

使用针对 ICP-MS 的 ISO 方法 17294-2，快速、准确地分析水中的 28 种元素

Agilent 7850 ICP-MS 凭借出色的多原子及双电荷干扰控制能力，可在各种水样分析中实现卓越的长期准确度和重现性



作者

Tetsuo Kubota
安捷伦科技有限公司

前言

国际标准方法 ISO 17294 概述了使用 ICP-MS 对水样中元素的分析^[1, 2]。第 1 部分 (2004) 提供了使用 ICP-MS 技术的一般指导。第 2 部分 (2016) 则介绍了饮用水、地表水、地下水和废水等样品中痕量与常量元素的测定。ISO 17294-2:2016 规定的 60 多种元素清单中包括许多新型污染物 (例如稀土元素 (REEs))。REEs 被越来越多地应用于新的工业生产过程和产品中，引起了人们对其在环境中的分布和转归的关注。REE 污染的潜在来源包括采矿活动、炼油、电子器件的废弃处理、运输、农业和医疗废物造成的污染。因此，地表水、地下水和其他环境样品中 REEs 的含量可能会升高。

REEs 的第二电离势较低，意味着它们在等离子体中形成双电荷 (M^{2+}) 离子相对较容易。在四极杆 ICP-MS 中，离子根据其质荷比 (m/z) 得到分离，因此 REE²⁺ 离子出现在其真实质量数的一半处，可造成与 As 和 Se 的谱图重叠^[3]。

除了开发方法以满足新的法规要求并确保不同类型样品的数据质量外，环境检测实验室还面临着管理样品检测工作流程的挑战。商业实验室通常每天分析数百个样品的各种潜在污染物，因此保持高水平的分析效率和数据质量对于实验室的成功至关重要。实验室可以从缩短分析工作流程关键步骤（制备校准标样和样品、开发方法、执行日常检查、查看数据和报告结果）所需的时间中获益。

Agilent 7850 ICP-MS 符合这些要求，通过易于使用的标准化方法，为各种环境样品中的常量和痕量分析物提供快速、准确且可重现的结果。7850 的八极杆碰撞反应池系统(ORS⁴) 池技术采用优化的氦气 (He) 碰撞模式，可去除常规应用中影响许多分析物的多原子离子干扰。ICP-MS MassHunter 仪器控制软件包括一个易于使用的自动化方法向导，该向导可对校正双电荷离子干扰所需的采集和数据分析参数进行设置。 M^{2+} 校正可确保未知样品（甚至是含有 REEs 的样品）的成功分析，而无需使用反应性池气体消除 M^{2+} 重叠，从而简化方法并提高分析效率。

在本研究中，我们根据 ISO 17294-2，使用 7850 ICP-MS 对各种天然水、矿泉水和自来水样品中的 28 种元素进行了分析。向两种天然水有证标准物质 (CRMs) 中加标 REEs，以评估 ICP-MS MassHunter 的 M^{2+} 校正功能，从而实现 As 和 Se 的准确分析。

实验部分

仪器

本分析使用配备标准超高基质进样 (UHMI) 系统和 ORS⁴ 碰撞反应池的 Agilent 7850 ICP-MS。使用 Agilent SPS 4 自动进样器进行自动化进样。使用标准 MicroMist 雾化器、Scott 型雾化室和带有内径 2.5 mm 中心管的一体式石英炬管。接口由镀镍的铜采样锥和镍截取锥组成。

ORS⁴ 使用小体积池和八极杆离子导杆，可在 He 碰撞模式下实现出色性能。ORS⁴ He 模式可减少所有多原子离子的传输，从而尽可能减少常见基质型多原子干扰物质导致的误差。还可以使用增强型 He 模式处理高强度背景干扰物的重叠，例如 m/z 78 处 Ar₂ 对 Se 的干扰，N₂ 对 ²⁸Si 的干扰，以及 NO/NOH 对 ³¹P 的干扰，而无需使用可能有害的反应性池气体，例如 O₂、H₂ 或 NH₃^[4]。避免使用反应性池气体不仅简化了操作，而且还可确保池内不会形成新的分子干扰，提高了数据质量，对多元素方法和未知样品基质而言更是如此。

在本研究中，大多数元素在 He 模式下测定，而 Se 在增强型 He 模式下测定。为获得出色检测限，Li、Be 和 B 在无气体模式下测定。如果分析速度比实现最低检测限的优先级更高，那么这些元素也可以在 He 模式下成功测定。

如需快速轻松地创建分析方法，分析人员可以使用 ICP-MS MassHunter 方法向导。方法向导通过一系列问题引导用户选择分析物和内标元素（通常使用预定义列表）。对于本应用，我们选择了“通用”的预设方法，其中包括了稳定的等离子体条件（低 CeO⁺/Ce⁺ 比）。在方法向导中选择“ M^{2+} 校正”，将自动设置校正所需的所有参数，设置快捷且易于使用。参数包括将测定的质量、峰分离度（窄峰模式）和校正公式。在此方法中，将 M^{2+} 校正应用于 As 和 Se 的测定，以校正 REE²⁺ 离子的影响。

表 1 阴影行中的参数由预设方法预定义，透镜电压自动调谐。

表 1. 7850 ICP-MS 运行条件

ICP-MS 参数	无气体模式	氮气模式
等离子体模式	通用	
RF 功率 (W)	1550	
雾化室温度 (°C)	2	
采样深度 (mm)	10	
雾化器气体流速 (L/min)	1.09	
稀释气体流速 (L/min)	0.0	
透镜调谐	自动调谐	
反应池气体流速 (mL/min)	0.0	4.3 (10*)
动能歧视电压 (V)	5.0	5.0 (7.0*)
元素数量	3 种分析物, 1 种 ISTD	25 种分析物, 5 种 ISTDs

阴影部分的参数通过预设等离子体条件进行自动确定。* 增强型 He 模式设置用于 Se。

标样和样品前处理

利用含 1% HNO₃ 和 0.5% HCl 的酸基质配制校准标样和样品。HCl 的加入可确保元素（例如 Hg、Ag、Sn、Sb 和 Mo）的长期稳定性。大多数元素的校准标样由安捷伦环境校准标样（部件号 5183-4688）多元素储备溶液配制而成。Li、B 和 Hg (Kanto Chemicals, Japan) 以及 P (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) 采用单元素标准品。在以下浓度范围内制备了包括校准空白在内的 6 点校准溶液：痕量元素为 0.1–100 ppb；Na、Mg、K、Ca 和 Fe 为 10–10000 ppb；P 为 1–1000 ppb；Hg 为 0.01–2 ppb。

将稀释剂（含 1% HNO₃ 和 0.5% HCl）用作连续校准空白 (CCB) 样品。将中等浓度校准标样用作质量控制 (QC) 样品，其中含 50 ppb 痕量元素、5000 ppb 矿物元素、500 ppb P 和 1 ppb Hg。在整个样品序列中定期重复进行 CCB 和 QC 检查。

使用标准内标 (ISTD) 混合接头自动添加含有 1 ppm Sc、Ge、Rh、In、Ir 和 Bi 的 ISTD 溶液。由于使用不同内径的泵管，ISTD 流速大约为样品流速的 1/15。

分析中使用的 CRMs 是 NIST 1640a 天然水 (NIST, Gaithersburg MD) 和用于痕量金属和其他成分的 SLRS-6 河水 CRM (加拿大国家研究委员会, 加拿大渥太华)。对每种 CRM 均进行不稀释和 2 倍稀释处理。

按照 ISO 17294-2 方法进行加标回收率测试。通过加标两种 2 倍稀释的 CRMs (其中含 10 ppb 痕量元素、1000 ppb 矿物元素、100 ppb P 和 0.2 ppb Hg) 制备基质加标样品。为测试 ICP-MS MassHunter 中的 M²⁺ 校正功能，向未经稀释的 SRM 1640a 样品中加标 100 ppb Nd 和 Sm，以及 10 ppb Gd 和 Dy。

本研究还对两个品牌的瓶装水（样品 A 和 B）和自来水（样品 C）进行了分析。对样品进行重复分析，每隔 10 个样品定期插入 QC 和 CCB 标准品。

结果与讨论

方法检测限

使用表 1 中列出的 7850 ICP-MS 采集参数对所有分析物进行测定。根据空白的 10 次测量结果，计算得到 3σ 方法检测限 (MDLs) 和 10σ 定量限 (LOQs) (表 2)。获得的关键痕量分析物的 LOQs 明显低于 ISO 17294-2 的规定值，证实了 7850 ICP-MS 的高灵敏度，以及对多原子重叠的良好控制。

表 2. 10σ 方法 LOQs 与 ISO 17294-2 的规定要求对比

元素和质量数	气体模式	LOQ (ppb)	ISO 方法参数 (ppb)
7 Li	无气体	0.004	1
9 Be	无气体	0.003	0.1
11 B	无气体	0.088	1
23 Na	He	1.47	10
24 Mg	He	0.290	1
27 Al	He	0.313	1
31 P	He	0.573	5
39 K	He	3.867	5
44 Ca	He	8.972	50
51 V	He	0.028	0.1
52 Cr	He	0.030	0.1
55 Mn	He	0.035	0.1
56 Fe	He	0.103	5
59 Co	He	0.010	0.2
60 Ni	He	0.056	0.1
63 Cu	He	0.028	0.1
66 Zn	He	0.205	1
75 As	He	0.018	0.1
78 Se	He*	0.055	0.1
95 Mo	He	0.004	0.5
107 Ag	He	0.007	0.5
111 Cd	He	0.002	0.1
121 Sb	He	0.043	0.2
137 Ba	He	0.060	3
202 Hg	He	0.004	0.05
205 Tl	He	0.026	0.1
Pb**	He	0.007	0.1
238 U	He	0.0004	0.1

* 增强型 He 模式。 ** Pb 的含量以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行计算

校正 M²⁺ 对 As 和 Se 的干扰

REEs (例如钕 (Nd)、钐 (Sm)、钆 (Gd) 和镝 (Dy)) 的 M²⁺ 离子出现在 m/z 65 和 82 之间, 与 As 和 Se 的单电荷离子重叠。例如, ¹⁵⁰Nd²⁺ 和 ¹⁵⁰Sm²⁺ 会与 ⁷⁵As⁺ 重叠, ¹⁵⁶Gd²⁺ 和 ¹⁵⁶Dy²⁺ 会与 ⁷⁸Se⁺ 重叠。如果分析人员不清楚样品中是否存在 REEs, M²⁺ 干扰可能导致 As 和 Se 报告假阳性结果^[3]。

在 He 模式下测量 As 和 Se, 并采用 M²⁺ 校正, 各浓度标样采用含 1% HNO₃ 和 0.5% HCl 的酸基质溶液配制, 得到的校准曲线如图 1 所示。校准结果证实了使用该方法的线性、良好的精密度以及对 As 和 Se 的 CI 相关多原子干扰 (低 BEC) 的有效控制。

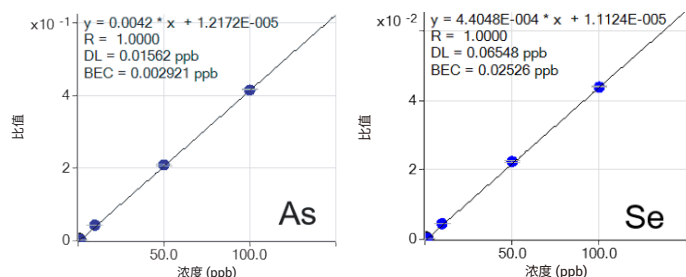


图 1. 在 M²⁺ 校正条件下获得的 As 和 Se 的校准曲线

使用 7850 ICP-MS (经过和未经过 M²⁺ 校正) 测量加标 REEs 的 NIST SRM 1640a 水中的 As 和 Se。如图 2 所示, 加标样品的 IntelliQuant “热力图” 中 Nd、Sm、Gd 和 Dy 的深色阴影清楚地表明存在 REEs。

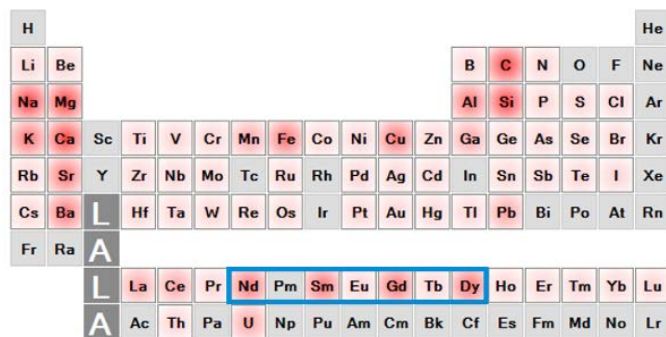


图 2. 证实 REE 加标 SRM 1640a 中存在 Nd、Sm、Gd 和 Dy 的 IntelliQuant 热力图

在 100 ppb Nd 和 Sm 的存在下 As 的标准值回收率, 以及在 10 ppb Gd 和 Dy 的存在下 Se 的标准值回收率如图 3 所示。在未经 M²⁺ 校正的情况下, REE²⁺ 重叠的干扰导致 As 和 Se 的回收率较高。然而, 通过应用自动化的 M²⁺ 校正, 两种元素的加标回收率都在标准值 ±3% 以内, 准确度得到了显著提升。

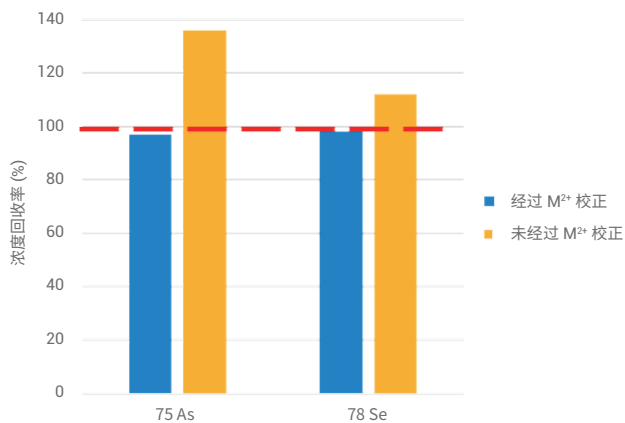


图 3. 在经 M^{2+} 校正（蓝色条）和未经 M^{2+} 校正（黄色条）的条件下，加标 REEs 的 SRM 1640a 中 ^{75}As 和 ^{78}Se 的回收率

ISTD 回收率 (%)

对于长期稳定性测试，在持续 8 小时的序列中对两个瓶装水样品和一个自来水样品进行了重复测量。整个序列的所有 ISTD 回收率误差均在 $\pm 20\%$ 以内，证明了方法的可靠性和稳定性（图 4）。ISTD 的稳定性表明，在典型的 8 小时工作时间分析中，7850 ICP-MS 方法无需重新调谐或重新校准即可连续生成可靠的数据。Agilent ICP-MS MassHunter 软件具有在分析序列结束时进行运行后性能检查的功能。该检查使分析人员能够在第二天早上开始分析之前确认仪器的状态。由于 ISTD 灵敏度的损失极小，运行后调谐检查很可能表明在开始第二天的分析之前无需进行维护。

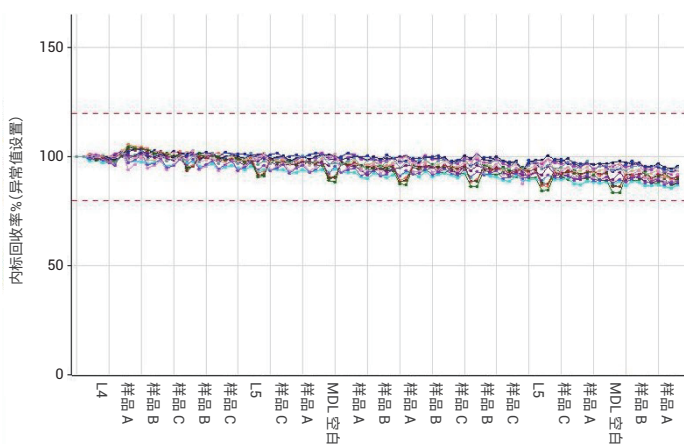


图 4. 对不同水样进行 8 小时分析后，ISTD 信号的稳定性。所有样品校准空白的 ISTD 回收率经归一化处理。由于空间有限，未示出所有样品的名称

QC 回收率 (%)

每隔 10 个样品分析一次连续 QC 样品，按照 ISO 方法的规定，将回收率误差限值设定为 $\pm 10\%$ 。如果浓度测量值超出限值，则需要重新校准。如图 5 所示，QC 样品中测得的所有元素均符合方法标准，未出现 QC 失败。

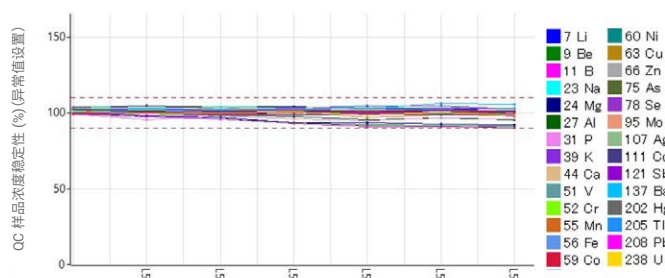


图 5. 8 小时分析序列的 QC 回收率

未稀释和加标 CRMs 的准确分析

对加标 REEs 的 CRMs SLRS-6、1640a 和 1640a 进行了不经稀释的分析。在整个序列中，每个样品均重复测量 6 次，并计算每种分析物的平均浓度和回收率（表 3）。并非所有标准物质中的所有分析物均经过认证，空白单元格表明不存在标准值。除 SLRS-6 中的 Cd 以外，该分析中所有分析物均获得了 89%–108% 标准值的出色回收率。该样品中 Cd 的标准浓度 (6.3 ± 1.4 ppt) 低于 ISO 17294-2 要求的 LOQ。加标 REEs 的 1640a 样品中所有元素均获得了良好的回收率，表明 M^{2+} 校正不会影响任何元素的分析准确度。

2 倍稀释的水 CRMs 的基质加标回收率

如表 4 所示，两种 CRMs 中所有元素（包括 Cd，其在未加标样品中的含量低于方法 LOQ）的基质加标回收率在 91%–105% 之间。结果表明，该方法具有较高的准确度。

表 3. 三种未经稀释的 CRM 样品中认证元素的平均测定值和平均回收率

元素	SLRS-6			1640a			1640a + REEs	
	平均实测浓度 (ppb)	标准值 (ppb)	回收率 (%)	平均实测浓度 (ppb)	标准值 (ppb)	回收率 (%)	平均实测浓度 (ppb)	回收率 (%)
7 Li	0.481	-	-	0.399	0.4034 ± 0.0092	99	0.383	95
9 Be	0.006	0.0066 ± 0.0022	98	2.84	3.002 ± 0.027	95	2.82	94
11 B	6.07	-	-	278	300.7 ± 3.1	92	276	91
23 Na	2620	2770 ± 220	95	3040	3112 ± 31	98	2970	95
24 Mg	2060	2137 ± 58	97	1010	1050.2 ± 3.4	96	990	94
27 Al	31.0	33.8 ± 2.2	92	52.0	52.6 ± 1.8	98	50.4	95
31 P	2.23	-	-	4.38	-	-	4.57	-
39 K	607	651 ± 54	93	569	575.3 ± 2	99	555	96
44 Ca	8180	8770 ± 200	93	5840	5570 ± 16	105	5730	103
51 V	0.335	0.352 ± 0.006	95	14.1	14.93 ± 0.21	95	13.7	92
52 Cr	0.232	0.252 ± 0.012	92	38.0	40.22 ± 0.28	94	37.2	92
55 Mn	2.06	2.12 ± 0.1	97	38.9	40.07 ± 0.35	97	38.1	95
56 Fe	80.3	84.5 ± 3.6	95	36.6	36.5 ± 1.7	100	35.7	98
59 Co	0.057	0.053 ± 0.012	108	19.1	20.08 ± 0.24	95	18.6	93
60 Ni	0.551	0.617 ± 0.022	90	23.6	25.12 ± 0.12	94	23.1	92
63 Cu	24.3	24 ± 1.8	102	81.8	85.07 ± 0.48	96	79.8	94
66 Zn	1.71	1.76 ± 0.12	97	53.2	55.2 ± 0.32	96	52.1	94
75 As	0.536	0.57 ± 0.08	94	7.66	8.01 ± 0.067	96	7.78	97
78 Se	0.087	-	-	19.9	19.97 ± 0.16	100	19.4	97
95 Mo	0.192	0.215 ± 0.018	89	41.9	45.24 ± 0.59	93	41.6	92
107 Ag	< 0.007	-	-	7.38	8.017 ± 0.042	92	7.29	91
111 Cd	0.008	0.0063 ± 0.0014	129	3.66	3.961 ± 0.072	92	3.62	91
121 Sb	0.316	0.3377 ± 0.0058	94	4.69	5.064 ± 0.045	93	4.62	91
137 Ba	13.3	14.3 ± 0.48	93	143	150.6 ± 0.74	95	142	94
202 Hg	< 0.004	-	-	0.004	-	-	0.002	-
205 Tl	< 0.026	-	-	1.58	1.606 ± 0.015	98	1.56	97
Pb**	0.164	0.17 ± 0.026	97	11.9	12.005 ± 0.04	99	11.8	98
238 U	0.065	0.0699 ± 0.0034	93	22.8	25.15 ± 0.26	90	22.5	89

阴影行表示使用 M^{2+} 校正确定 As 和 Se 数据。 ** Pb 的含量以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行计算。

表 4.2 倍稀释的 SLRS-6 和 1640a 的基质加标 (MS) 回收率

元素	SLRS-6			1640a		
	平均浓度 (ppb)	平均加标浓度 (ppb)	回收率 (%)	平均浓度 (ppb)	平均加标浓度 (ppb)	回收率 (%)
7 Li	0.275	10.5	102	0.19	10.1	99
9 Be	0.004	9.96	100	1.43	11.0	96
11 B	3.67	13.1	95	142	151	93
23 Na	1370	2400	103	1560	2530	97
24 Mg	1050	2060	101	504	1480	97
27 Al	16.4	26.2	98	25.4	34.6	92
31 P	0.539	9.87	93	2.42	11.7	93
39 K	309	1330	102	285	1260	97
44 Ca	4260	5280	102	2880	3850	97
51 V	0.166	10.2	100	7.04	16.4	94
52 Cr	0.118	10.2	100	19.0	28.3	94
55 Mn	1.04	11.1	100	19.2	28.9	97
56 Fe	41.9	1070	103	18.2	985	97
59 Co	0.033	10.2	101	9.58	19.0	95
60 Ni	0.186	10.4	101	11.8	21.1	93
63 Cu	12.8	23.0	102	41.0	50.1	91
66 Zn	0.765	11.1	103	26.6	35.9	93
75 As	0.288	10.4	101	3.73	13.4	97
78 Se	0.05	10.3	102	9.92	20.1	102
95 Mo	0.113	10.1	100	21.3	30.7	95
107 Ag	0.004	10.2	102	3.75	12.9	91
111 Cd	0.005	10.2	102	1.85	11.3	94
121 Sb	0.156	10.4	102	2.36	11.9	95
137 Ba	6.72	16.9	102	71.1	80.7	96
202 Hg	0.005	0.201	98	0.001	0.194	96
205 Tl	0.006	10.5	105	0.770	10.8	100
Pb**	0.089	10.6	105	5.86	15.7	98
238 U	0.035	10.4	103	11.3	20.7	94

阴影行表示使用 M^{2+} 校正确定 As 和 Se 数据。 ** Pb 的含量以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行计算。

结论

使用 Agilent 7850 ICP-MS 对环境水、瓶装水和自来水中的 28 种元素进行了测量，所得结果轻松满足 ISO 17294-2 规定的检测限和 QC 要求。

7850 消除了分析工作流程中许多常见的耗时且低效的活动。采用 ICP-MS MassHunter 软件中的方法向导和自动调谐功能，简化并加快了仪器设置和方法开发。稳定的等离子体（低 CeO/Ce 比）确保在长样品序列中能够重现性地分析多变的水样品基质，而无需进行基质匹配校准。稳定的操作条件还确保了在整个工作日内都能保持稳定的分析，在 8 小时的序列中无需进行重新调谐或重新校准。对于繁忙的常规实验室，运行后性能检查功能有助于及时安排必要的维护，确保维持高性能，同时避免工作周内不必要的停机。

一致的 ORS⁴ He 碰撞模式可靠、有效地消除了常见的多原子重叠，确保准确、无干扰地完成所有分析物的测量。M²⁺ 校正自动应用校正 REE 双电荷离子重叠所需的所有方法采集参数和数据分析设置。He 模式和 M²⁺ 校正的结合可在标准条件下实现可靠的分析，而无需进行大量耗时的特定样品方法设置或使用反应性池气体。M²⁺ 校正缩短了设置时间，并在存在 REE²⁺ 干扰的情况下提高了 As 和 Se 的准确度，且对其他元素的测量没有不利影响。

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

DE.4416782407

本文中的信息、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，2021
2021 年 5 月 27 日，中国出版
5994-2804ZHCN

参考文献

1. ISO 17294-1:2004 Water quality—Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) —Part 1: General guidelines, accessed September 2020, <https://www.iso.org/standard/32957.html>
2. ISO 17294-2:2016 Water quality—Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) —Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes, accessed September 2020, <https://www.iso.org/standard/62962.html>
3. Simplifying Correction of Doubly Charged Ion Interferences with Agilent ICP-MS MassHunter: Fast, automated M²⁺ correction routine improves data accuracy for Zn, As, and Se (使用 Agilent ICP-MS MassHunter 简化双电荷离子干扰校正：使用快速自动化 M²⁺ 校正程序提高 Zn、As 和 Se 的数据准确性)，安捷伦出版物，[5994-1435EN](#)
4. Enhanced Helium Mode Cell Performance for Improved Interference Removal in ICP-MS (增强的氦气模式反应池性能可提高 ICP-MS 的干扰去除能力)，安捷伦出版物，[5990-7573EN](#)