

使用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 测试地表水中65种元素

作者 黄泽超 衡昇质谱（北京）仪器有限公司

使用 KED 模式对地表水中 65 种元素定量分析



前言

自然界中的水是地球上最重要的资源之一，它存在于各种形式中，包括海洋、河流、湖泊、冰川、地下水和大气中的水汽等。这些水体支撑着地球上的生命，维持着生态系统的平衡。自然界中的水循环过程将水从一个地方转移到另一个地方，涵盖了蒸发、降水、地下水和河流流动等过程，形成了一个复杂而精密的系统。维持自然界中水的清洁和可持续利用对地球生态系统的稳定和人类社会的发展至关重要。

目前水质元素的分析面临一个很大的挑战，如何在保证灵敏度并不伤害检测器的前提下，对常量元素进行方便、快速、准确的检测分析，衡昇质谱 iQuad 2300 独特的智能电子稀释功能很好的满足了这一要求。

参照中华人民共和国环境保护标准 HJ 700-2014 水质中 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法，利用电感耦合等离子体质谱仪，分析水中 65 种元素，为了使该方法能准确、可靠、始终如一

地获得客观实际的检测数据，按照 HJ 168-2020 的要求，对该方法进行了验证。验证的项目包括重复性、线性及范围、准确度、正确度，各项验证结果符合标准要求。

实验部分

样品和试剂

所使用样品均由客户提供，参照 HJ 700-2014 水质中 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法对分析方法进行验证。

用硝酸 ($\geq 65\%$, GR) ,对水样进行酸化处理。使用 18.2 M Ω ·cm (Millipore, Bedford, MA, USA) 去离子水 (DIW) 进行所有稀释。

标样

使中国计量科学研究所的钾、钠、钙、镁、铁、锰、铜、锌、铬、砷、铅、磷等 65 种单标，按照 HJ 700-2014 附录 B 表 B.3 推荐分组方式配制标准曲线，使用 2 % (v/v) 硝酸溶液由中国计量科学研究所制得含 Sc、Ge、Rh、Re 的内标 (ISTD)溶液。

样品前处理

地表水样品采集后，用 0.45 μ m 的滤膜过滤，弃去初始滤液 50ml，用 1: 1 硝酸调制 pH 小于 2。

仪器

使用标准 iQuad 2300 ICP-MS (衡昇质谱) 进行分析。使用氦气碰撞模式 (KED 模式) 去除质谱干扰。使用 ICP-MS 软件内的自动调谐功能对 ICP-MS 进行优化。所用仪器运行条件及各元素电子稀释参数如表 1 所示。

表 1. 2300 ICP-MS 运行条件

参数	设置
RF 功率 (W)	1500
采样深度 (mm)	2
雾化器气体 (L/min)	1.05
雾化器	玻璃同心雾化器
雾室	玻璃旋流雾室
氦气流速 (mL/min)	3.80
测量模式	KED模式

表 2. 电子稀释参数设置

元素名称	电子稀释参数	元素名称	电子稀释参数	元素名称	电子稀释参数
K	-0.4	Be	-0.50	Ba	-0.50

Ca	-0.48	Al	-0.50	Tl	-0.45
Na	-0.3	V	-0.50	Pb	-0.45
Mg	-0.32	Cr	-0.50	Bi	-0.45
Sc	-0.5	Mn	-0.48	U	-0.42
Y	-0.5	Fe	-0.50	Ru	-0.50
La	-0.48	Ni	-0.50	Rh	-0.44
Ce	-0.46	Co	-0.40	Pd	-0.50
Pr	-0.47	Cu	-0.40	Sn	-0.50
Nd	-0.5	Zn	-0.50	Sb	-0.50
Sm	-0.47	As	-0.50	Te	-0.50
Eu	-0.48	Se	-0.50	Hf	-0.50
Gd	-0.5	Rb	-0.50	Ir	-0.4
Tb	-0.44	Sr	-0.42	Pt	-0.4
Dy	-0.5	Ag	-0.50	Au	-0.475
Ho	-0.44	Cd	-0.50	B	-0.50
Er	-0.46	In	-0.50	P	-0.55
Tm	-0.44	Ge	-0.49	Ti	-0.50
Yb	-0.48	W	-0.45	Nb	-0.50
Lu	-0.47	Re	-0.47	Zr	-0.50
Th	-0.43	Mo	-0.50		
Li	-0.5	Cs	-0.50		

89Y	0.014	0.046	0.04	0.16
139La	0.011	0.036	0.02	0.08
140Ce	0.004	0.013	0.03	0.12
141Pr	0.003	0.008	0.04	0.16
146Nd	0.005	0.017	0.04	0.16
147Sm	0.005	0.018	0.04	0.16
153Eu	0.003	0.009	0.04	0.16
157Gd	0.005	0.018	0.03	0.12
159Tb	0.002	0.008	0.05	0.20
163Dy	0.004	0.013	0.03	0.12
165Ho	0.002	0.006	0.03	0.12
166Er	0.003	0.011	0.02	0.08
169Tm	0.001	0.004	0.04	0.16
172Yb	0.003	0.099	0.05	0.20
175Lu	0.002	0.007	0.04	0.16
232Th	0.008	0.027	0.05	0.20
23Na	5.35	17.7	6.36	25.4
24Mg	1.82	6.01	1.94	7.76
39K	4.33	14.3	4.5	18.0
44Ca	6.55	21.6	6.61	26.4
11B	0.54	1.65	1.25	5.00
31P	1.64	5.41	19.6	78.4
47Ti	0.097	0.32	0.46	1.84
74Ge	0.016	0.053	0.02	0.08
90Zr	0.011	0.036	0.04	0.16
93Nb	0.018	0.059	0.02	0.08
95Mo	0.023	0.076	0.06	0.24
184W	0.022	0.073	0.43	1.72
187Re	0.005	0.018	0.04	0.16
101Ru	0.004	0.014	0.05	0.20
103Rh	0.008	0.025	0.03	0.12
105Pd	0.015	0.050	0.02	0.08
118Sn	0.074	0.244	0.08	0.32
121Sb	0.022	0.071	0.15	0.20
126Te	0.012	0.040	0.05	0.20
177Hf	0.027	0.089	0.03	0.12
193Ir	0.026	0.086	0.04	0.16
195Pt	0.005	0.015	0.03	0.12
197Au	0.016	0.053	0.02	0.08
7Li	0.26	0.858	0.33	1.32
9Be	0.009	0.030	0.04	0.16
27Al	0.57	1.88	1.15	4.60
51V	0.013	0.043	0.08	0.32
52Cr	0.096	0.32	0.11	0.44
55Mn	0.034	0.11	0.12	0.48
56Fe	0.54	1.78	0.82	3.28
59Co	0.006	0.020	0.03	0.12
60Ni	0.051	0.168	0.06	0.24
63Cu	0.022	0.073	0.08	0.32

结果与讨论

校准曲线、方法检测限 (MDL) 和方法定量限(MLOQ)

图 1 显示了整个质量数范围内代表性素 (⁷Li、⁵⁹Co、¹¹⁵In、²³⁸U) 的线性校准曲线。表 3 列出了空白重复分析 (n = 12) 得到的 DL (MDL) 和方法定量限 (MLOQ)。所有 MLOQ 均低于 HJ 700-2014 中要求的值。

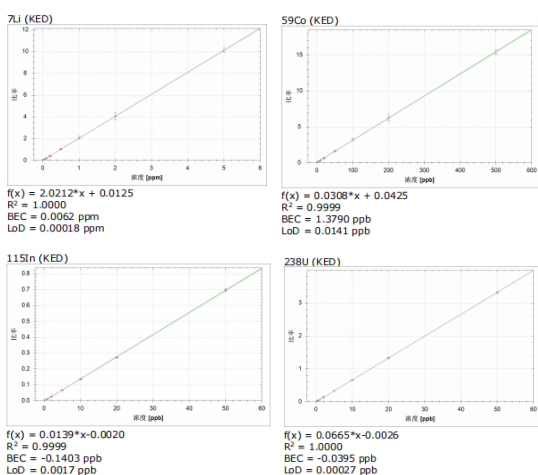


图 1. ⁷Li、⁵⁹Co、¹¹⁵In、²³⁸U 的标准曲线

表 3. 检出限和定量限

元素	实测测得		标准要求	
	MDL (µg/L)	MLOQ (µg/L)	MDL (µg/L)	测定下限 (µg/L)
45Sc	0.058	0.19	0.20	0.80

66Zn	0.142	0.469	0.67	2.68
71Ga	0.015	0.050	0.02	0.08
75As	0.074	0.244	0.12	0.48
78Se	0.179	0.591	0.41	1.64
85Rb	0.018	0.059	0.04	0.16
88Sr	0.152	0.502	0.29	1.16
109Ag	0.015	0.049	0.04	0.16
111Cd	0.001	0.003	0.05	0.20
115In	0.001	0.003	0.03	0.12
133Cs	0.006	0.020	0.03	0.12
138Ba	0.109	0.360	0.20	0.80
205Tl	0.010	0.033	0.02	0.08
208Pb	0.011	0.036	0.09	0.36
209Bi	0.011	0.036	0.03	0.12
238U	0.001	0.003	0.04	0.16

Be	5.8	5.76	1.04	99.3
Al	440	447.9	1.21	101.8
Ba	394	388.1	0.84	98.5
Sb	35	34.8	0.22	99.4
As	19.7	20.1	0.57	102.0
Pb	177	174.0	0.33	98.3
Cr	404	397.9	0.84	98.5
Cd	109	107.0	0.55	98.2
Ni	299	302.9	0.30	101.3
Cu	697	694.2	0.64	99.6
Zn	403	409.0	0.72	101.5
Mg	350	357.0	1.39	102.8

ISTD 回收率测试

按照标准将 65 种元素分 5 组测试第二组涵盖了整个质量数范围，在 4 个小时的整个 ISTD 回收率测试中，分析了 50 份溶液。如图 2 所示，所有四种内标的所有 ISTD 回收率测量结果均处于 $\pm 20\%$ 限值范围内。结果表明 2300 ICP-MS 具有优异的稳定性和基质耐受性。分析序列中不存在显著的信号漂移，且低质量数和高质量数 ISTD 元素的信号不存在发散。回收率测试表明等离子体能够有效分解各不相同的样品基质。另外，分析序列中未出现大量基质沉积在接口上的现象。

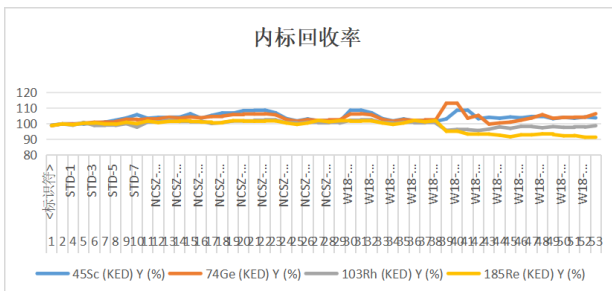


图 2. 4 小时运行期间总共测量了 50 份溶液分析过程中的 ISTD 稳定性。所有样品的 ISTD 回收率均根据校准空白进行归一化

精密度与准确度

为确定该方法的准确度，使用 2300 ICP-MS 在 KED 运行模式下测量环境中最常监管的 13 种元素。表 4 显示，所有元素的平均实测浓度与标准值高度一致，所有平均回收率均处于预期值的 $\pm 5\%$ 范围内。

表 4. 现有 CRM 中包含的 13 种元素的平均回收率数据

元素	经认证的质量分数值 ($\mu\text{g/L}$)	实测值		
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (n = 6)	回收率 (%)
Fe	299	295.1	0.72	98.7

65 种元素的加标回收率测试

为检查该方法在实际样品分析中的准确度，在实际样品中对 65 种元素进行高、中、低三浓度加标回收率测试，如表 5 所列。各种浓度下所有元素的回收率均处于 83%–112% 范围内，表明 2300 ICP-MS 能够以良好的准确度对所有这些元素进行分析。

表 5. 各种浓度下所有元素的回收率

元素	加标量 ($\mu\text{g/L}$)			加标回收率 (%)		
	A	B	C	A	B	C
Sc	1	5	10	93.2	95.5	98.4
Y	1	5	10	85.6	96.4	99.7
La	1	5	10	84.7	97.1	100.6
Ce	1	5	10	87.0	96.8	98.8
Pr	1	5	10	95.4	97.4	98.8
Nd	1	5	10	91.2	97.5	99.1
Sm	1	5	10	84.9	96.5	100.2
Eu	1	5	10	86.2	97.3	99.9
Gd	1	5	10	83.7	96.6	99.9
Tb	1	5	10	86.3	96.2	99.4
Dy	1	5	10	84.2	96.7	99.2
Ho	1	5	10	86.6	97.4	99.7
Er	1	5	10	86.5	97.4	100.2
Tm	1	5	10	87.0	96.5	98.6
Yb	1	5	10	85.9	96.5	98.9
Lu	1	5	10	87.9	96.2	98.2
Th	1	5	10	93.7	97.3	99.8
B	20	50	100	102.4	102.7	98.0
P	20	50	100	108.1	107.3	106.9
Ti	20	50	100	97.3	98.1	94.1
Ge	2	5	10	99.2	100.3	99.7
Zr	2	5	10	91.6	90.3	94.1
Nb	2	5	10	98.0	97.0	96.2
Mo	2	5	10	99.2	96.9	96.7
W	2	5	10	101.9	100.5	100.3
Re	2	5	10	103.2	101.7	101.3

Ru	1	5	10	99.7	100.3	99.0
Rh	1	5	10	100.2	99.7	98.7
Pd	1	5	10	98.9	98.9	98.6
Sn	1	5	10	109.5	105.0	104.2
Sb	1	5	10	104.2	104.7	104.7
Te	1	5	10	106.9	109.8	107.9
Hf	1	5	10	102.2	104.9	104.7
Ir	1	5	10	99.1	97.6	97.9
Pt	1	5	10	99.3	97.7	97.6
Au	1	5	10	89.4	93.6	95.8
Na	10	20	40	104.7	103.0	100.6
Mg	10	20	40	103.7	111.4	92.2
K	10	20	40	92.4	92.3	94.9
Ca	10	20	40	88.8	87.2	90.7
Li	0.2	0.5	2	96.8	100.1	104.1
Be	2	5	10	89.1	102.4	105.2
Al	20	50	100	86.2	95.7	100.3
V	2	5	10	98.2	100.5	102.7
Cr	2	5	10	93.0	96.8	102.0
Mn	20	50	100	95.2	96.7	100.7
Fe	20	50	100	95.8	94.3	100.5
Co	20	50	100	93.9	97.5	98.2
Ni	2	5	10	100.4	100.6	101.7
Cu	20	50	100	91.7	93.7	98.1
Zn	2	5	10	98.0	99.7	101.6
Ga	2	5	10	92.2	96.4	101.8
As	2	5	10	100.0	104.1	103.8
Se	2	5	10	98.9	101.0	104.0
Rb	2	5	10	98.6	107.0	101.7
Sr	0.2	0.5	2	90.4	89.5	96.2
Ag	2	5	10	92.5	95.4	98.8
Cd	2	5	10	98.4	98.6	102.1
In	2	5	10	97.2	97.4	101.8
Cs	2	5	10	97.7	97.7	101.8
Ba	20	50	100	95.1	95.0	100.5
Tl	2	5	10	91.9	92.6	97.2
Pb	2	5	10	84.4	89.8	96.9
Bi	2	5	10	92.2	92.6	96.3
U	2	5	10	93.3	92.6	95.9

注：K、Ca、Na、Mg、Li、Sr 加标量单位为 mg/L

结论

iQuad 2300 ICP-MS 是一款高性能仪器，能够实现对地表水中 65 种元素的精确定量分析。通过利用其先进的 KED 模式和自动调谐功能，iQuad 2300 的方法开发过程得到了显著简化。该仪器还具备独特的电子

稀释功能，并且系统灵敏度极高，这些优势使得方法学验证数据，包括线性系数、检出限、准确度和精密度，均严格符合 HJ 700-2014 标准的要求。因此，iQuad 2300 ICP-MS 能够高效、准确地检测日常地下水、地表水及生活饮用水中的常量元素（如 Na、K、Ca、Mg）、微量元素（如 Fe、Mn、Cu、Zn）以及痕量元素（如 Cr、As、Pb、Tl），展现出其在环境监测和水质分析领域的卓越性能。

参考文献

1. HJ 700-2014 水质中 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
2. HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则