

使用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS 测试生活饮用水中汞元素

作者 黄泽超 衡昇质谱（北京）仪器有限公司

使用 KED 模式对生活饮用水中汞元素定量分析



前言

饮用水安全直接关系到公众健康和社会稳定，而重金属污染是威胁水质安全的重要因素之一。汞（Hg）作为一种具有显著生物毒性、持久性和生物累积性的重金属，即使在水中微量存在（如 $\mu\text{g/L}$ 级浓度），也可能通过食物链富集对人体神经系统、肾脏等造成不可逆损害，因此，建立准确、灵敏、高效的汞检测方法对保障饮用水安全和环境健康风险评估具有重要意义。

在生活饮用水中测定汞元素，最大的困难首先来自法规对汞的限量极低：我国《生活饮用水卫生标准》

（GB 5749-2022）限定其浓度不超过 $1 \mu\text{g/L}$ ，欧盟甚至要求 $\leq 0.5 \mu\text{g/L}$ 。如此苛刻的阈值意味着实验室必须把方法检出限推至 $0.1 \mu\text{g/L}$ 以下，才能既保证阴性样本不误报，又能及时捕捉微量超标。其次，汞本身的物理化学性质使分析过程如履薄冰：元素汞沸点仅 356.7°C ，极易在敞口消解、稀释或长时间储存时挥发损失；方法选择常陷入两难：冷原子吸收法设备简单却难以突破 $0.5 \mu\text{g/L}$ 的检出限；原子荧光法灵敏度高，却需要额外添加金汞齐富集且易受基体干扰 ICP-MS 可轻松到达 $0.01 \mu\text{g/L}$ ，记忆效应低，

无需金汞齐富集，辅以碰撞反应池消除质谱干扰，结果准确、高效、合规。

参照中华人民共和国环境保护标准 GB/T5750.6-2023 生活饮用水标准检验方法第 6 部分 金属和类金属指标 电感耦合等离子体质谱法，利用电感耦合等离子体质谱仪，分析水中汞种元素，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、准确度等项目，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 GB/T5750.6-2023 生活饮用水标准检验方法第 6 部分 金属和类金属指标 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 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (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汞标准溶液，配制标准曲线

内标

使用 2% (v/v) 硝酸溶液由中国计量科学研究所制得含 Pr、Bi 的内标 (ISTD) 溶液。

汞标液稳定剂

取 0.2ml 金元素 (1000mg/L) 用硝酸溶液 (5+95) 稀释至 1000ml ，用于汞标准溶液的配制

样品前处理

样品采集后，用 $0.45\mu\text{m}$ 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 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)	1.50
雾化器气体 (L/min)	1.0440
雾化器	玻璃同心雾化器
雾室	玻璃旋流雾室
氦气流速 (mL/min)	4.50
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
141Pr	-0.50
201Hg	-0.48
209Bi	-0.50

结果与讨论

校准曲线、方法检测限 (MDL) 和方法定量限(MLOQ)

图 1 显示了汞元素的线性校准曲线。表 3 列出了空白重复分析 (n = 12) 得到的 DL (MDL), MDL 低于 GB/T5750.6-2023 生活饮用水标准检验方法第 6 部分 金属和类金属指标 电感耦合等离子体质谱法中规定的 MDL。

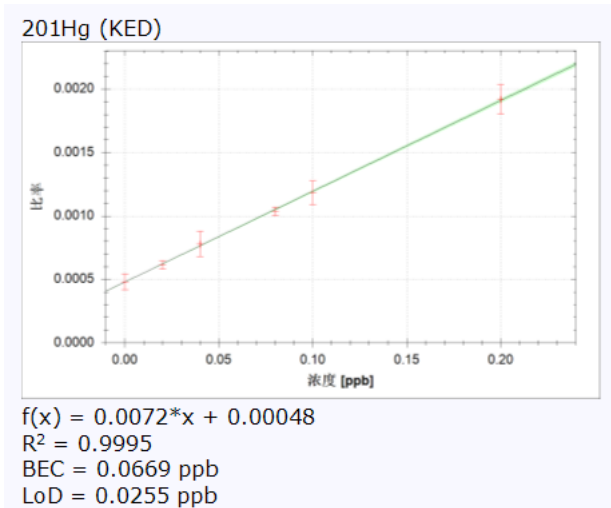


图 1. ²⁰¹Hg 的标准曲线

表 3. 检出限

元素	实测测得	标准要求
	MDL (µg/L)	MDL (µg/L)
201Hg	0.017	0.07

ISTD 回收率测试

如图 2 所示, 两种内标的 ISTD 回收率测量结果均处于 ±10% 限值范围内。结果表明 2300 ICP-MS 具有优异的稳定性。分析序列中不存在显著的信号漂移, 且 ISTD 元素的信号不存在发散。另外, 分析序列中未出现大量基质沉积在接口上的现象。

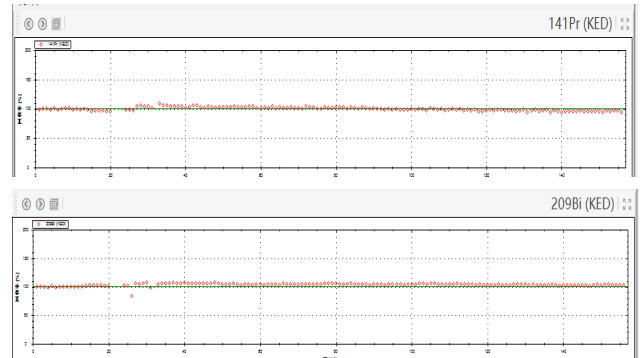


图 2. 2.5 小时运行期间总共测量了 150 份溶液分析过程中的 ISTD 稳定性。所有样品的 ISTD 回收率均根据校准空白进行归一化

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, 在实际样品中对汞元素进行高、低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为 98% 和 110%, 表明 2300 ICP-MS 能够以良好的准确度对汞元素进行分析。

表 5. 各种浓度下所有元素的回收率

元素	样品结果 (µg/L)	加标量 (µg/L)		加标回收率 (%)	
		A	B	A	B
201 Hg	0.045	0.05	0.1	110	98

结论

iQuad 2300 ICP-MS 可对饮用水中的汞进行精准定量。凭借先进的 KED 模式与全自动调谐, 方法建立步骤大幅缩减; 独有的电子稀释技术及超高灵敏度, 使线性、检出限等验证指标全面达标。因而, 该设备能以高效率、高准确度完成地下水、地表水及自来水等日常水样的汞元素测定

参考文献

1. GB/T5750.6-2023 生活饮用水标准检验方法第 6 部分 金属和类金属指标 电感耦合等离子体质谱