

# ICP-MS 2000 系列电感耦合等离子体质谱仪 在环境保护及食品安全领域的应用

## 一、概述

环境保护涉及大气、水质、土壤、固废等方面，具有分析对象含量范围广（亚  $\mu\text{g}/\text{kg}$ - $\text{mg}/\text{kg}$ ）、测试项目多等特点。2013 年 8 月环保部发布采用电感耦合等离子体质谱法对空气及废气颗粒物中铅、砷等 24 种金属元素进行测试的标准方法，并于 2013 年 9 月正式实行<sup>[1]</sup>。2014 年 5 月环保部发布采用电感耦合等离子体质谱法对水质中 65 种金属元素进行测试的标准方法，并于 2014 年 7 月正式实行<sup>[2]</sup>。土壤及固废方面，我国相关标准相对落后于国外，多采用传统的原子吸收光谱法、原子荧光光谱法进行测试<sup>[3,4]</sup>。随着分析仪器的快速发展，ICP-MS 因同时具备多元素同时测定及检出限低等特点，在环境分析领域发挥越来越大的作用。如美国环保署 SW-846 环境监测方法中的 6020A，采用电感耦合等离子体质谱法测定固态及液态的废弃物中砷、铅、镉等 23 种元素<sup>[5]</sup>。又如方法 3050B 采用酸消解沉积物、淤泥及土壤，用于原子吸收、电感耦合等离子体光谱、电感耦合等离子体质谱测试<sup>[6]</sup>。

食品安全领域无机元素分析主要集中在 Fe、Zn 等微量有益元素及 As、Pb、Hg 等痕量有害元素的测试。我国《食品中污染物限量》规定了食品中铅、砷、汞、亚硝酸盐及多氯联苯等 12 项污染物限量<sup>[7]</sup>，其中铅、砷、镉、汞、铬多采用原子吸收及原子荧光光谱法进行测试，植物性食品中稀土元素采取电感耦合等离子体质谱法进行测试。另外我国质检总局也发布了采用电感耦合等离子体质谱测定进出口食品、水产品中砷、铅等元素，以及食品接触材料中有害元素的 ICP-MS 测定的相关标准<sup>[8-10]</sup>。

## 二、 ICP-MS2000 在环境保护和食品安全领域应用实例

### 2.1 ICPMS2000B 测定自来水中 64 种元素

所取自来水样经硝酸酸化后  $\text{pH} < 2$  (参考标准 HJ 700-2014<sup>[2]</sup>), 采用内标法进行定量分析, 计算其检出限、精密度、加标回收率 (表 1)。

表 1 自来水样中 64 种元素测试数据

元素	检出限/ng/L	本底值/ug/L	加标回收率/%	精密度/%
<sup>9</sup> Be*	10.5	N.D.	93.8	1.94
<sup>31</sup> P	1550	13.44	111.2	1.39
<sup>47</sup> Ti*	148	N.D.	93	3.44
<sup>74</sup> Ge*	22.7	N.D.	97.5	2.0
<sup>90</sup> Zr*	22	N.D.	93	0.33
<sup>93</sup> Nb	5	0.015	87.7	4.14
<sup>98</sup> Mo	171	1.64	94.5	0.63
<sup>184</sup> W	14	0.1	92	1.33
<sup>187</sup> Re	466	0.031	108.9	0.48
<sup>102</sup> Ru *	6.1	N.D.	105	1.43
<sup>103</sup> Rh*	4.4	N.D.	97	1.0
<sup>108</sup> Pd	11.3	0.017	118.3	2.09
<sup>121</sup> Sb	91.9	1.81	93	1.42
<sup>126</sup> Te	22.4	0.028	91.2	2.94
<sup>177</sup> Hf	4.5	0.051	110.9	2.19
<sup>193</sup> Ir*	3.6	N.D.	106	1.09
<sup>195</sup> Pt*	6	N.D.	118	1.38
<sup>27</sup> Al	226	102.93	95.2	0.87
<sup>51</sup> V	2	1.57	93	1.06
<sup>57</sup> Fe	697	179.39	92.16	1.48
<sup>75</sup> As	13	1.69	99.5	3.31
<sup>82</sup> Se	14	0.098	106.6	9.82
<sup>85</sup> Rb	9	2.1	95	1.35
<sup>115</sup> In*	359	N.D.	95.5	0.35
<sup>120</sup> Sn	262	0.12	98	3.34
<sup>133</sup> Cs*	6	N.D.	94	3.93
<sup>135</sup> Ba	191	61.62	86.8	0.97
<sup>209</sup> Bi	24	0.019	89.3	1.51
<sup>238</sup> U	1	0.49	95.5	2.36
<sup>7</sup> Li	44.6	0.13	96.2	1.38
<sup>52</sup> Cr	38	0.84	94	1.15
<sup>55</sup> Mn	16	1.19	100.6	1.07
<sup>59</sup> Co*	1	N.D.	99.2	0.68
<sup>60</sup> Ni	22.3	1.89	93.6	1.12
<sup>65</sup> Cu*	21	N.D.	106.2	1.21

<sup>69</sup> Ga	5.6	2.87	98.2	0.73
<sup>88</sup> Sr	9	163.32	108.9	1.0
<sup>107</sup> Ag	5.3	0.026	93.5	2.09
<sup>114</sup> Cd*	2.9	N.D.	101	0.59
<sup>205</sup> Tl*	3	N.D.	94	1.45
<sup>208</sup> Pb	28	0.17	98	1.2
<sup>45</sup> Sc	21	1.06	106	0.77
<sup>89</sup> Y*	0.2	N.D.	108	1.86
<sup>139</sup> La*	0.2	N.D.	103	0.82
<sup>140</sup> Ce*	1.3	N.D.	103	2.02
<sup>141</sup> Pr*	0.24	N.D.	101	1.38
<sup>146</sup> Nd*	0.9	N.D.	104	2.91
<sup>147</sup> Sm*	1.3	N.D.	113	1.54
<sup>153</sup> Eu*	0.2	N.D.	105	1.28
<sup>157</sup> Gd*	0.6	N.D.	106	2.46
<sup>159</sup> Tb*	0.2	N.D.	104	0.63
<sup>163</sup> Dy*	0.2	N.D.	107	1.05
<sup>165</sup> Ho*	0.5	N.D.	103	1.42
<sup>166</sup> Er*	0.2	N.D.	104	1.35
<sup>169</sup> Tm*	0.3	N.D.	103	0.92
<sup>172</sup> Yb*	0.1	N.D.	103	5.23
<sup>175</sup> Lu*	0.6	N.D.	103	4.1
<sup>23</sup> Na**	1025	10.8	95	2.58
<sup>39</sup> K**	2281	8.69	106.6	1.46
<sup>44</sup> Ca**	1254	1.84	103.6	2.48
<sup>24</sup> Mg**	87	1.21	96	2.02
<sup>197</sup> Au*	3	N.D.	106.9	3.02*
<sup>11</sup> B	977	241.32	104.4	3.55
<sup>123</sup> Te*	0.4	N.D.	102.5	1.35
<sup>232</sup> Th*	0.3	N.D.	99.4	0.76
<sup>66</sup> Zn	224	28.43	96.62	2.14

备注：\*表示其精密度采用加标样进行测试的结果；\*\*表示其浓度单位为 mg/L。

由表 1 可知，各元素检出限在 0.1-2281ng/L 之间，精密度在 0.33-9.82%之间，加标回收率均在 86.8%-118.3%之间。

## 2.2 ICP-MS2000B 测定土壤中 Cu、Ni、Zn、La、Ce 等金属元素

采用 HNO<sub>3</sub>-HCl-HF-HClO<sub>4</sub> 无机酸体系电热板消解土壤样品，以内标法进行定量分析，计算其检出限、精密度（表 2）。

表 2 土壤中元素测试结果数据

	检出限/ug/L	GBW07411 (mg/kg)		精密度/%	实际土壤样品 (mg/kg)
		测量值	标准值		
<sup>52</sup> Cr	0.22	58.46	59.6±5	0.83	58.09

<sup>60</sup> Ni	0.022	25.55	24.2±2.1	2.25	23.98
<sup>65</sup> Cu	0.081	70.82	65.4±4.7	1.28	21.94
<sup>66</sup> Zn	0.25	0.37	0.38±0.03*	1.18	53.76
<sup>109</sup> Ag	0.021	5.74	5.4±1	0.60	0.26
<sup>114</sup> Cd	0.034	27.88	28.2±1.3	1.03	0.29
<sup>139</sup> La	0.004	31.57	32.8±2.6	1.26	31.24
<sup>140</sup> Ce	0.013	65.01	66.3±1.8	1.49	65.44
<sup>146</sup> Nd	0.009	26.78	27.4±2.9	1.51	28.86
<sup>147</sup> Sm	0.01	5.09	5.4±0.2	2.78	5.63
<sup>208</sup> Pb	0.007	0.26	0.27±0.01*	0.86	20.24

备注：\*表示其单位为%。

对于土壤等基体复杂的样品，测试过程中同位素的选择及干扰校正尤为重要。如 Ag 具有 <sup>107</sup>Ag 及 <sup>109</sup>Ag 两种同位素，其中 <sup>107</sup>Ag 受 <sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>、<sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 干扰，<sup>109</sup>Ag 受 <sup>93</sup>Nb<sup>16</sup>O、<sup>92</sup>Zr<sup>16</sup>OH、<sup>92</sup>Mo<sup>16</sup>OH 干扰，考虑 Zr 各同位素丰度差异及土壤样品中 Zr、Nb、Mo 含量差异，选择同位素 <sup>109</sup>Ag，同时对干扰氧化物进行校正。

由表 2 可知，各元素检出限在 0.004-0.25μg/L 之间，精密度在 0.60-2.78% 之间。

## 2.3 ICPMS2000E 测定农产品中砷、铅、镉、汞

采取 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl 无机酸体系（参考标准 FDA EAM4.7<sup>[11]</sup>）对农产品进行微波消解，采用内标法进行定量分析，计算其方法检出限、精密度（表 3）。由于消解体系中引入 HCl，需采取合适方式消除 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl 对 <sup>75</sup>As 的干扰。

表 3 元素测试结果数据

	As* (μg/kg)			Cd (μg/kg)			
	测量值	标准值	RSD/%	测量值	标准值	RSD/%	
GSB-5	57.01	0.062±0.014	7.57	40.05	35±6	3.49	
GSB-3	29.77	0.028±0.006	18.5	3.69	4.1±1.6	8.92	
GSB-2	31.66	0.031±0.005	17.71	19.41	18±4	5.8	
GSB-1	101.77	0.102±0.008	14.45	89.62	87±5	5.02	
D.L/μg/L		0.27			0.018		
	Pb (μg/kg)			Hg (μg/kg)			
	测量值	标准值	RSD/%	测量值	标准值	RSD/%	
GSB-5	169.05	0.19±0.03	2.43	GSB-4	1.58	-1.5	/
GSB-3	51.77	0.07±0.02	8.6	GSB-6	18.7	20±3	/
GSB-2	84.78	0.065±0.024	2.91	GSB-1	5.8	5.3±0.5	3.8
GSB-1	107.43	0.08±0.03	3.82	GSB-2	1.68	-1.6	/
D.L/μg/L		0.048		D.L/μg/L		0.016	

备注：\*表示在碰撞反应模式下进行测试

由表 3 数据可知，各元素方法检出限在 0.016-0.27μg/L 之间，精密度在 2.43%-18.50% 之间。

因工作气体为氩气，在 ICP 中氩原子与水蒸气中的 H 及 OH 结合并电离形成 ArO<sup>+</sup>、ArH<sup>+</sup>、ArOH<sup>+</sup>

相关多原子干扰离子，另外氩原子与样品基体中的元素如 Cl 结合形成 ArCl<sup>+</sup>多原子离子<sup>[12]</sup>。实验由于使用 HCl 作为消解无机酸，且 As 只具有一个同位素 <sup>75</sup>As，故需校正 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>对 <sup>75</sup>As<sup>+</sup>的干扰。实验中采取 He+H<sub>2</sub> 混合碰撞反应气消除 ArCl 对 As 的干扰。

## 2.4 ICPMS2000B 测定茶叶中 16 种稀土元素

采取 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对半发酵、全发酵及绿茶进行微波消解（参考标准 GB/T 5009.94<sup>[13]</sup>），采用内标法进行定量分析，计算检出限、加标回收率、精密度（表 4）。并考察氧化物干扰离子对待测稀土元素的干扰程度（表 5-表 7）。

表 4 元素测试结果数据

同位素	检出限 /ng/L	样品 1 (mg/kg)			样品 2 (mg/kg)			样品 3 (mg/kg)	
		本底值	回收率/%	精密度/%	本底值	回收率/%	精密度/%	本底值	精密度/%
<sup>45</sup> Sc	0.37	0.046	114.76	4.38	0.055	112.78	2.99	0.060	4.41
<sup>89</sup> Y	0.54	0.086	118.36	1.31	0.27	118.8	1.72	0.27	1.09
<sup>139</sup> La	0.14	0.15	95.09	0.6	0.27	93.97	0.74	0.29	0.22
<sup>140</sup> Ce	0.64	0.22	92.68	0.96	0.31	94.86	1.13	0.32	0.52
<sup>141</sup> Pr	0.053	0.024	102.95	1.70	0.047	100.81	0.71	0.043	1.79
<sup>146</sup> Nd	0.072	0.090	102.95	2.23	0.17	103.68	0.98	0.18	1.08
<sup>147</sup> Sm	0.88	0.065	98.66	2.36	0.039	112.1	1.51	0.038	2.18
<sup>153</sup> Eu	1.14	N.D.	103.01	/	N.D.	107.6	2.37	N.D.	/
<sup>157</sup> Gd	1.53	0.023	111.64	5.73	0.047	113.62	2.91	0.048	2.98
<sup>159</sup> Tb	0.94	0.001	108.06	/	0.002	106.78	2.90	0.002	7.00
<sup>163</sup> Dy	0.11	0.009	104.63	7.76	0.034	106.76	1.27	0.035	2.31
<sup>165</sup> Ho	0.39	0.003	103.28	6.08	0.007	105.64	1.77	0.004	5.64
<sup>166</sup> Er	0.31	0.009	107.07	4.92	0.026	106.2	0.77	0.022	2.62
<sup>169</sup> Tm	0.17	N.D.	105.01	/	0.002	106.44	1.63	N.D.	/
<sup>172</sup> Yb	0.10	0.005	102.69	13.33	0.024	102.78	1.34	0.022	2.89
<sup>175</sup> Lu	0.34	N.D.	106.54	/	0.002	107.37	3.24	N.D.	/

表 5 氧化物干扰离子

同位素	多原子干扰离子	同位素	多原子干扰离子
<sup>139</sup> La		<sup>159</sup> Tb	<sup>143</sup> Nd <sup>16</sup> O
<sup>140</sup> Ce		<sup>163</sup> Dy	<sup>147</sup> Sm <sup>16</sup> O
<sup>141</sup> Pr		<sup>165</sup> Ho	<sup>149</sup> Sm <sup>16</sup> O
<sup>146</sup> Nd		<sup>166</sup> Er	<sup>150</sup> Sm <sup>16</sup> O
<sup>147</sup> Sm		<sup>169</sup> Tm	<sup>153</sup> Eu <sup>16</sup> O
<sup>153</sup> Eu	<sup>137</sup> Ba <sup>16</sup> O	<sup>172</sup> Yb	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O
<sup>157</sup> Gd	<sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> OH、 <sup>141</sup> Pr <sup>16</sup> O	<sup>175</sup> Lu	<sup>159</sup> Tb <sup>16</sup> O

表 6 同等浓度时（均为 10μg/L）稀土氧化物占被干扰元素的百分比(单位：%)

<sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> OH	<sup>141</sup> Pr <sup>16</sup> O	<sup>143</sup> Nd <sup>16</sup> O	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O	<sup>159</sup> Tb <sup>16</sup> O	<sup>149</sup> Sm <sup>16</sup> O	<sup>153</sup> Eu <sup>16</sup> O	<sup>150</sup> Sm <sup>16</sup> O
/ <sup>157</sup> Gd	/ <sup>157</sup> Gd	/ <sup>159</sup> Tb	/ <sup>172</sup> Yb	/ <sup>175</sup> Lu	/ <sup>165</sup> Ho	/ <sup>169</sup> Tm	/ <sup>166</sup> Er
0.48	9.67	1.77	0.41	0.64	0.02	0.02	0.04

表 7 钡氧化物占  $^{153}\text{Eu}$  ( $10\mu\text{g/L}$ ) 响应信号的百分比 (单位: %)

浓度/ $\mu\text{g/L}$	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}/^{153}\text{Eu}$
50	0.07
100	0.12

由表 4 可知各元素检出限在 0.053-1.53ng/L 之间, 回收率在 92.68-118.80%之间, 精密度在 0.22-13.33%之间。

由表 6 可知,  $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$  对  $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$  对  $^{159}\text{Tb}$  的干扰大于 1%,  $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$  对  $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$  对  $^{172}\text{Yb}$ 、 $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$  对  $^{175}\text{Lu}$  的干扰在 0.1-1%之间,  $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$  对  $^{165}\text{Ho}$ 、 $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$  对  $^{169}\text{Tm}$ 、 $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}$  对  $^{166}\text{Er}$  的干扰在 0.02-0.04%之间。可知同等浓度时需重点关注 PrO 对 Gd、NdO 对 Tb 的干扰, 而 SmO 对 Ho 及 Er、EuO 对 Tm 的干扰几乎可以忽略; 若干扰元素浓度比待测元素浓度高, 则需根据样品定性谱图做具体分析, 以决定是否需对干扰离子做相应的校正。

由表 7 可发现  $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$  在 153amu 处所占强度比与其它稀土元素的强度比小一个量级, 这可能与 BaO 及 CeO 解离能有关 (BaO 解离能为 5.96eV, CeO 解离能为 7.82eV)。

#### 参考文献

- [1] 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] HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
- [3] GB/T 22105-2008 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定原子荧光法
- [4] NY/T 1613-2008 土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法
- [5] EPA 6020A Inductively coupled plasma-mass spectrometry
- [6] EPA 3050B acid digestion of sediments, sludges, and soils
- [7] GB2762-2012 食品中污染物限量
- [8] SN/T 2208-2008 水产品中钠、镁、铝、钙、铬、铁、镍、铜、锌、砷、镉、钼、镧、铅、汞、硒的测定 微波消解-电感耦合等离子体质谱法
- [9] SN/T 0448-2011 进出口食品中砷、汞、铅、镉的检测方法 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法
- [10] SN/T 2594-2010 食品接触材料 软木塞中铅、镉、铬、砷的测定 电感耦合等离子体质谱法
- [11] FDA AM 4.7 inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion
- [12] Howard E. Taylor, inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques, academic press,2001, p130-136
- [13] GB/T 5009.94-2012 食品安全 植物性食品中稀土元素的测定