

电感耦合等离子体质谱法测定水中不同浓度重金属元素

张卓*, 徐斌, 张馨月, 赵翠珍, 玉素甫江·塔来提, 郭惠惠

(新疆维吾尔自治区克孜勒苏生态环境监测站, 阿图什 845350)

摘要: 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对河流型地表水中的铜、锰、铁、铅、镉5种元素进行测定。水样经0.45 μm过滤后进行酸化处理。通过内标法进行标准曲线绘制,选择跳峰模式进行元素扫描,采用高浓度系列绘制铜、锰、铁元素曲线,采用低浓度系列绘制铅、镉元素曲线。结果表明,这5种元素的曲线相关系数均大于0.9990,该方法对铜、锰、铁、铅、镉的检出限分别为0.046、0.064、0.067、0.084、0.024 μg/L。综上所述,ICP-MS检测技术对这5种金属具有高灵敏度和良好的稳定性,为其他重金属元素的检测和污染治理提供参考。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法;水质分析;重金属元素

0 引言

工业的快速发展极大地推动了社会发展,但也给人类的生存环境造成了一定威胁,特别是大量有毒的重金属污染物排入水和大气等环境媒介中,其危害性引起了人们对于健康和环境的担忧。加强水质和土壤等环境介质中重金属元素监测分析,对保证人们正常的生活、生产和生态“三生用水”具有十分重要的意义。目前常用的金属元素检测方法为原子吸收光谱法和电感耦合等离子体光谱法^[1-2]。有国外学者^[3]采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测了多个地区环境样品中的金属元素,比如从埃及收集的16个农业土壤样品中21种元素的含量,发现测定的标准物质3中的浓度在参考值范围内,大多数元素的精度优于15%,根据检测结果评价了农业土壤污染程度。使用电感耦合等离子体定量方法对西班牙土壤样品中重金属进行测定,对Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Se、As、Cd、Hg、Pb等元素进行了优化,用于重金属浓度较低的土壤样品的定量测定,结果表明此方法精密度在5%以下,平均回收率在81.3%~98%之间^[4]。

为掌握河流湖库等地表水污染状况,需要重点关注重金属等有毒有害污染物如何通过水、动植物进入人体,以及其在生物体内的生物化学反应^[5]。亟需建立一种高效低

浓度重金属多元素同时检测的定量方法。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)与其他分析技术相比,具有分析速度快、准确度高,检测限低的优势,弥补了传统方法受光谱干扰的不足。在资源勘探、医学、食品等领域和疾控行业均得到了广泛应用^[6-11]。

本文应用ICP-MS对水质中的铜、锰、铁、铅、镉5种元素分别配制高浓度系列和低浓度系列,浓度点绘制标准曲线,并采集了新疆克州某河流型地表水样进行了测试,以期为其他金属元素的检测和污染治理修复提供参考和借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

重金属元素的混合标准储备液(Al、B、Ba、Be、Cd、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V、Zn,浓度为100.0 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);质谱调谐液(Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U,浓度为1.0 μg/L),内标储备液(Bi、Ce、In、Li6、Sc、Tb、Y,浓度10 μg/mL),美国Perkin Elmer公司;硝酸(国药集团化学试剂有限公司);实验用水为去离子水,电阻率18.2 MΩ·cm,由优普超纯水仪制得。

1.2 仪器与设备

Perkin Elmer NexIONTM 300X电感耦合等离子体质谱仪,

基金项目: 新疆克州科技局科研项目(克科字[2024]8号);新疆克州“帕米尔英才”培养计划支持领军人才项目(2024KZHJ01)。

* **通信作者:** 张卓,博士,高级实验师,研究方向为环境地表过程。E-mail: sxzhangzhuo@126.com

射频功率 1600 W; 氩气压力: 90 psi (1 psi=0.00689 MPa); 碰撞气体: 氦气; 蠕动泵转速: 35 r/min; 雾化器流速: 1.0 L/min; 积分时间: 30 s; 重复次数: 3; 延迟时间: 15 s; 清洗时间: 15 s。在调谐过程中需要控制好关键指标, 确保在分析活动中不受干扰。质谱条件参数为: $CeO\ 155.9/Ce\ 139.905 \leq 0.03$; $Ce^{++}\ 69.9527/Ce\ 139.905 \leq 0.03$; $Bkgd\ 220 \leq 1$; $Be\ 9.0122 > 2000$; $Mg\ 23.985 > 15000$; $In\ 114.904 > 40000$; $U238.05 > 30000$ 。注意: 仪器应首先充分预热, 待其达到稳定状态, 以免测试时发生漂移现象。

1.3 实验方法

按照《水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)要求进行实验设计^[12]。标准物质混合溶液使用液: 1.0 mg/L, 按照目标浓度将 5 种金属标准物质溶液量取不同体积, 用 1% 硝酸溶液定容至 100 mL 容量瓶中。使用内标法进行检测, 锰元素和铁元素选用钪(Sc)为内标, 铜元素选用锗(Ge)为内标, 铅元素和镉元素选择铟(In)为内标物质, 使用 1% 硝酸将浓度为 100.0 mg/L 的铜、锰、铁三元素混合标准溶液逐级稀释到 0、10.0、50.0、100.0、200.0、300.0、400.0 $\mu\text{g/L}$ 和 500.0 $\mu\text{g/L}$ 的高浓度浓度系列, 内标物质使用液浓度 100.0 $\mu\text{g/L}$ 。使用 1% 硝酸将浓度为 100.0 mg/L 的铅、镉 2 元素混合标准溶液逐级稀释到 0、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 和 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度系列, 内标物质使用液浓度 50.0 $\mu\text{g/L}$ 后, 上机检测, 样品测试完毕后, 用 1% HNO_3 清洗管路 10~15 次, 再用去离子水清洗管路 4~5 次, 尽可能降低各类样品的残留污染。实验数据统计处理采用 Excel 2010, 绘图采用 Origin 2024 b 进行绘制。

2 结果与分析

2.1 标准曲线与相关系数

按照上文确定的实验方法进行实验标准曲线绘制, 曲线方程和相关系数结果如图 1 所示。5 种元素的相关系数均高于 0.9990。对于线性校准曲线的合格判定, 还需要用校准曲线重新计算校准点, 校准浓度点回算结果的拟合值与实际值的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内^[13], 本次样品检测浓度所在的曲线浓度区域内校准点回算浓度拟合值与实际值误差均在 $\pm 5\%$ 以内, 可见标准曲线线性良好。

2.2 检出限与精密度

为了确定本方法检测铜、锰、铁、铅、镉灵敏度是否能够满足实验要求, 在测试空白样品前, 用 1% 的硝酸溶液清洗进样管路系统, 消除标准样品残留对空白样品的影响。本次共平行测定 7 次空白样品, 空白样品用 1% 硝酸

溶液代替, 检出限和测定下限结果见表 1, 经与《水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)中的检出限与测定下限浓度作出比较, 使用此方法检测的 5 种元素的检出限与测定下限均低于标准, 说明能够满足元素的检测要求。

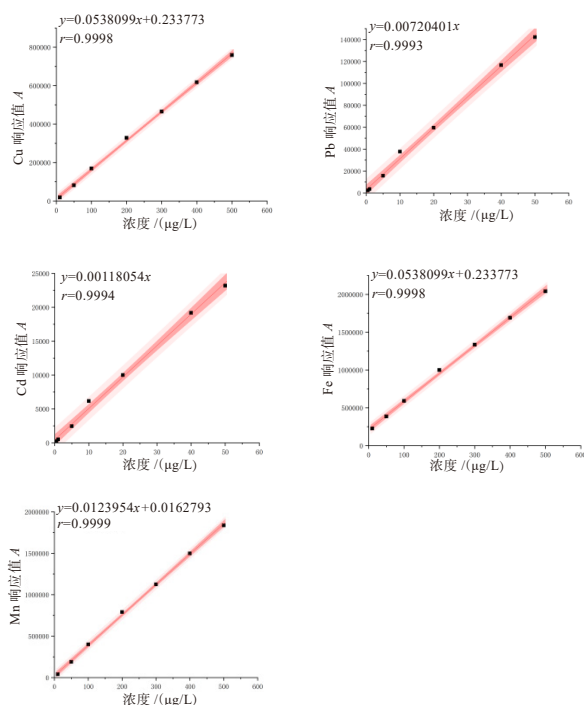


图 1 元素的标准曲线和相关系数

配制浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 与 40.0 $\mu\text{g/L}$ 的 5 种金属混标溶液, 鉴于标准曲线系列分为高浓度系列和低浓度系列, 所以对铜、锰、铁 3 元素和铅、镉 2 元素分别平行测定 7 次, 精密度结果如表 2 所示。同时测定铜、锰、铁等 3 种元素的相对标准偏差在 0.88%~4.57% 之间, 同时测定铅、镉 2 种元素的相对标准偏差在 2.92%~5.32% 之间, 可见此方法同时检测铜、锰、铁和铅、镉的精密度高, 检测结果稳定。

2.3 准确度

经过连续监测, 新疆克州某河流水中各类金属元素的含量较低, 特别是铅、镉, 一般不超过 5.0 $\mu\text{g/L}$, 相对原子吸收法来讲, ICP-MS 法的曲线范围更适宜于低浓度值的检测。故取 50 mL 新疆克州某河流地表水样, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 经过电热板消解, 用去离子水定容至 50.0 mL, 再取 10 mL 经过预处理的水样, 向其中加入一定量的铜、锰、铁、铅、镉标准物质进行加标回收实验。注意: 上机待测样品不应该含有颗粒物, 以免堵塞雾化系统, 结果见表 3, 得到的加标回收率在 93%~114%, 检测结果稳定, 可以用于地表水的检测。

表 1 元素的检出限和测定下限($n=7$)

元素	铜	锰	铁	铅	镉
1	0.045	0.072	0.086	0.029	0.008
2	0.034	0.063	0.045	0.079	0.007
3	0.009	0.089	0.041	0.068	0.018
4	0.01	0.064	0.039	0.052	0.025
5	0.032	0.025	0.028	0.009	0.027
6	0.042	0.081	0.065	0.017	0.019
7	0.021	0.062	0.027	0.024	0.016
均值 \bar{x}	0.03	0.07	0.05	0.04	0.02
标准偏差 $S/(\mu\text{g/L})$	0.01	0.0	0.02	0.03	0.01
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 $/(\mu\text{g/L})$	0.046	0.064	0.067	0.084	0.024
方法测定下限 $/(\mu\text{g/L})$	0.18	0.26	0.27	0.34	0.10
HJ700—2014 检出限 $/(\mu\text{g/L})$	0.08	0.12	0.82	0.09	0.05
HJ700—2014 测定下限 $/(\mu\text{g/L})$	0.32	0.48	3.28	0.36	0.2

表 2 方法的精密度($n=7$)

浓度水平($1.0 \mu\text{g/L}$)	铜	锰	铁	铅	镉
平均值 $\bar{X} /(\mu\text{g/L})$	0.92	0.97	0.98	0.91	0.93
相对标准偏差 RSD/%	2.68	1.32	0.88	3.23	2.92
浓度水平($40.0 \mu\text{g/L}$)	铜	锰	铁	铅	镉
平均值 $\bar{X} /(\mu\text{g/L})$	43.9	42.3	41.1	39.7	38.6
相对标准偏差 RSD/%	3.21	4.57	1.76	5.32	4.93

表 3 方法的加标回收率($n=7$)

项目	铜	锰	铁	铅	镉
样品检测浓度 $/(\mu\text{g/L})$	0.31	< 0.12	< 0.82	< 0.09	< 0.05
加标浓度 $/(\mu\text{g/L})$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加标样检测浓度 $/(\mu\text{g/L})$	1.45	1.06	1.08	0.97	0.93
加标回收率 /%	114.00	106.00	108.00	97.00	93.00

3 讨论与结论

采用 ICP-MS 对环境水质中的铜、锰、铁、铅、镉等 5 种元素进行了检测, 铜、锰、铁 3 元素采用高浓度系列配制曲线, 铅、镉 2 元素采用低浓度系列配制曲线并测试, 相关系数均达到 0.9990 以上, 回算校准浓度点, 曲线线性良好。同时测定铜、锰、铁等 3 种元素的相对标准偏差在 0.88%~4.5% 之间, 同时测定铅、镉 2 种元素的相对标准偏差在 2.92%~5.3% 之间, 5 种元素得到的加标回收率在 93%~114%。ICP-MS 可以检测较低浓度级别河流型地表水中的铜、锰、铁、铅和镉 5 种元素。此方法有良好的稳定性和有效性, 能够满足地表水对该 5 种元素的检测需要, 可以为其他元素的检测和污染治理修复提供参考。

参考文献

- [1] LINDENMAYER R, LU L, EIVAZI F, *et al.* Atomic spectroscopy-based analysis of heavy metals in seaweed species [J]. *Applied Sciences-Basel*, 2023, 13(8): 4764.
- [2] AHMED H, AL-RASHEED M, ALMOAEEN R A. ICP-OES method for the determination of trace metals in nori seaweed: application for the analysis of different samples from different countries [J]. *Food Analytical Methods*, 2024, 17(4): 523-533.
- [3] SHAHEEN M E, TAWFIK W, MANKOULA A F, *et al.* Determination of heavy metal content and pollution indices in the agricultural soils using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021.
- [4] MENDOZA H H, MEJUTO M, CARDONA A I, *et al.* Optimization and validation of a method for heavy metals quantification in soil samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS)[J]. *Am J Anal Chem*, 2013, 4(10): 9-15.
- [5] 邱定蕃. 重金属与健康[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024, (11): 1-4.
- [6] 李小辉, 袁润蕾, 韩瑞, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定水体中 7 种重金属元素的方法研究[J]. *现代化工*, 2025, (1): 1-7.
- [7] 胡丹, 石瑞瑞, 汪森峰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中汞元素的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2024, 60(11): 1119-1123.
- [8] 刘骐榕, 楚部, 陈树航, 等. 基体匹配-电感耦合等离子体质谱法定量金矿各浮选产物中有害元素[J/OL]. *岩矿测试*, 2024, doi: 10.15898/j.ykcs.202405230118.
- [9] 邱怡婷, 成婕, 任锐, 等. ICP-MS法测定氨甲酸注射液中 26 种元素杂质含量[J]. *化学研究与应用*, 2023, 35(11): 2801-2808.
- [10] 管驰, 王智, 尹虹又, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定肥料中 21 种元素的含量[J]. *中国测试*, 2023, 49(S1): 51-58.
- [11] 禹莲玲, 王干珍, 徐小华, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中 Cu 和 Zn 的干扰研究[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(11): 1197-1203.
- [12] 环境保护部. 水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法: HJ 700—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [13] 刘景泰, 刘秀洋, 曲翊. 化学分析方法校准曲线有关问题的探讨[J]. *中国环境监测*, 2023, 39(6): 170-176.