

# ICP-MS2000 碰撞反应模式测定地表水中金属元素

应用研发中心 ICP-MS 组 游小燕 严静华

ICP-MS 质谱干扰中主要为多原子干扰离子，通常可采用数学干扰校正公式进行校正或采用碰撞反应功能，消除多原子干扰离子。本项目主要在于通过调节离子透镜参数，实现碰撞反应功能，同时利用碰撞反应功能测定产业园内实际水样。主要包括如下实验阶段：

- 1、 He 碰撞模式
- 2、 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式及 He/NH<sub>3</sub> 碰撞反应模式
- 3、 产业园内河水中金属离子的测定

注：由于碰撞反应功能是公司首次研发，故此项目根据实验阶段进行报告。

## 1、 He 碰撞模式

实验过程中，配制 10ug/L Li、Be、Mn、Fe、Co、In、Ba、Ce、Bi、U 元素标液，改变氦气流量，测试不同流量条件下元素灵敏度变化，并与未开氦气时的灵敏度做比较，详细数据见表 1、表 2 及表 3。

表 1 08.20 灵敏度测试数据

氦气流量 /mL/min		<sup>7</sup> Li	<sup>9</sup> Be	<sup>55</sup> Mn	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O	<sup>57</sup> Fe	<sup>59</sup> Co
0		42314.33462	15711.05623	313033.3626	1374724.499	10559.75476	220649.9355
0.2		5021.409951	5181.167278	233077.5131	730136.0211	6386.844322	170959.5424
0.4		2934.385836	3532.257326	188636.0681	490810.8864	/	146050.1288
0.6		1281.483517	1762.615385	119067.4698	242899.5183	3422.653847	98650.54762
降 低 /%	0.2	88.13	67.02	25.54	46.89	39.52	22.52
	0.4	93.07	77.52	39.74	64.30	/	33.81
	0.6	96.97	88.78	61.96	82.33	67.59	55.29

氦气流量 /mL/min		<sup>115</sup> In	<sup>138</sup> Ba	<sup>140</sup> Ce	<sup>209</sup> Bi	<sup>238</sup> U
0		294943.6923	205235.8593	276868.5048	202500.4169	247567.2037
0.2		295073.2698	203851.7947	277552.8504	238322.188	292293.3226
0.4		257157.7604	167339.5107	230628.4994	215612.7982	256308.8602
0.6		194488.1822	130636.75	183542.9615	187258.25	215689.1264
降 低 /%	0.2	-0.04	0.67	-0.25	-17.69	-18.07
	0.4	12.81	18.46	16.70	-6.48	-3.53
	0.6	34.06	36.35	33.71	7.53	12.88

表 2 08.21 上午灵敏度测试数据

氦气流量 /mL/min		<sup>7</sup> Li	<sup>9</sup> Be	<sup>55</sup> Mn	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O	<sup>57</sup> Fe	<sup>59</sup> Co
-----------------	--	-----------------	-----------------	------------------	----------------------------------	------------------	------------------

0	51109.6726	18583.9647	402349.0385	1724014.228	11406.3544	283162.8744	
0.8	817.66163	995.3731685	76191.56914	104788.2005	2080.29624	69266.89698	
1	633.923077	538.5173995	52107.5783	55420.44231	1470.75915	51069.9304	
降低 /%	0.8	98.40	94.64	81.06	93.92	81.76	75.54
	1	98.76	97.10	87.05	96.79	87.31	81.96

氦气流量 /mL/min	<sup>115</sup> In	<sup>138</sup> Ba	<sup>140</sup> Ce	<sup>209</sup> Bi	<sup>238</sup> U	
0	386372.1149	279109.0114	373804.3365	262357.0206	328448.1305	
0.8	156467.8104	107470.5266	163400.3745	192156.7834	219523.0302	
1	128010.19	90452.92262	148923.9963	/	248281.7908	
降低 /%	0.8	59.50	61.50	56.29	73.24	33.16
	1	66.87	67.59	60.16	/	24.41

表 3 08.21 下午灵敏度测试数据

氦气流量 /mL/min	<sup>7</sup> Li	<sup>9</sup> Be	<sup>55</sup> Mn	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O	<sup>57</sup> Fe	<sup>59</sup> Co	
0	47054.76832	170867.7407	370735.1304	1892496.155	14097.19048	260935.5266	
1	645.252289	509.2000918	48186.17811	54871.18773	1356.502747	46907.32418	
2	21.26465225	29.96474375	2759.164378	3551.130495	117.158425	4574.554487	
3	2.804487	3.3649265	75.4464285	139.9816848	5.7706045	219.0897438	
降低 /%	1	98.63	99.70	87.00	97.10	90.38	82.02
	2	99.95	99.98	99.26	99.81	99.17	98.25
	3	99.99	100.00	99.98	99.99	99.96	99.92

氦气流量 /mL/min	<sup>115</sup> In	<sup>138</sup> Ba	<sup>140</sup> Ce	<sup>209</sup> Bi	<sup>238</sup> U	
0	368145.0797	271396.6456	367519.8168	263799.2775	341858.6119	
1	112225.7033	84042.64332	136953.288	167894.2491	211749.2074	
2	13505.2651	10313.16804	25962.47894	60421.27106	59739.74084	
3	773.9024125	569.2793035	2649.641026	13801.12363	9766.754579	
降 低 /%	1	69.52	69.03	62.74	36.36	38.06
	2	96.33	96.20	92.94	77.10	82.53
	3	99.79	99.79	99.28	94.77	97.14

### 结果说明:

- 1) He 碰撞模式下, 实验工作参数 (除池气体外) 与标准模式下工作参数相同。
- 2) 氦气流量增大, 元素响应强度整体上降低, 轻质量数元素影响较中、重质量数元素明显; 氦气流量较小时 (0-0.4mL/min) 中、重质量数元素响应强度有所增强; 氦气流量在

0.6mL/min~3mL/min 之间时，各元素响应强度随氦气流量增大明显降低；氦气流量为 3mL/min 时，待测元素信号均降低 90% 以上。无法满足分析测试需求。

## 2、He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式及 He/NH<sub>3</sub> 碰撞反应模式

### 2.1 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式

#### 2.1.1 实验所用标液

1. 配制 10ug/L As 标准溶液（2%HCl（V/V）介质）用于优化 He/H<sub>2</sub> 流量；配制下列标液，测试碰撞反应气对待测元素影响：

As、V、Se 为 2%HCl 介质，浓度梯度为 0-1-2-5-10ug/L；

Fe 为 3%HNO<sub>3</sub> 介质，浓度梯度为 0-0.5-2-5-10ug/L；

Cr 为 3%HAc 介质，浓度梯度为 0-0.5-2-5-10ug/L；

配制 10ug/L As、Se、V、Fe、Cr 系列标液（3%HNO<sub>3</sub> 介质），用于测定仪器检出限。

#### 2. 元素受干扰情况

HCl 介质中 As、V，HAc 介质中 Cr，以及受氩原子相关离子干扰的 Se、Fe 所受干扰情况如表 4 所示。

表 4 元素所受多原子干扰离子情况

待测元素	干扰离子	待测元素	干扰离子
<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O	<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O
<sup>52</sup> Cr	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C	<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl
<sup>53</sup> Cr	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> CH、 <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O	<sup>80</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar

#### 2.1.2 实验过程及测试数据

##### 2.1.2.1 标准模式下元素响应情况

仪器需在标准模式下（即未开碰撞反应气模式下）进行参数优化，使灵敏度最高，双电荷及氧化物产率小于 3%。具体工作参数见表 5。并在此条件下分别测定 As、V、Se、Fe、Cr 元素系列标液，考察其标准工作曲线线性相关度，具体工作曲线见图 1~图 6。

表 5 仪器在标准模式下工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子气流量/L/min	13.0	抽取锥/V	-160	偏转透镜/V	-78
辅助气流量/L/min	0.8	透镜 1/V	-1100	六极杆中心电压/V	-10
载气流量/L/min	1.0	透镜 2/V	-78	四极杆中心电压/V	110
RF 功率/W	1300	透镜 3/V	-180		
扫描方式	片段扫描	聚焦透镜 1/V	14		

采集点数	10	聚焦透镜 2/V	-26		
重复次数	3	聚焦透镜 3/V	-12		

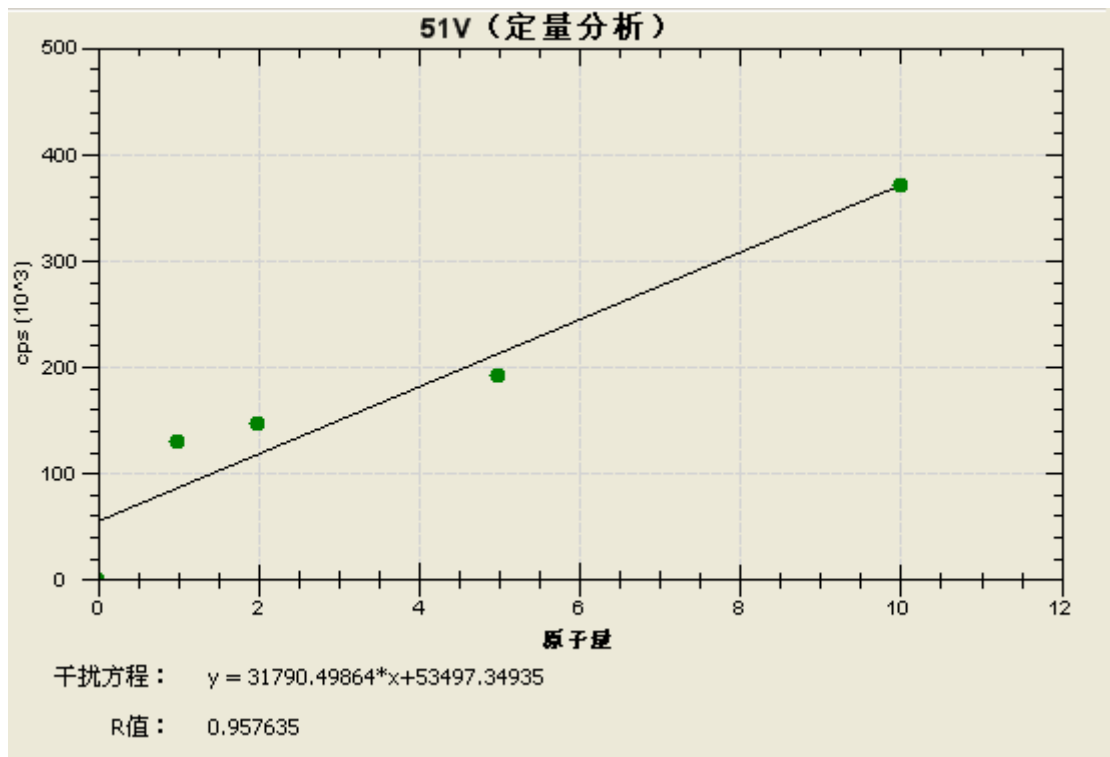


图1 标准模式下 <sup>51</sup>V 标准工作曲线

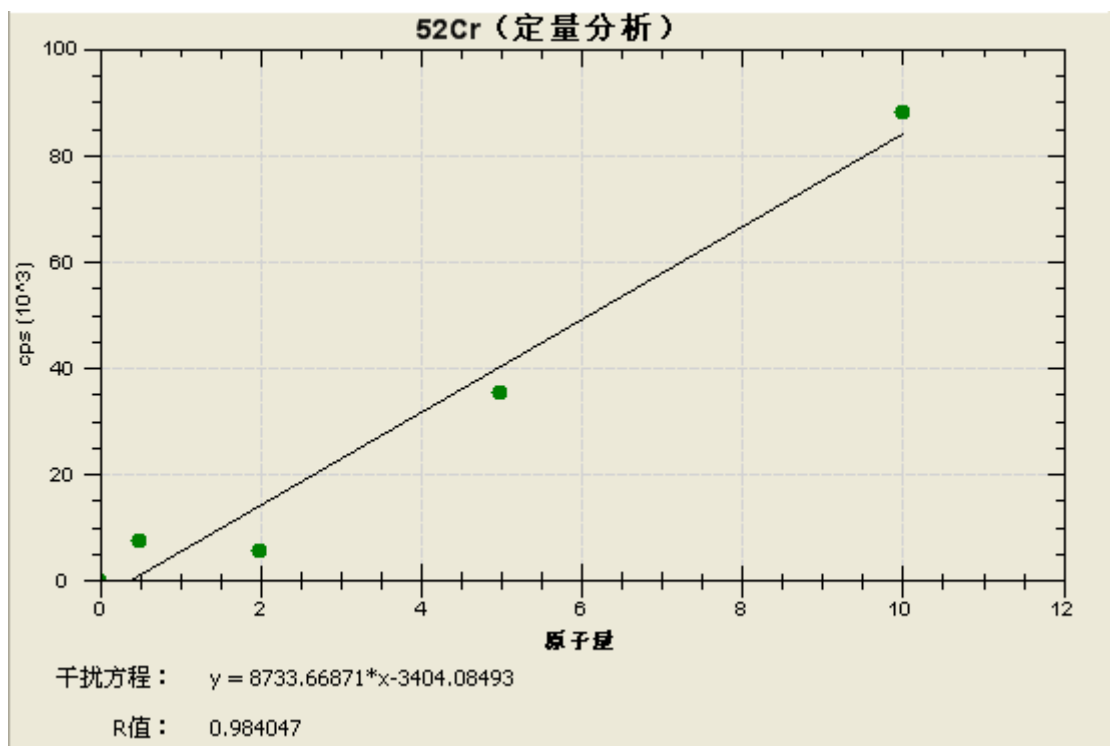


图2 标准模式下 <sup>52</sup>Cr 标准工作曲线

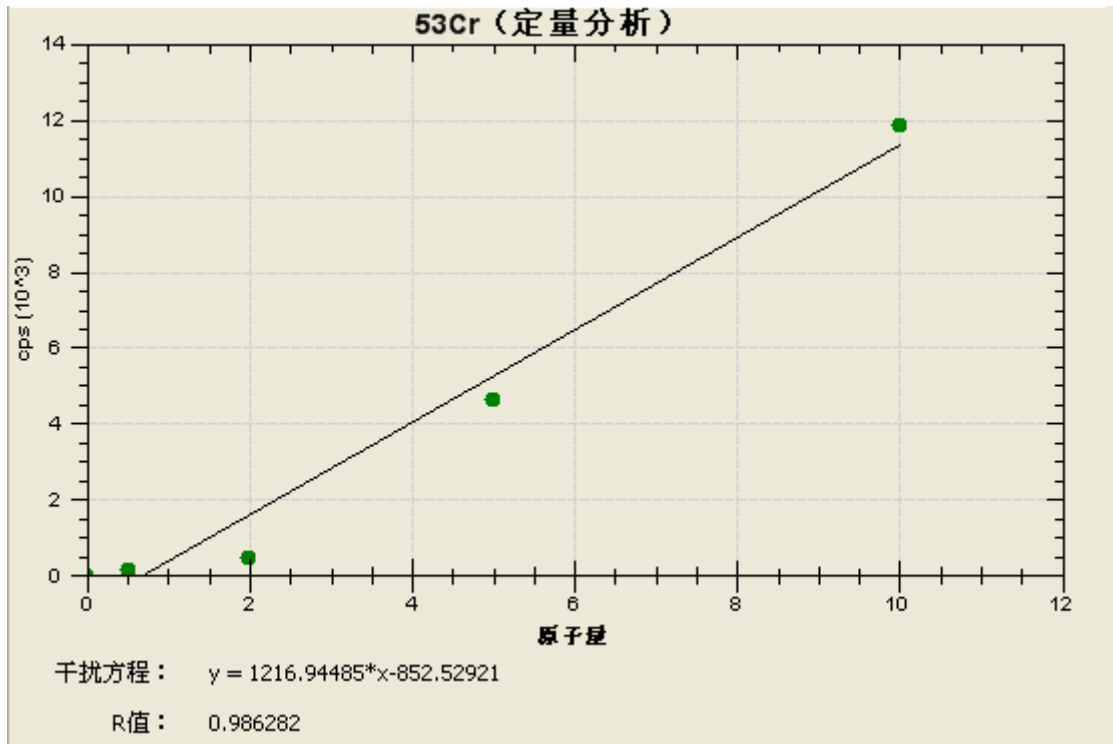


图3 标准模式下<sup>53</sup>Cr标准工作曲线

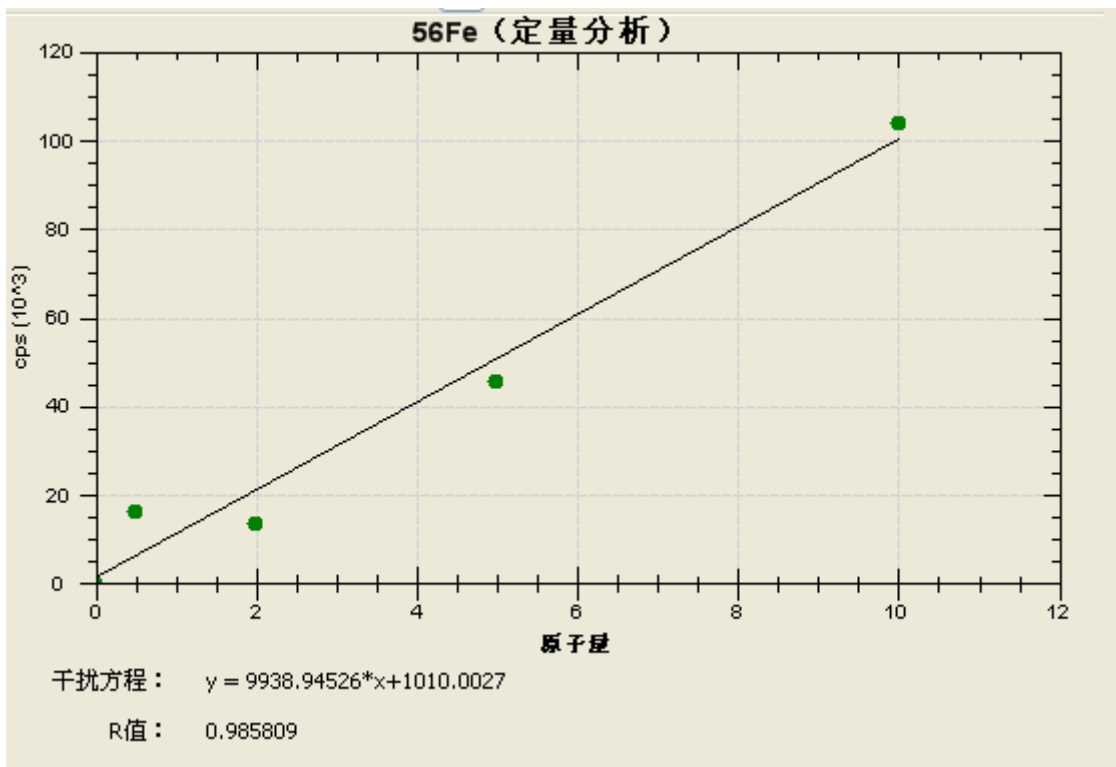


图4 标准模式下<sup>56</sup>Fe标准工作曲线

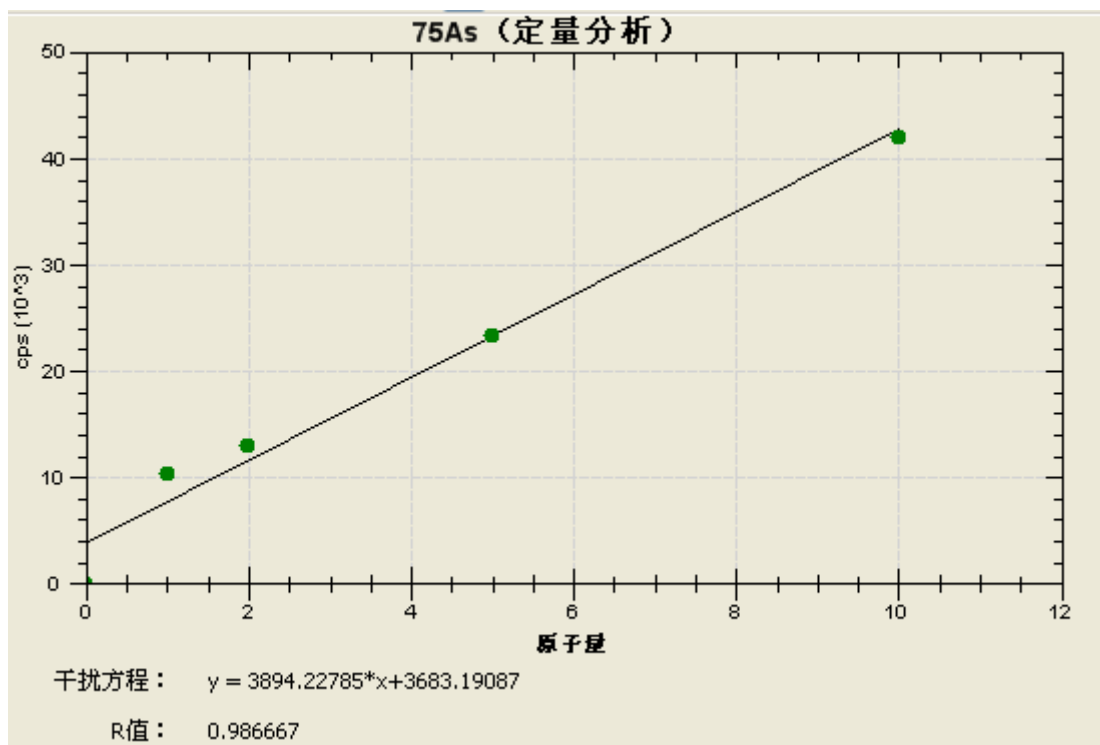


图5 标准模式下 <sup>75</sup>As 标准工作曲线

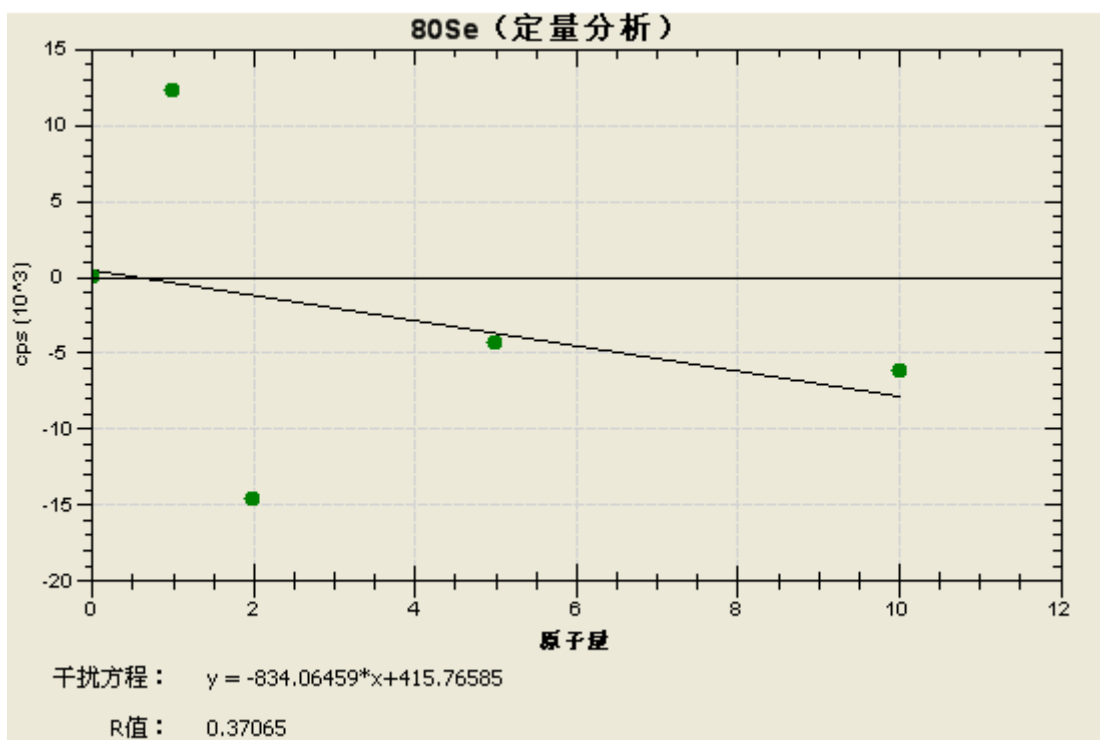


图6 标准模式下 <sup>80</sup>Se 标准工作曲线

### 2.1.2.2 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下元素响应情况

#### 1) 工作参数优化

仪器首先在标准模式下进行参数优化，再开启 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应气（流量：6mL/min），吹扫约 20min。关闭 He/H<sub>2</sub>，逐步增大 He/H<sub>2</sub> 流量，测试超纯水、4%HCl 及 10ug/L As（4%HCl 介质）在 75amu 处的响应信号，计算其背景相当浓度，详细数据见表 6 及图 7。

表 6 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下 75amu 处背景相当浓度

He/H <sub>2</sub>	10ppb As	H <sub>2</sub> O	4% HCl	BEC/ppb	BEC/ppt*30
0	5966.40598	842.559829	4545.93162		
1	43478.6624	1216.12393	35510.6282	1.526253	45787.6021
2	49133.5256	1098.2906	34582.8077	0.754802	22644.0496
3	31959.7735	453.457265	11642.5598	0.223189	6695.66121
4	23638.1966	258.042735	2760.85043	0.123599	3707.98184
5	20670.2436	191.641026	189.393162	0.093571	2807.12503
5.5	19920.6068	120.384615	205.568376	0.061062	1831.86985
6	18397.3205	110.24359	153.40171	0.060428	1812.82746
6.5	16342.5427	101.324786	101.978632	0.06239	1871.69827
7	14370.6795	86.209402	92.08547	0.060377	1811.30023
7.5	12108.5983	70.106838	68.239316	0.058227	1746.79604
8	10671.3291	60.098291	54.7426496	0.056608	1698.2377

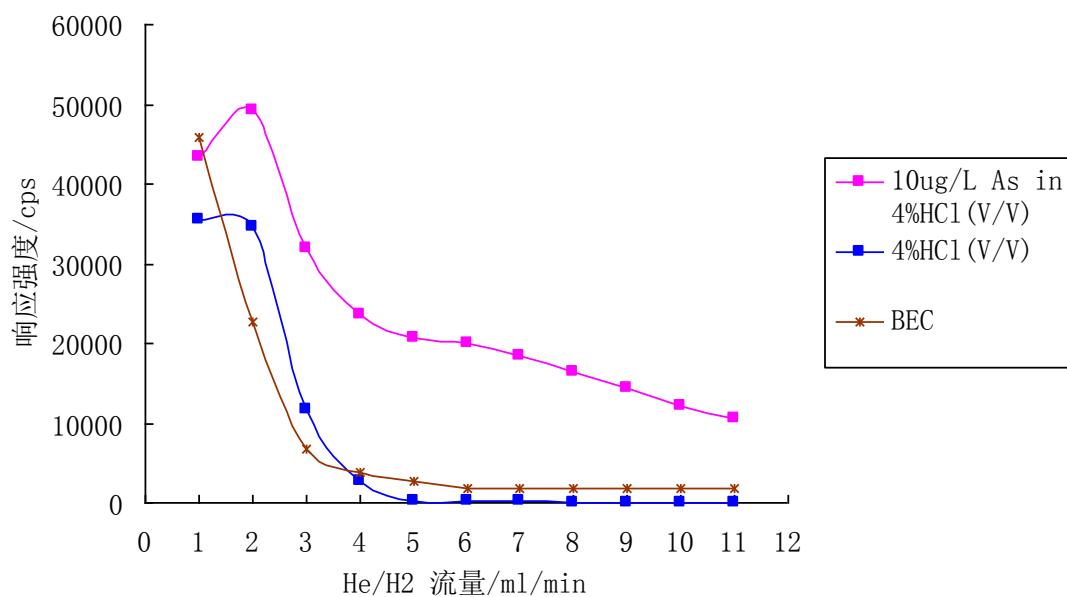


图 7 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下背景相当浓度（图中 BEC 为乘以 30 倍后的数据，以示直观）

利用 10ug/L As(2% HCl (V/V) 介质)，对 He/H<sub>2</sub> 流量进行微调，使 As 信号约为 1 万 cps，80amu 信号小于 200cps（见图 8）。

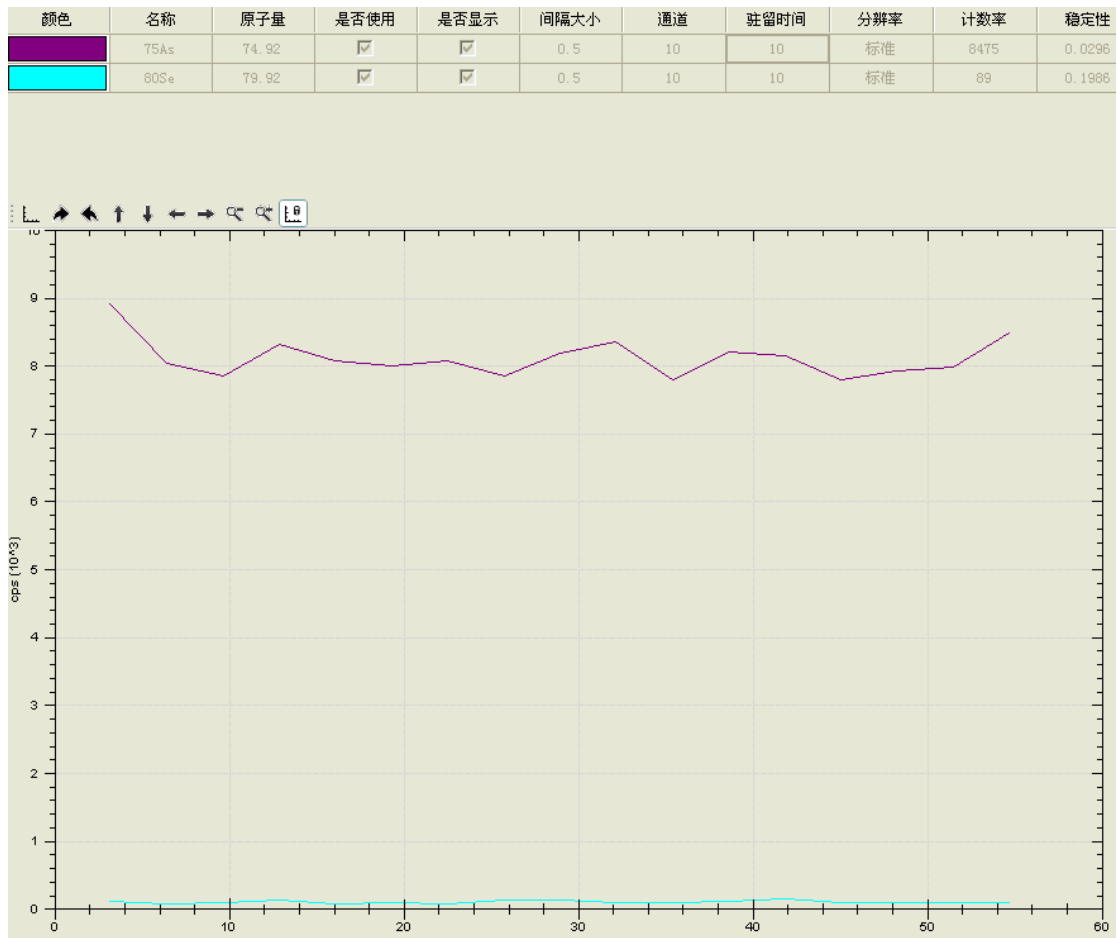


图 8 He/H<sub>2</sub> 模式下  $^{75}\text{As}$  及 80amu 处响应信号

由图 7 可知，He/H<sub>2</sub> 流量大于 5.5mL/min 时，75amu 处背景相当浓度变化不明显；结合 10ug/L As 及  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  的响应信号，将气体流量设定为 6.3ml/min，具体工作参数见表 7。

表 7 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子气流量/L/min	13.0	抽取锥/V	-160	偏转透镜/V	-46
辅助气流量/L/min	0.8	透镜 1/V	-1100	六极杆中心电压/V	-10
载气流量/L/min	1.0	透镜 2/V	-78	四极杆中心电压/V	195
RF 功率/W	1300	透镜 3/V	-180	He/H <sub>2</sub> 流量/mL/min	6.3
扫描方式	片段扫描	聚焦透镜 1/V	-6		
采集点数	10	聚焦透镜 2/V	-26		
重复次数	3	聚焦透镜 3/V	-12		

## 2) 元素标准工作曲线



优化 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应气流量及离子透镜后，对 2% HCl 介质中 As、Se、V 系列标液、3% HNO<sub>3</sub> 介质中 Fe 系列标液及 3% HAc 介质中 Cr 系列标液进行测试，得各元素工作曲线（见图 9~图 15）。

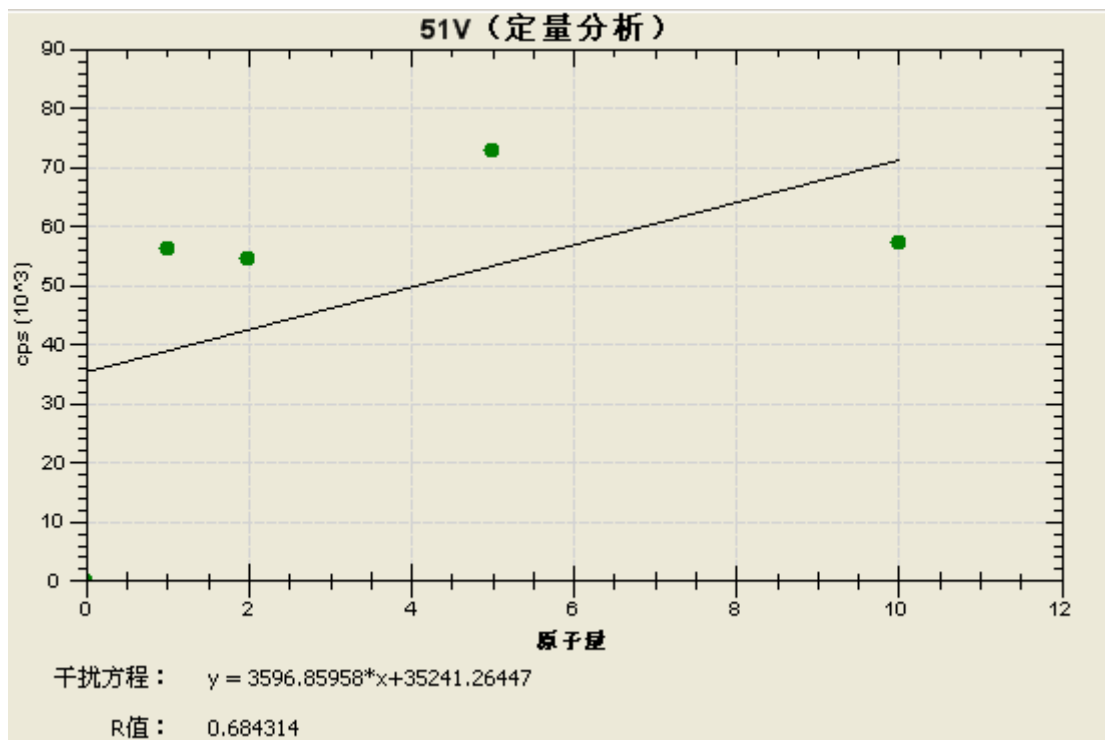


图 9 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下 <sup>51</sup>V 标准工作曲线

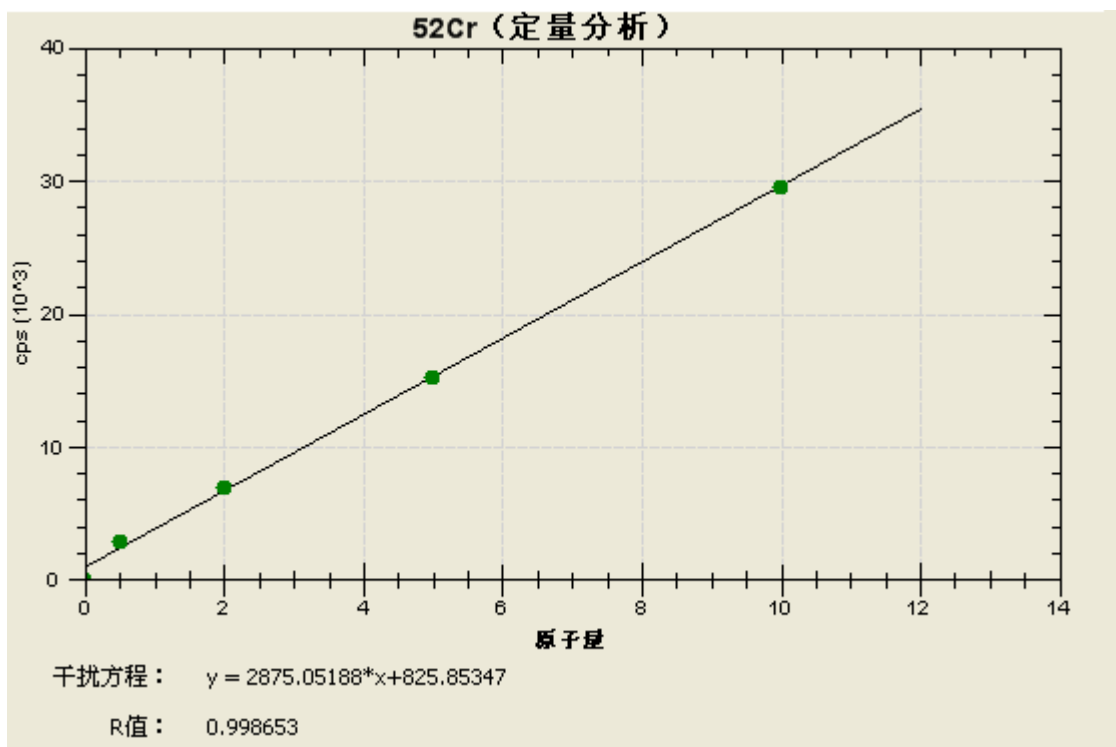


图 10 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下 <sup>52</sup>Cr 标准工作曲线

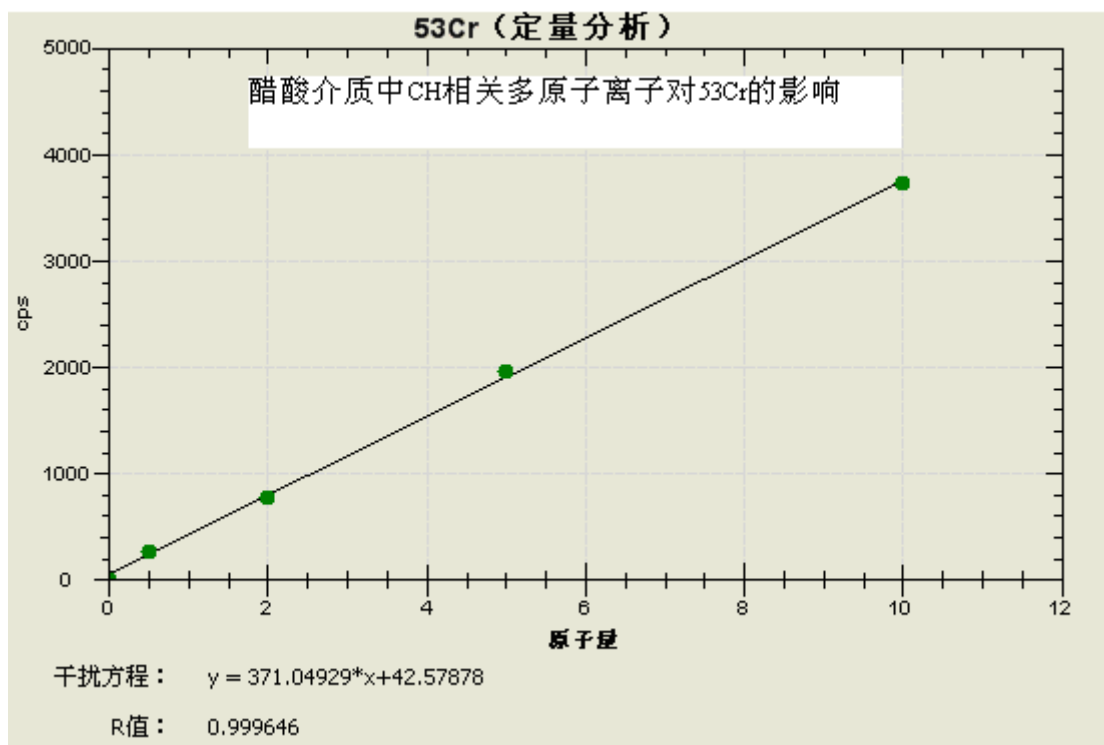


图 11 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下 <sup>53</sup>Cr 标准工作曲线 (HAc 介质)

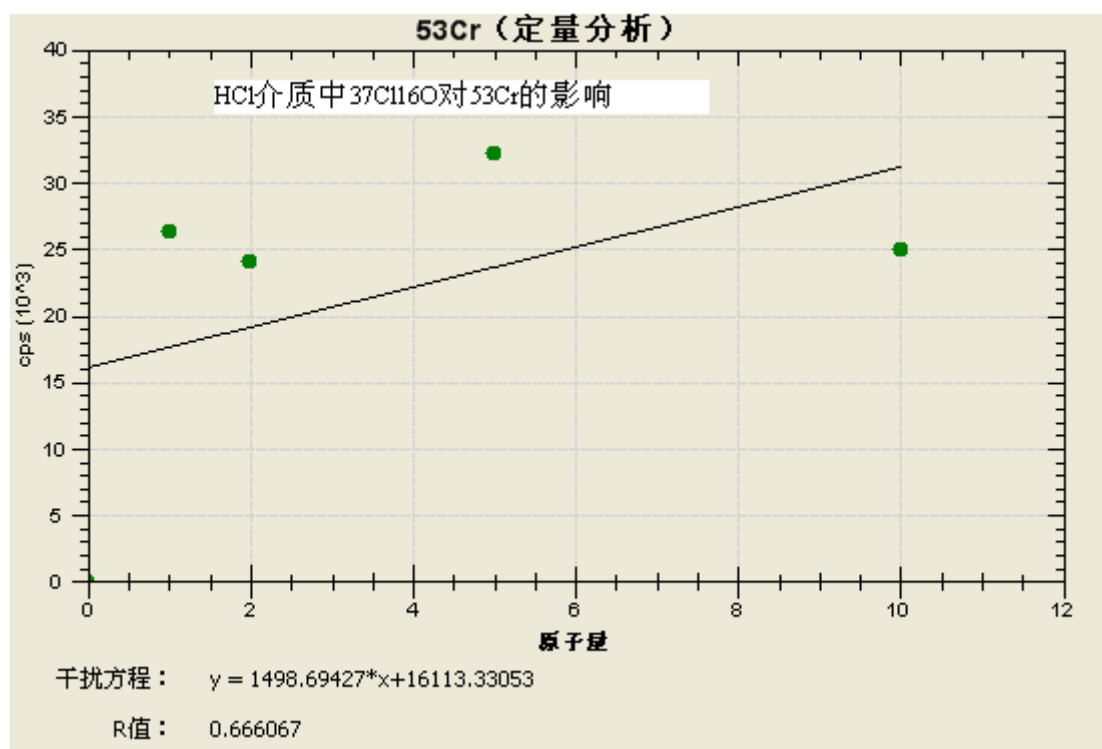


图 12 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下 <sup>53</sup>Cr 标准工作曲线 (HCl 介质)

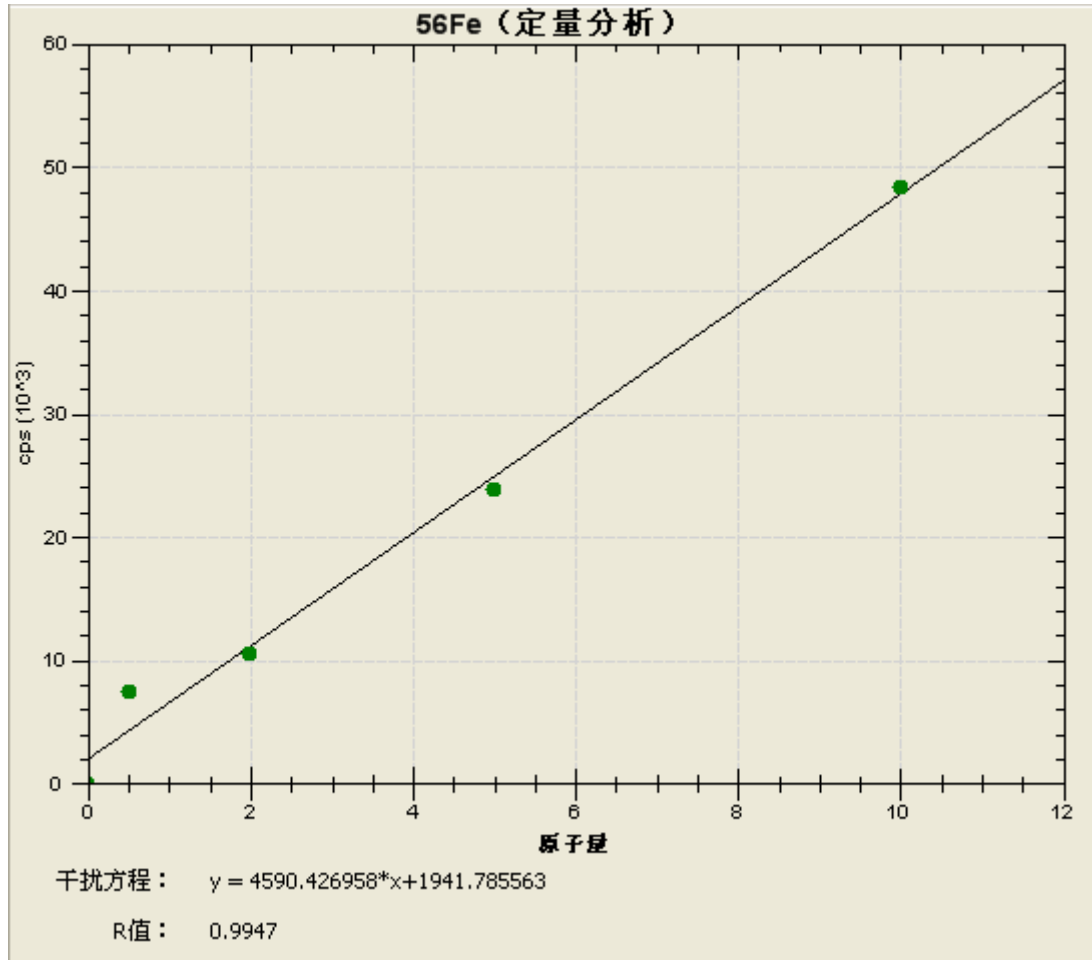


图 13 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下 <sup>56</sup>Fe 标准工作曲线

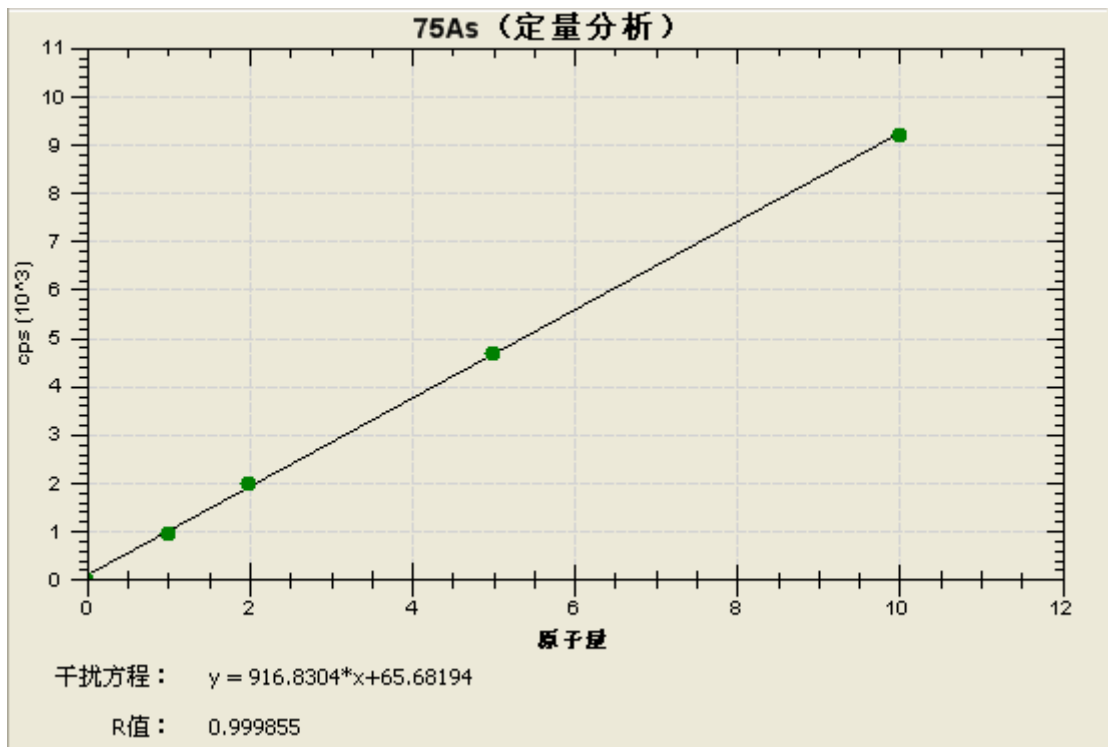


图 14 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下 <sup>75</sup>As 标准工作曲线

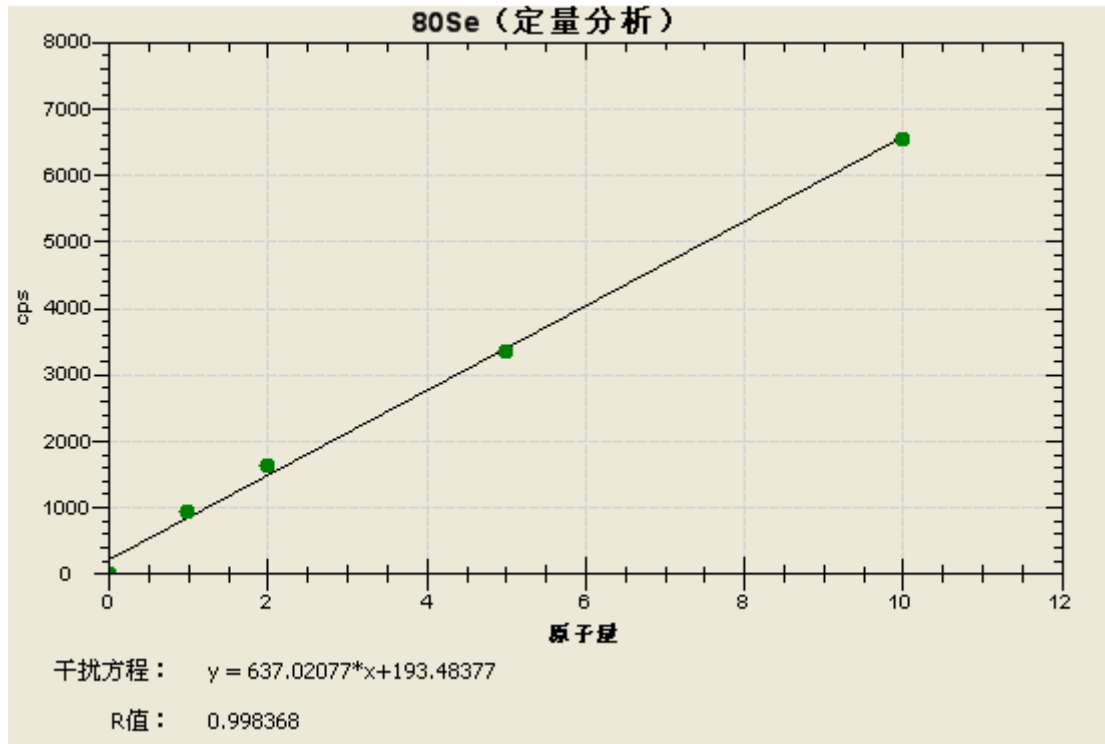


图 15 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下 <sup>80</sup>Se 标准工作曲线

### 3) He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下仪器检出限

在优化的 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下，测定 3% HNO<sub>3</sub> 溶液平行测定 11 次，同时对 3% HNO<sub>3</sub> 介质中 10ug/L As、Se、V、Cr、Fe 标液进行测定，以三倍空白信号标准偏差/灵敏度所对应的浓度为仪器检出限，详细数据见表 8。

表 8 元素仪器检出限数据

	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>56</sup> Fe	<sup>75</sup> As	<sup>80</sup> Se
1	519333.1346	9199.491453	5404.427351	374.938034	149.709402
2	521773.0171	9026.113248	5157.397436	375.59188	139.391026
3	523507.735	9226.702992	5190.354701	378.307692	138.305556
4	526220.8504	8942.153846	5365.121795	403.767094	137.626068
5	527910.5833	9000.940171	5192.758547	385.106838	173.982906
6	522767.7201	9214.188034	5105.134615	375.470085	144.217949
7	515628.7051	9105.784188	5253.632479	402.025641	129.647436
8	511462.3462	9126.662393	5184.070513	381.384615	149.745726
9	510817.0513	9068.903846	5171.611111	392.279914	145.32906
10	515456.9402	9160.905983	5242.583334	376.888889	190.651709
11	518397.6902	9196.758547	5316.482906	387.053419	149.066239
平均值	519388.7067	9115.3277	5234.870435	384.8012819	149.7884615
SD	5659.078558	95.59150506	92.71350898	10.50281039	17.60730304

3*SD	16977.23567	286.7745152	278.1405269	31.50843117	52.82190911
I/Mcps	51.39	4.31	4.83	0.96	0.67
D.L./ng/L	330.36	66.54	57.59	32.82	78.84

### 2.1.2.3 测试小结

1) 仪器在标准模式及碰撞反应模式下对各元素标液进行测试，具体响应强度及标准工作曲线见表 9、表 10 及表 11。

表 9 标准模式下各元素工作曲线及响应强度（单位 cps）

标准模式				
元素	工作曲线	线性相关度	标液空白强度	10ug/L 标液强度
<sup>51</sup> V	Y=31790.49864X+53497.34935	0.957635	1539697.555556	1910930.055556
<sup>52</sup> Cr	Y=8733.66871X-3404.08493	0.984047	597676.05555	685584.666667
<sup>53</sup> Cr	Y=1216.94485X-852.52921	0.986282	24643.166666	36481.833333
<sup>56</sup> Fe	Y=9938.94526X+1010.0027	0.985809	1031182.333	1135075.555556
<sup>75</sup> As	Y=3894.22785X+3683.19087	0.986667	44911.11111	86926.16667
<sup>80</sup> Se	Y=-834.06459X+415.76585	0.37065	1157672.333333	1151463.611111

表 10 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式下各元素工作曲线及响应强度（单位 cps）

开碰撞反应气				
元素	工作曲线	线性相关度	标液空白强度	10ug/L 标液强度
<sup>51</sup> V	Y=3596.85958X+35241.26447	0.6843	456734.982	513909.588
<sup>52</sup> Cr	Y=2875.05188X+825.85347	0.9986	8480.677	37956.399
<sup>53</sup> Cr	Y=371.04929X+42.57878	0.9996	2190.878	5920.548
<sup>53</sup> Cr*	Y=1498.669427X+16113.33053	0.6660	183858.404	208794.410
<sup>56</sup> Fe	Y=4796.27814X+288.11436	0.9947	5253.617	53599.574
<sup>75</sup> As	Y=916.8304X+65.68194	0.9998	427.393	9626.711
<sup>80</sup> Se	Y=637.02077x+193.48377	0.9984	139.901	6678.340

表 11 标液空白响应强度变化情况

元素	标准模式	开 He/H <sub>2</sub> 碰撞反应气	强度降低程度/%
	标液空白强度/cps	标液空白强度/cps	
<sup>51</sup> V	1539697.555556	456734.982	70.33
<sup>52</sup> Cr	597676.05555	8480.677	98.58
<sup>53</sup> Cr	24643.166666	2190.878	91.10
<sup>53</sup> Cr*	/	183858.404	/
<sup>56</sup> Fe	1031182.333	5253.617	99.49
<sup>75</sup> As	44911.11111	427.393	99.05
<sup>80</sup> Se	1157672.333333	139.901	99.99

注：<sup>53</sup>Cr\*表示受<sup>37</sup>Cl<sup>16</sup>O 干扰的离子强度。

2) 利用 10ug/L As (4%HCl 介质)、10ug/L Fe、Se (1%HNO<sub>3</sub> 介质)、10ug/LCr (3%HAc 介质) 分别测定未开启及开启碰撞反应气后的响应强度，并作图比对，具体数据见表 12、图 17~图 20。

表 12 Fe、Cr、As、Se 开启及未开启 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应气时响应强度

	<sup>56</sup> Fe		<sup>52</sup> Cr		<sup>75</sup> As		<sup>80</sup> Se	
	CRC	STD	CRC	STD	CRC	STD	CRC	STD
0	150	17900	400	27800	0	3100	0	27750
1	200	73300	1650	245650	1042.308	34100	150	223400
2	5338.462	426815.4	23326.92	529596.2	3176.925	86665.38	450	620446.2
3	14453.85	705426.9	48873.08	734773.1	7034.615	125616.2	3696.154	894561.5
4	28300	937342.3	75230.77	887246.2	11800	156415.4	5915.385	1105085
5	43338.46	1108485	96307.69	997319.2	15600	175376.9	7438.462	1234927
6	56126.92	1231881	102223.1	1042092	15934.62	171458.7	7596.154	1222912
7	60169.23	1269538	85146.15	937176.9	11761.54	134096.2	6042.308	993750
8	47303.85	1136804	48700	647561.5	5807.692	73234.62	3169.231	582411.5
9	26626.92	796838.5	18853.85	305100	1861.538	27315.38	1065.385	235630.8
10	10465.38	380626.9	9500	13200	342.3077	2050	200	62365.38
11	1700	122250	3400	4500	50	450	50	9550
12	100	22250	0	0	0	150	0	1200

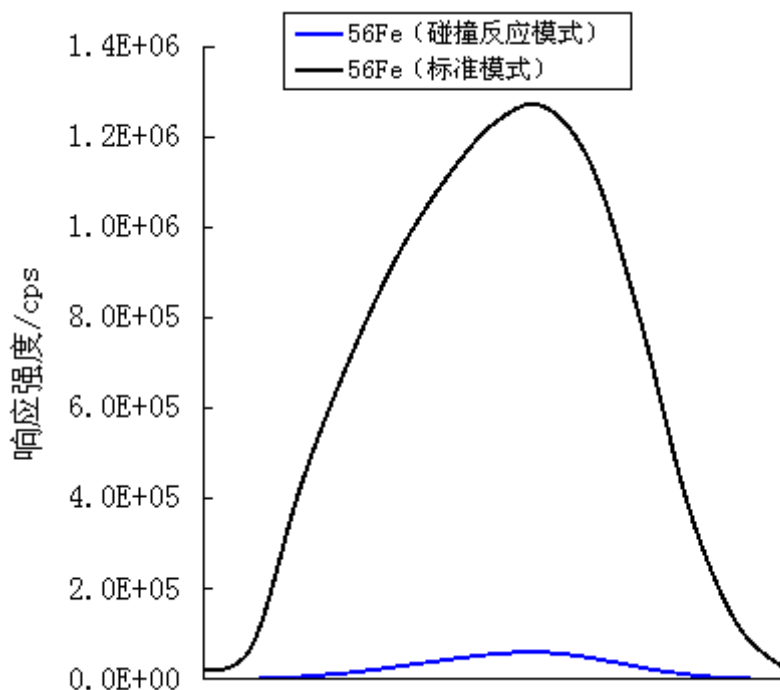


图 17 56amu 处响应信号变化情况

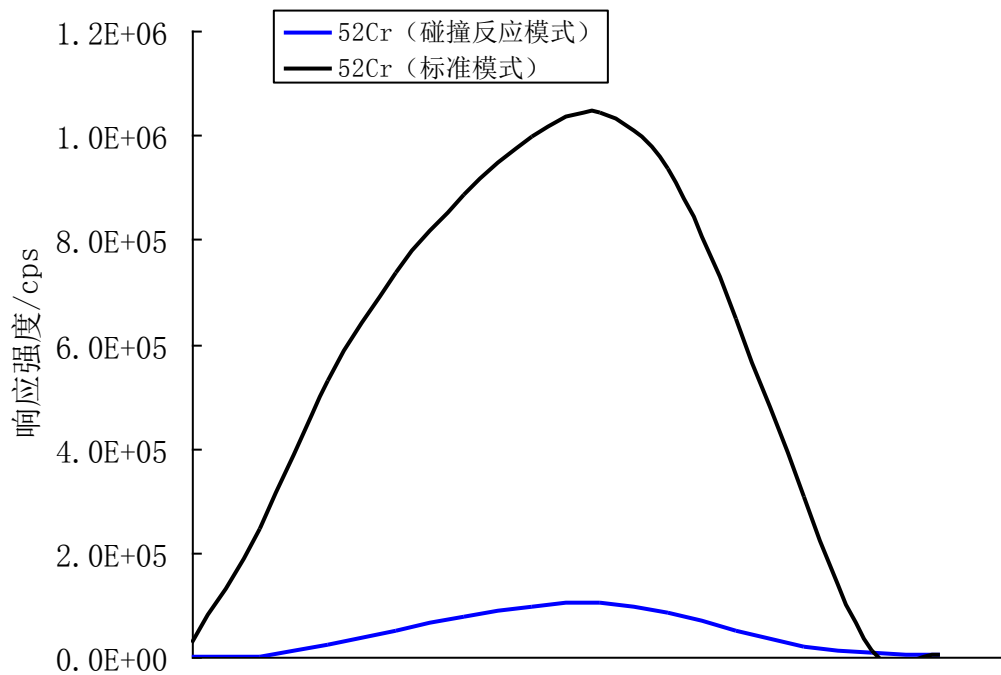


图 18 52amu 处响应信号变化情况

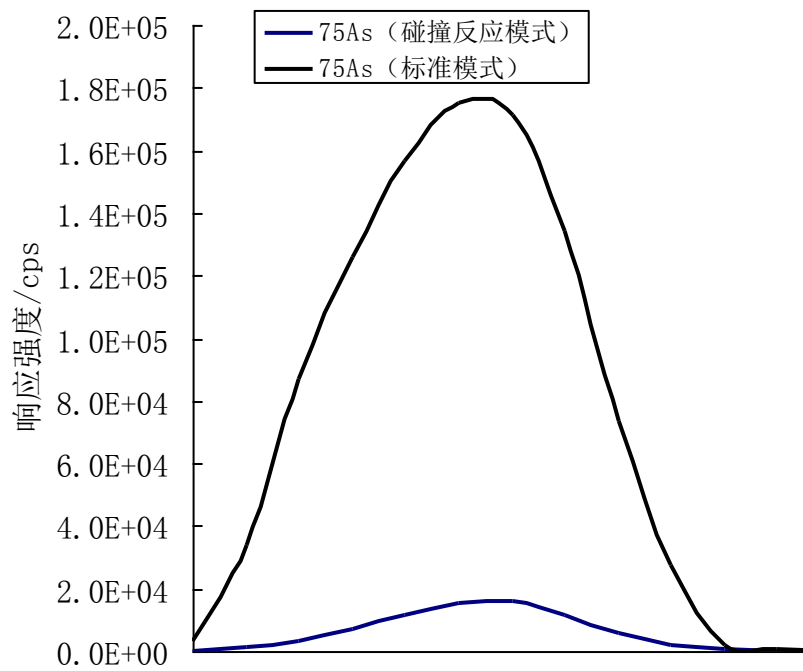


图 19 75amu 处响应信号变化情况

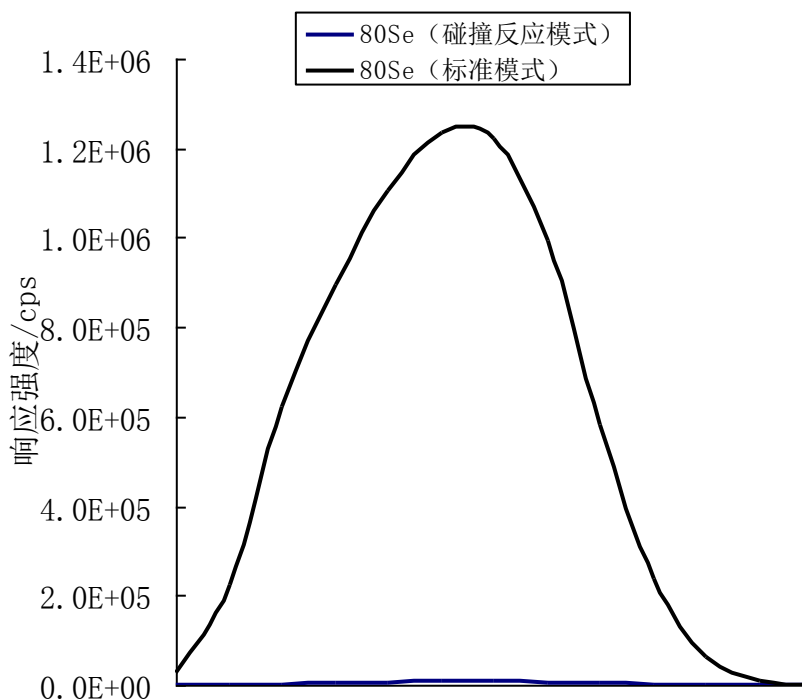


图 20 80amu 处响应信号变化情况

#### 2.1.2.4 讨论

1) 开碰撞反应气后，需调节的离子透镜参数为“聚焦透镜 1”、“偏转透镜”及“四极杆中心电压”，即影响离开碰撞反应池的离子强度的因素主要是离子离开池体后的传输及动能歧视。

2) 未开碰撞反应气时， $^{51}\text{V}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{53}\text{Cr}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{75}\text{As}$  及  $^{80}\text{Se}$  受基体多原子离子干扰影响，工作曲线线性不佳；开碰撞反应气后，除受  $\text{ClO}$  干扰的  $^{51}\text{V}$  及  $^{53}\text{Cr}^*$  外，其余元素同位素工作曲线线性相关度变好，同时相应的响应强度降低（降低程度均达 90%），即降低或消除了基体多原子离子干扰。

3) 开碰撞反应气后， $^{51}\text{V}$  及  $^{53}\text{Cr}$  受  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$  及  $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$  干扰在开碰撞反应气后未得到改善，而  $^{75}\text{As}$  则工作曲线正常，原因可能是  $\text{ClO}$  形成产率比  $\text{ArCl}$  形成产率高（见表 13、表 14 中  $\text{HCl}$  浓度对 51、53、75、77amu 的影响数据）， $\text{Cl-O}$  键能较强，且  $\text{ClO}$  碰撞截面较小（碰撞反应池前提是假定离子碰撞截面越大，碰撞几率越大，损失越明显），相同条件下干扰去除效果不如  $\text{ArCl}$ 。另外根据离子与气体分子化学反应速率常数： $\text{He}/\text{H}_2$  模式下， $\text{ClO}^+$  与  $\text{H}_2$  反应的速率常数  $< 0.01$ ，而  $\text{ArAr}^+$  与  $\text{H}_2$  的反应速率常数为 6.3（动力学数据来源于：[www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/research.html](http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/research.html)），可知  $\text{H}_2$  消除  $\text{ClO}^+$  效果不如消除氩原子相关离子。

4) 开碰撞反应气后， $\text{Ar}$  相关多原子离子去除效果比  $\text{ClO}^+$  去除效果要好（原因参考第三点）。

5) 对于  $^{51}\text{V}$ ，采用  $\text{He}/\text{H}_2$  碰撞反应体系效果差，需采用  $\text{NH}_3$  反应气，要求仪器真空系统及气体管路耐腐蚀；另外根据 PE 公司资料，动态反应池技术中也可采用  $\text{O}_2$  或  $\text{CH}_4$  反应气。



6) 开启碰撞反应气后，测得 As、Se、Fe、Cr、V 元素的仪器检出限在 32.82~330.36ng/L 之间。

表 13 HCl 浓度对 51、53amu 处响应信号影响

HCl 浓度/v/v%	51	53	51/53	35/37
0.2	37016.81939	13793.47727	2.683646673	3.128819158
0.5	94435.95152	34317.92424	2.751796725	3.128819158
1	161220.063	58514.12121	2.755233432	3.128819158
1.5	250339.4036	94203.28788	2.657438071	3.128819158
2	249148.737	93565.34091	2.662831499	3.128819158

表 14 HCl 浓度对 75、77amu 响应信号影响

HCl 浓度/v/v%	75	77	75/77	35/37
0.2	1467.64793	514.52802	2.852415948	3.128819158
0.5	3744.39012	1320.90853	2.834708108	3.128819158
1	6204.57548	2151.86163	2.883352439	3.128819158
1.5	9652.86378	3327.2358	2.901166121	3.128819158
2	9662.27879	3313.37473	2.916144287	3.128819158

## 2.2 He/NH<sub>3</sub> 碰撞反应模式

### 2.2.1 实验所用标液

配制 10ug/L Co 标液（2% HCl 介质）用于优化 He/NH<sub>3</sub> 气体流量；配制系列 V 标液（4% HCl 介质），浓度梯度为 0、1、2、5、10ug/L。

### 2.2.2 He/NH<sub>3</sub> 流量优化

开启 He/NH<sub>3</sub> 碰撞反应气前需在标准模式下优化仪器工作参数，详细优化步骤参考 He/H<sub>2</sub> 碰撞反应模式。随后开启 He/NH<sub>3</sub>，流量 6mL/min，吹扫 20min。关闭 He/NH<sub>3</sub>，改变“聚焦透镜 1”、“偏转透镜”及“四极杆中心电压”参数值，切换至碰撞反应模式。逐步增大 He/NH<sub>3</sub> 流量，分别测定超纯水、2% HCl 介质中 51amu 处响应信号，同时利用 10ug/L Co 标液（2% HCl (V/V)）监测 59 及 51amu 处响应信号，并计算 59/51 比值，详细数据见表 15 及图 21。

表 15 He/NH<sub>3</sub> 流量优化

NH <sub>3</sub> /He 流量 /mL/min	59/51	51amu		59Co	59/51*1000	超纯水 *100	59Co*5
		超纯水	2%HCl				
0	0.092332	2994.8333	98806.944	8506.1111	92.332	299483.33	42530.56
1	0.033991	5962.0556	83007.333	29794.611	33.991	596205.56	148973.1
2	0.060451	8524.1111	1020676	65480.611	60.451	852411.11	327403.1
3	0.146577	6138.8889	672989.94	105976.11	146.577	613888.89	529880.6
4	0.476089	2494.5	260567.61	133759.89	476.089	249450	668799.4
5	2.326206	870.38889	58704.389	144740.5	2326.206	87038.889	723702.5

6	14.275253	147.611111	9024.7222	136050.28	14275.253	14761.111	680251.4
6.5	52.450504	36.833334	2481.1667	124827.06	52450.504	3683.3334	624135.3
7	153.658064	16.252137	528.5	114083.83	153658.064	1625.2137	570419.2
7.5	475.910234	1.67094	149.02564	102498.44	475910.234	167.094	512492.2
8	1184.764479	7.611111	69.406837	93103.222	1184764.48	761.1111	465516.1

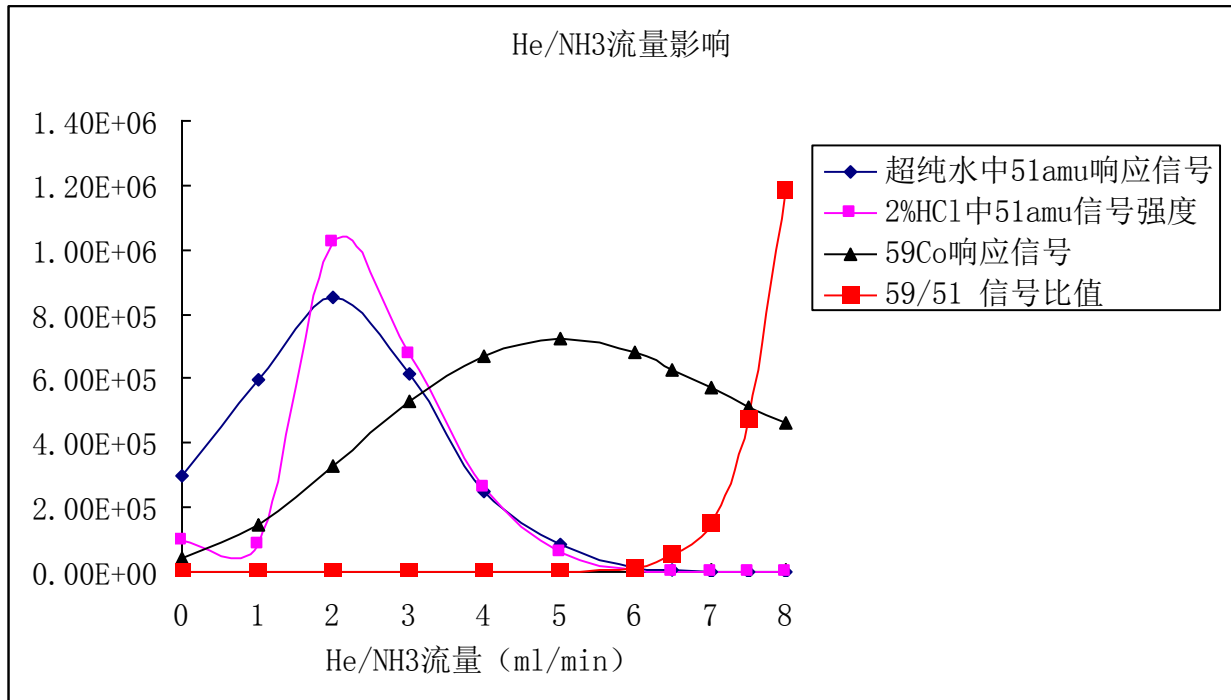


图 21 不同 He/NH<sub>3</sub> 流量条件下 51amu、59amu 及 59/51 比值变化情况

由图 21 可知，超纯水中 51amu 处响应信号、2% HCl 介质中 51amu 处响应信号以及 <sup>59</sup>Co 响应信号先随 He/NH<sub>3</sub> 增大而增大，后随着 He/NH<sub>3</sub> 流量的进一步增大而降低。原因是 He/NH<sub>3</sub> 流量较小时主要起碰撞聚焦作用，随着气流量增大，碰撞散射作用其主要作用。<sup>59</sup>Co 信号随 He/NH<sub>3</sub> 流量增大而增大，且 He/NH<sub>3</sub> 流量大于 7 mL/min 时，<sup>59</sup>Co 信号增幅变大。故针对不同流速条件下考察 <sup>59</sup>Co 信号稳定性，详细数据见表 16。

表 16 不同 He/NH<sub>3</sub> 流速条件下 <sup>59</sup>Co 信号稳定性

<sup>59</sup> Co 信号强度/cps	He/NH <sub>3</sub> 流量/mL/min		
	7	7.2	7.5
1	88780.333	86910.333	80419.833
2	92039.278	88826.444	84716.205
3	93068.722	86897.833	84174.102
4	93960.611	88461.5	81652.444
5	93846.5	89246.611	83523.722
6	93823.5	89629.556	83486.611
7	93350.056	89271.555	83970

平均值	92695.57143	88463.40457	83134.70243
SD	1849.530976	1127.03708	1534.166756
RSD/%	2.00	1.27	1.85

由表 16 可知，He/NH<sub>3</sub> 流量为 7.2mL/min 时，<sup>59</sup>Co 响应信号的相对标准偏差最小，为 1.27%，故将 He/NH<sub>3</sub> 流量设置成 7.2mL/min。

### 2.2.3 标准模式及 He/NH<sub>3</sub> 模式下 <sup>51</sup>V 响应信号

配制 10ug/L V 标液(4%HCl 介质)，分别在标准模式及 He/NH<sub>3</sub> 模式下测定 51amu 处响应信号，考察信号变化情况，详细数据见表 17 及图 22。

表 17 <sup>51</sup>V 响应信号

<sup>51</sup> V/cps	
CRC	STD
0	150
150	25640
1050	60050
8850	1026750
18950	1709600
23250	2111000
17700	163600
1650	28460
200	12540
0	230

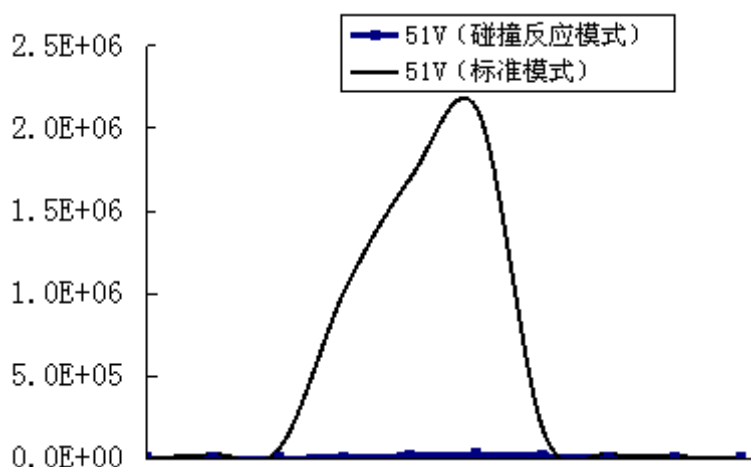


图 22 <sup>51</sup>V 响应信号变化情况

## 3、ICPMS 碰撞反应模式测定地表水中 Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Pb

### 3.1 实验

#### 3.1.1 样品前处理

取产业园桥东的水样，参考 EPA200.8 用 0.45um 滤膜将水样过滤，加入 HNO<sub>3</sub> 酸化处理，使其 pH 小于 2。同时配制加入各元素标液的加标样品，具体加标量为：Sc V Cr As Se Cd Pb 为 5ug/L，Mn 50ug/L，Fe200ug/L，Ni Zn 10ug/L；测试过程中高浓度待测溶液需稀释后进行测试。

#### 3.1.2 标液配制

配制系列元素标液，用 1% $\text{HNO}_3$  定容，其中 Sc、V、Cr、Co、As、Se、Cd、Pb 浓度梯度为 0、1、2、5、10 $\mu\text{g/L}$ ；Mn、Fe、Zn 浓度梯度为 0、5、10、20、50 $\mu\text{g/L}$ ；Ni 浓度梯度为 0、2、5、10、20 $\mu\text{g/L}$ 。

### 3.1.3 样品测试

利用 10 $\mu\text{g/L}$  Co、In、U、Ba、Ce 调谐液优化仪器标准模式下工作参数，再更改“聚焦透镜 1”、“偏转透镜”及“四极杆中心电压”透镜参数，切换至碰撞反应模式，开启碰撞反应气，吹扫约 20min，并参考第二部分碰撞反应气优化过程进行碰撞反应参数优化。在优化的参数条件下对水样及其加标样进行测试，同时测定标准模式下水样中各元素含量，并进行数据比对。

## 3.2 实验数据

### 3.2.1 碰撞反应模式

开启碰撞反应气，对样品溶液及加标样液进行测试，计算其加标回收率；对样品空白溶液平行测定 7 次，以三倍空白信号标准偏差/灵敏度对应的浓度为检出限；同时对样品溶液平行测定 11 次（间隔 2min），计算其相对标准偏差，考察短期稳定性，详细数据见表 18、19。

表 18 加标回收率

	$^{45}\text{Sc}$	$^{51}\text{V}$	$^{52}\text{Cr}$	$^{55}\text{Mn}$	$^{56}\text{Fe}$	$^{57}\text{Fe}$	$^{59}\text{Co}$	$^{60}\text{Ni}$	$^{66}\text{Zn}$
本底值/ $\mu\text{g/L}$	1.982	1.945	0.534	153.792	155.878	366.621	0.421	8.602	15.032
加标量/ $\mu\text{g/L}$	4	4	4	50	200	200	4	10	10
测量值/ $\mu\text{g/L}$	6.96	6.934	4.95	202.9 68	425.655	616.442	4.872	26.686	23.989
加标回收率/%	124.45	124.725	110.40	98.39	134.89	124.91	111.28	180.84	89.57
检出限/ $\text{ng/L}$	22.07	60.79	0.45	3.89	11.13	55.98	0.41	6.64	9.48
	$^{68}\text{Zn}$	$^{75}\text{As}$	$^{78}\text{Se}$	$^{80}\text{Se}$	$^{82}\text{Se}$	$^{111}\text{Cd}$	$^{114}\text{Cd}$	$^{208}\text{Pb}$	
本底值/ $\mu\text{g/L}$	18.804	2.026	0.298	0.852	3.161	N.D.	N.D.	0.294	
加标量/ $\mu\text{g/L}$	10	4	4	4	4	4	4	4	
测量值/ $\mu\text{g/L}$	33.31	6.138	5.384	5.444	7.824	3.604	3.753	4.278	
加标回收率/%	145.06	102.8	127.15	114.8	116.58	90.1	93.82	99.60	
检出限/ $\text{ng/L}$	6.57	7.42	7.08	4.61	9.15	3.02	0.32	2.17	

表 19 短期稳定性（单位： $\mu\text{g/L}$ ）

	$^{45}\text{Sc}$	$^{51}\text{V}$	$^{52}\text{Cr}$	$^{55}\text{Mn}$	$^{56}\text{Fe}$	$^{57}\text{Fe}$	$^{59}\text{Co}$	$^{60}\text{Ni}$	$^{65}\text{Cu}$
1	2.207	2.586	0.586	155.542	151.214	358.558	0.407	8.586	2.757
2	2.174	1.950	0.599	151.011	149.784	352.454	0.396	8.608	2.723
3	2.228	1.808	0.600	154.534	154.746	350.668	0.420	8.543	2.727
4	1.982	2.077	0.550	152.757	159.384	347.120	0.396	8.594	2.517
5	2.072	1.588	0.550	151.799	154.094	399.732	0.400	8.546	2.567
6	2.025	1.310	0.559	156.514	161.236	377.198	0.407	8.674	2.695
7	2.058	1.266	0.499	153.849	152.632	367.016	0.443	8.513	2.600
8	2.143	1.412	0.581	154.630	158.892	373.080	0.415	8.506	2.550

9	2.106	0.934	0.481	153.118	150.794	366.428	0.411	8.654	2.787
10	2.083	0.783	0.523	152.494	154.404	395.818	0.402	8.513	2.608
11	1.828	0.953	0.494	153.886	153.998	380.970	0.399	8.591	2.582
平均值 /ug/L	2.082	1.515	0.547	153.648	154.653	369.913	0.409	8.575	2.647
SD	0.11321659	0.55201	0.04288	1.6254937	3.7284008	17.577774	0.01384	0.056686	0.093138
<b>RSD/%</b>	<b>5.44</b>	<b>36.43</b>	<b>7.83</b>	<b>1.06</b>	<b>2.41</b>	<b>4.75</b>	<b>3.39</b>	<b>0.66</b>	<b>3.52</b>

	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>78</sup> Se	<sup>80</sup> Se	<sup>82</sup> Se	<sup>111</sup> Cd*	<sup>114</sup> Cd*	<sup>208</sup> Pb
1	14.920	19.268	2.060	0.266	0.959	2.5463	3.867	3.786	0.293
2	14.823	20.026	2.003	0.287	0.877	2.8034	3.883	3.882	0.298
3	15.279	20.262	2.177	0.291	0.900	3.4019	3.927	3.893	0.295
4	15.549	19.610	2.114	0.302	0.892	3.3876	3.852	3.782	0.301
5	14.982	19.748	1.953	0.263	1.074	4.5573	3.773	3.873	0.277
6	15.457	19.384	1.817	0.332	0.861	3.0527	3.781	3.812	0.308
7	15.656	20.368	1.921	0.291	0.841	4.3886	3.919	3.746	0.298
8	15.608	19.984	1.927	0.241	0.868	4.7482	3.867	3.786	0.277
9	15.371	19.897	1.919	0.281	0.728	3.7213	/	/	0.284
10	15.371	20.258	1.930	0.295	0.949	3.5538	/	/	0.309
11	15.293	20.533	1.856	0.304	0.987	2.8774	/	/	0.290
平均值 /ug/L	15.301	19.940	1.971	0.287	0.903	3.549	3.857	3.825	0.294
SD	0.28132	0.40691	0.10853	0.02416	0.08932	0.74133	0.06100	0.05773	0.011068
<b>RSD/%</b>	<b>1.84</b>	<b>2.04</b>	<b>5.51</b>	<b>8.43</b>	<b>9.89</b>	<b>20.89</b>	1.58	1.51	<b>3.77</b>

注：\*表示采用加标样品进行测试。

### 3.2.2 标准模式

关闭碰撞反应气，再标准模式下对相同的样品溶液及加标样液进行测试，数据见表 20。

表 20 标准模式下测试数据

	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>57</sup> Fe	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu
本底值/ug/L	0.282	4.464	0.389	155.851	218.95	0.357	9.02	3.171
加标量/ug/L	4	4	4	50	200	4	10	4
测量值/ug/L	4.26	8.794	4.814	204.243	505.79	4.503	18.69	6.872
加标回收率/%	99.46	108.26	110.63	96.78	143.42	103.66	96.68	92.53
检出限/ng/L	2.57	11.34	28.21	1.17	13.52	0.13	2.42	4.10
	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>78</sup> Se	<sup>82</sup> Se	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>208</sup> Pb
本底值/ug/L	15.128	18.773	1.894	0.124	0.37	N.D.	N.D.	0.385
加标量/ug/L	10	10	4	4	4	4	4	4
测量值/ug/L	24.612	28.434	5.324	4.553	5.046	3.929	3.882	4.116
加标回收率/%	94.83	96.62	85.77	110.74	116.91	98.24	97.05	93.89
检出限/ng/L	15.17	7.52	24.51	15.54	14.38	0.34	0.65	2.33

### 3.2.3 比较标准模式及碰撞反应模式测试结果

对同一份水样分别在标准模式及碰撞反应模式下进行测定，详细数据见表 21。

表 21 标准模式及碰撞反应模式结果比较（单位 ug/L）

	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>65</sup> Cu
CRC	2.082	1.945	0.547	153.792	155.878	366.621	0.409	8.602	3.646
STD	0.282	1.464	0.388	155.851	/	218.951	0.357	9.018	3.171
偏差	<b>+1.8</b>	<b>+0.481</b>	<b>+0.159</b>	<b>-2.059</b>	/	<b>+147.67</b>	<b>+0.043</b>	<b>-0.416</b>	<b>+0.475</b>
	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>78</sup> Se	<sup>80</sup> Se	<sup>82</sup> Se	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>208</sup> Pb
CRC	15.031	18.804	1.97	0.287	0.903	3.549	N.D.	N.D.	0.294
STD	15.128	18.773	1.894	0.124	/	0.37	N.D.	N.D.	0.386
偏差	<b>-0.097</b>	<b>+0.031</b>	<b>+0.076</b>	<b>+0.163</b>	/	<b>+3.179</b>	/	/	<b>-0.092</b>

### 3.2.4 重现性测试

重新配制水样及加标量，分别于 12.13、12.15 及 12.16 对同一份水样及加标样进行测试，计算其加标回收率，考察重现性，详细数据见表 22~表 25。

表 22 水样及其加标样 12.13 测试结果

	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>59</sup> Co
本底值/ug/L	1.7691	-1.2822	0.5877	126.9292	178.4647	306.9787	0.454
加标量/ug/L	4	4	4	50	200	200	4
测量值/ug/L	5.433	5.8495	5.3627	177.0445	359.81	522.5273	5.353
回收率/%	91.6	<b>178.29</b>	119.38	100.23	90.67	107.77	<b>122.47</b>
	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>78</sup> Se
本底值/ug/L	7.4137	12.444	12.6487	93.9387	99.5955	1.7503	0.3186
加标量/ug/L	10	20	20	50	50	4	4
测量值/ug/L	16.7872	33.2212	32.7832	141.9497	149.7573	6.4394	4.6804
回收率/%	93.73	103.89	100.45	96.02	100.32	117.23	109.04
	<sup>80</sup> Se	<sup>82</sup> Se	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb	
本底值/ug/L	0.9769	3.92	-0.0483	-0.1169	0.3887	0.3928	
加标量/ug/L	4	4	4	4	4	4	
测量值/ug/L	5.2773	8.1305	4.0276	4.0455	4.1089	4.1336	
回收率/%	107.51	105.26	101.9	104.06	93.01	93.52	

表 23 水样及其加标样 12.15 测试结果

	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe
本底值/ug/L	2.5539	1.1238	0.4793	-1.872	133.73	192.933	1009.302
加标量/ug/L	4	4	4	4	50	200	200
测量值/ug/L	5.5372	5.721	4.731	2.637	184.685	405.895	1253.488
回收率/%	<b>74.58</b>	114.94	106.30	112.73	101.91	106.48	<b>122.09</b>
	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As
本底值/ug/L	0.316	7.38	12.444	12.649	93.939	99.596	1.2584
加标量/ug/L	4	10	20	20	50	50	4

测量值/ug/L	4.349	16.38	33.221	32.738	141.945	149.757	4.699
回收率/%	100.84	90.0	103.89	100.45	96.02	100.32	86.02
	<sup>80</sup> Se	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb	
本底值/ug/L	1.123	-0.095	-0.083	0.477	0.39	0.393	
加标量/ug/L	4	4	4	4	4	4	
测量值/ug/L	5.407	3.955	3.858	4.265	4.241	4.261	
回收率/%	107.11	101.24	98.52	94.71	96.26	96.70	

表 24 水样及其加标样 12.16 测试结果

	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>59</sup> Co
本底值/ug/L	1.3414	2.3292	0.6123	137.3767	47.2337	110.791	0.3908
加标量/ug/L	4	4	4	50	200	200	4
测量值/ug/L	4.362	6.7412	5.0293	189.6115	104.3907	164.432	4.5776
回收率/%	75.52	110.3	110.43	104.47	114.31	107.28	104.67
	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>78</sup> Se
本底值/ug/L	7.9841	11.545	12.2512	96.2418	100.6648	1.6316	0.3336
加标量/ug/L	10	20	20	50	50	4	4
测量值/ug/L	18.8096	32.8262	35.758	137.97	143.4533	6.3179	4.4928
回收率/%	108.25	106.41	117.53	83.46	85.58	117.16	103.98
	<sup>80</sup> Se	<sup>82</sup> Se	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
本底值/ug/L	1.0743	3.8828	-0.1439	-0.1092	0.4194	0.4056	0.391
加标量/ug/L	4	4	4	4	4	4	4
测量值/ug/L	5.2155	8.5194	4.0724	3.8602	4.1522	4.0539	4.0112
回收率/%	103.53	115.91	105.41	99.23	93.32	91.2	90.51

表 25 水样重现性数据小结 (单位: ug/L)

时间	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe
12.13	1.7691	-1.2822	0.5877	/	126.9292	178.4647	306.9787
12.15	2.5539	1.1238	0.4793	-1.872	133.73	192.933	1009.302
12.16	1.3414	2.3292	0.6123	2.6205	137.3767	188.9348	443.164
avg.	1.88813	0.7236	0.55976	0.37425	132.67863	186.7775	586.48156
SD	0.614951	1.83866	0.070763	3.176677	5.302508	7.471504	372.450598
RSD/%	32.57	254.10	12.64	848.81	4.00	4.00	63.51
时间	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>75</sup> As
12.13	0.454	7.4137	11.2733	11.006	92.1997	98.9748	1.7503
12.15	0.316	7.38	12.444	12.649	93.939	99.596	1.2584
12.16	0.3908	7.9841	11.545	12.2512	96.2418	100.6648333	1.6316
avg.	0.38693	7.5926	11.7541	11.96873	94.12683	99.74521	1.5468
SD	0.06908	0.339467	0.612720	0.8571480	2.027585	0.85483981	0.25669
RSD/%	17.85	4.47	5.21	7.16	2.15	0.86	16.60

时间	<sup>78</sup> Se	<sup>80</sup> Se	<sup>82</sup> Se	<sup>111</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
12.13	0.3186	0.9769	3.92	N.D.	N.D.	/	0.3887	0.3928
12.15	/	/	1.123	N.D.	N.D.	0.477	0.39	0.393
12.16	0.3336	1.0743	3.8828	N.D.	N.D.	0.4194	0.4056	0.391
avg.	0.3261	1.0256	2.9753	/	/	0.4482	0.3948	0.3923
SD	0.01061	0.068872	1.6042	/	/	0.04073	0.00940	0.001101
RSD/%	3.25	6.72	53.92	/	/	9.09	2.38	0.28

### 3.3 结果讨论

1) 由表 18 可知, 待测元素的检出限在 0.32-22.07ng/L 之间, 回收率在 89.57%-180.84%之间, 且 <sup>45</sup>Sc、<sup>51</sup>V、<sup>56</sup>Fe、<sup>57</sup>Fe、<sup>60</sup>Ni、<sup>68</sup>Zn 及 <sup>78</sup>Se 回收率大于 120%, 疑是样品受污染所致, 故清洗进样系统及双锥后, 采用新清洗干净的容量瓶取水样再次进行实验, <sup>45</sup>Sc、<sup>51</sup>V、<sup>56</sup>Fe、<sup>57</sup>Fe、<sup>60</sup>Ni、<sup>68</sup>Zn 回收率 80.72%-113.18%之间, <sup>78</sup>Se 回收率为 123.10%, 略大于 120% (见表 26)。

2) 由表 19 可知, 除 <sup>51</sup>V、<sup>82</sup>Se 重复测试 11 次的 RSD 大于 10%, 其余各元素的 RSD 均小于 10%; <sup>82</sup>Se 的 RSD 较大的原因是 <sup>82</sup>Se 天然丰度小, 灵敏度低, 碰撞反应模式下灵敏度受影响更明显; <sup>51</sup>V 测试结果逐渐降低, 实验过程中发现 <sup>51</sup>V 的背景值随冲洗时间的延长逐渐降低, 但降低缓慢, 冲洗 5min 后背景值仍约为 5 万 cps, 导致标准工作曲线线性相关度差 (为 0.9 左右); 经长时间冲洗后, 发现 <sup>51</sup>V 的背景值降低 1.8 万 cps 左右, 此时再次进行实验, <sup>51</sup>V 标准工作曲线相对正常 (线性相关度为 0.999); 以此为标准曲线重新测试 <sup>51</sup>V, 详细数据见表 27。

3) 由表 20 可知: 标准模式下, 待测元素加标回收率在 85.77%-116.91%之间, 除 <sup>57</sup>Fe 回收率为 143.42%; 检出限在 0.13-28.21ng/L 之间。<sup>57</sup>Fe 回收率偏高可能是 <sup>57</sup>Fe 天然丰度较小, 灵敏度低。

4) 比较标准模式及碰撞反应气模式下待测元素测试结果 (见表 21), 开碰撞反应气后待测元素测试结果与未开碰撞反应气时较为接近, 除 <sup>45</sup>Sc、<sup>57</sup>Fe、<sup>82</sup>Se;

对于 Fe 的测试结果, 采用 PE ICP-AES 进行测试后, 得 Fe 含量为 145ug/L, 与开碰撞反应气后 <sup>56</sup>Fe 的值 (155.878ug/L) 接近, 较未开碰撞反应气时 <sup>57</sup>Fe 的值 (218.951ug/L) 小; 故采用碰撞反应模式下 <sup>56</sup>Fe 的测试结果。

对于 Se 的测试结果, 开碰撞反应气后, 可能 <sup>82</sup>Kr 对 <sup>82</sup>Se 的影响比未开碰撞反应气更明显, 故 <sup>82</sup>Se 结果偏大; 另外 <sup>78</sup>Se、<sup>80</sup>Se、<sup>82</sup>Se 三个同位素结果均不同, 实验中应采用开碰撞反应气后 <sup>78</sup>Se 的结果, 开碰撞反应气后 Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>对 <sup>80</sup>Se 的影响几乎可忽略, 但 <sup>79</sup>BrH<sup>+</sup>对 <sup>80</sup>Se 的影响仍存在; 故应采取碰撞反应模式下 <sup>78</sup>Se 的测试结果。

表 26 新水样 <sup>45</sup>Sc、<sup>56</sup>Fe、<sup>60</sup>Ni、<sup>66</sup>Zn、<sup>68</sup>Zn 及 Se 测试结果

	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>60</sup> Ni	<sup>66</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn	<sup>78</sup> Se	<sup>80</sup> Se	<sup>82</sup> Se
本底值/ug/L	3.022	5.179	176.051	343.531	8.381	17.468	22.324	0.208	0.614	3.367



加标量/ $\mu\text{g/L}$	4	4	200	200	10	10	10	4	4	4
测量值/ $\mu\text{g/L}$	6.864	9.706	394.314	504.974	17.891	26.617	30.962	5.132	5.13	7.848
加标回收率/%	96.08	113.18	109.13	80.72	95.10	91.49	86.38	123.10	112.90	112.03

表 27  $^{51}\text{V}$  测试数据

	$^{51}\text{V}$
1	5.056
2	5.101
3	5.212
4	5.270
5	5.432
6	5.296
7	5.152
平均值	5.217
SD	0.128527
RSD	2.46

5) 对同一份水样及其加标样, 分别于 12.13、12.15 及 12.16 进行测试, 相关数据总结于表 22、表 23 及表 24 中。由表 22 可知, 各元素加标回收率在 91.36%~119.67% 之间, 除  $^{51}\text{V}$  回收率为 178.29%, Co 回收率为 122.47%, 略大于 120%。由表 23 可知, 各元素加标回收率在 86.02%~114.94% 之间, 除  $^{45}\text{Sc}$  为 74.58%,  $^{57}\text{Fe}$  为 122.09%。由表 24 可知, 各元素加标回收率在 83.46%~117.16% 之间, 除  $^{45}\text{Sc}$  为 75.52%。对比三个工作日的测试结果, 发现  $^{45}\text{Sc}$ 、 $^{51}\text{V}$ 、 $^{57}\text{Fe}$  及  $^{82}\text{Se}$  的 RSD 大于 20%, 其余元素的 RSD 小于 20%。

对于  $^{51}\text{V}$ , 经过重现性实验发现: 进样系统清洗后开启 He/ $\text{NH}_3$ , 此时 51amu 处背景低, 标准工作曲线正常; 测试完样品后需清洗进样系统, 再利用 He/ $\text{NH}_3$  进行测试,  $^{51}\text{V}$  工作曲线方可正常, 否则背景值偏高。

对于  $^{45}\text{Sc}$ , 因  $^{28}\text{SiOH}$  及  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}$  对质荷比 45amu 的离子产生干扰, He/ $\text{H}_2$  及 He/ $\text{NH}_3$  碰撞反应模式下消除此两种离子的效果不稳定, 导致重现性数据较差。

$^{57}\text{Fe}$  及  $^{82}\text{Se}$  则主要因自身天然丰度小, 灵敏度低, 碰撞反应模式下碰撞散射的影响较主同位素  $^{56}\text{Fe}$  及  $^{80}\text{Se}$  明显。

6) He/ $\text{H}_2$  碰撞反应模式因  $\text{H}_2$  与大部分金属离子不反应, 且氢原子存在于样品水溶液中, 故不会对各金属元素造成二次干扰; 而 He/ $\text{NH}_3$  碰撞反应气, 由于  $\text{NH}_3$  形成的多原子离子复杂, 如可形成  $\text{M}(\text{NH}_2)^+\text{NH}_3$ 、 $\text{M}(\text{NH}_3)^+$ 、 $\text{M}(\text{NH}_3)_{2-3}^+$  (参考 [www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/research.html](http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/research.html)), 通常只用于测定 V。

#### 4. 结论

通过优化 He/H<sub>2</sub> 及 He/NH<sub>3</sub> 碰撞反应气流量，可以较好的消除氩原子相关多原子离子及氯原子相关多原子离子，使 ICP-MS 可以测定 <sup>56</sup>Fe、<sup>80</sup>Se 等受干扰的主同位素。经过对产业园内水样的测试，表明 ICP-MS2000 碰撞反应模式可用于日常分析测试中。

时间	<sup>45</sup> Sc	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>56</sup> Fe	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni
12.13	1.7691	1.2822	0.5877	126.9292	178.4647	0.454	7.4137
12.15	1.8539	1.1238	0.4793	133.73	192.933	0.316	7.38
12.16	1.7414	1.3292	0.6123	137.3767	188.9348	0.3908	7.9841
avg.	1.7881	1.2450	0.55976	132.67863	186.7775	0.38693	7.5926
SD	0.058615	0.10761	0.070763	5.302508	7.471504	0.06908	0.339467
RSD/%	3.28	8.64	12.64	4.00	4.00	17.85	4.47
时间	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>78</sup> Se	<sup>80</sup> Se	<sup>114</sup> Cd	<sup>208</sup> Pb
12.13	11.006	92.1997	1.7503	0.3186	0.9769	/	0.3928
12.15	12.649	93.939	1.2584	/	/	/	0.393
12.16	12.2512	96.2418	1.6316	0.3336	1.0743	/	0.391
avg.	11.96873	94.12683	1.5468	0.3261	1.0256	/	0.3923
SD	0.8571480	2.027585	0.25669	0.01061	0.068872	/	0.001101
RSD/%	7.16	2.15	16.60	3.25	6.72	/	0.28