

# 安捷伦 7700x ICP-MS 在烟气脱硫废水分析中的应用

## 应用简报

环境

### 作者

Richard Burrows  
TestAmerica Laboratories, Inc.  
USA

Steve Wilbur  
安捷伦科技有限公司，美国



### 引言

由于清洁空气法修正案的第二部分增加了废水排放的内容，因此美国环境保护署（USEPA）需修订有关蒸气发电行业的废水指导方针。这些条例要求大多数燃煤工厂洗涤  $\text{SO}_2$ ，而实施结果便是产生大量的“烟气脱硫”废水。修订后的废水指导纲要将适用于“以电力分配和销售为主、主要利用化石型燃料（煤、油或气）或核燃料与使用汽水系统作为热动力媒介的热循环相结合的发电厂” [1]。这就包括了美国大多数的大规模发电厂。这些发电厂（尤其是燃煤发电厂）产生的废水可能含有数百个到数千 ppm 的钙、镁、锰、钠、硼、氯化物、硝酸盐和硫酸盐。在这种基体中测定低 ppb 级有毒金属（包括 As、Cd、Cr、Cu、Pb、Se、Tl、V 和 Zn）对于 ICP-MS 技术来说是一种挑战，因为存在较高浓度的可溶解固体和来自基体的多原子离子的潜在干扰问题。



Agilent Technologies

此外，由于锅炉和洗涤器类型和容量、采用的 FGD 方法、煤的组成以及所用的石灰石和补充水的不同，各发电厂之间的 FGD 废水差异巨大。因此，FGD 废水是对 ICP-MS 最具挑战性的样品类型，它含有很多容易产生基体干扰的元素，而且都有所不同。为了应对这一复杂的分析挑战，EPA 于 2009 年启动了针对 FGD 废水的 ICP-MS 新方法研发项目。TestAmerica 实验室公司采用安捷伦 7700x ICP-MS 建立并验证了该方法，该仪器配备有安捷伦 ISIS-DS 不连续取样系统。

## 方法和材料

### 仪器

配置 ISIS-DS 的安捷伦 7700x ICP-MS 系统适合为检测不确定的高基体 FGD 废水中所规定的金属元素的测定建立一个简单耐用的分析方法。7700x 系统的三个特性尤其重要，能够使得大批量不同高基体样品实现可靠的常规分析。

- 安捷伦独有的高基体引入系统（HMI）使气溶胶稀释可控制、重现性好，这增加了等离子体的稳定性，显著减少了接口和离子透镜与未解离的样品基体的接触
- 氦模式运行的八极杆反应池系统（ORS<sup>3</sup>）消除了与基体相关的多原子干扰，无论样品组成有何不同、无需耗时对特定样品或分析元素进行优化
- 可选的 ISIS-DS 不连续采样系统显著缩短了运行时间，因而进一步减少了基体暴露和记忆效应

### 样品制备

用 HDPE 容器对样品进行收集，并用痕量金属级硝酸对样品进行酸化，酸化到 pH <2。按照 EPA 1638 12.2 部分对总可溶分析物的要求制备样品，样品在有盖的 Griffin 烧杯中用硝酸和盐酸在电热板上进行消解。所有校准溶液按照方法说明制备成 2% HNO<sub>3</sub>/0.5% HCl V/V。

### 分析方法

标准的 7700x ICP-MS 有 Micromist 雾化器和可选的 ISIS-DS。HMI 气溶胶稀释设置为“medium”，用 MassHunter ICP-MS 软件自动对等离子体的参数与耐用性（CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> 比约为 0.2%）进行优化。MassHunter 使用与所用雾化器类型相匹配的 HMI 优化算法，确保每次分析之间和仪器之间的重现性条件。操作参数列于表 1。

表 1. 所用仪器参数，对所有分析物和所有样品基体都采用简单的、一致的仪器设置

参数	氦模式	氢模式
<b>仪器条件</b>		
HMI 模式	耐用型等离子体，中等气溶胶稀释	
入射功率 (W)	1550	
载气流速 (L/min)	0.56	
稀释气流速 (L/min)	0.33	
提取透镜 1 (V)	0	
动能歧视 (V)	4	
碰撞池气体流速 (mL/min)	4 (He)	4 (H <sub>2</sub> )
<b>采集条件</b>		
同位素数目 (包括内标)	25	3
重复次数	3	
总采集时间 (sec)	80 (两种 ORS 模式总时间)	
<b>ISIS 参数</b>		
样品环容积 (μL)	600	
在线稀释因子	1:2	

ORS<sup>3</sup> 有两种操作模式：氦碰撞模式（氦模式）分析所有元素（Se 除外），Se 采用氦碰撞反应模式（氢模式）。对包括内标在内的 25 个质量数进行信号采集，每个样品重复 3 次，每次积分时间为一般 50 ms。仪器检出限（IDL）由 MassHunter 软件依据校准空白测量值精密度和校准曲线的斜率自动计算（表 2）。方法检出限（MDL）（3 $\sigma$ ）用一个人工合成的 FGD 基体溶液的低含量加标重复测量 7 次计算得到。

表 2. 分析物与分析结果。\*MDL 按照人工合成 FGD 基体样品低含量加标重复测定 7 次的 3 $\sigma$  计算。MDL 没有计算 Cr，因为合成 FGD 基体溶液存在明显的污染。采集的其它同位素用于内部确认，但没有在此列出

元素	质量数	积分时间(s)	ORS 模式	ISTD	IDL (ppb)	3 $\sigma$ MDL* ( $\mu\text{g/L}$ )
V	51	0.05	He	Sc	0.08	0.42
Cr	52	0.05	He	Sc	0.17	-
Mn	55	0.05	He	Sc	0.44	0.68
Ni	60	0.05	He	Sc	0.17	0.45
Cu	63	0.05	He	Sc	0.15	0.48
Zn	66	0.05	He	Ge	0.94	2.04
As	75	0.1	He	Ge	0.49	0.61
Se	78	0.05	H <sub>2</sub>	Ge	0.08	0.31
Ag	107	0.05	He	In	0.02	0.29
Cd	111	0.05	He	In	0.19	0.59
Sb	121	0.05	He	In	0.05	0.36
Tl	205	0.05	He	Ho	0.02	0.23
Pb	208	0.05	He	Ho	0.03	0.36

## 质量控制

对新的 FGD 废水分析方法的质量控制基于其它 EPA 方法中采用的典型方案。在开始常规操作之前，初始方法验证需要测定方法检出限、线性范围并分析多元素和单元素干扰检查溶液，用以评价在方法所采用的碰撞反应池条件下消除多原子干扰的有效性。表 3 是常规应用中典型分析序列的常用质量控制分析。

新的 FGD 废水方法要求分析两种新的质控样品，一个是合成的 FGD 基体样品，一个是加标的 FGD 基体样品。

在制备合成 FGD 基体样品之前，首先对每个可能存在的基体成分分别以单个元素标样进行了分析，以确定任何可能存在的污染源和污染程度并确定氦模式消除基体干扰的有效性。检测结果见表 4，几乎所有的污染和干扰都在低 ppb 水平。最明显的污染是 10000 ppm Ca 溶液中的 Cr、Ni 和 Zn，采用测定该分析元素的二级或定性同位素对结果进行验证。在 10% 的 HCl 溶液中，检测到了大约 2 ppb 的 V。这可能是由于污染，或来自 <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O 的较小的残留干扰，也可能是二者都有，不过小于 2 ppb 的量对本分析无影响。

每一种基体成分单独检测后，按表 5 所列的成分配置混合溶液，同时配置一个相同基体但添加 40 ppb 所有加标分析元素的溶液。这些新配置的 FGD 基体样品和 EPA 方法 6020 要求的干扰检查溶液 ICS-A 和 ICS-AB 类似，但合成的 FGD 基体样品总溶解固体量（TDS）高于 ICS-A 和 AB 溶液，而且含有的基体元素普遍高于实际 FGD 样品。FGD 基体样品中包含总 TDS >1%（10000 ppm）的具体组成见表 5。合成 FGD 基体空白和合成 FGD 基体加标的分析结果见表 6。

表 3. 典型的 FGD 分析序列包括所有需要的质量控制。ICV = 初始校准验证, ICB = 初始校准空白, CCV = 连续校准验证, CCB = 连续校准空白, LCS = 实验室控制样品, MS/MSD = 基体加标/基体双倍加标

分析序列
预热
仪器调谐
质量校准检查
分辨率检查
验证调谐条件
空白校准
标准 1 校准
标准 2 校准
标准 3 校准
ICV
ICB
方法 (试剂) 空白
合成 FGD 基体干扰检查
实验室合成 FGD 基体加标溶液
报出限验证标准
CCV
CCB
10 样品 (可包括所有样品类型) 必须包括 1 个 LCS 和 1 对 MS/MSD
CCV
CCB

每个序列一次  
重复

表 4. 单元素基体溶液中干扰消除效果的初始证明。每个基体中分析物浓度 (PPb, 分析元素的杂质和残留质谱干扰的总量)

质量数/分析元素	10000 ppm Ca	10000 ppm S	10% HCl / 2% HNO <sub>3</sub>
51 V	-0.631	0.236	1.934
52 Cr	0.771	0.000	0.171
55 Mn	0.019	0.137	0.647
60 Ni	1.115	0.740	0.078
63 Cu	-0.095	0.187	0.178
66 Zn	2.706	0.160	-0.126
75 As	0.689	-0.154	0.271
78 Se	0.029	0.213	0.320
107 Ag	0.012	0.040	0.002
111 Cd	-0.005	-0.031	-0.044
121 Sb	0.656	0.028	0.542
205 Tl	0.062	0.013	-0.003
208 Pb	0.058	0.135	0.037

表 5. 合成 FGD 基体样品的组成。实验室加标合成 FGD 样品中, 每个目标元素加入 40 ppb (Zn 400 ppb, Al 4000 ppb)

基体成分	浓度
氯化物	5000 mg/L
钙	2000 mg/L
镁	1000 mg/L
硫酸盐	2000 mg/L
钠	1000 mg/L
丁醇	2 mL/L

表 6. 混合基体 FGD 干扰检查溶液和加标 FGD 溶液的分析。CCV 预期值 = 50 ppb。\*Cr 污染 (用二级同位素进行了验证)

质量数/分析元素	FGD 基体检查	加标 FGD 回收率	记忆效应检查	CCV (ppb)	CCB (ppb)
51 V	-0.187	102.2%	-0.068	48.885	0.101
52 Cr	12.699*	96.6%	0.015	48.851	0.117
55 Mn	-0.101	94.3%	-0.328	48.435	0.100
60 Ni	0.247	88.4%	-0.009	48.535	0.154
63 Cu	0.094	91.6%	0.096	47.316	0.115
66 Zn	3.181	86.1%	-0.302	49.804	0.100
75 As	0.107	110.0%	-0.043	48.205	0.009
78 Se	0.538	120.2%	-0.144	49.605	0.186
107 Ag	0.145	94.3%	0.010	47.632	0.003
111 Cd	0.039	98.9%	-0.017	48.695	0.017
121 Sb	0.181	98.4%	0.015	50.806	0.031
205 Tl	0.021	90.3%	0.000	48.108	0.008
208 Pb	0.436	92.1%	0.003	48.381	0.008

## 结果

初始的性能验证结果表明, 7700x 和 HMI 能够分析高基体样品, 氦模式成功地消除了与基体有关的质谱干扰, ISIS-DS 的使用有助于降低记忆效应 (表 6)。从校准稳定性 (CCV) 和基体加标回收率 (FGD 加标溶液) 来看, 准确度与标准操作规程 (SOP) 的要求极为吻合 (CCV +/- 15%, 基体加标回收率 +/- 30%)。

在较长的分析序列中分析实际 FGD 样品时，必须按照典型的 EPA 准则对仪器连续运行的性能进行监控。10 个样品为一组，除了 7 个未知样品外，还必须包括一个已知浓度的实验室控制样品（LCS），一对基体加标/基体双倍加标（MS/MSD）。

在完成以每 10 个样品为一组的分析之后，通过进行连续校准验证（CCV）和连续校准空白（CCB）标样的分析，验证校准和空白（图 1）。另外，监控所有样品的内标，其结果很容易满足对校准空白测定的内标强度不超出 60%-125% 的要求（图 2）。内标回收率能够提供有关样品特定基体的影响以及仪器长期漂移的信息。

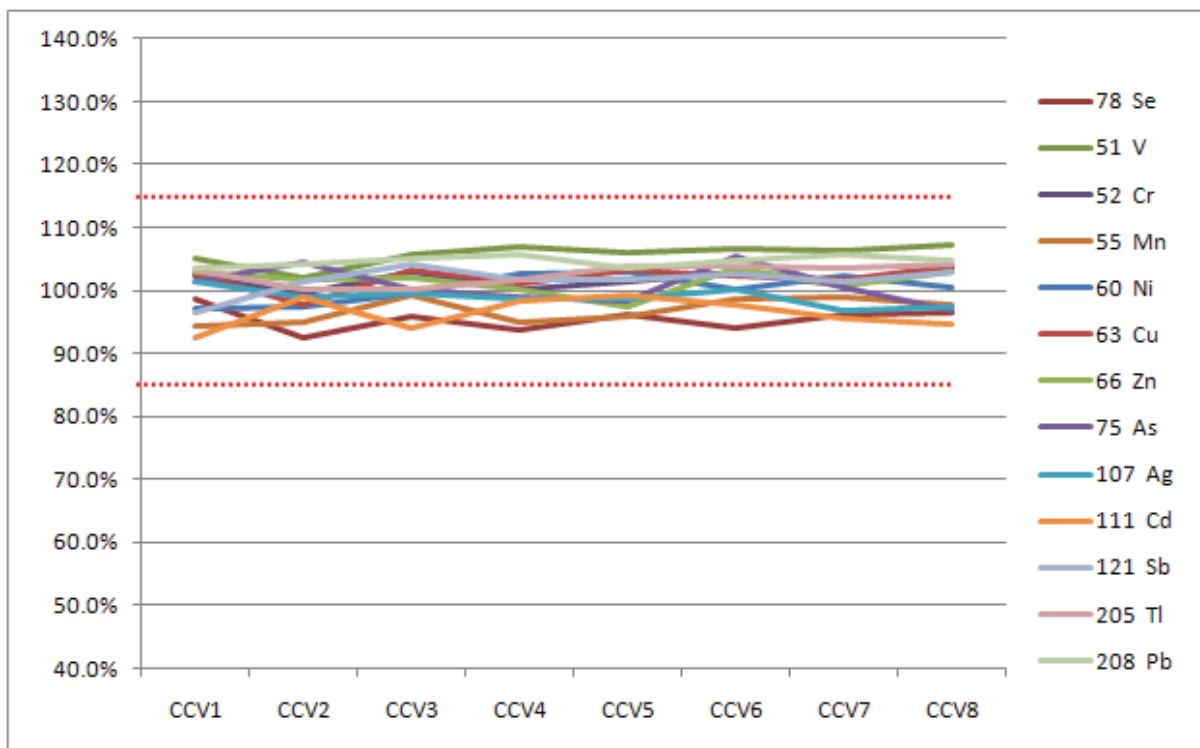


图 1. 88 个分析序列中 CCV 的回收率，其中包括实际 FGD 样品，所有要求的 QC 样品和合成的 FGD 基体样品。红色表示控制限（85-115%）

图 2 是 88 个样品验证序列的内标回收率。所有样品回收率都满足 ISTD QC 的 60%-125% 的要求，最终的 CCV 样品的 ISTD 响应表明，在整个连续分析期间仪器漂移小于 10%。

在一个完整的连续分析序列中，总共分析了 6 对 MS/MSD，每对计算的相对百分偏差（RPD）见表 7。RPD 的方法限 < 20%，其中包括测量误差和样品制备误差。在分析序列靠后的分析中，只有 Ag 的结果存在一些问题，很可能是样品氯化物含量高并且变化大而引起化学稳定性/溶解性的问题。

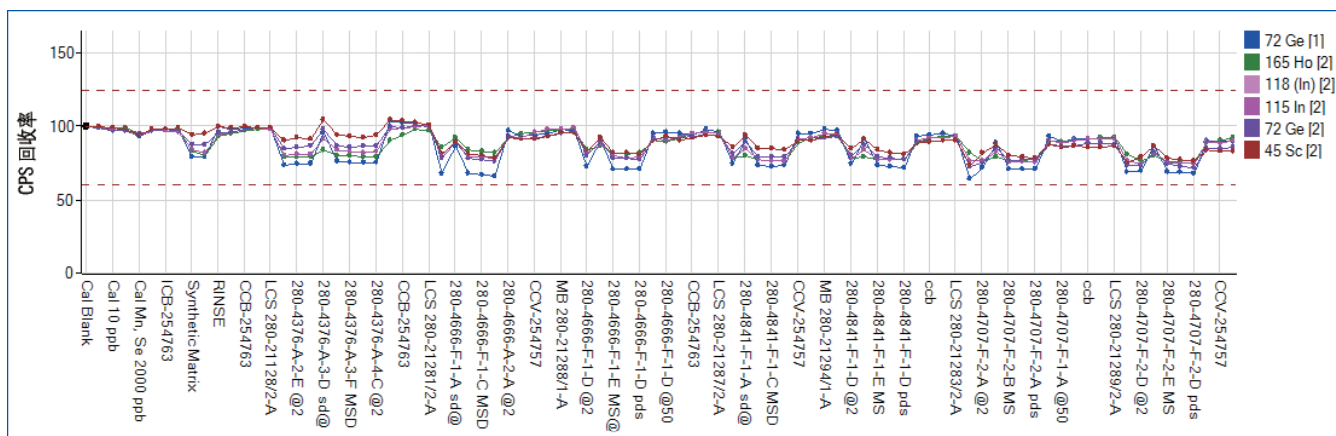


图 2. 在整个 88 个样品分析序列中内标的回收率。红色的虚线表示控制限（60%-125%）

表 7. 88 个分析序列中基体加标（MS）和基体双倍加标（MSD）的结果以及相对百分偏差。所有元素加标浓度为 20 ppb，Ag 为 5 ppb

元素	加标 1	双倍加标	RPD (%)	加标 2	双倍加标	RPD (%)	加标 3	双倍加标	RPD (%)
78 Se	21.60	22.05	2.1%	8425.29	8478.66	0.6%	1927.89	1948.11	1.0%
51 V	21.93	21.65	-1.3%	493.85	501.30	1.5%	25.07	24.92	-0.6%
52 Cr	20.04	20.62	2.9%	506.40	518.59	2.4%	20.26	20.32	0.3%
55 Mn	148.52	151.49	2.0%	34308.04	34217.28	-0.3%	33316.73	33152.16	-0.5%
60 Ni	18.25	18.90	3.6%	674.91	679.58	0.7%	486.75	489.42	0.5%
63 Cu	17.97	19.28	7.3%	537.18	545.67	1.6%	33.96	34.80	2.5%
66 Zn	19.66	20.96	6.6%	666.47	675.99	1.4%	69.48	66.64	-4.1%
75 As	23.74	21.64	-8.8%	97.51	95.70	-1.9%	26.40	25.67	-2.8%
107 Ag	19.67	19.75	0.4%	2.58	2.52	-2.7%	4.97	9.97	100.5%
111 Cd	20.58	19.31	-6.1%	23.73	24.12	1.6%	19.93	21.46	7.7%
121 Sb	20.51	20.32	-0.9%	52.84	51.56	-2.4%	22.79	23.79	4.4%
205 Tl	20.24	20.07	-0.8%	20.68	20.25	-2.1%	24.87	25.82	3.8%
208 Pb	19.79	20.14	1.8%	150.09	150.06	0.0%	20.27	19.74	-2.6%

元素	加标 4	双倍加标	RPD (%)	加标 5	双倍加标	RPD (%)	加标 6	双倍加标	RPD (%)
78 Se	1056.43	1064.35	0.8%	1038.18	1049.50	1.1%	1100.59	1076.18	-2.2%
51 V	21.43	21.99	2.6%	22.20	21.85	-1.6%	21.31	22.08	3.6%
52 Cr	20.08	20.19	0.5%	20.95	19.55	-6.7%	20.44	20.15	-1.4%
55 Mn	5093.08	5097.50	0.1%	5060.45	5121.08	1.2%	5444.41	5340.90	-1.9%
60 Ni	25.17	20.08	-20.2%	19.00	23.07	21.4%	20.53	19.39	-5.5%
63 Cu	19.26	19.53	1.4%	19.45	18.73	-3.7%	19.22	19.23	0.1%
66 Zn	21.44	21.27	-0.8%	20.47	21.73	6.1%	21.02	18.23	-13.3%
75 As	25.71	22.84	-11.2%	24.07	24.08	0.0%	24.18	22.80	-5.7%
107 Ag	6.02	2.87	-52.3%	5.75	8.30	44.3%	5.22	6.02	15.2%
111 Cd	17.69	20.06	13.4%	17.48	18.19	4.0%	19.00	18.71	-1.5%
121 Sb	21.42	22.69	5.9%	21.61	21.65	0.2%	22.38	21.82	-2.5%
205 Tl	20.79	20.45	-1.7%	20.44	20.54	0.5%	21.08	20.53	-2.6%
208 Pb	19.40	19.62	1.1%	19.47	19.73	1.3%	19.30	19.27	-0.2%

## 结论

烟气脱硫（FGD）废水样品基体的含量高而且基体组成不同，大多数所需分析元素受到来自基体的多原子干扰，所以 FGD 的分析极具挑战性。然而，上述新的 EPA 方法的建立和验证实验证明，采用安捷伦 7700x ICP-MS，配置可选的 ISIS-DS 不连续进样装置，可以对这些棘手的样品基体中的痕量污染物进行常规分析。

基于大量的初始验证以及严格的 EPA 强制质量控制，该新方法经证明是简单、耐用和可靠的方法。本方法将高度稳定的等离子体、HMI 气溶胶稀释、氦碰撞模式消除干扰以及不连续进样诸多优点相结合，因此能够获得与分析很简单的样品（如水和土壤消解液）时通常获得的预期性能相媲美的分析性能。

## 参考文献

1. Technical Support Document for the Preliminary 2010 Effluent Guidelines Program Plan, 40 CFR Part 423.10, [www.epa.gov](http://www.epa.gov)

**[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)**

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、运行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，2011

2011年5月30日，中国印刷

5990-8114CHCN



**Agilent Technologies**