

ICP-MS法测定地下水中痕量元素的条件选择

刘金巍,刘雪松,张涛,边超,范洵渝

(中国地质调查局水文地质环境地质调查中心,河北 保定 071051)

摘要:采用氦气碰撞模式和内标法抑制ICP-MS测试地下水中痕量元素的多原子离子干扰和基体效应。探讨He流量、内标元素、宏量离子等因素对测定的影响,结果表明: ^{187}Re 、 ^{208}Pb 响应值与He流量呈线性下降模型,其他离子为指数下降模型,He流量为2.5 mL/min~3.0 mL/min时满足地下水质量分级测定要求;内标元素的响应因子随质量浓度的增大而降低,16.0 $\mu\text{g/L}$ 以上时趋于稳定;酸度显著影响测定误差,选用较大质量数的内标元素和保持样品酸度的一致可提高测定的准确度。

关键词:痕量元素;电感耦合等离子体质谱法;碰撞模式;内标法;地下水

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)03-0053-04

Conditions for Trace Element Determination in Groundwater by ICP-MS

LIU Jin-wei, LIU Xue-song, ZHANG Tao, BIAN Chao, FAN Xun-yu

(Center for Hydrogeology and Environmental Geology CGS, Baoding, Hebei 071051, China)

Abstract: In this paper, Helium collision mode and internal standard method were used to reduce the interferences of isobaric polyatomic ion and matrix effect in the determination of trace elements in groundwater by ICP-MS. The influences of Helium flow, internal standard elements and macro ions were discussed. The results showed that the response value of ^{187}Re , ^{208}Pb and Helium flow were in a linear decrease, while other ions were in exponential fall. When Helium flow was in 2.5 mL/min~3.0 mL/min, the method could be applied for groundwater quality classification determination. The response factors of the internal standard elements decreased with the increase of ion concentration, and the response factors tended to be stable when the ion concentration exceeded 16.0 $\mu\text{g/L}$. Acidity significantly affected the determination error. Selecting the internal standard elements of larger mass and keeping consistent in sample acidity would improve the accuracy of the measurement.

Key words: Trace elements; ICP-MS; Collision mode; Internal standard method; Groundwater

我国地下水中组分差异巨大,人类活动使其变得越发复杂,组分差异性、基体效应直接或潜在地威胁痕量组分测试的准确性。最近发布的《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)和《地下水监测网运行维护规范》(DZ/T 0307—2017)中包含二十余项痕量测试指标,快速准确测定地下水中多元素对我国地下水管理具有实际意义。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有检出限低、耗时短、准确度高、显著优点,被广泛应用于水中痕量元素的测定^[1-2],而样品保护剂、雾化气等对测定存在较多干扰,甚至成为严重障碍,多原子离子干扰和基体效应显著影响痕量组分的测

定^[3-4]。近年来,人们对碰撞/反应技术主要影响因素和内标定量法作了广泛研究,采用碰撞/反应池技术或数学模型计算减少或校正多原子离子干扰,用内标法补偿基体效应。研究证明该技术具有较好的抗干扰和基体抑制能力,可获取较低的稳定的检测数据^[5-12],然而水中微量-宏量组分、保护剂(硝酸)对测试结果的影响研究较少。今采用ICP-MS-KED-内标法测定模拟地下水中痕量

收稿日期:2018-02-28;修订日期:2019-03-28

基金项目:自然资源部地质大调查基金资助项目(DD20179303)

作者简介:刘金巍(1975—),男,河北保定人,高级工程师,大学,从事实验测试工作。

元素,探讨微量-宏量组分、内标元素、碰撞气流量等因素对痕量元素的测试影响。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

NexION 2000 型电感耦合等离子体质谱仪,美国 PE 公司。

100 mg/L 多元素混合标准溶液(包括 Li 等 33 种目标元素),混合内标溶液(包括 Sc、Ge、Y、Rh、In、Re 等),介质为体积分数 5% 的稀硝酸溶液,国家有色金属及电子材料分析测试中心;5 g/L 的 CaCl_2 、 NaCl 、 KCl 、 MgSO_4 自制标准物质溶液(碰撞模式下微量元素计数低于 10^2);硝酸、硫酸(优级纯);氩气、氦气(高纯);去离子水(重蒸)。

1.2 仪器条件

使用调谐液调整仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测试要求,仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

仪器参数	参数值
RF 功率 P/W	1 600
雾化气流量 $q_V/(L \cdot \min^{-1})$	0.98
雾化器	同心雾化器
中心管内径 d/mm	2.0, 石英
雾化室	旋流雾化室, 室温
锥	Pt
重复次数 $n/\text{次}$	3
检测方式	跳点
驻留时间 t/ms	50
碰撞气 $(\text{He})q_V/(mL \cdot \min^{-1})$	2.5 ~ 3.5

1.3 模拟水样的配制

使用 SPSS 17.0 设计 $L_{32}7^4$ 正交试验表并设定各因素和水平分布,其中 Cl^- 质量浓度依据 Ca、Na、K 的氯化物计算得到, SO_4^{2-} 由 MgSO_4 和硫酸溶液配制。因实际测试样品中加入体积分数为 2% 的稀硝酸溶液(体积比为 1:1)作为保护剂,故模拟水样中 NO_3^- 含量较高。最终确定模拟水样中 Li、Sc、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Se、Y、Rh、Cd、In、Sb、Ba、Re、Pb 的质量浓度均为 20.0 $\mu\text{g/L}$,Na、Mg、K、Ca、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 质量浓度分别为 5.00 mg/L ~ 50.0 mg/L、5.00 mg/L ~ 100 mg/L、1.00 mg/L ~ 10.0 mg/L、10.0 mg/L ~ 100 mg/L、26.4 mg/L ~

263.8 mg/L、25.0 mg/L ~ 500 mg/L、0 mg/L ~ 26 784 mg/L, HNO_3 体积分数为 0 ~ 3%。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

用体积分数为 2% 的稀硝酸溶液配制 Li、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sb、Ba、Pb 标准系列,质量浓度梯度为 0 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 、12.0 $\mu\text{g/L}$ 、16.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、24.0 $\mu\text{g/L}$ 、28.0 $\mu\text{g/L}$ 、32.0 $\mu\text{g/L}$ 。参考《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ/T 700—2014)确定 Sc、Ge、Y、Rh、In、Re 为内标元素,均为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 。在设定的仪器参数下采集数据并绘制校准曲线,见表 2。

表 2 校准曲线

Table 2 Calibration curve

测定离子	内标元素	校准方程	相关系数 R^2
^7Li	^{45}Sc	$y = 0.499x + 0.006$	0.999 3
^{51}V		$y = 0.314x + 0.005$	0.998 0
^{52}Cr		$y = 2.69x - 0.244$	0.997 2
^{55}Mn		$y = 0.557x - 0.02$	0.999 9
^{60}Ni		$y = 3.23x - 0.164$	0.999 7
^{111}Cd	^{103}Rh	$y = 24.6x - 0.000 1$	0.999 6
^{63}Cu	^{74}Ge	$y = 0.866x - 0.099$	0.999 1
^{65}Cu		$y = 1.75x - 0.089$	0.998 1
^{66}Zn		$y = 1.42x - 0.177$	0.991 1
^{75}As		$y = 2.24x + 0.003$	0.999 5
^{77}Se		$y = 1.32x - 0.124$	0.999 0
^{135}Ba	^{115}In	$y = 18.5x - 0.034$	0.997 3
^{114}Cd		$y = 4.44x - 0.008$	0.999 7
^{208}Pb	^{187}Re	$y = 1.4x - 0.040$	0.999 4

2.2 He 流量对响应值的影响

氦气碰撞结合动能甄别技术(KED)可降低多原子质谱干扰^[13],可碰撞气会影响目标离子的运动轨迹,氦气流量、离子数量和初始动能等多种因素从而影响测定离子响应值^[14]。分别考察当 He 流量为 2.5 mL/min、3.0 mL/min、3.5 mL/min、4.0 mL/min、4.5 mL/min、5.0 mL/min、5.5 mL/min 时模拟水样和校准溶液中目标离子响应值。结果表明:离子响应值随着 He 流量的增加呈现不同类型的下降趋势, ^{187}Re 、 ^{208}Pb 响应值和 He 流量呈线性拟合模型,其他离子成指数拟合模型,相关系数(R^2)为 0.98 ~ 1.00。He 流量在 2.5 mL/min 以上时模拟水样和校准溶液中离子响应值之比趋于

稳定。

采用评估方法检出限 (eMDL) 法^[5] 考察 He 流量对 eMDL 的影响, 结果发现: 各元素的 eMDL 随着 He 流量的增加而增大, 当流量为 2.5 mL/min ~ 3.0 mL/min 时, 各元素 eMDL 均低于地下水质量 I 级限值; 当流量为 3.5 mL/min ~ 4.5 mL/min 时, ⁷⁵As 可满足地下水质量 III 级限值, ⁷⁷Se 的 eMDL 相对较高, 满足性较差, 其他元素 eMDL 均低于地下水质量 I 级限值。

综合抗干扰能力和仪器灵敏度, 确定 He 流量为 2.5 mL/min ~ 3.5 mL/min。

2.3 数据采集模式对数据稳定性的影响

分别在标准模式和 KED 模式下测定模拟水样中离子响应值, 并统计响应值的 RSD ($n = 32$), 结果见表 3。由表 3 可知, KED 模式下各离子的稳定性均优于标准模式, 大部分离子的 RSD < 10%; 内标元素离子 RSD 平均值为 3.7%, 较稳定。RSD 较大的离子响应值和宏量元素方差的单变量分析表明, 在 KED 模式时, 酸度为显著 ($P < 0.05$) 影响因素。

2.4 内标元素的选择和质量浓度确定

内标元素影响因子的稳定是内标法准确定量

的基础, 并对一些高质量浓度元素校正结果存在较大影响^[15]。在确定的试验条件下测定 32 组模拟水样中各元素的响应值, 采用 pearson 系数评价各响应值的相关性, 结果见表 4。

由表 4 可知, ⁷Li 与内标离子的响应值变化相关性较差, 说明 ⁷Li 的干扰程度较轻或内标法测定该离子过程中不能显著降低基体效应; 其他离子与内标离子的响应值变化正相关性好, 表明内标法可降低基体效应和仪器波动的影响, 同时发现测试离子内标元素的选择与质量数关联性不明显。依据 pearson 系数可将检测分为 ⁴⁵Sc - ⁷⁴Ge 组和 ⁸⁹Y - ¹⁸⁷Re 组, 可选用其中的 2 个元素作为内标元素试验。

表 3 方差的单变量分析结果

离子	采集模式	RSD/%	显著影响因素	P
⁷ Li	标准	38.8	无显著影响因素	
	KED	5.6	酸度	0.01
⁴⁵ Sc	标准	21.4	无显著影响因素	
	KED	3.6	酸度、Mg	0、0.03
⁵⁴ Cr	标准	19.7	酸度、K、Na	0、0.02、0.03
	KED	18.7	酸度	0

表 4 内标和检测离子的 pearson 系数

Table 4 Pearson coefficients of internal standards and target ions

离子	内标						离子	内标					
	⁴⁵ Sc	⁷⁴ Ge	⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	¹¹⁵ In	¹⁸⁷ Re		⁴⁵ Sc	⁷⁴ Ge	⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	¹¹⁵ In	¹⁸⁷ Re
⁷ Li	0.421	0.304	0.072				⁷⁵ As	0.977 ^①	0.997 ^①				
⁴⁵ Sc	1.000	0.987 ^①					⁷⁷ Se	0.975 ^①	0.996 ^①				
⁵¹ V			0.982 ^①	0.957 ^①	0.955 ^①	0.934 ^①	⁸⁹ Y			1.000	0.982 ^①	0.986 ^①	0.967 ^①
⁵² Cr			0.913 ^①	0.848 ^①	0.857 ^①	0.824 ^①	¹⁰³ Rh			0.982 ^①	1.000	0.995 ^①	0.987 ^①
⁵⁴ Cr	0.968 ^①	0.994 ^①					¹¹¹ Cd	0.984 ^①	0.996 ^①				
⁵⁵ Mn	0.558 ^①	0.452 ^①					¹¹⁴ Cd			0.853 ^①	0.870 ^①	0.842 ^①	0.797 ^①
⁶⁰ Ni			0.879 ^①	0.808 ^①	0.813 ^①	0.767 ^①	¹¹⁵ In			0.986 ^①	0.995 ^①	1.000	0.992 ^①
⁶³ Cu			0.985 ^①	0.990 ^①	0.981 ^①	0.962 ^①	¹³⁵ Ba	0.981 ^①	0.988 ^①				
⁶⁵ Cu			0.980 ^①	0.974 ^①	0.967 ^①	0.939 ^①	¹⁸⁷ Re			0.967 ^①	0.987 ^①	0.992 ^①	1.000
⁶⁶ Zn	0.965 ^①	0.986 ^①					²⁰⁸ Pb			0.958 ^①	0.991 ^①	0.984 ^①	0.985 ^①
⁷⁴ Ge	0.987 ^①	1.000											

①双侧检验, 在 0.01 水平上显著相关。

2.00 μg/L ~ 20.0 μg/L 的内标元素响应因子归一化发现, 响应因子随着质量浓度的增加均呈现下降趋势, 其中 ⁷⁴Ge、⁸⁹Y 下降较明显。在 16.0 μg/L ~ 50.0 μg/L 范围内, 所有内标元素的响应因子趋于稳定, 方法确定加入的内标元素为 20.0 μg/L。

2.5 宏量组分对内标元素的影响

对 32 组模拟水样中内标元素测定误差和宏量组分含量作方差单变量分析 (主体间效应和 Duncan 检验, 显著性水平 = 0.05), 结果表明: 各宏量组分产生的内标元素估计边际误差随着质量数的增加呈现降低趋势, 平均估计边际误差依次为 ⁴⁵Sc (10.8%)、⁸⁹Y (5.2%)、⁷⁴Ge (2.7%)、¹⁰³Rh

(-0.7%)、 ^{115}In (0.4%)、 ^{187}Re (0.2%),这说明选用较大质量数的内标元素可提高测试数据的精密程度。从不同宏量组分影响的显著程度($P < 0.05$)来看,Na显著影响 ^{115}In ,Mg显著影响 ^{45}Sc 、 ^{89}Y , SO_4^{2-} 显著影响 ^{45}Sc 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In , NO_3^- 显著影响 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In ,酸度显著影响全部内标元素,其估计边际误差为-4.1%~14.8%,是最重要的影响因素。故选用较大质量数的内标元素和一致的酸度可提高测试数据的准确度。

3 结语

对ICP-MS检测地下水中痕量元素时的KED条件和内标选择作了探讨,考察He流量、内标元素与测试元素、宏量离子对内标元素的影响等因素。结果表明:测试离子的响应值随着He流量增加呈现良好的指数和线性下降趋势,在选定的条件下,方法灵敏度满足地下水中痕量元素测试要求;内标元素的响应因子随着其浓度的增大而降低,在16.0 $\mu\text{g/L}$ 以上时响应因子趋于稳定。相关性统计表明,测试离子内标元素的选择与质量数关联性不明显;内标元素测定误差随着质量数的增加呈现降低趋势,酸度是产生边际误差的最大因素,选用较大质量数的内标元素,保持测试样品酸度的一致可提高测试数据的准确度。该试验结果对地下水中痕量元素的批量测定具有参考意义。

[参考文献]

- [1] 刘丽萍,张妮娜,周珊,等.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定饮用水及水源水中31种元素[J].中国卫生检验杂志,2005,15(8):932-934.
- [2] 许金媛,熊晓辉,吴震威,等.电感耦合等离子体质谱法测定饮用纯净水中24种金属元素[J].食品安全质量检测学报,2017,8(11):4407-4411.
- [3] 李冰,杨红霞.电感耦合等离子体质谱原理和应用[M].北京:地质出版社,2005.
- [4] 李敏,连晓文,梁旭霞,等.电感耦合等离子体质谱法测定水中低浓度铁受钙干扰的消除[J].理化检验-化学分册,2012,48(7):815-817.
- [5] 熊英,吴赫,王龙山.电感耦合等离子体质谱法同时测定铜铅锌矿石中微量元素镉铜铊钨钼的干扰消除[J].岩矿测试,2011,30(1):7-11.
- [6] TANNER S D, BARANOV V I, BANDURA D R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(9): 1361-1452.
- [7] 程秀花,王海蓉,黎卫亮,等.电感耦合等离子体质谱法测定硒时多元素干扰的碰撞/反应研究及其在地质样品中的应用[J].冶金分析,2015,35(12):5-9.
- [8] BALCAEN L, FEMANDEZ E B, RESANO M, et al. Inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): a powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra) trace elements: a tutorial review[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 894(2015): 7-19.
- [9] MAZUROVA I, KHVASCHEVSKAYA A, GUSEVA N. The choice of conditions for the determination of vanadium, chromium and arsenic concentration in waters by ICP-MS using collision mode[J]. Procedia Chemistry, 2015, 15(2015): 201-205.
- [10] 赵小学,赵宗生,陈纯,等.电感耦合等离子体-质谱法内标元素选择的研究[J].中国环境监测,2016,32(1):84-87.
- [11] 岳太星,李晓晶,李红莉,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定废水中20种元素[J].环境监测管理和技术,2012,24(4):44-47.
- [12] 郑奇光,崔蓉,刘盛田,等.电感耦合等离子体质谱法测定再生水补水湿地水体中Zn、Cu、As、Pb、Cd和Cr[J].中国卫生检验杂志,2017,27(14):1990-1992.
- [13] 卢水森,邱明,李剑,等.六极杆碰撞反应池-ICP-MS法测定海水中痕量金属元素[J].化学分析计量,2016,25(6):13-16.
- [14] YAMADA N. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2015, 110: 31-44.
- [15] 杨乐,曾静,王小燕,等. ICP-MS测定血中镁、铜、铅浓度时的基体效应单一内标校正方法研究[J].光谱学与光谱分析,2010,30(2):518-522.

(上接第16页)

- [28] HUANG X, ZHENG J, LIU C, et al. Removal of antibiotics and resistance genes from swine wastewater using vertical flow constructed wetlands: effect of hydraulic flow direction and substrate type[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 692-699.
- [29] CHOI Y J, KIM L H, ZOH K D. Removal characteristics and mechanism of antibiotics using constructed wetlands[J]. Ecological Engineering, 2016, 91: 85-92.
- [30] QIN Q, WU X, CHEN L, et al. Simultaneous removal of tetracycline and Cu(II) by adsorption and coadsorption using oxidized

activated carbon[J]. Rsc Advances, 2018, 8(4): 1744-1752.

- [31] 宋奇轩. 改性多壁碳纳米管的制备及对磺胺甲恶唑的吸附研究[D]. 济南: 济南大学, 2016.
- [32] 庄珍珍. 高级氧化技术对水中磺胺类抗生素的去除研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
- [33] WAN Z, WANG J L. Removal of sulfonamide antibiotics from wastewater by gamma irradiation in presence of iron ions[J]. 核技术(英文版), 2016, 27(5): 104-108.

本栏目编辑 姚朝英