

ICP-MS2000 检测环境中重金属元素的解决方案

1、环保行业当前市场需求及环境中金属元素污染物限量标准

随着中国经济的迅速腾飞，整个社会在享受经济增长带来的物质享受和各种便利的同时，也在承受经济增长过程中带来的环境污染，新闻媒体不断爆出关于环境污染的各种新闻，“雾霾致病”、“镉大米”、“各地水污染事件”等等层出不穷，政府部门及群众越来越重视环境保护，各种环保政策及管控污染物的行业标准陆续推出，国家政策也倾向于推进高效能低污染的企业发展，大力推进环保产业的发展，各行各业对于环境保护的投入越来越多，对于检测环境中污染物的仪器需求越来越大，其中对于环境中重金属元素的检测也是不可缺少的重要一环。

在有环保行业中，环境中水体、土壤、大气中各种元素的测试方法及标准常用的有分光光度法、原子吸收光谱法、ICP-OES法、原子荧光光谱法及电感耦合等离子质谱法等各种化学分析方法，但电感耦合等离子质谱（ICP-MS）因具有极低的分析检测限、很宽的动态线性范围、干扰少、分析精密度高、速度快和可同时测定多元素等技术优势，由于这些优势，ICP-MS已被广泛应用于环境中水体、土壤、大气中的元素分析和测试。

表 1 环境空气中金属元素污染物限量标准

序号	污染物项目	平均时间	限量标准（二级）单位($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	分析方法
1	铅 (Pb)	年平均	0.5	石墨炉原子吸收或火焰原子吸收分光光度法
		季平均	1	
		24 小时平均	0.0025	
2	汞 (Hg)	年平均	0.005	原子荧光光谱法
3	砷 (As)	年平均	0.05	原子荧光光谱法
4	镉 (Cd)	年平均	0.006	石墨炉原子吸收分光光度法
5	六价铬	年平均	0.000025	紫外分光光度法

表 2 环境土壤中污染物限量标准及对应的检测仪器

序号	污染物项目	限量标准 (mg/kg)		
		PH		
		≤6.5	6.5-7.5	≥7.5
1	汞（水田、旱地、果园等）	0.3	0.5	1
2	汞（菜地）	0.25	0.3	0.35
3	砷	30	25	20
4	镉（水田、旱地、果园等）	0.3	0.3	0.6
5	镉（菜地）	0.3	0.3	0.4
6	铬（菜地、旱地、果园等）	150	200	250
7	铬（水田）	250	300	350
8	铜（水田、旱地、菜地、柑橘园等）	50	100	100
9	铜（果园）	150	200	200
10	铅	280	600	600
11	镍	70	80	90
12	锌	200	250	300
13	硒	3		
14	钴	40		
15	铋	10		
16	钒	30		

表 3 地表水环境质量标准基本项目标准限值 单位: mg/L

序号	分类	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类	
	标准值						
	项目						
1	总磷（以 P 计）	≤ (湖、库 0.01)	0.02	0.1 (湖、库 0.025)	0.2 (湖、库 0.05)	0.3 (湖、库 0.1)	0.4 (湖、库 0.2)
2	铜	≤	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0
3	锌	≤	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0
4	硒	≤	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
5	砷	≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
6	汞	≤	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
7	镉	≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
8	铬（六价）	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
9	铅	≤	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1
10	铁		0.3				

11	锰	0.1
----	---	-----

2、天瑞仪器 ICP-2000 应对环境中金属元素污染物的解决方案

2.1 天瑞仪器公司简介

江苏天瑞仪器股份有限公司，成立于 1992 年，是一家具有完全自主知识产权的高科技企业，注册资本 15392 万。旗下拥有北京邦鑫伟业技术开发有限公司和深圳市天瑞仪器有限公司两家全资子公司。总部位于风景秀丽的江苏省昆山市阳澄湖畔。公司专业从事光谱、色谱、质谱等分析测试仪器及其软件的研发、生产和销售。

天瑞仪器的发展得到了中国各级政府的大力支持与帮助，现任中共中央政治局常委、十二届全国人大常委会委员长张德江，现任中共中央政治局常委、政协第十二届全国委员会主席俞正声，时任中共中央政治局委员、国务院副总理回良玉等各级领导多次来访视察工作！

公司被授予“国家火炬计划重点高新技术企业”，“江苏省高新技术企业”，“江苏省软件企业”，“江苏省科技创新示范企业”，“江苏省规划布局内重点软件企业”，“江苏省光谱分析仪器工程技术研究中心”等荣誉称号。产品具有国际领先的技术水平，X 荧光光谱仪系列产品被认定为“国家重点新产品”和“江苏省高新技术产品”。产品品种齐全，为环境保护与安全、工业测试与分析及其它领域提供专业解决方案。

天瑞仪器将以“行业技术领导者”的姿态，不断探究世界分析领域的巅峰。为客户提供更加先进的产品和更加满意的服务，同时为电子、电器、珠宝、玩具、食品、建材、冶金、地矿、塑料、、化工、医药等众多行业提供更为完善的行业整体解决方案，从而推动中国经济快速全球化。

2.2 电感耦合等离子体质谱 ICP-MS 2000 仪器简介

电感耦合等离子体质谱仪（简称 ICP-MS），是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新的微量（ 10^{-6} ）、痕量（ 10^{-9} ）和超痕量（ 10^{-12} ）元素分析技术。可测定元素周期表中大部分元素，超低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、干扰少、精密度高、分析速度快、可实现同位素分析。

ICP-MS2000 是天瑞自主研发，国内首台国产产业化电感耦合等离子体质谱仪，仪器整体性能优异，已广泛应用于环境、食品、矿产行业、半导体、核工业、石油化工、医药及生理分析领域等。

图 1 ICP-MS 2000 图片



仪器性能特点：

1. 进样系统：敞开式进样系统结构，使用外部安装的雾化器，自我定位，无需调整
2. 炬位调整系统：计算机全面控制 x、y、z 三维炬管精确位置，所有调整参数存入分析方法内
3. 先进等离子体屏蔽技术：极大地提高仪器的灵敏度，改善低质量数元素的检出限，达到 ppt 水平
4. 活动阀门：计算机控制阀门，保护仪器真空，便于在真空系统工作时拆装和清洗采样锥和截取锥
5. 离子透镜系统：配有高效率六极杆离子导向系统，在全质量范围内获得最佳的离子传输效率，全自动的离子聚焦调谐过程，真空室内的透镜使用非对称安装，方便拆装定位

6. 检测器：ETP 双模式检测器，分成两部分分列打拿极电子倍增器，无需数/模切换
7. 新型真空腔体结构：腔体内无任何导线连接，各个组件采用不对称安装和插入式安装
8. 断电保护系统：在意外停电发生时，安全自行关机，而不损坏仪器系统
9. 软件：提供自动控制仪器及其附件的能力，集成了应用方法包，用户可根据对应的样品直接调用方法数据包，从而简化了样品测试过程，提高了测试数据的可靠性。

仪器性能指标：

质量数量范围：2~255 amu

测量范围： $\geq 10^8$

灵敏度：低质量数 $\geq 5 \times 10^6$ ；中质量数 $\geq 60 \times 10^6$ ；高质量数 $\geq 60 \times 10^6$

单位(cps/mg/L)

检出限：Be ≤ 5 ；In ≤ 0.5 ；U ≤ 0.5 单位(ng/L)

分辨率：0.6~0.8 amu

信噪比： $\geq 50 \times 10^7$

背景噪音： ≤ 2 cps(220amu)

质量轴稳定性： ≤ 0.05 amu/24 h

稳定性 RSD：短期 $\leq 2\%$ ；长期 $\leq 3\%$

氧化物离子：CeO⁺/Ce⁺ $\leq 3\%$

双价离子：70Ce²⁺/140Ce⁺ $\leq 3\%$

同位素比：(107Ag/109Ag) $\leq 0.2\%$

丰度灵敏度： $\leq 1 \times 10^{-6}$ 低质量端； $\leq 5 \times 10^{-7}$ 高质量端

3、重金属元素检测方法

3.1 水质 65 种元素的测定（ICP-MS 法）

1 参考标准：

HJ-700.2014 水质中 65 种元素测定 电感耦合等离子体质谱法

2 范围

本标准规定了测定水中 65 种元素的电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水中银、铝、砷、金、硼、钡、铍、铋、钙、镉、铈、钴、铬、铯、铜、镓、铊、铂、钐、铊等65种元素的测定。

3 原理

水样经预处理之后，采用电感耦合等离子体质谱仪进行测试，根据元素的质谱图或特征离子进行定性，内标法定量，样品由载气带入雾化系统进行雾化，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成的带电荷的正离子经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据离子的质核比进行分离并定性定量的分析。

4 试剂

硝酸（优级纯）；盐酸（优级纯）；稀硝酸溶液（1:99）；稀硝酸溶液（1:49）；稀硝酸溶液（1:1）；各元素标准储备液；

5 仪器设备

ICP-2000电感耦合等离子体质谱仪；分析天平（称量精度到0.1mg）；超纯水机；温控加热板；0.45μ m水系微孔滤膜

6 样品处理

用聚乙烯瓶采集样品，采集瓶先用洗涤剂清洗，再在1:1硝酸溶液中浸泡，使用前用超纯水清洗干净。

分析金属元素总量的样品，采集后立即加硝酸酸化至PH1-2，混匀后取100ml样品置于200ml聚四氟乙烯烧杯中，加入2ml硝酸（1:1）、1ml盐酸（1:1），在电热板上加热消解，温度不得高于85℃，确保样品不沸腾，直至样品蒸至20ml左右，然后在杯口加表面皿加热回流约30min；待样品冷却后，用超纯水冲洗烧杯至少三次，最后用水定容至50ml聚乙烯容量瓶中，加盖并摇匀保存。

分析可溶性的金属元素时，样品采集后立即用0.45μ m滤膜过滤，得到的滤液加硝酸酸化至PH1-2。

3.2 空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定（ICP-MS 法）

1 参考标准：

HJ 657-2013 空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

2 范围

本标准规定了测定锑(Sb)，铝(Al)，砷(As)，钡(Ba)，铍(Be)，镉(Cd)，铬(Cr)，钴(Co)，铜(Cu)，铅(Pb)，锰(Mn)，钼(Mo)，镍(Ni)，硒(Se)，银(Ag)，铊(Tl)，钍(Th)，铀(U)，钒(V)，锌(Zn)，铋(Bi)，锶(Sr)，锡(Sn)，锂(Li)等金属元素的电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于环境空气PM_{2.5}、PM₁₀、TSP 以及无组织排放和污染源废气颗粒物中的锑(Sb)，铝(Al)，砷(As)，钡(Ba)，铍(Be)，镉(Cd)，铬(Cr)，钴(Co)，铜(Cu)，铅(Pb)，锰(Mn)，钼(Mo)，镍(Ni)，硒(Se)，银(Ag)，铊(Tl)，钍(Th)，铀(U)，钒(V)，锌(Zn)，铋(Bi)，锶(Sr)，锡(Sn)，锂(Li)等金属元素的测定。

3 原理

使用滤膜采集环境空气中颗粒物，使用滤筒采集污染源废气中颗粒物，采集的样品经预处理（微波消解或电热板消解）后，利用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测定各金属元素的含量。

4 试剂

硝酸（优级纯）；盐酸（优级纯）；硝酸-盐酸混合溶液（于约 500ml 超纯水中加入 55.5ml 硝酸及 167.5ml 盐酸，再用超纯水稀释至 1L）；各元素标准储备液；内标元素标准液；玻璃纤维或石英滤膜（对粒径大于 0.3 μ m 颗粒物的阻留效率不低于 99%；本底浓度值应满足测定要求）。

5 仪器设备

ICP-2000电感耦合等离子体质谱仪；分析天平（称量精度到0.1mg）；颗粒物采样器；切割器（TSP 切割器、PM₁₀ 切割器、PM_{2.5}切割器）超纯水机；温控加热板；一般实验室常用仪器设备。

6 样品采集及保存

样品的采集

环境空气样品：环境空气采样点的设置应符合《环境空气质量监测规范（试行）》中相关要求。采样过程按照HJ/T 194中颗粒物采样的要求执行。环境空气样品采集体积原则上不少于10m³（标准状态），当重金属浓度较低或采集PM₁₀（PM_{2.5}）样品时，可适当增加采气体积，采样时应详细记录采样环境条件。

无组织排放样品：无组织排放样品采集按照HJ/T 55中相关要求设置监测点位，其它同环境空气样品采集要求。

污染源废气样品：污染源废气样品采样过程按照GB/T 16157中有关颗粒物采样的要求执行。使用烟尘采样器采集颗粒物样品原则上不少于0.600m³（标准状态干烟气），当重金属浓度较低时可适当增加采气体积。如管道内烟气温高于需采集的相关金属元素的熔点，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温低于相关金属元素的熔点，具体方法可参考HJ/T 77.2中相关内容。

样品的保存

滤膜样品采集后将有尘面两次向内对折，放入样品盒或纸袋中保存；滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原采样套筒中密闭保存。分析前样品保存在（15~30）℃的环境下，样品保存最长期限为180天。

7 样品处理

取适量滤膜样品：大张TSP滤膜（尺寸约为20cm×25cm）取1/8，小张圆滤膜（如直径为90mm或以下）取整张。用陶瓷剪刀剪成小块置于Teflon烧杯中，加入10.0ml 硝酸-盐酸混合溶液，

使滤膜浸没其中，盖上表面皿，在100℃加热回流2.0小时，然后冷却。以超纯水淋洗烧杯内壁，加入约10ml超纯水，静置半小时进行浸提，过滤，定容至50.0ml，待测。也可先定容至50.0ml，经离心分离后取上清液进行测定。

3.3 土壤及固体废弃物中多种重金属元素的测定（ICP-MS法）

1 参考标准：

EPA 3052 microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices

2 范围

本方法适用于微波辅助加酸消解硅酸基体、有机基体和其它复杂基体。如果需要完全消解分析,则可以消解灰烬、生物组织、油、被油污染的土壤、沉积物、淤泥和土壤基体. 本方法适用以下元素:

铝(Al)	镉(Cd)	铅(Pb)	钾(K)	钒(V)
锑(Sb)	钙(Ca)	镁(Mg)	硒(Se)	锌(Zn)
砷(As)	铬(Cr)	锰(Mn)	银(Ag)	铊(Tl)
硼(B)	钴(Co)	汞(Hg)	钠(Na)	钒(V)
钡(Ba)	铜(Cu)	钼(Mo)	锶(Sr)	锌(Zn)
铍(Be)	铁(Fe)	镍(Ni)	铊(Tl)	

3 原理

样品经预处理之后,采用电感耦合等离子体质谱仪进行测试,根据元素的质谱图或特征离子进行定性,内标法定量,样品由载气带入雾化系统进行雾化,以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道,在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离,转化成的带电荷的正离子经离子采集系统进入质谱仪,质谱仪根据离子的质核比进行分离并定性定量的分析。

4 试剂

硝酸(优级纯); 盐酸(优级纯); 氢氟酸(优级纯);各元素标准储备液;

5 仪器设备

ICP-2000电感耦合等离子体质谱仪; 分析天平(称量精度到0.1mg); 超纯水机; 温控加热板; 微波消解仪

6 样品处理

将不超过0.5g有代表性的样品放入9mL浓硝酸和3mL氢氟酸中消解15分钟,使用合适的实验室微波系统加热. 本方法另外有几种供选择的酸和试剂组合,包括盐酸与双氧水. 本方法的前提条件是样品最大的量不能超过1.0g. 样品和酸被放入到惰性塑胶制成的微波消解罐中, 罐被密封并放入微波系统中加热. 为了产生特殊的反应, 温度曲线已经被规定, 这包括在大约不到5.5分钟的时间内达到 $180 \pm 5^\circ\text{C}$, 并保持 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 9.5分钟使反应完成. 冷却之后, 罐内的物质可以过滤、离心分离, 或在静置之后将溶液倒出, 然后稀释至体积, 最后上机测定.

3.4 仪器配置

表 4 为 ICP-MS2000 的仪器配置，其中包括仪器主机、配件、实验室常用样品前处理设备、试剂等内容。

表 4 ICP-MS2000 仪器配置清单

仪器主机及必配配件					
序号	名称	规格/型号	厂商	数量	备注
1	电感耦合等离子体质谱仪	ICP-MS2000 型	江苏天瑞仪器股份有限公司	1 台	
2	自动控温循环冷却水装置	AC-2500	江苏天瑞仪器股份有限公司	1 台	
仪器选配配件					
序号	名称	规格/型号	厂商	数量	备注
1	电脑主机	启天 M6900	联想（北京）有限公司	1 台	
2	电脑显示器	L1710A	联想（北京）有限公司	1 台	
3	打印机	KX-P1131	松下电子	1 台	
样品处理设备及耗材					
序号	名称	规格/型号	厂商	数量	备注
1	电子控温加热板	EG-35B		1 台	
2	微波消解仪			1 套	
3	马弗炉			1 台	
4	铂金坩埚				
5	万分之一电子天	BS224S		1 台	
6	实验室级超纯水	EPED-40T		1 台	
7	一次性橡胶手套	M 号		/	
8	活性炭口罩			/	
9	3ml 巴氏吸管	3ml		/	
10	100ml 玻璃烧杯	100ml		/	
11	100mlPTFE 烧杯	100ml		/	
12	50ml 塑料容量瓶	50ml		/	
13	100ml 塑料容量	100ml		/	
14	50ml 玻璃容量瓶	50ml		/	

15	100ml 玻璃容量	100ml		/	
16	5ml 移液枪	0.5ml-5ml		1 把	
17	1ml 移液枪	100ul-1000ul		1 把	
18	100ul 移液枪	10ul-100ul		1 把	

试剂

序号	名称	规格/型号	厂商	数量	备注
1	盐酸	优级纯		/	就近 购买
2	硝酸	优级纯		/	
3	硫酸	优级纯		/	
4	氢氟酸	优级纯		/	
5	无水碳酸钠	优级纯		/	
6	硼酸	优级纯		/	
7	过氧化钠	优级纯		/	
8	各元素标准物质	10ug/ml		/	