

# 采用安捷伦增强型 ORS 技术 7500ce ICP-MS 分析真实环境饮用水中的痕量金属

环境分析应用系列之二，共三部分

应用

环境

## 作者

Steve Wilbur, Emmet Soffey  
安捷伦科技公司  
3380 146th Pl SE Suite 300  
Bellevue, WA 98007 USA

Ed McCurdy  
安捷伦科技公司  
Lakeside, Cheadle Royal Business Park  
Stockport, Cheshire, SK83GR, UK

## 摘要

ICP-MS 作为强大的筛选工具，可以对环境中存在的有毒元素和化学品进行检测。环境 ICP-MS 面临的最大挑战是在各种水体宽广的浓度范围内获得精密、准确的测量结果。As, Se, Cr, V 和 Fe 等重要元素所受的干扰加大了检测难度。大多数发达国家都在实施相应程序和法规以确保公共供水系统的水质，但如果无法对水样进行准确、精密的测定，这些要求很难满足。安捷伦 7500ce ICP-MS 专为满足世界各地环境实验室的苛刻要求而设计，能够在最短的时间内分析大量难于处理的未知样品类型。安捷伦 7500ce 采用基于使用简单气体的先进 ORS 技术，能够在远低于规定限值的浓度水平测定广泛的分析物和复杂的基质类型，并且能够在一次分析流程中分析多种类型的样品。

## 前言

本应用摘要是安捷伦 7500ce ICP-MS（电感耦合等离子体-质谱）的环境应用摘要系列的第二部分，该系列由三部分组成。

- 第一部分详细介绍了 7500ce 八极杆反应池系统 (ORS) 电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS) 系统的工作原理以及该新型仪器相关硬件和软件的改进。
- 第三部分则介绍安捷伦 7500ce ICP-MS 在各种高基体环境样品分析中的应用。

硬件和软件两方面的最新发展催生了新的环境 ICP-MS 基准，即安捷伦 7500ce。7500c ORS 技术的性能早已有目共睹，7500 ce 进一步提高了这种技术的灵敏度、稳定性和易用性。自从问世以来，ICP-MS 一直受到一些难题的困扰，因此未能在环境监测领域很快地取代石墨炉原子吸附 (GFAA) 和 ICP 光学发射光谱 (ICP-OES) 等较为传统的技术。主要困难在于水体中分析物浓度的变化范围非常大，而常用基质的组分可能对 As、Se、Cr、V 和 Fe 等关键元素形成难以控制的干扰。

几乎所有发达国家都采用了相关程序和法规以监测并维持公共供水系统的水质。在美国，根据 1974 年制定的《安全饮用水法案》，水质量由美国国家环境保护局 (USEPA) 监管。在欧盟，根据 1998 年 11 月 3 日颁布的《人饮用水质量指令 98/83/EC》



Agilent Technologies

对饮用水进行监管。在日本，自 1957 年以来，相关部门遵照《日本供水法案》对饮用水质量进行监管。大多数其他发达国家均根据世界卫生组织 (WHO) 标准（《饮用水质量准则》，1996，1998）或 USEPA 标准制订了相应的水质标准。见表 1。尽管这些准则中列出的痕量金属元素及其浓度略有差别，但它们的基本内容是相似的。它们都要求在最低实际限量水平上对饮用水中的多种有毒金属进行准确、精密的测定。本应用摘要旨在表明：在饮用水痕量金属分析领域，单独采用耐用的安捷伦 7500ce 环

境 ICP-MS 就可以达到或超过世界各地对灵敏度、准确度和精密度的法规要求。另外，随着规定限量不断降低以及环境水体中超痕量水平金属的监测变得越来越重要，安捷伦 7500ce ICP-MS 有能力满足未来的检测需求。要进一步了解世界各地的法规要求，请参阅安捷伦应用摘要 5988-8902CHCN，“使用安捷伦 7500c ICP-MS 满足世界各地对饮用水中痕量金属的限量要求” [1]。

表 1. 世界各地法规限制的饮用水中各种元素的最大允许浓度以及安捷伦 7500ce 对此类元素的方法检测限 (MDL)

分析物	同位素	WHO 标准 (µg/L)	EC 指令 98/83/EC (µg/L)	日本 饮用水 标准 (µg/L)	USEPA 主要 MCL (µg/L)	安捷伦 7500ce MDLs <sup>††</sup> (µg/L) <sup>***</sup>
铝 (Al)	27	-	200	200	20-200*	0.027
铋 (Sb)	121	5 <sup>†</sup>	5	2 <sup>**</sup>	6	0.015
砷 (As)	75	10 <sup>†</sup>	10	10	10	0.028
钡 (Ba)	137	700	-	-	2000	0.014
铍 (Be)	9	-	-	-	4	0.027
硼 (B)	10	500 <sup>†</sup>	1000	1000	-	0.035
镉 (Cd)	111	3	5	10	5	0.009
铬 (Cr)	52	50 <sup>†</sup>	50	50 as Cr <sup>6+</sup>	100	0.022
铜 (Cu)	63	2000 <sup>†</sup>	2000	1000	1300	0.013
铁 (Fe)	56	-	200	300	300*	0.020
铅 (Pb)	208	10	10	10	15	0.008
锰 (Mn)	55	50 <sup>†</sup>	50	50	50*	0.016
汞 (Hg)	202	1	1	0.5	2	0.007
钼 (Mo)	95	70	-	10	-	0.020
镍 (Ni)	60	20 <sup>†</sup>	20	(10) <sup>**</sup>	-	0.026
硒 (Se)	78	10	10	10	50	0.016
银 (Ag)	107	-	-	-	10*	0.015
钠 (Na)	23	-	200 ppm	200 ppm	-	0.018
铊 (Tl)	205	-	-	-	2	0.011
铀 (U)	238	2 <sup>†</sup>	-	(2) <sup>**</sup>	30	0.006
锌 (Zn)	66	-	-	1000	5000*	0.021

\*二级标准

†暂定指导值

\*\*指导值

††按照 USEPA 标准计算的 MDL，本文对所用的 USEPA 标准另有描述

\*\*\*为便于比较，规定浓度的单位已转换成微克每升 (ppb)

## 分析挑战

随着人们对痕量金属毒性的认识不断加深，同时检测水平也在不断提高，饮用水中痕量金属的浓度限值会不断进行修订，逐渐降低。另外，对复杂基质（如海水）中更低浓度的痕量金属进行监测的需求越来越强烈。难题在于我们需要扩大分析的动态范围，使之能覆盖传统技术（从 GFAA 到 ICP-OES）的范围，同时还要消除多原子干扰并避免负面的基质效应。产生于等离子体中以及 ICP-MS 接口处的多原子离子是主要的干扰源。表 2 列出了多原子干扰对各种重要的环境分析物的影响。

表 2. 典型环境样品可能存在的多原子干扰以及可以消除干扰的 ORS 模式

分析物 同位素	主要 干扰	校正 ORS 模式
<sup>24</sup> Mg	<sup>12</sup> C <sup>12</sup> C	He
<sup>27</sup> Al	<sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H	He
<sup>40</sup> Ca	<sup>40</sup> Ar	H <sub>2</sub>
<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O	He
<sup>52</sup> Cr	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O	He
<sup>55</sup> Mn	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H, <sup>38</sup> Ar <sup>17</sup> O	He
<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub> 或 He
<sup>60</sup> Ni	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl, <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	He
<sup>63</sup> Cu	<sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na	He
<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl	He
<sup>78</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sup>38</sup> Ar	H <sub>2</sub>

干净的饮用水样品一般只需要对少数几种元素进行干扰控制。As、Se、Ca、V 和 Fe 可能难于处理，这取决于基质以及要求的检测限 (DL)。尽管有可能采用数学校正方法解决这些元素的干扰问题，但在某些基质中，结果可能无法预料，从而导致检测限升高。因

此，对于这些元素，人们常常采用 ICP-OES 或 GFAA 等其他技术进行分析。使用 ORS，不但可以避免复杂而且有时不太可靠的数学校正，而且可以在两个方向上扩大动态范围：降低了许多元素的检测下限，同时提高了另一些元素的最大可检测浓度。此外，许多“饮用水”样品中可能有高浓度的溶解态矿物元素，这些矿物元素可能引起额外的干扰。由于大多数商业化环境实验室没有办法将他们的样品限制为单一的明确的类型，ICP-MS 系统能否在同一套条件下测定多种基质未知的样品就显得非常重要。本文旨在说明：即使同时处理大量基质成分极为复杂的未知样品，我们也可以实现高准确度、高精密度和高灵敏度的饮用水分析。

## ORS——不受基质影响的分析质量

安捷伦 7500ce ICP-MS 的 ORS 采用碰撞/反应池技术 (CRC) 消除多原子干扰。CRC 技术在 ICP-MS 中消除干扰的能力已经得到了很好的证明 [2,3]。图 1 显示出在含有碳 (1% 甲醇)，氯 (1% HCl) 和氮 (1% HNO<sub>3</sub>) 的合成空白基质中的消除干扰效率。在正常条件下 (池中无气体)，这种基质将对多种分析元素造成严重干扰 (图 2)。通过一个很好的干扰消除效率测试，我们得到了这些低含量校准曲线。干扰存在时，响应曲线在 y 轴方向根据干扰的大小发生偏移，提高了背景等效浓度 (BEC) 和检测限 (DL)。消除干扰后，校准曲线与 y 轴的交点更加接近零，BEC 和 DL 也相应降低。图 1 显示了在使用或不使用氦气碰撞模式的情况下，对甲醇，HCl 和 HNO<sub>3</sub> 浓度均为 1% 的溶液进行铬和钒分析的亚 ppb 级校准曲线。

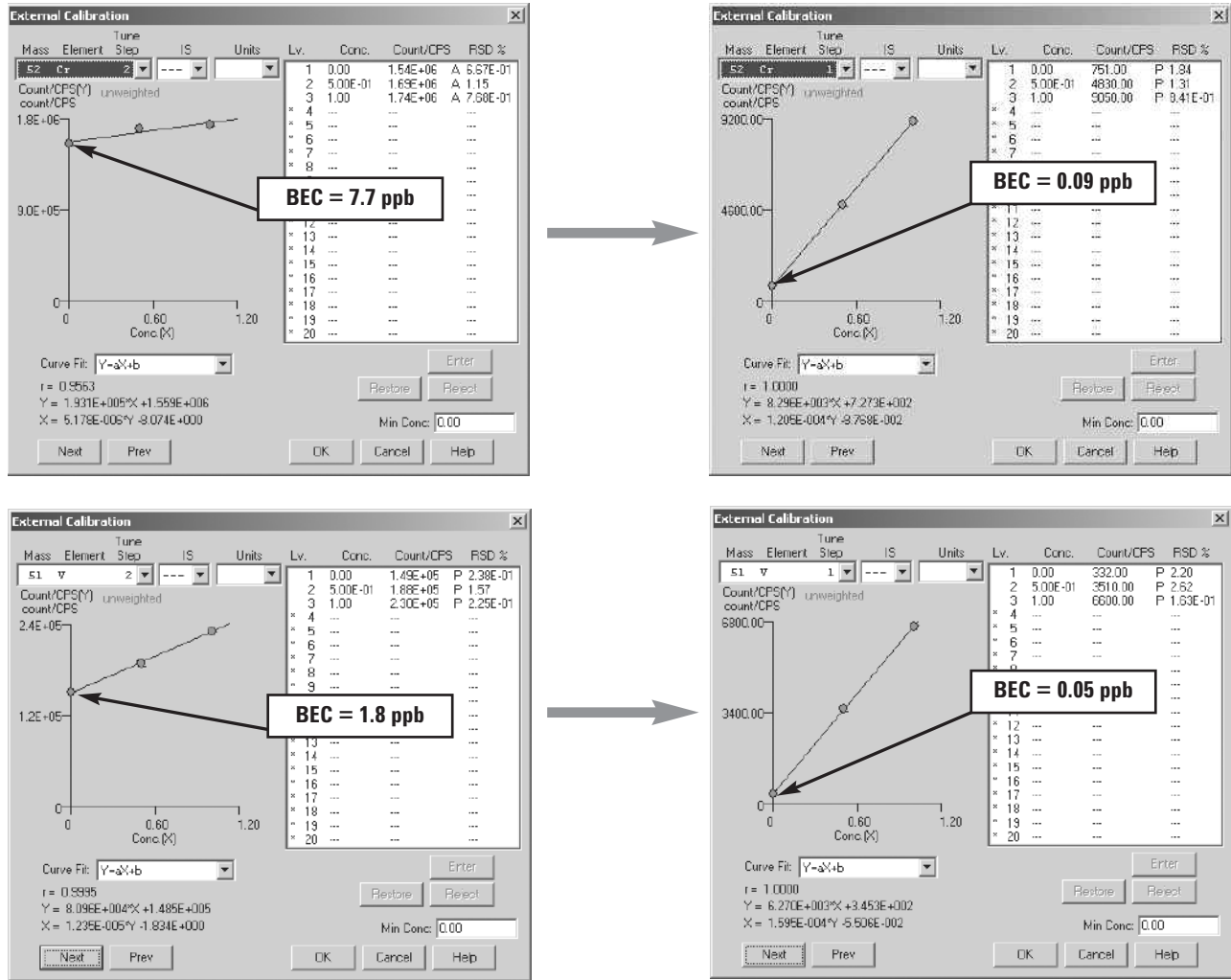


图 1: 52Cr 和 51V 在 1% 硝酸, 1% 盐酸, 1% 甲醇中的校准曲线, 左侧的图显示的是标准模式下 ArC<sup>+</sup> 和 ClO<sup>+</sup> 的干扰效应, 右侧的图是使用氦气 ORS 消除干扰后的结果

## 实验部分

所有工作均使用配备 MicroMist 玻璃同心雾化器的标准安捷伦 7500ce ICP-MS 系统进行。采用典型的商业化环境实验室条件。对仪器进行微调, 获得理想的等离子条件 (表 3), 在中等质量范围内达到约 50,000,000 cps/ppm 的灵敏度, 并使背景值小于 5 cps, CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> 小于 1%, Ce<sup>++</sup>/Ce 小于 1.5%。仪器自动将元素归入选定的 ORS 模式, 并在扫描每个样品时自动切换模式。无需针对具体的分析物或基质进行另外的优化。由于仪器条件在所有三种模式下大致相同, 所以切换很快并且很精确。表 4 列出了每种元素的采集模式。使用 Cetac ASX-510HS 高速自动进样器。所有用水均符合美国试验材料协会 (ASTM) 1 类标准, 18 MΩ/cm (MilliQ), 所用的酸都是 Seastar 半导体级。更常用的是痕量金属级酸, 但本次研究的检测限非常低, 这些酸中可能含有检测限水

平的污染物。如果不要求对所有的分析物达到很低的 ppt 水平方法检测限 (MDL), 痕量金属级酸足以满足需要。

在本次研究中, 重复测定模拟典型环境实验室工作流程的一系列样品, 持续时间超过 15.5 小时。样品包括溶解态固体含量很高的水样, 稀释 10 倍的海水样品和加标样品, 土壤消解液, 干扰检查溶液 (ICS-A 和 ICS-AB), 标准参考物质和定期校准检查样品。系统在流程开始时校准一次, 在整个流程进行中不再进行校准或斜率校正。该流程包括图 2 所示的样品分析流程的重复八次测定。在整个流程中监测系统在每种样品重复测定中的准确度和精确度。

表 3. 本研究采用的仪器条件, 即所有类型环境样品的典型仪器条件

仪器参数	标准模式	氢气模式	氦气模式
射频功率	1500 W	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
样品深度	8 mm	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
载气	0.85 L/min	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
雾化室温度	2° C.	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
提取物 1	0 V	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
提取物 2	-160 V	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
Omega 偏置电压	-24 V	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
Omega 透镜	-0.6 V	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
反应池入口	-30 V	<相同值	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
QP 聚焦	3 V	-11 V	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
反应池出口	-30 V	-44 V	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
八极杆偏置电压	-7 V	-18 V	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
QP 偏置电压	-3.5 V	-14.5 V	<与 H <sub>2</sub> 模式相同
反应池气体流速	0	3.0 mL/min H <sub>2</sub>	4.5 mL/min He

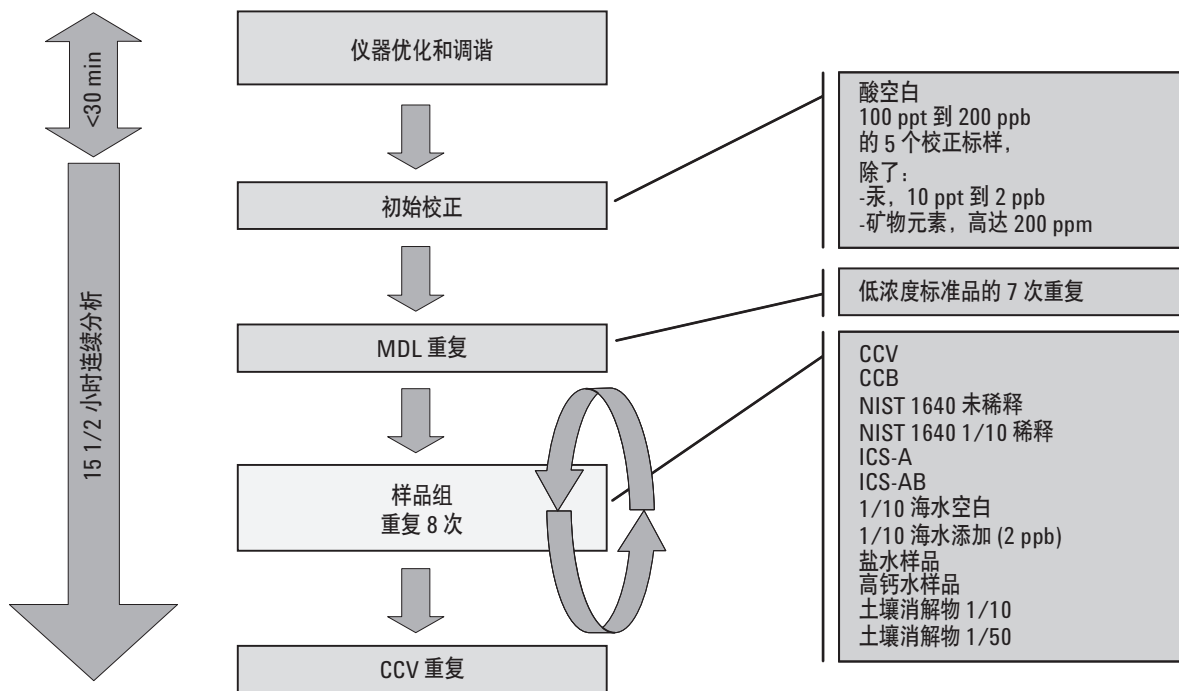


图 2. 分析流程

表 4. 分析物质量、分析条件以及在筛选模式和全定量模式下限量元素的检测限汇总表

方法检测限 分析物	方法检测限 同位素	ORS 模式 (典型) *	积分 时间 (s)	校准 范围 (ppb)	方法检测限 氦气筛选 (ppt) <sup>†</sup>	方法检测限 三元模式 (ppt)**
钙 (Ca)	40	H <sub>2</sub>	0.3	50 - 200,000	-	16.2
铁 (Fe)	56	H <sub>2</sub>	0.3	50 - 200,000	31.6	19.9
硒 (Se)	78	H <sub>2</sub>	1.5	0.5-100	117.2	16.3
钠 (Na)	23	He	0.3	50 - 200,000	55.2	55.2
镁 (Mg)	24	He	0.3	50 - 200,000	24.6	24.6
钾 (K)	39	He	0.3	50 - 200,000	785.8	785.8
钒 (V)	51	He	1.5	0.5-100	32.6	32.6
铬 (Cr)	52	He	1.5	0.5-100	27.1	27.1
镍 (Ni)	60	He	1.5	0.5-100	25.6	25.6
铜 (Cu)	63	He	1.5	0.5-100	12.7	12.7
砷 (As)	75	He	1.5	0.5-100	45.2	45.2
铍 (Be)	9	标准	0.3	0.5-100	113.2	26.5
硼 (B)	10	标准	0.3	0.5-100	125.7	35.1
铝 (Al)	27	标准	0.3	0.5-100	131.4	23.7
锰 (Mn)	55	标准	0.3	0.5-100	26.8	16.2
钴 (Co)	59	标准	0.3	0.5-100	28.1	18.0
锌 (Zn)	66	标准	0.3	0.5-100	33.7	24.3
钼 (Mo)	95	标准	0.3	0.5-100	22.4	20.4
银 (Ag)	107	标准	0.3	0.5-100	18.2	15.4
镉 (Cd)	111	标准	0.3	0.5-100	45.3	27.9
锡 (Sn)	118	标准	0.3	0.5-100	51.2	14.0
锑 (Sb)	121	标准	0.3	0.5-100	51.2	13.7
钡 (Ba)	137	标准	0.3	0.5-100	32.6	15.7
汞 (Hg)	202	标准	3.0	0.01-2.0	13.6	7.3
铊 (Tl)	205	标准	0.3	0.5-100	29.7	13.0
铅 (Pb)	208 <sup>††</sup>	标准	0.3	0.5-100	30.8	10.4
钍 (Th)	232	标准	0.3	0.5-100	27.5	12.0
铀 (U)	238	标准	0.3	0.5-100	29.3	10.2
<b>有用的内标 (ISTD)</b>						
<sup>6</sup> 锂 (Li)	6	标准	0.3	50 ppb		
钪 (Sc)	45	所有	0.3	50 ppb		
锗 (Ge)	70,74	所有	0.3	50 ppb		
铟 (In)	115	标准	0.3	50 ppb		
铽 (Tb)	159	标准	0.3	50 ppb		
铂 (Pt)	195	标准	0.3	50 ppb		
铋 (Bi)	209	标准	0.3	50 ppb		

\* 对大多数普通基质总体性能最好的典型 ORS 模式

<sup>†</sup> He 碰撞模式下的快速筛选方法，仅适用于所有元素都不需要最佳灵敏度的情况；方法检出限按照 EPA 200.8 的要求计算

\*\* 方法检出限按照 EPA 200.8 的要求计算。通过对预期方法检出限 3-5 倍的加标空白进行七次重复测定来获得数值，置信区间为 3 个标准差。为了便于表示，MDL 的单位为 ng/L (ppt)

<sup>††</sup> 为了消除同位素比值变化引起的误差，铅的测定值为 206、207 和 208 三种同位素之和

## 结果与讨论

典型的校准曲线如图 3 所示。通过使用 ORS 消除某些分析物的多原子干扰并减弱另一些分析物过强的信号，分析的实际动态范围可从最低万亿分之一 (ppt)，如元素 Se (氢气反应模式)，As、V 和 Cu (氦气碰撞模式) 以及汞 (标准模式)，延伸到分析高浓度元素时的百万分之一 (ppm) 的 1000 倍以上，如 Na (氦气碰撞模式)。这一切只需使用三种模式的 ORS 条件自动切换功能，就可以在单个分析中实现，无需通过复杂的操作在分析过程中改变分辨率或检测器增益。无需使用干扰校正公式，所有分析物依其元素质量进行测定。表 4 总结了本次研究采用的 ORS 条件、校准范围以及方法检测限。注意这里报道了两种模式方法检测限 (MDL)：筛选模式和三元模式。可以根据

分析项目的数据质量要求选择合适的 ORS 模式。在筛选模式下，所有元素都在一套相同的氦气碰撞条件下进行分析。由于氦气模式依靠动能歧视减小多原子干扰，因此它不受分析物或基质影响，可以用来有效分析各种基质中的大多数元素。在很多情况下，采用氦气条件可以获得最优的 MDL。包括分析物质量附近有多种干扰的情况，以及干扰不可预测或未知的情况。然而对于某些元素，使用其他 ORS 模式，即氦气模式或标准模式 (无气体)，可能会获得更好的灵敏度或干扰消除效果。对于未知的环境样品，为了获得最佳的总体性能，一般采用三元模式。对于所有的分析物，这种模式可以实现最高灵敏度和最佳干扰消除效果。本次研究的所有数据均在三元模式下采集，换言之，得到了多样化的、未知的基质检测的最优结果。

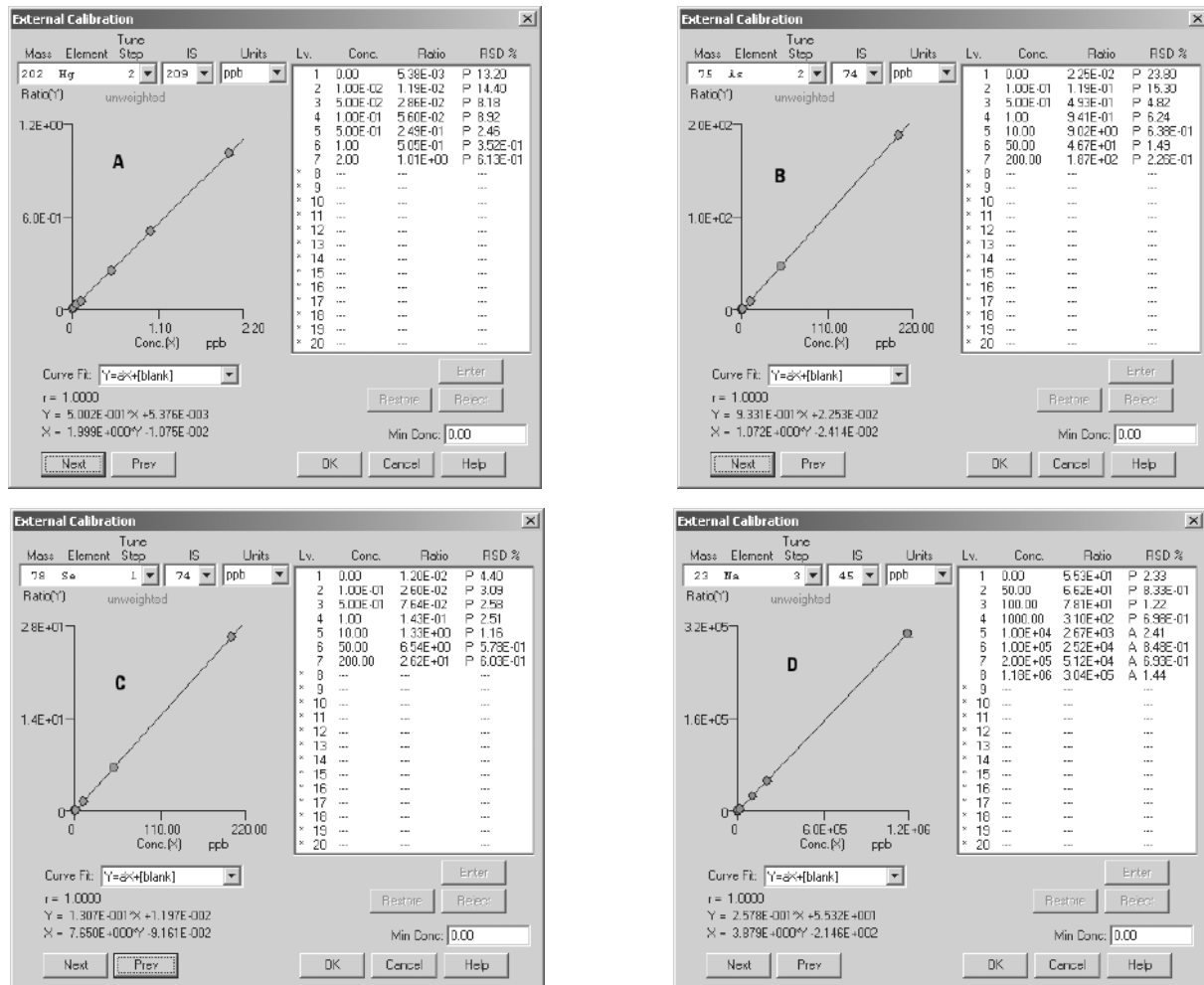


图 3: 校准曲线 (A) 汞 10 ppt - 2 ppb 标准模式, (B) 砷 100 ppt - 200 ppb 氦气模式, (C) 硒 100 ppt - 200 ppb 氦气模式, (D) 钠 50 ppb - 1180 ppm 氦气模式

## 有证参考物质

在整个分析流程中对 NIST 1640 有证参考水样进行重复分析，包括单纯的水样（未进行任何附加酸化或基质匹配）和用 1% 硝酸/0.5% 盐酸稀释 10 倍的水样。图 4 显示了所有有证分析物的稀释及未稀释样品的平均回收率和 %RSD。请注意虽然基质和浓度明显不同，但纯样品和稀释样品在回收率和 %RSD 上均没有差别。

## 连续校准验证

USEPA 方法和优良实验室规范都要求对校准的有效性做定期检查，如有必要需对其进行更新。根据 USEPA 方法 200.8，每分析 10 个样品后，需要测定

连续校验样品 (CCV) 和连续校准空白 (CCB)。CCV 样品通常为 midpoint 校准标准品，CCB 等同于校准空白。方法 200.8 要求校验结果必须在真实值的  $\pm 10\%$  以内，这样才认为校准误差是可控的。如果任何元素在  $\pm 10\%$  的控制限之外，继续进行分析之前，必须对系统进行重新校准。

图 5 描绘了 15.5 小时分析流程中 13 次重复 CCV 分析的结果（每十次样品分析后一次，流程结束时五次）。该分析流程中，没有任何元素超出  $\pm 10\%$  的控制限。因此没有再次校准或对初始校准做出调整。

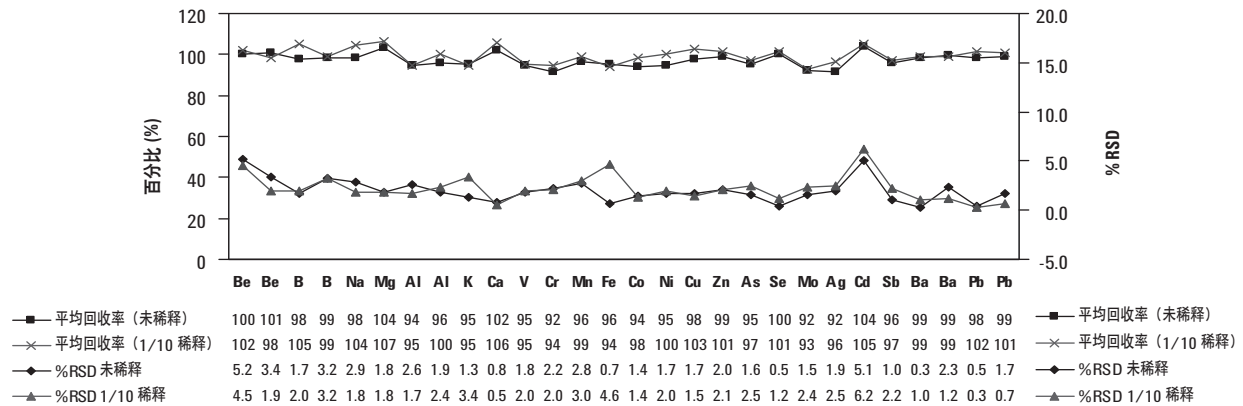


图 4：在 15.5 小时内，每种 NIST 1640 样品（纯）和 NIST 1640 样品（稀释 10 倍）重复测定八次得到的平均回收率和百分比相对标准偏差 (%RSD)，只进行一次校准。

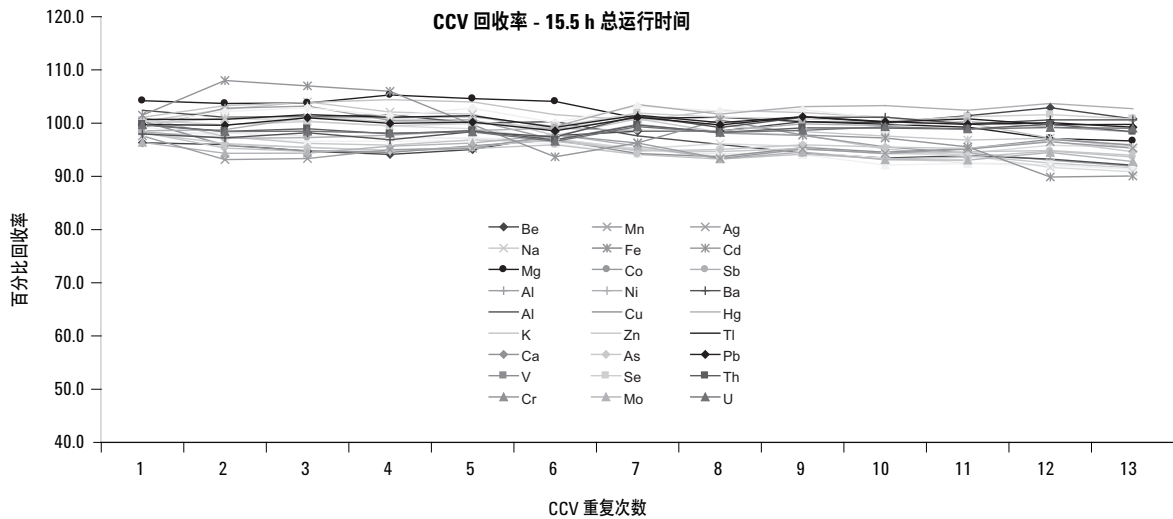


图 5：在 15.5 小时的样品分析流程中，对 CCV 样品分别进行 13 次分析所得的结果。显示了所有元素的分析结果。根据 USEPA 方法 200.8，可接受的控制限为  $\pm 10\%$ 。未发现任何元素超出 10% 的控制限。

## 总结

离子光学系统和八级杆设计方面的改进，使这种专为环境实验室创造的 ICP-MS 仪器具有空前的灵敏度、基质耐受性和稳定性。本研究的目的在于重现典型环境实验室的工作，在环境实验室中，分析员并非总能控制样品基质，基质成分经常是未知的。在此类条件下，针对含多种未知物的样品基质进行基质匹配校准并不现实。使用复杂基质或分析物特异的反应池条件同样不现实。本报告给出的数据都是使用同一套由 1% 硝酸/0.5% HCl 配制的校准标样得到的。只在分析流程开始时校准一次，在流程进行中未重新校准或者更新。未尝试对校准标样或者 CRC 条件进行基质匹配。没有采用数学干扰校正公式，按其元素质量对所有分析物进行测定。从洁净的饮用水 CRM（酸化和未酸化）到总溶解态固体 (TDS) 含量较高的地下水，样品基质各有不同。还包括设计用来检测潜在干扰问题的模拟废水样品（EPA ICS-A 和 ICS-AB）以及典型的土壤消解液和稀释 10 倍的加标模拟海水。本系列报道的第三部分将详细讨论这些样品的测定结果。所有期望值的回收率均处于预期的控制限以内。

总之，现在只需使用一套 ICP-MS 仪器就可以在宽广的分析物和基质浓度范围内，测定远低于规定限值浓度的分析物，并可在同一个流程中分析多种样品类型。

## 结论

安捷伦 7500ce ICP-MS 专为满足世界各地环境实验室的苛刻要求而设计。环境实验室需要在最短的时间内分析大量难于处理的未知样品类型，还必须遵守严格的法规要求。7500ce 采用基于使用简单气体的先进 ORS 技术，易于设置和操作，可对多种未知样品类型实现前所未有的检测限。

## 参考文献

1. S.Wilbur and Emmett Soffey, “使用安捷伦7500c ICP-MS 满足世界各地对饮用水中痕量金属的限量要求” 安捷伦科技，出版号 5988-8902CHCN. [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)
2. “Comparing collision/Reaction cell technology for real-world application,” 安捷伦科技未出版技术简介，可向当地的安捷伦代表索取。
3. E. McCurdy and G. Woods (2004), The Application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas *JAAS* 2004, **19** (3).

## 更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站：[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、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，2004

2004年3月31日，中国印刷  
5989-0870CHCN