 (MDL[†])。为了方便比较，所有数据均用 $\mu g/L$ (ppb) 表示

分析物	典型的 Agilent 7900 ICP-MS 同位素	WHO 饮用水 质量指南 ($\mu g/L$)	USEPA SDWA 最高污染物水平 (MCL) ($\mu g/L$)	EC 饮用水指令 98/83/EC ($\mu g/L$)	日本饮用水 质量标准 ($\mu g/L$)	中国饮用水标准 GB 5749-2006 ($\mu g/L$)	Agilent 7900 ICP-MS MDL [†] ($\mu g/L$)
铝 (Al)	27	-	50 - 200*	200*	200	200	0.007
锑 (Sb)	121	20	6	5	15*	5*	0.004
砷 (As)	75	10**	10	10	10	10	0.008
钡 (Ba)	137	700	2000	-	-	700*	0.007
铍 (Be)	9	-	4	-	-	2*	0.005
硼 (B)	10	500**	-	1000	1000	500*	0.005
镉 (Cd)	111	3	5	5	10	5	0.003
铬 (Cr)	52	50**	100	50	50 as Cr (VI)	50 as Cr (VI)	0.004
铜 (Cu)	63	2000	1000*	2000	1000	1000	0.005
铁 (Fe)	56	-	300*	200*	300	300	0.004
铅 (Pb)	208 ^{††}	10	15	10	10	10	0.002
锰 (Mn)	55	400	50*	50*	50	100	0.009
汞 (Hg)	202	6	2	1	0.5	1	0.001
钼 (Mo)	95	70	-	-	70**	70*	0.006
镍 (Ni)	60	70	-	20	10*	20*	0.010
硒 (Se)	78	10	50	10	10	10	0.015
银 (Ag)	107	-	100*	-	-	50*	0.002
钠 (Na)	23	-	-	200 mg/L*	200 mg/L	200 mg/L*	0.047
铊 (Tl)	205	-	2	-	-	0.1*	0.002
铀 (U)	238	15**	30	-	2*	-	0.002
锌 (Zn)	66	-	5000*	-	1000	1000	0.011

* 二级标准，指示性参数或有限的检测要求

** 暂定指导值

[†] 按照 USEPA 方法 200.8 计算 MDL

^{††} Pb 的数据基于 208、207 和 206 同位素之和

实验部分

使用 Agilent 7900 ICP-MS 分析包括世界各地饮用水质量法规中列出的全部元素在内的多种分析物。采用通用等离子体模式，ICP-MS MassHunter 软件中内含的饮用水分析预设方法包含了该模式。先运行一系列与目标样品类型相似的溶液以摸索锥体条件，然后使用 ICP-MS MassHunter 软件中的自动调谐功能对仪器进行优化，优化后的操作条件见表 2。分别在无气体模式和 He 模式下进行自动调谐，除了反应池气体流速和池电压外，其他仪器参数基本保持不变。由于预设方法中已经定义了反应池气体流速和动能歧视，因此无需进一步调谐。从表 2 可以看出，不同池模式下调谐条件始终不变，使得 7900 ICP-MS 使用起来非常简单。这一点对于常规实验室来说非常重要，因为这些实验室中一种分析技术可能会由多个经验水平不同的操作者使用。

使用 1% HNO₃ 和 0.5% HCl 的酸基质制备校准标样，以确保 Ag、Sb 和 Hg 元素的稳定性。以前，在制备 ICP-MS 的样品时一直避免使用 HCl，因为会形成影响 As、Se、Cr 和 V 的 Cl 干扰物。但是，在 He 模式下 ORS⁴ 能够将这些干扰去除至背景水平，在一种反应池气体模式下即可可靠测定所有受干扰的元素，而且无需使用氢气或其他反应性气体。通常会在无气体模式下测定不受干扰的低质量数元素，但是，如果为了最大限度提高样品通量而要求使用一种分析模式时，拥有出色灵敏度的 7900 ICP-MS 甚至可以在 He 模式下测定这些分析物。

表 2. Agilent 7900 ICP-MS 饮用水分析的自动调谐操作条件

	无气体模式	He 模式	高能量 He 模式
等离子体模式	通用		
提取电压 2 (V)	-150		
Omega 偏置电压 (V)	-80		
Omega 透镜电压 (V)	8.8		
偏转透镜电压 (V)	13.4	0	-74.6
动能歧视电压 (V)	5		7
反应池气体流速 (mL/min)	0.0	4.3	10

注：其他操作参数由预设方法预定义或由自动调谐设置

结果和讨论

几种痕量元素的代表性校准曲线见图 1 和图 2。图 1 为 V 和 As 的校准曲线，这两种元素都受氯基质的多原子重叠干扰（在 m/z 51 处 ClO^+ 干扰 V^+ ，在 m/z 75 处 ArCl^+ 干扰 As^+ ）。由图 1 中的校准曲线可见，V 和 As 的仪器检测限 (IDL) 为低的 ng/L (ppt) 级，这表明 7900 ICP-MS 在 He 模式下可有效去除 Cl 干扰物。在其他池模式下很难去除这些干扰，通常要求使用 NH_3 或 O_2 等反应性强的池气体，但这些气体不适合多元素分析。

图 2 给出了痕量元素 Cd 和 Hg 的校准曲线，在大部分饮用水法规中这两种元素的最大允许浓度最低。为了最大限度提高灵敏度，通常会在无气体模式下测定这两种元素，但是它们都会受某些天然基质多原子重叠干扰（在 m/z 111 处 MoO^+ 干扰 Cd^+ ，在 m/z 202 处 WO^+ 干扰 Hg^+ ），因此如果能维持灵敏度，最好在 He 模式下对它们进行测定。7900 ICP-MS 采用了全新设计的接口真空配置、全新的离子透镜以及高增益正交检测器系统 (ODS)，不仅灵敏度更高，背景更低，在 He 模式下更能获得极低的检测限。两种元素都获得了几个 ppt 或亚 ppt 级的 IDL（见图 2），充分证明这些痕量分析物在 7900 ICP-MS 的 He 模式下可获得出色的灵敏度和低的背景。

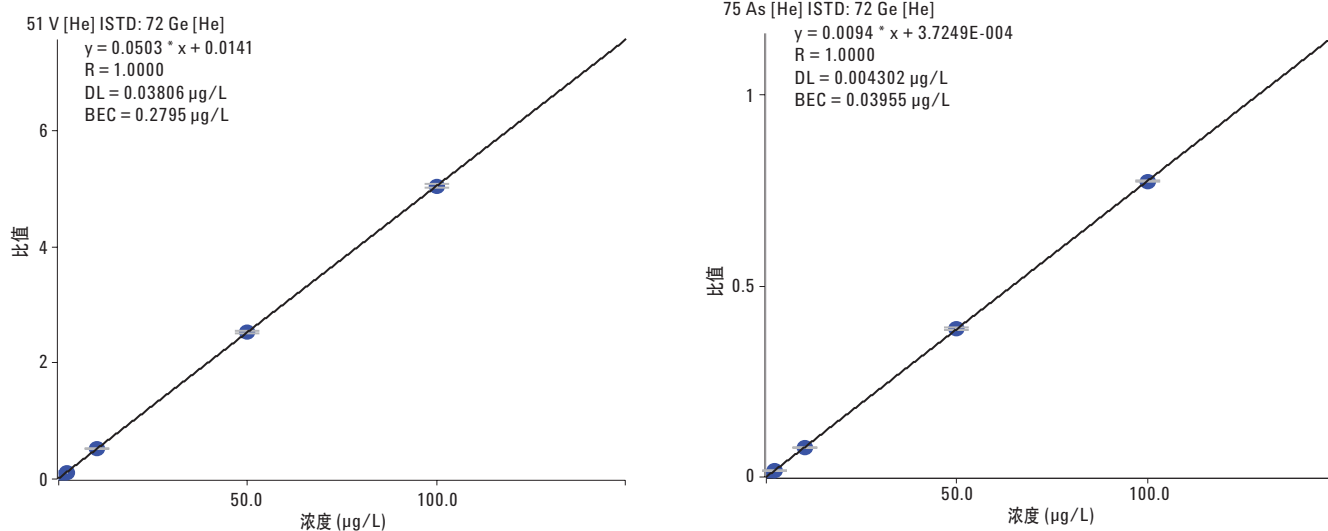


图 1. He 模式下 V 和 As 的校准曲线，可以看出饮用水方法的 Cl 干扰得到了降低。所有标样均含 1% HNO_3 和 0.5% HCl

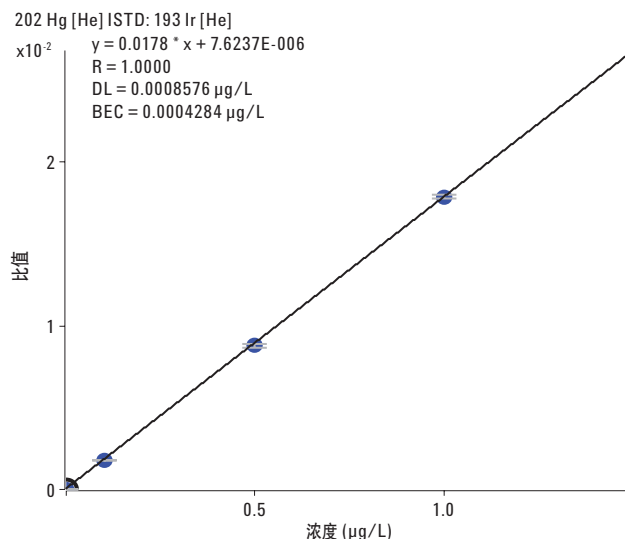
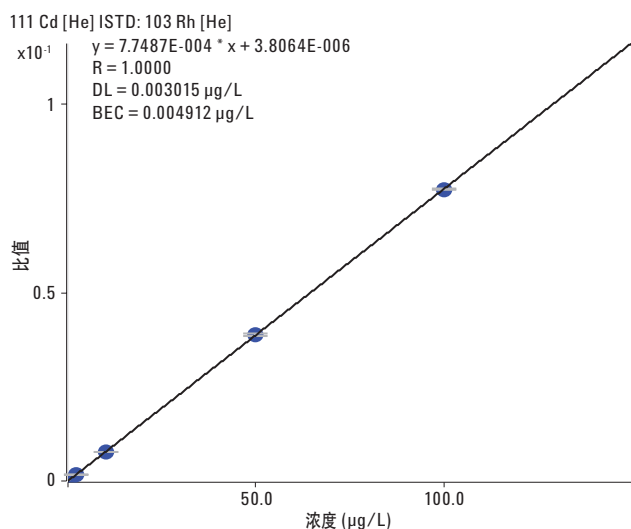


图 2. 使用饮用水方法时低浓度水平元素 Cd 和 Hg 的校准曲线，可以看出 He 模式下获得了几 ppt 或亚 ppt 级的仪器检测限，而且低浓度下表现出了卓越的精密度和线性

饮用水所有监管元素在 7900 ICP-MS 上的典型方法检测限（单位 $\mu\text{g/L}$ (ppb)）见表 1。这些 MDL 并不是在高度优化的条件下实现，而是在常规样品分析使用的自动调谐功能所获得的默认稳定等离子体条件 ($\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ \sim 1\%$) 下实现。根据 USEPA 方法 200.8 的要求，使用 3.14 倍标准偏差方法（对浓度为 3~5 倍预期 MDL 的加标水空白进行 7 次独立测量，然后将测定结果的标准偏差乘以 3.14）计算 MDL。

饮用水可以被认为是低基质样品，但是某些瓶装矿泉水会含几百甚至几千 mg/L (ppm) TDS。在本研究中，我们使用了两种典型矿泉水，它们的 TDS 水平大约为 350 ppm (MW1) 和 100 ppm (MW2)。分别对这两种样品进行加标和不加标的重复测定，同时夹杂着测定了认证参比物质 NIST 1643e（水中痕量元素）和 QC 样品（CCV 和 CCB）。在 12 多个小时内对由矿泉水、NIST 1643e 参比水以及 QC 样品组成的序列进行了连续分析。

整个序列定期测定的所有监管分析物的连续校准验证样品 (CCV) 回收率见图 3。所有 CCV 回收均落在 EPA 方法 200.8 定义的 $\pm 10\%$ 范围内。

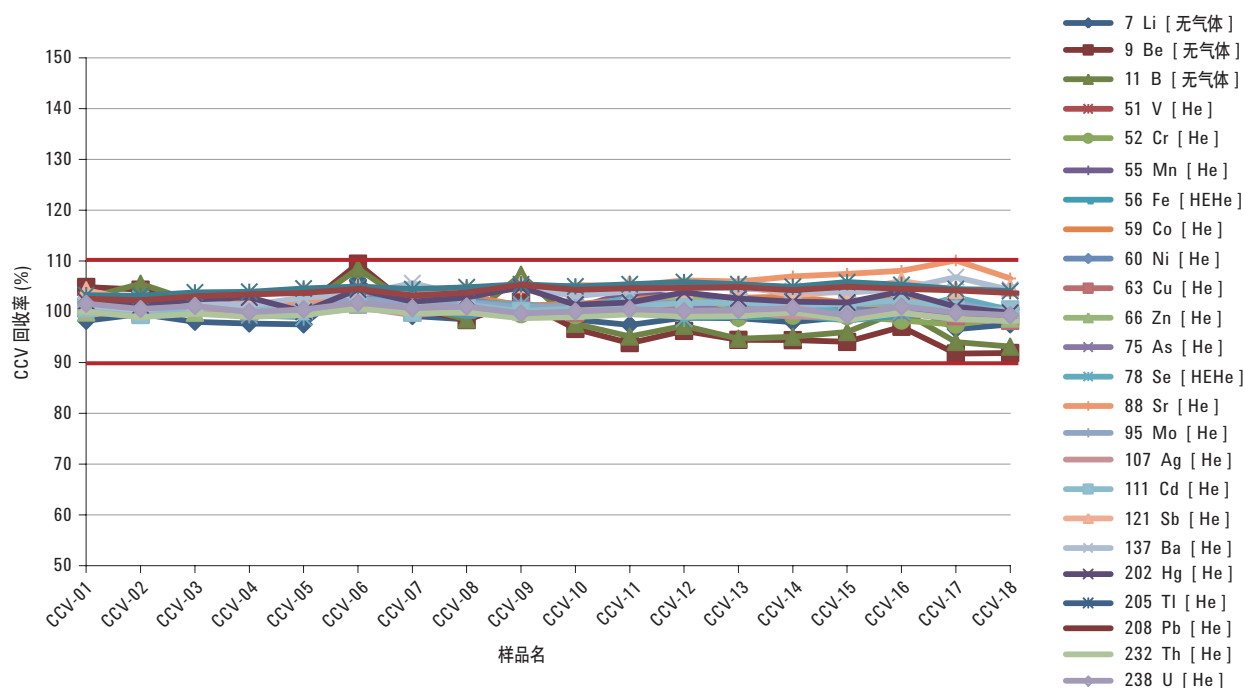


图 3. 12 小时序列分析的 CCV 回收率 (20 µg/L, Hg: 0.5 µg/L)。红线为 $\pm 10\%$ 控制限

表 3 列出了序列中对 NIST 1643e 进行 40 次独立测量时的分析物、方法信息、回收率以及相对标准偏差 (% RSD)。表 3 中的数据包括其他几种具有 NIST 1643e 标准值且在饮用水中经常监测的元素（即使饮用水法规中并没有包括这些元素）。所有元素的回收率均落在标准值的 $\pm 10\%$ 范围内，而且大部分元素甚至落在 $\pm 5\%$ 范围内。在 12 小时的序列分析过程中大部分元素的稳定性优于 2 % RSD，说明可使用 7900 ICP-MS 对大批量的饮用水样品进行常规测定。

表 3. NIST 1643e 的分析物、质量数、池模式、内标 (ISTD)、定量结果以及回收率 (在 12 小时的序列中测定 40 次)

元素	质量数	池模式	ISTD	实测浓度 (µg/L, n=40)	RSD (%)	标准值 (µg/L)	± (µg/L)	回收率 (%)
Li	7	无气体	Li6	17.01	3.2	17.4	1.7	97.8
Be	9	无气体	Li6	12.98	6.0	13.98	0.17	92.9
B	11	无气体	Li6	142.6	5.4	157.9	3.9	90.3
Na	23	无气体	Sc	19767	3.6	20740	260	95.3
Mg	24	无气体	Sc	7935	3.5	8037	98	98.7
Al	27	无气体	Sc	142.3	3.5	141.8	8.6	100.3
K	39	He	Sc	2004	0.5	2034	29	98.6
Ca	44	He	Sc	31859	0.5	32300	1100	98.6
V	51	He	Ge	37.51	1.0	37.86	0.59	99.1
Cr	52	He	Ge	20.09	1.5	20.4	0.24	98.5
Mn	55	He	Ge	37.86	0.8	38.97	0.45	97.2
Fe	56	HE He	Ge	95.58	0.9	98.1	1.4	97.4
Co	59	He	Rh	26.27	0.6	27.06	0.32	97.1
Ni	60	He	Rh	59.62	0.8	62.41	0.69	95.5
Cu	63	He	Rh	21.26	0.8	22.76	0.31	93.4
Zn	66	He	Rh	73.18	0.7	78.5	2.2	93.2
As	75	He	Ge	58.06	0.9	60.45	0.72	96.1
Se	78	HE He	Ge	11.22	2.0	11.97	0.14	93.7
Sr	88	He	Rh	326.1	1.7	323.1	3.6	100.9
Mo	95	He	Rh	122.3	0.6	121.4	1.3	100.7
Ag	107	He	Rh	0.99	1.2	1.062	0.075	92.9
Cd	111	He	Rh	6.22	0.9	6.568	0.073	94.8
Sb	121	He	Tb	57.10	0.7	58.3	0.61	97.9
Ba	137	He	Tb	514.4	1.0	544.2	5.8	94.5
Tl	205	He	Ir	7.48	1.2	7.445	0.096	100.5
Pb	208	He	Ir	19.09	0.9	19.63	0.21	97.2

结论

Agilent 7900 ICP-MS 可测定所有饮用水监管元素，轻松满足世界各地饮用水质量法规对检测限和回收率的要求。7900 ICP-MS 的灵敏度更高、背景更低，意味着可以采用 He 模式分析更宽范围的元素，包括 Cd 和 Hg 等 ppt 浓度水平的分析物，从而可以在常规分析时简单可靠地去除干扰。采用 He 模式无需使用反应性池气体，也无需进行干扰校正，从而使方法开发变得更简单，而且当存在未知基质元素时不会得出错误结果。7900 ICP-MS 结合 He 模式大大提高了仪器的易用性和效率，可提供绝对令人放心的高质量数据。

在所有四极杆 ICP-MS 中，7900 ICP-MS 拥有超过 10 个数量级的最宽的操作动态范围，选配的 UHMI 系统则使 7900 ICP-MS 得以分析总溶解态固体含量高达 25% 的高基质样品。另外，用于饮用水分析的池气体模式和仪器方法设置也可用于土壤和污泥等更为复杂的环境样品，无需针对具体样品进行优化（那些为了充分控制干扰必须使用反应性池气体的仪器则需要进行优化）。

参考文献

1. Wim Proper, Ed McCurdy 和 Junichi Takahashi, “配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 的高盐基质分析性能”，安捷伦出版物 **2014**, 5991-4257CHCN

www.agilent.com/cn

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014

2014 年 7 月 29 日出版

出版号：5991-4938CHCN



Agilent Technologies