

环境

使用单四级杆 ICP-MS，按照 ISO 方法 17294 对地表水和饮用水进行可靠分析

作者

Jianfeng Cui

赛默飞世尔科技，德国不莱梅

关键词

水分析；氦气稀释；高基质；常规工作流程；运行时间；仪器性能监测

目标

本应用文档旨在根据 ISO 17294^{1,2} 分析饮用水和地表水样品。特别是，将证明 Thermo Scientific™ iCAP™ RQplus ICP-MS 在两周内的可靠性、一致性能。同时，将展示新开发的 Thermo Scientific™ Hawk™ 耗材和维护助理，它将为实验室技术人员和管理人员提供充分利用仪器生产时间所需的所有信息。

引言

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 是一种用于痕量元素测定的公认技术，提供了出色的检测限值和非常广的动态范围。关键应用之一（主要为单四级杆 ICP-MS 仪器）为监测不同类型的水样中的重金属含量，特别是砷、镉、汞和铅等高毒性元素。在欧洲，水质质量保证通常通过 ISO 17294-1:2004 - 水质 — 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 的应用 — 第 1 部分：通用指南等方法评估，其中提供了各种元素的分析框架以及测试程序、限值和适用质量控制测试指南。由分析测试实验室进行测试，此类实验室能够分析大量样品，并在较短周转时间内提供结果。这反过来意味着分析用仪器的稳健、可靠运行是确保生产力并保持盈利能力的关键。日复一日的一致性能尤其重要，因为意外停机进行维护或质量控制检查失败等中断会导致实验延迟，增加实验室人员的工作量，以弥补差距。

此外，样品基质的潜在可变性是需要考虑的一个重要方面。对饮用水是高度纯化的，河水或井水等其他水样的基质组成可能不同（即，主要元素或其他物质类型），导致产生物理和质谱干扰。

分析测试实验室的最终目标是使用一种方法分析多种不同的样品类型（无论样品性质如何）。这就需要一种能够承受可变高基质负荷的高度稳健系统。虽然离线液体样品稀释是实现一致结果的一种方式，但是，由于相关人工和成本，这种方法通常并非首选。稀释还会导致可实现的方法检测限值 (MDL) 较差，并引起污染风险，这些都会可能影响方法符合监管限值的能力。

本应用文档介绍了使用 iCAP RQplus ICP-MS 对不同水样进行的分析，该系统配备氦气稀释 (AGD) 功能，可直接在进样期间实现样品稀释。根据 ISO 17294 分析不同水样，在 10 个工作日内证明其性能可靠，可分析 2800 多个样品。

实验 仪器

iCAP RQplus ICP-MS 用于分析在德国不莱梅及周边采集的不同水样（表 3）。为了将系统的基质耐受性扩展到总溶解固体 (TDS) 的公认限值 0.2% (m/v) 以上（由于所有 ICP-MS 系统上的接口锥施加的限制），并保证一致结果（无论何种样品类型），作为一种标准解决方案，iCAP RQplus ICP-MS 提供氦气稀释 (AGD) 功能。使用氦气，直接由仪器自身提供，是一种具有吸引力的在线稀释样品方式，而不需要额外的成本。可将收到的水样放在自动进样器上直接分析，稀释在仪器内部进行。为了克服干扰问题，对于所有分析物，在氦气 KED 模式下使用 QCell 碰撞/反应池操作仪器。这将有助于完全消除多原子干扰，同时保持对重要元素的高灵敏度。

表 1 显示了用于分析的仪器参数。

表 1. 仪器参数

参数	数值
雾化器	ESI PFA MicroFlow ST, 400 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
蠕动泵管	PVC 管, 橙绿色 - 橙绿色, 内径 0.38 mm
蠕动泵转速	25 rpm
雾化室	石英旋流雾化室, 2.7°C
炬管	石英炬管
中心管	内径 2.5 mm, 石英中心管
接口	镍采样锥和镍截取锥, 带高基体嵌片
等离子体电源	1550 W
AGD 设置	低
雾化器气体	0.39 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
附加气体流量 (Ar)	55% (1000 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ MFC)
CRC 气体	纯氦气, 4.12 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
KED	3 V
扫描设置	0.1 秒驻留时间, 5 次吹扫, 3 次主运行
单位样品分析时间	共 2 分 38 秒, 包括提升和清洗时间

为了实现分析自动化，使用 Thermo Scientific™ iSC-65 自动进样器。iSC-65 自动进样器专为满足分析测试实验室需求而设计，提供了一系列创新解决方案，有助于在实验室实现最高可靠性和高效应用。其中不仅包括通过 LED 面板实现仪器状态可视化，而且包括“Step ahead”功能，使两个相邻样品的分析时间重叠，最终缩短每个样品的周转时间。表 2 显示了水样分析所用的典型参数。

表 2. 自动进样器 iSC-65 参数

自动进样器	iSC-65
提升/清洗时间	55 秒/30 秒
“Step ahead” 时间	10 秒

样品和样品制备

与水样分析相关的一个主要挑战是高度可变的基质负荷。尽管饮用水中主要分析物（如碱性和碱土元素）的浓度可能大有不同，但河水、湖水或井水等地表水也可能含有大量的过渡金属，特别是铁。此外，溶解有机物和微生物可能影响分析，导致基质效应增加，进而导致信号抑制和漂移。为了覆盖广泛的潜在样品基质，该研究在本地共采集并分析了七份水样（包括一份有证标准物质）。表 3 概述了所有样品。

表 3. 本工作期间分析的七份不同的水样

项目	地点	类别	备注
1 自来水 TFS	不来梅西部	自来水	-
2 自来水 布林库姆	不来梅南部	自来水	-
3 自来水 奥博尔纽兰德	不来梅北部	自来水	-
4 Silbersee 布林库姆	不来梅南部	湖泊	采样地点靠近主要公路
5 湖水 奥博尔纽兰德	不来梅北部	湖水	采样地点靠近交通繁忙区域
6 井水	不来梅北部	井水	地下水样品，未经任何其他处理
7 SLRS-5	渥太华	河流	CRM

方法开发

在每天工作开始时（通常是周一到周五），打开仪器。在 15 分钟的自动预热时间后，验证仪器设置和性能。这个基础的系统适用性测试包括 STD 模式下的性能报告，用于验证是否获得所需信号强度和稳定性，并验证其他重要等离子体参数，如氧化物比例 ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$) 和双电荷离子 ($^{137}\text{Ba}^{++} / ^{137}\text{Ba}^+$) 形成。应用 AGD 时，生成第二份性能报告。请注意，一般而言，一份性能报告足以证明系统是否适用于分析。在此之后，使用 Thermo Scientific™ Qtegra™ 智能科学数据解决方案™ (ISDS) 软件设置 LabBook。用于分析从 ^7Li 到 ^{238}U 的一系列元素。

为了保证同位素选择不受同量异位素或大量质谱干扰问题，Qtegra ISDS 软件包括自动选择每种分析物的适当同位素，因此，将自动测量干扰最少、信号最强的同位素。Qtegra ISDS 软件还包含用于控制 iSC-65 自动进样器的专用插件。在该插件内，可配置系统的主要功能，包括在处理异常样品管（例如，未打开的样品瓶）时应采取的措施，以及在在不干扰当前测量的情况下重叠两个相邻样品的采样过程的能力。在仍对提升线中剩余的样品进行数据采集时，“Step ahead”功能可清洗待启动的当前样品，因此，可另外节省每个样品的时间。从表 2 中可以看出，“Step ahead”功能用于该分析中，有助于将每个样品的周转时间缩短 20 秒（提升时间缩短 10 秒；清洗时间缩短 10 秒），相当于每个样品原始分析时间的 10%。

Hawk 耗材和维护助手

实验室监测水样质量的一个最大挑战是由于维护需求不可预见，可能存在意外停机时间。特别是对于负责大量分析系统的操作员来说，可能很难评估何时检查进样系统的关键部件，因此不仅很难避免因突然故障导致的意外中断，而且很难避免不必要的仪器生产时间中断。集成 Hawk 耗材和维护助手可提供进样系统所有关键部件的全面概述，为用户提供及时准确的潜在维护需求信息。根据这些信息，即使是缺乏经验的操作员，也可轻松了解耗材的日常维护和更换需求，并采取相应措施。这将确保仪器可靠运行，减少因不合时宜的维护而导致的意外中断。图 1 概述了 Hawk 系统如何在整个研究中控制并计划维护功能。根据进样系统各部件的预期维护频率（确保分析无中断），在第一天开始分析时重置 Hawk 系统。预计平均每天分析 300 份样品，包括所需标准溶液、QC 检查溶液和未知样品，在第四个工作日结束时，需要用户操作仪器（目视检查锥体并更换蠕动泵管）。在按需执行维护操作后，将重置各个警告，在维护日志中留下可追踪的条目，然后开始分析下一批样品。



图 1. ICP-MS 系统不同部件的详细维护需求

结果与讨论

线性评估

使用六点校准曲线显示仪器的线性。在同一次运行中建立从痕量元素到主要元素的所有校准曲线。所有目标元素均具有出色的相关系数 ($R^2 > 0.999$ 以上)。表 4 和表 5 总结了用于建立多元素校准曲线的校准溶液以及所有元素的 QC 标准品。

采用 2% (v/v) 硝酸配制校准标准品, 分析物浓度覆盖样品中的预期范围。通过 T 型管将含有 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Sc 和 Ge 以及 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ In 和 Ir (在 2% (v/v) 硝酸中) 的内标液在线添加到所有样品中 (内标物和样品的混合比例为 1:1), 然后送入雾化室中。

检出限

通过测量试剂空白溶液 (与样品并行制备), 确定溶液检测限 (DL)。分析该溶液 10 次, 获得的仪器检测限由 Qtegra ISDS 软件根据 3σ 标准自动计算出。表 6 显示了计算出的这些 DL。对于所有元素, 达到的检出限显著低于 ISO 方法 17294 要求的检出限。

表 4. 校准标准品的浓度水平。所有浓度均以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为单位

元素	标准品浓度
Ca	1、10、40、100、500
Na	1、10、40、100、200
Mg、K	1、2、8、20、100
Si	0.1、0.5、1、10
P、Ti、Fe、Mn	0.01、0.1、1、10
Al、Zn、Sr	0.02、0.05、0.5、5
Rb	0.01、0.05、0.1、1
Li、B、Be、Ba、V、Cr、Co、Ni、Cu、As、Se、Mo、Cd、Sb、Te、Cs、Tl、Pb、Bi、U	0.001、0.01、0.1、1
Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Sn、Ce、Gd、W、Pt、Hg	0.01、0.02、0.08、0.2
Ag	0.001、0.01、0.04、0.1

表 5. QC 标准品的浓度水平。所有浓度均以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为单位。

QC 标准品	浓度
Zr、W	0.02
Li、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Rb、Y、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、Ce、Gd、Pt、Hg、Tl、Pb、Bi、U	0.05
Al	0.25
Be、B、Si、Ti、Fe、Zn、As、Se、Sr	0.5
P	4
Na、Mg、K	30
Ca	40

表 6. 检出限

元素	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	元素	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	元素	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
⁷ Li	0.015	⁶⁰ Ni	0.011	¹¹⁸ Sn	0.009
⁹ Be	0.336	⁶³ Cu	0.028	¹²¹ Sb	0.009
¹¹ B	0.611	⁶⁶ Zn	0.041	¹²⁵ Te	0.048
²³ Na	1.152	⁷⁵ As	0.053	¹³³ Cs*	0.009
²⁴ Mg	0.063	⁷⁸ Se	0.079	¹³⁷ Ba	0.013
²⁷ Al	0.183	⁸⁵ Rb	0.004	¹⁴⁰ Ce	0.0003
²⁸ Si	4.517	⁸⁸ Sr	0.003	¹⁵⁷ Gd	0.001
³¹ P	0.335	⁸⁹ Y	0.003	¹⁸² W	0.008
³⁹ K	4.636	⁹⁰ Zr	0.023	¹⁹⁵ Pt	0.002
⁴⁴ Ca	1.426	⁹³ Nb	0.010	²⁰² Hg	0.028
⁴⁸ Ti	0.044	⁹⁵ Mo	0.009	²⁰⁵ Tl	0.002
⁵¹ V	0.003	¹⁰¹ Ru*	0.008	²⁰⁷ Pb	0.001
⁵² Cr	0.003	¹⁰³ Rh	0.001	²⁰⁹ Bi	0.0005
⁵⁵ Mn	0.025	¹⁰⁵ Pd	0.009	²³⁸ U	0.001
⁵⁶ Fe	0.040	¹⁰⁷ Ag	0.003		
⁵⁹ Co	0.001	¹¹¹ Cd	0.005		

*Ru 和 Cs (ng·L⁻¹)

质量控制程序和结果

为了在基本的测试实验室中实现可靠分析，重要的是在长时间批处理中（包括不同样品类型）获得的结果准确且精确。在批处理期间，通过定期分析含有已知浓度的所有分析物的质量控制（QC）标准品来监测分析性能。

为了模拟大批量样品分析，计划使用较大样品批次进行含有所有采集样品以及有证标准物质的分析。该批次旨在支持每天约 12 小时的运行时间，包括每天共 300 份样品，这些样品分为校准部分和一系列固定样品序列。批次中的每个序列包括 20 份独立样品，在继续下一个序列之前，以质量控制标准品（连续校准验证，QC 样品）结束。在连续 10 个工作日内，重复分析同一批次。这意味着在此期间可分析共 2800 多份未知样品（添加 140 份 CCV）。图 2 提供了成功采集的所有 QC 样品的全面概述。所有回收率均在 90%-120% 的范围内。

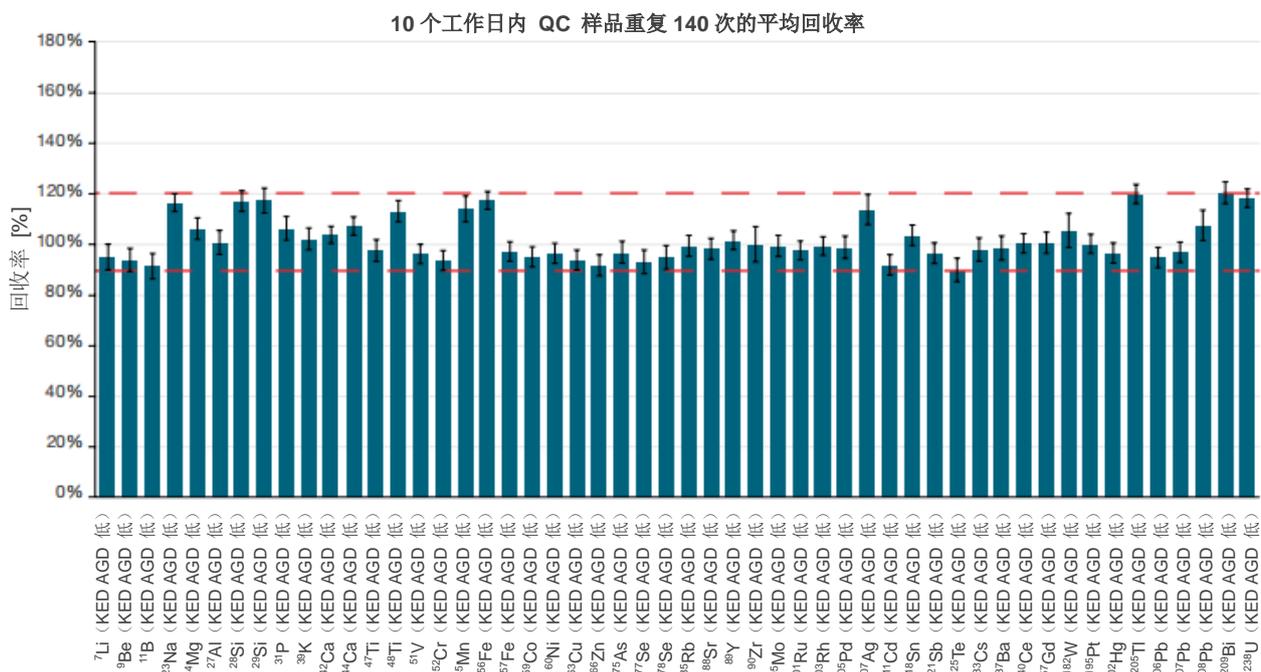


图 2. 整个研究期间观察到的 QC 样品回收率 (90-120%)

作为该研究的一部分，在整个批次中定期分析有证标准物质 (CRM) 样品 SLRS-5 (天然河水)。表 7 显示了获得的 SLRS-5 微量元素和主要元素浓度结果。

河水 CRM 的结果也与参考值非常一致。图 3 显示了两周常规实验室分析期间的 CRM 样品回收率。

表 7.SLRS-5 (河水 CRM) 的标准物质参考值和测量值

元素	质量分数 (µg/kg)	测量值 (µg/kg)	回收率 (%)
Al	49.5	50.6	102%
Sb	0.3	0.35	117%
As	0.413	0.478	116%
Ba	14.0	15.2	109%
Cr	0.208	0.216	104%
Co	0.05	0.052	104%
Cu	17.4	18.7	107%
Fe	91.2	91.3	100%
Pb	0.081	0.077	95%
Mn	4.33	4.64	107%
Mo	0.27	0.27	100%

元素	质量分数 (µg/kg)	测量值 (µg/kg)	回收率 (%)
Ni	0.476	0.525	110%
Sr	53.6	55.9	104%
U	0.093	0.092	99%
V	0.317	0.304	96%
Zn	0.845	0.960	114%

元素	质量分数 (µg/g)	测量值 (µg/g)	回收率 (%)
Na	5.38	4.89	91%
Mg	2.54	2.45	96%
K	0.839	0.823	98%
Ca	10.5	9.90	94%

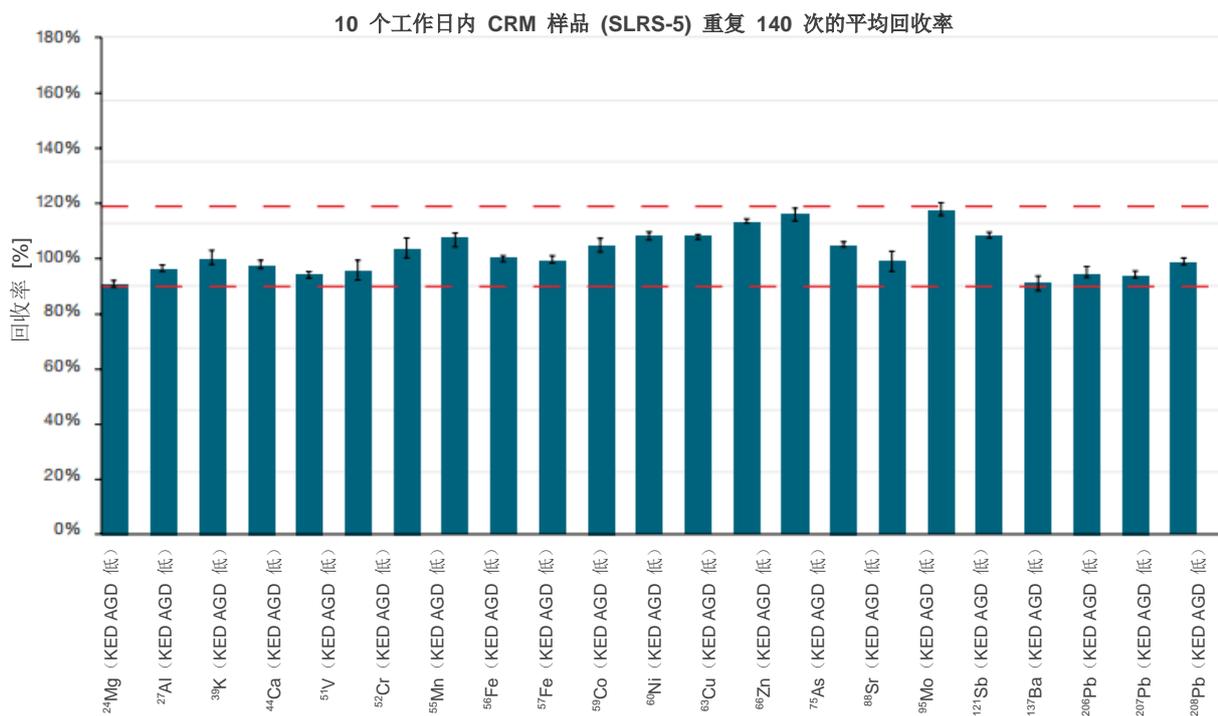


图 3.SLRS-5 CRM 样品重复 140 次的回收率结果 (90–118%)

长期稳定性

在每个工作日获得准确可靠的结果是分析测试实验室的关键要求。这不仅包括工作日内的稳定运行和一致结果，而且包括较长时间内无故障运行，通常通过完成系统适用性测试（或性能报告）来证明这一点。为了证明 iCAP RQplus ICP-MS 系统（采用拟定方法）的长期稳定性和稳健性，监测了两个常用的性能指标，将在下文中着重说明。在开始对预定义批次进行分析前，完成性能报告，以验证整个质量范围内的系统灵敏度，并监测其他基于等离子体的参数（如氧化物比例或干扰消除系数）。

如果不符合任一所需标准，则仪器停止运行，以进行故障排除，这会导致分析延迟。下图 4 包括典型分析实验室的累计测试样品数量、基于 In 强度的日常性能检查结果以及 Hawk 系统自动提供的系统所需维护详细信息。

图 5 显示了内标回收率（由 Qtegra ISDS 软件自动生成的实时显示信息）。在整个实验期间以及不同样品基质中，用作内标物的所有同位素均具有 90%-118% 的出色回收率。这证明了运行的稳定性和准确性，且样品基质中无可检测到的残留效应或其他效应（例如，信号抑制或增强）。

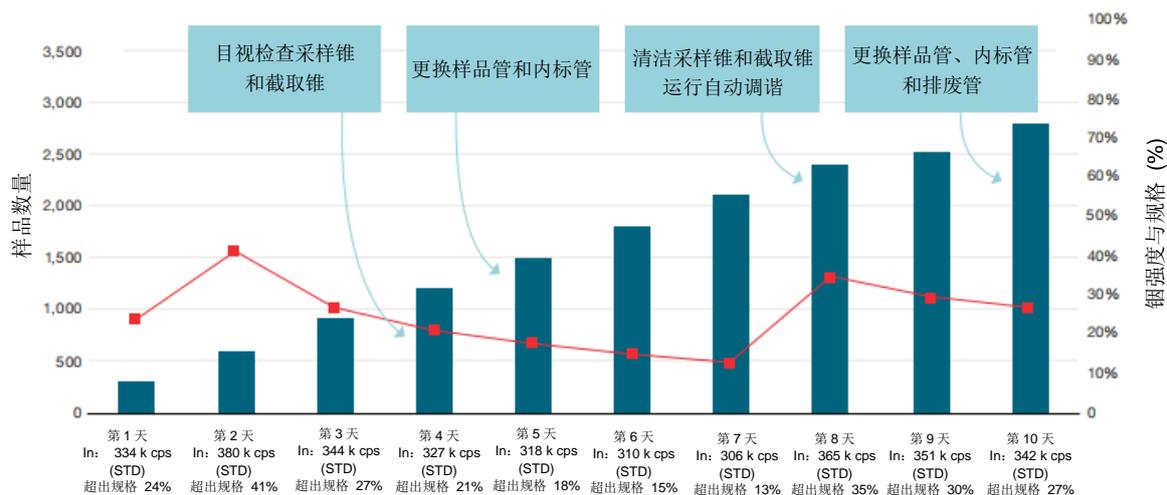


图 4.日常仪器性能检查结果和维护需求

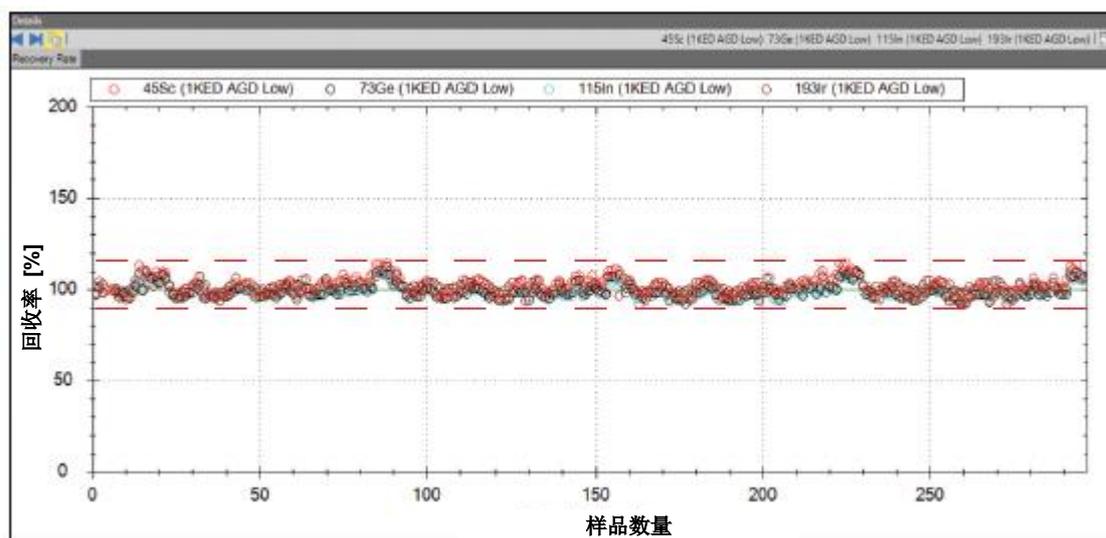


图 5.12 小时内 300 份样品分析的内标回收率，回收率在 90%-118% 的范围内

结论

本应用文档显示了如何对水质元素进行快速、准确且精确的常规监测，使用 iCAP RQplus ICP-MS 结合 iSC-65 自动进样器就可轻而易举地实现。该仪器满足需分析不同水样（其他样品类型除外）的分析测试实验室的需求。该研究的要点如下：

- iCAP RQplus ICP-MS 旨在进行稳健、可靠的分析，同时易于维护。操作员最常处理的关键部件（如雾化器、雾化室和接口锥），可以轻松评估和拆卸。以实现轻松的维护和最短的停机时间。使用氦气稀释功能是克服与基质含量超出通常定义限值（约 0.2% (m/v) TDS）的样品分析相关的挑战的方式。无需另外处理样品，在仪器内部即可自动完成氦气稀释操作。AGD 是一种完全集成的功能，受到 Qtegra ISDS 软件的支持，因此易于设置和操作。
- Qtegra ISDS 软件的简化工作流程便于方法开发、质量控制方案的实现以及数据评价。Hawk 耗材和维护助手使系统状态和潜在维护需求清晰可见，因此，可避免不必要的中断，有效计划停机时间。在出现错误的情况下，Hawk 系统提供清晰的说明，便于快速、轻松进行故障排除，因此所有用户均可解决这些错误。

- iCAP RQplus ICP-MS 提供较大的线性动态范围（高达 10 个数量级），无需进行进一步的样品稀释，即可在一次测量中精确测定低浓度和高浓度的主要元素和痕量元素。
- 每天在 12 小时内连续采集 300 份饮用水和地表水样品，并在 10 个工作日内重复该操作，在该研究中，共分析了约 3000 份样品，结果证明系统具有稳健且可靠的分析性能。

总之，iCAP RQplus ICP-MS 系统结合由 Qtegra ISDS 软件控制的 AGD，可对不同水样进行准确、快速、灵敏且稳健的元素分析。在一个分析过程中，可在一种模式下对从 ^7Li 到 ^{238}U 的多达 60 个元素进行准确定量分析。在饮用水和地表水样品分析中，iCAP RQplus ICP-MS 系统可提供出色的检测限、有效干扰消除和出色的稳定性。

参考文献

1. ISO 17294-1:2004 – Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines.
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.

欲了解更多信息，请访问 thermofisher.com/ICP-MS

仅供研究使用。不可用于诊断程序。© 2022 赛默飞世尔科技公司保留所有权利。所有商标均为赛默飞世尔科技及其子公司所有。此信息为展示赛默飞世尔科技产品功能的一个示例。并非旨在鼓励以任何可能侵犯他人知识产权的方式使用这些产品。规格、条款和价格可能有所变化。并非所有产品均在所有国家销售。详情请咨询当地销售代表。

AN001529-ZH 1222C