

# 电感耦合等离子体质谱法测定水中 20 种金属元素

鲁淼娟<sup>1</sup>, 凌飞<sup>2</sup>, 柳展飞<sup>3</sup>

(1.绍兴柯桥城乡水质检测有限公司,浙江 绍兴 312030;2.绍兴市水环境科学研究院有限公司,浙江 绍兴 312000;3.杭州市萧山区环境保护局,浙江 杭州 311200)

**摘要:**采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对水中微量元素硼、锰、铜、锌、砷、铅、银、锑、铍、硒、镉、铝、铬、钴、镍、钒、钛、钼、钡、铊进行分析,通过在线加入内标校正基体效应,通过修正方程校正质量数干扰,测定元素校正曲线相关系数都在 0.9995 以上,各元素 RSD<3.0%,加标回收率在 95~105%之间,具有快速、准确、可靠、灵敏度高及多元素同时分析等特点,可进行饮用水、水源水样品的批量检测。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱;水;元素分析

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)06-0056-03

## STUDY ON DETERMINATION OF 20 KINDS OF ELEMENTS IN THE WATER BY ICP-MS

LU Miao-juan<sup>1</sup>, LING Fei<sup>2</sup>, LIU Zhan-fei<sup>3</sup>

(Shaoxing Research Institute of Water Environments Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** The ICP-MS is a method to do batch testing trace element boron, manganese, copper, zinc, arsenic, lead, silver, antimony, beryllium, selenium, cadmium, aluminum, chromium, cobalt, nickel, vanadium, titanium, molybdenum, barium and thallium of drinking water. This method analyses the trace elements in water, adds internal standard calibration matrix effect online, and reduces the mass interference by correction equations. Using icp-ms, the correction coefficient of each element calibration curve is above 0.9995, RSD < 3.0%; Recovery 95~105%. This method is quick, accurate, reliable, sensitive and capable to do multi-element analysis, and apply to source water and water samples.

**Key words:** ICP-MS; water; elemental analysis

随着经济的发展,人们生活水平及健康水平的不断提高,对饮用水的水质提出了更高的要求。国家卫生部颁布了新版《生活饮用水卫生标准》并在 2012 年 7 月 1 日全国范围内强制实施<sup>[1]</sup>,特别是对砷、铅这些重金属类的指标限制规定到最低,总体上与世卫组织水质标准接轨。随着饮用水中重金属污染的风险不断增加,对检测方法的灵敏度和检出限的要求也越来越高,传统的分光光度法、AAS 法、原子荧光法、原子发射光谱法等虽各有其

优点,也各有其局限性<sup>[2]</sup>,如:仪器灵敏度达不到检测要求,样品前处理复杂,需要考虑的干扰因素较多,不能进行多组分或多元素同时分析,费时费力<sup>[3]</sup>;ICP-MS 即电感耦合等离子体质谱仪是近十几年发展最快的无机痕量元素分析技术之一,由于其检测灵敏度高,易于进行多元素同时分析且检出限低、干扰少、准确度高、精密度好、简便、快捷,应用领域十分广泛。如:环境样品(土壤、大气、水质监测)、临床、医药、地质等等。同时提供了最宽的动态线性范围,浓度线性动态范围可达 9 个数量级,实现 ppt 级到 ppm 级的直接测定<sup>[4]</sup>。对于一

些浓度低达 ppt 级,但对人体健康产生重要影响的超痕量组分,如 Tl 的测定,ICP-MS 有其他传统分析难以满足的优势。在样品预处理上,不需要特别处理,只要经过酸化处理即可<sup>[5]</sup>,是饮用水、水源水中痕量无机元素的分析时最方便适用的技术。实验证明用 ICP-MS 一次进样同时测定饮用水及其水源水中的 20 种元素: B、Mn、Cu、Zn、As、Pb、Ag、Sb、Be、Se、Cd、Al、Cr、Co、Ni、V、Ti、Mo、Ba、Tl,可应用于生活饮用水的质量控制及安全保障。

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪: 型号 7 500 a, 安捷伦

超纯水: 18.2 MΩ·cm @ 25 °C, 密理博

纯硝酸: GR 级, 默克

### 1.2 标准溶液制备

20 种混合标准贮备液: 购自美国 Agilent 公司标准混合溶液, 浓度为 100 mg/L。

20 种混合标准使用液: 从贮备液中稀释, 稀释液为硝酸溶液(1+99), 浓度为 10 mg/L。

标准溶液系列: 分别移取 20 种混合标准使用液, 用硝酸溶液(1+99)逐级稀释成 1、5、10、20、40、50、100、200、300 μg/L 的标准溶液(现配现用)。

内标液: 购自美国 Agilent 公司内标液 <sup>6</sup>Li、<sup>45</sup>Sc、<sup>72</sup>Ge、<sup>89</sup>Y、<sup>115</sup>In、<sup>159</sup>Tb、<sup>209</sup>Bi 的浓度为 10 μg/mL。

质谱调谐液: 购自美国 Agilent 公司标准混合溶液 <sup>7</sup>Li、<sup>89</sup>Y、<sup>140</sup>Ce、<sup>205</sup>Tl 的浓度为 10 μg/L。

### 1.3 仪器工作参数

实验所用的 ICP-MS 仪器配有 Babington 型雾化器和自动进样器, 工作参数(见表 1)

表 1 ICP-MS 工作参数

载气流速:	1.12L/min	雾化器:	Babington 型
辅助气流速:	1.0 L/min	雾化室:	玻璃双通式
RF 功率:	1200W	雾化室温度:	2°C
采样锥和截取锥:	镍	测点数/质量:	3
采样深度:	7mm	积分时间:	0.3 秒

### 1.4 定量分析方法及样品前处理

定量分析方法采用内标法, 内标元素选择 <sup>6</sup>Li、<sup>45</sup>Sc、<sup>72</sup>Ge、<sup>89</sup>Y、<sup>115</sup>In、<sup>159</sup>Tb、<sup>209</sup>Bi。所有的空白溶液、标准溶液和样品溶液都通过仪器在线加入内标溶液, 内标元素的含量为 25 μg/L。水样经优级

纯硝酸酸化, 使样品中硝酸的浓度为 1%, 样品浑浊度 < 1 NTU 可以直接测定, 浑浊度或悬浮性固体较高的水样, 经 0.45 μm 的膜过滤后可上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器工作参数的优化

RF 功率、采样深度、载气流量、蠕动泵流速和炬管位置是 ICP-MS 最重要的工作参数, 条件优化以灵敏度、氧化物和双电荷产率为参考指标, 用含 10 μg/L 的 <sup>7</sup>Li、<sup>89</sup>Y、<sup>140</sup>Ce、<sup>205</sup>Tl 调谐溶液优化仪器参数, 氧化物含量小于 1%, 双电荷离子含量小于 3%。

### 2.2 干扰与消除

本实验所采用的干扰方程为美国 EPA200 8 标准方法推荐的干扰校正公式, 如下:

$$^{51}\text{V} = ^{51}\text{M} - ^{53}\text{M}(3.127) + ^{52}\text{M}(0.353351)$$

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - ^{77}\text{M}(3.127) + ^{82}\text{M}(2.736) - ^{83}\text{M}(2.76)$$

$$^{98}\text{Mo} = ^{98}\text{M} - ^{99}\text{M}(1.46)$$

$$^{111}\text{Cd} = ^{111}\text{M} - ^{108}\text{M}(1.073) + ^{106}\text{M}(0.763976)$$

$$^{115}\text{In} = ^{115}\text{M} - ^{118}\text{M}(0.016)$$

$$^{208}\text{Pb} = ^{208}\text{M} + ^{206}\text{M} + ^{207}\text{M}$$

### 2.3 内标元素的选择

内标校正法在许多分析技术中常采用的定量校准方法之一, 在 ICP-MS 中使用内标法更有其优越性, 特别是大批量样品的检测。内标物的选择有其特点, 要求内标元素与待测元素具有相似的特性, 并且内标元素在样品溶液中不存在, 内标元素与待测元素的质量数相近, 以保证两者的动力学特性相似, 内标元素和待测元素具有相近的电离能, 本次内标元素选择 <sup>45</sup>Sc、<sup>72</sup>Ge、<sup>89</sup>Y、<sup>115</sup>In、<sup>159</sup>Tb、<sup>209</sup>Bi 这六种元素, 选择与待测元素相近的质量, 如 Mn 质量为 55, 选择内标物 <sup>45</sup>Sc, 其他元素以此类推。

### 2.4 20 种元素测定下限的测试

采用超纯水 1% 硝酸做空白溶液, 重复测定 10 次, 计算每种元素的标准偏差(σ), 3σ 所对应的浓度即为检出限。根据测定及计算结果 20 种元素的检出限分别为(单位为 μg/L): 硼 0.3、锰 0.02、铜 0.02、锌 0.07、砷 0.06、铅 0.01、银 0.02、铍 0.01、铍 0.01、硒 0.2、镉 0.03、铝 0.2、铬 0.02、钡 0.1、镍 0.03、钼 0.02、铊 0.003、钴 0.01、钒 0.03、钛 0.2。测定下限(检出限的 3 倍, 单位为 μg/L)为: 硼 0.9、锰 0.06、铜 0.06、锌 0.2、砷 0.17、铅 0.03、银

0.06、锑 0.03、铍 0.03、硒 0.6、镉 0.09、铝 0.6、铬 0.03、钡 0.3、镍 0.09、钼 0.06、铊 0.01、钴 0.03、钒 0.09、钛 0.6。由此可知,ICP-MS 仪器的灵敏度高,检测限满足要求。

### 2.5 标准曲线的测试

在优化好的仪器参数下,标准溶液系列进入 ICP-MS 进样系统,经雾化→形成气溶胶→变成微小颗粒→分子→原子→离子→进入四级杆质谱检测器进行检测。仪器自动给出各元素工作曲线的相关系数均在 0.9995 以上。

### 2.6 精密度和准确度

配制一浓度为 50 μg/L 的混合标准溶液,连续测定 8 次,计算其相对误差及相对标准偏差。结果为测定平均值(μg/L)分别为硼 51.0、锰 51.6、铜 50.3、锌 50.9、砷 50.1、铅 50.4、银 51.3、锑 50.6、铍 52.1、硒 50.2、镉 50.9、铝 50.6、铬 50.3、钡 50.9、钒 50.7、钴 50.7、镍 52.4、钼 49.7、钛 50.3、铊 49.6。相对误差(%)分别为:硼 1.9、锰 2.0、铜 0.7、锌 1.9、砷 0.3、铅 0.9、银 2.6、锑 1.1、铍 4.1、硒 0.5、镉 1.9、铝 1.2、铬 0.6、钡 1.7、钒 1.5、钴 1.5、镍 4.7、钼 0.6、钛 1.7、铊 1.0。精密度(%)分别为硼 1.0、锰 1.1、铜 0.6、锌 0.9、砷 1.0、铅 0.5、银 0.6、锑 0.9、铍 0.8、硒 0.7、镉 0.6、铝 1.0、铬 0.8、钡 1.8、钒 1.8、钴 1.9、镍 1.3、钼 2.7、钛 2.6、铊 2.7。

### 2.7 回收率试验

为考查测定数据的有效性,对样品中待分析元素进行了加标回收实验。取自来水水样品加入

表 2 加标回收试验分析结果

元素	样品含量 (μg/L)	加入量 (μg/L)	测得量 (μg/L)	回收率 (%)
B	4.1	100	106.11	102
Mn	3.04	100	107.04	104
Cu	0.87	100	102.87	102
Zn	3.2	100	105.25	102
As	<0.17	100	102.00	102
Pb	0.15	100	98.15	98
Ag	<0.06	100	101.02	101
Sb	0.35	100	101.35	101
Be	<0.03	100	102.03	102
Se	<0.6	100	103.05	103
Cd	<0.09	100	98.09	98
Al	60.2	100	162.25	102
Cr	0.34	100	102.34	102
Ba	35.0	100	136.04	101
V	0.46	100	104.46	104
Co	0.09	100	103.09	103
Ni	0.55	100	102.55	102
Mo	0.58	100	98.58	98
Ti	0.7	100	101.72	101
Tl	<0.01	100	99.04	99

优级纯 HNO<sub>3</sub> 酸化,使之含 1 %HNO<sub>3</sub>。一份直接测定,另一份加入混合标准溶液,用酸化的自来水样品稀释。其结果(见表 2)。由表中可见,自来水中 20 中元素的加标回收测定结果都在 95~105 % 之间,说明 ICP-MS 方法测定自来水中 20 中元素时基体物质几乎没有干扰,测定准确度很高。

### 2.8 样品测试

对市售两种瓶装饮用净水及一份城市自来水样品进行测试,结果为 3 次测定平均值,见表 3,比较表中各水样测定结果, B、Mn、Zn、Al、Ba 等元素的含量自来水大于瓶装饮用净水,其余 15 种金属的含量在各水中几乎相等,几乎都未检出。

表 3 直饮水及自来水中 20 种元素测定值

元素	自来水样(μg/L)	瓶装饮用净水 1 (μg/L)	瓶装饮用净水 2 (μg/L)
B	4.1	<0.9	<0.9
Mn	3.04	<0.06	0.06
Cu	0.87	0.53	<0.06
Zn	3.2	0.3	<0.2
As	<0.17	<0.17	<0.17
Pb	0.15	0.10	0.04
Ag	<0.06	<0.06	<0.06
Sb	0.35	0.36	<0.03
Be	<0.03	0.07	<0.03
Se	<0.6	<0.6	<0.6
Cd	<0.09	<0.09	<0.09
Al	60.2	<0.6	<0.6
Cr	0.34	0.30	<0.03
Ba	35.0	<0.3	<0.3
V	0.46	0.45	<0.09
Co	0.09	0.12	0.07
Ni	0.55	0.67	<0.09
Mo	0.58	0.66	<0.06
Ti	0.7	<0.6	<0.6
Tl	<0.01	<0.01	<0.01

实验证明用 ICP-MS 测定饮用水中 20 种金属元素方法准确度高,精密度高,线性范围宽,应用于水样的批量测试能获得令人满意的结果。

### 参考文献

[1] GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[M]  
 [2] 毛红,刘丽萍,张妮娜 应用 ICP-MS 与 AAS 测定食品中铅镉铜方法研究及比较[J] 中国卫生检验杂志 2007 11(17),1954  
 [3] 孙玉玲,陈明生,王玉萍 微波溶样 ICP-MS 测定海产品中十六种元素[J],环境食品分析  
 [4] 铁梅,李闯,费金岩等 ICP-MS 同时测定饮用水中 25 种元素的研究[J] 环境科学与管理 32(4),135  
 [5] 王月锋,田在峰,吴亦红,李橙 ICP-MS 法同时测定地表水中 21 种痕量元素[J] 河北化工 2012 35(11),64  
 [6] K.E.贾维斯,A.L.格雷,R.S.霍克.尹明,李冰,译.电感耦合等离子体质谱手册[M].北京:原子能出版社,1997  
 [7] 李冰,杨红霞 电感耦合等离子体质谱的原理和应用[M] 北京:地质出版社,2005