

ICP-MS 法同时测定地表水中 18 种金属元素

甘杰, 许晶, 罗岳平, 曾欢欣, 胡军

(湖南省环境监测中心站, 湖南 长沙 410014)

摘要: 以 ^{115}In - ^{103}Rh 为双内标校正系统, 采用电感耦合等离子体质谱法同时测定地表水中铜、锌、硒、砷、汞、镉、铅、铁、锰、钼、钴、铍、锑、镍、钡、钒、钛、铊等 18 种金属元素, 优化了测量同位素、内标元素等试验条件。18 种金属元素在 $0\ \mu\text{g/L}$ ~ $100\ \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限为 $0.006\ \mu\text{g/L}$ ~ $0.123\ \mu\text{g/L}$, 标准样品的测定值均在保证值范围内, 平行测定的 RSD 为 1.7%~4.2%, 实际水样加标回收率为 89%~100%。

关键词: 金属元素含量; 电感耦合等离子体质谱法; 地表水

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)05-0036-03

Simultaneous Determination of 18 Metal Elements in Surface Water by ICP/MS

GAN Jie, XU Jing, LUO Yue-ping, ZENG Huan-xin, HU Jun

(Hunan Environmental Monitoring Center, Changsha, Hunan 410014, China)

Abstract Optimizing detective condition of isotopes and interior standard, elements of Copper, Zinc, Selenium, Arsenic, Mercury, Cadmium, Lead, Iron, Manganese, Molybdenum, Cobalt, Beryllium, Antimony, Nickel, Barium, Vanadium, Titanium and Thallium in surface water were determined by ICP/MS with interior standard materials ^{115}In and ^{103}Rh as calibration system. Results showed good linearity of 18 kinds of metal elements ranged from $0\ \mu\text{g/L}$ to $100\ \mu\text{g/L}$. Detection limits were between $0.006\ \mu\text{g/L}$ and $0.123\ \mu\text{g/L}$. Testing values of standard reference materials were within guaranteed scope. RSDs of parallel samples were between 1.7% and 4.2%. Spiked recoveries of samples were between 89% and 100%.

Key words Metal elements content; ICP/MS; Surface water

《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)规定的 109 个检测项目中, 包括铜、锌、硒、砷、汞、镉、铅、铁、锰、钼、钴、铍、锑、镍、钡、钒、钛、铊等 18 种金属元素, 其测定多用化学法^[1]、原子吸收分光光度法 (AAS)^[2-5]、原子荧光分光光度法 (AFS)^[6-8]、等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)^[9-10] 等。化学法、AAS 法和 AFS 法只能单元素 (或两个元素) 逐个测定, 分析速度慢; ICP-AES 法虽然可以多元素同时测定, 但谱线干扰多, 灵敏度较低。电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 灵敏度高, 精密度好, 谱线相对简单, 动态线性范围宽, 可实现多元素同时快速分析。今以 ^{115}In - ^{103}Rh 为双内标校正系统, 采用 ICP-MS 法同时测定地表水中 18 种金属元素, 取得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

X-2 型 ICP-MS 仪, 美国热电公司。

1 000 mg/L 铜、锌、硒、砷、汞、镉、铅、铁、锰、钼、钴、铍、锑、镍、钡、钒、钛、铊标准储备液, 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 1.00 mg/L 混合标准使用液, 将 18 种金属元素的标准储备液用 1% 硝酸溶液逐级稀释而成; 标准调谐液: 将铍、钴、铊、铋标准溶液用 1% 硝酸溶液逐级稀释至 $10.0\ \mu\text{g/L}$; 铊、钡混合内标溶液: 将铊、钡标准溶液用 1% 硝酸溶液逐级稀释至 $10.0\ \mu\text{g/L}$; 高纯硝酸:

收稿日期: 2010-03-03 修订日期: 2010-07-15

基金项目: “国家水体污染控制与治理科技重大专项湘江课题”基金资助项目 (2009ZX07212001-06)

作者简介: 甘杰 (1982-), 男, 湖南长沙人, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

优级纯硝酸经一次亚沸蒸馏纯化; Milli-Q 高纯水 (电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 ICP-MS仪工作条件

射频功率 1260 W ; 采样深度 148 等离子体氩气流量 12.7 L/min ; 辅助气流量 0.80 L/min ; 雾化器氩气流量 0.89 L/min ; 检测器模拟级电压 1790 V ; 检测器脉冲级电压 2860 V ; 标准分辨率; 扫描方式为峰跳扫; 采集次数 100 ; 采集时间 48 s ; 通道数 3 ; 测量次数 3 ; 停留时间 10.0 ms 。

1.3 样品预处理

地表水是清洁水样, 可直接取样加入高纯硝酸酸化至 pH 值 < 2 。

1.4 试验方法

用标准调谐液将仪器调节至最佳工作状态。在蠕动泵前接一个三通, 标准溶液或样品及内标溶液由蠕动泵同时引入雾化室, 雾化后在高温等离子体中电离, 最后由质量分析器检测, 标准曲线定量。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

将 ICP-MS 仪点燃等离子体 30 min 期间用 $1.00 \mu\text{g/L}$ 铍、钴、铽、铋调谐溶液作仪器参数最佳化调试, 观测调谐元素的灵敏度、稳定性及氧化物水平等分析指标, 以确定仪器最佳工作条件。在优化的试验条件下平行测定 1% 硝酸空白溶液 11 次, 计算各元素的标准偏差 σ , 以 3σ 确定方法检出限, 10σ 确定方法定量下限, 结果见表 1。18 种金属元素的定量下限均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中的限值, 能满足分析要求。

2.2 标准曲线

配制 $0 \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 18 种金属元素混合标准溶液系列, 在优化的试验条件下测定, 以质量浓度为横坐标、信号强度为纵坐标, 绘制标准曲线 (见表 1)。

表 1 18 种金属元素的方法检出限与标准曲线

Table 1 Method detection limits and standard curves of 18 metal elements

元素	回归方程	相关系数 r	标准偏差 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	定量下限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	标准限值 (I 类) $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
铍	$Y = 1.93 \times 10^5 X + 6.54 \times 10^3$	0.999 9	0.009	0.027	0.09	2.0
钛	$Y = 5.09 \times 10^4 X + 5.32 \times 10^3$	0.999 9	0.021	0.063	0.21	100
钒	$Y = 1.21 \times 10^5 X + 8.91 \times 10^3$	0.999 8	0.008	0.024	0.08	50
锰	$Y = 2.03 \times 10^5 X + 9.36 \times 10^3$	0.999 8	0.009	0.027	0.09	100
铁	$Y = 8.32 \times 10^4 X + 7.92 \times 10^3$	0.999 9	0.015	0.045	0.15	300
钴	$Y = 2.32 \times 10^5 X + 4.29 \times 10^3$	0.999 9	0.005	0.015	0.05	1 000
镍	$Y = 2.18 \times 10^5 X + 7.37 \times 10^3$	1.000 0	0.006	0.018	0.06	20
铜	$Y = 1.56 \times 10^5 X + 4.90 \times 10^3$	0.999 8	0.008	0.024	0.08	10
锌	$Y = 5.06 \times 10^4 X + 7.62 \times 10^3$	0.999 9	0.041	0.123	0.41	50
砷	$Y = 1.67 \times 10^5 X + 2.69 \times 10^3$	0.999 9	0.007	0.021	0.07	50
硒	$Y = 9.46 \times 10^4 X + 1.99 \times 10^3$	0.999 9	0.015	0.045	0.15	10
钼	$Y = 1.79 \times 10^4 X + 4.68 \times 10^3$	1.000 0	0.007	0.021	0.07	70
镉	$Y = 1.95 \times 10^5 X + 2.35 \times 10^3$	0.999 9	0.009	0.027	0.09	1.0
铋	$Y = 1.13 \times 10^5 X + 2.39 \times 10^3$	0.999 8	0.013	0.039	0.13	5.0
钡	$Y = 9.87 \times 10^4 X + 8.54 \times 10^3$	1.000 0	0.024	0.072	0.24	700
汞	$Y = 2.35 \times 10^5 X + 3.52 \times 10^3$	0.999 8	0.002	0.006	0.02	0.05
铊	$Y = 2.18 \times 10^5 X + 2.87 \times 10^3$	0.999 9	0.003	0.009	0.03	0.1
铅	$Y = 2.09 \times 10^5 X + 8.23 \times 10^3$	1.000 0	0.008	0.024	0.08	10

2.3 标准样品测定与精密度试验

在优化的试验条件下, 平行测定 18 种金属元素标准样品 ($n = 6$), 结果见表 2。

2.4 加标回收试验

在优化的试验条件下, 对地表水样品做加标回

收试验, 结果见表 3。

2.5 测量同位素的选择

ICP-MS 分析中的干扰主要来自难熔氧化物、同量异位素及多原子离子, 测量对象应尽可能选择不受干扰且丰度较高的同位素。对氧化物干

表 2 标准样品测定与精密度试验结果
Table 2 Results of standard reference materials and precision test

标准样品	保证值	测定均值	RSD %
	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
铁 (202415)	287 ±25	273	2.6
锰 (202515)	498 ±13	496	1.7
铜 (201115)	504 ±16	501	3.1
锌 (201315)	917 ±22	911	3.7
砷 (200427)	50.3 ±3.4	48.6	2.1
硒 (203706)	17.2 ±1.8	16.8	2.6
汞 (202025)	10.3 ±1.2	9.4	1.9
镉 (201417)	81.3 ±6.0	79.6	4.2
铍 (201606)	5.14 ±0.62	5.37	3.8
铅 (201217)	912 ±33	932	2.9
钼 (203803)	123 ±17	118	3.4
钴 (080929)	990 ±80	967	3.3
镍 (201508)	699 ±25	705	2.4
钡 (204304)	761 ±50	745	2.8
钛 (206601)	1 000 ±40	980	2.1
钒 (203503)	296 ±21	305	3.8
锑 (204903)	1 470 ±110	1 560	2.1
铊 (206701)	20.32 ±0.84	20.5	1.9

表 3 加标回收试验结果 %

Table 3 Results of spiked recovery test %

元素	铁	锰	铜	锌	砷	硒
回收率	1 91.0	94.0	96.0	98.0	89.0	94.0
	2 89.0	96.0	98.0	97.0	88.0	95.0
	3 92.0	95.0	95.0	95.0	90.0	93.0
	4 91.0	97.0	96.0	96.0	88.0	95.0
	5 90.0	96.0	96.0	97.0	91.0	91.0
平均值	90.6	95.6	96.2	96.6	89.2	93.6
元素	汞	镉	铍	铅	钼	钴
回收率	1 90.0	99.0	95.0	95.0	92.0	93.0
	2 88.0	103	96.0	98.0	93.0	92.0
	3 86.0	101	93.0	98.0	92.0	94.0
	4 91.0	100	97.0	96.0	95.0	91.0
	5 90.0	98.0	95.0	97.0	94.0	92.0
平均值	89.0	100	95.2	96.8	93.2	92.4
元素	镍	钡	钛	钒	锑	铊
回收率	1 98.0	103	95.0	95.0	95.0	99.0
	2 99.0	101	92.0	99.0	96.0	96.0
	3 100	97.0	98.0	97.0	93.0	100
	4 96.0	101	89.0	101	96.0	98.0
	5 98.0	99.0	91.0	97.0	98.0	93.0
平均值	98.2	100	93.0	97.8	95.6	97.2

扰严重的同位素,可通过测定氧化物的产率,建立校正方程作校正;多原子离子的干扰可通过减空白的方法排除;同量异位素的干扰可由测试软件根据

相关同位素丰度比自动校正。该试验中 18 种金属元素的测量同位素分别为 ^9Be 、 ^{47}Tl 、 ^{51}V 、 ^{58}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 、 ^{78}Se 、 ^{95}Mo 、 ^{111}Cd 、 ^{121}Sb 、 ^{138}Ba 、 ^{202}Hg 、 ^{205}Tl 、 ^{208}Pb 。

2.6 内标元素的选择

在 ICP-MS 分析中,内标元素(如 In、Rh、Re 等)能有效监控和校正分析信号的短期和长期漂移,并对基体效应具有明显的补偿作用。有研究表明,选择 ^{115}In - ^{103}Rh 双内标元素校正系统, ^{115}In 用以校正质量数 < 160 的元素, ^{103}Rh 用以校正质量数 > 160 的元素,可明显补偿基体效应和接口效应。考察了 ^{115}In - ^{103}Rh 双内标元素校正系统对地表水样品的适用性,结果表明,该系统具有较好的基体补偿作用,各元素均获得较高的回收率。

3 结语

以 ^{115}In - ^{103}Rh 为双内标校正系统,采用 ICP-MS 法同时测定地表水中 18 种金属元素,方法操作简便,灵敏度高,精密度与准确度良好,能够满足地表水和生活饮用水中痕量金属元素的分析要求。

[参考文献]

- [1] 向先国. 食品与水中微量铅水相显色反应分光光度测定法 [J]. 职业卫生与病伤, 2005, 20(4): 289-290
- [2] 居红芳. 离子交换预富集-火焰原子吸收光谱法测定地下水中重金属 [J]. 理化检验-化学分册, 2004, 40(11): 661-663
- [3] 唐信英, 郑有飞, 吴荣军, 等. 石墨炉原子吸收法测定降水中重金属 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(2): 32-34
- [4] 王传胜, 田威, 石中亮, 等. 饮用水中重金属元素的分析 [J]. 辽宁化工, 2009, 38(8): 587-589.
- [5] 刘红吾, 赵华, 王萍. APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法测定水中铜、镉、铅 [J]. 化学分析计量, 2007, 16(4): 66-67
- [6] 陈济安, 徐敏, 舒为群, 等. 川藏沿线兵站水源水中重金属及官兵发汞含量调查 [J]. 解放军预防医学杂志, 2007, 25(5): 346-347.
- [7] 蒋晓凤, 盛梅, 嵇雅颖. 原子荧光光谱法同时测定环境水体中痕量锡和锌 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 37-39.
- [8] 石岩, 赵宇光. 原子荧光测定水中砷汞的方法 [J]. 东北水利水电, 2008, 26(9): 49-51.
- [9] 徐红波, 孙挺, 姜效军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定废水中锌、铬、铅、镉、铜和砷 [J]. 冶金分析, 2008, 28(11): 43-45
- [10] 姚佳, 王莉丽, 刘连利, 等. ICP-OES 法测定锦州某铁合金厂附近水、土壤、玉米中重金属含量 [J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2007, 28(3): 230-234