

电感耦合等离子体质谱法测定内蒙古通辽地区生活饮用水中 23 种重金属元素

杨晶晶¹, 王英¹, 付立¹, 王瑛琦^{2*}

(1. 通辽市科尔沁区市场监督管理局食品药品检验所, 通辽 028000; 2. 通辽市疾病预防控制中心, 通辽 028000)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 同时测定通辽地区生活饮用水中 23 种金属元素的含量, 了解该地区生活饮用水区重金属的污染状况, 为进一步优化通辽地区生活饮用水水质质量及综合治理提供一定的科学依据。 **方法** 利用电感耦合等离子体质谱仪, 对生活饮用水样品用 3% 硝酸酸化后进行测定, 并采用软件进行统计分析。 **结果** 数据结果表明方法可行, 各元素标准曲线均在 0.999 以上, 检出限低于 0.004 mg/L; 通辽地区重金属锰、铁含量超标, 需进行持续监测。 **结论** 本文方法能够同时测定生活饮用水中 23 种重金属元素, 具备分析迅速、检出限低、灵敏度高、样品重复性好等特点, 适用于地下水、生活饮用水、地表水中多种重金属的同时测定。本研究为持续优化通辽地区生活饮用水水质质量及综合治理提供了一定的技术支持。

关键词: 电感耦合等离子体质谱仪; 重金属; 饮用水

0 引言

通辽市为内蒙古自治区辖地级市, 通辽地区拥有的 5 个集中式饮用水源地水均为地下水水源地, 通过水质监测结果表明, 铁、锰、砷三类重金属含量长期超过国家《地下水质量标准》(GB/T 14848—1993) III 类标准要求^[1], 其他重金属也存在超标情况。重金属具有生物毒性、潜伏性、富集性等特征, 如长期饮用含有重金属离子水, 会导致重金属在人体中的富集, 并产生一系列的毒理反应, 如肾衰竭、肿瘤等, 对人体造成不可逆转的健康危害。因此, 建立一种适用于通辽市地区水体中多元素的高效、高灵敏度、简便的检测方法十分必要, 对保护饮用水安全、维护人民群众健康、科学制定防控方案等方面均有重要意义。

在元素分析方法中, 国内常用分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光法、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[2] 等, 其中 ICP-MS 是目前测定多种元素最广泛、最有效的方法, 该法适合基体复杂的样品分析, 具有精密度好、线性范围宽、灵敏度高、可多元素同时测定等优势^[2]。样品前处理方法通常有酸溶^[3-8]、碱熔^[9-10]、微波消解^[11-12] 等。

本实验样品为通辽地区集中式饮用水水源地水样, 利用电感耦合等离子体质谱法测定水中硼、铝、钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锶、钼、镉、锡、锑、钡、

铊、铅的含量, 实现了覆盖通辽地区饮用水风险等级高的 23 种金属元素的同时准确测定, 并对结果进行了分析和评价, 本文优化了调谐程序, 前处理采用了提高酸化浓度的抗干扰方法, 设计了标准曲线和加标回收实验, 确保了检测结果的准确性和可靠性。验证了方法的线性关系和精密度, 显示出该方法在不同浓度水平下的良好表现, 质控品验证也证明了该方法具有实际应用价值。为掌握通辽地区生活饮用水中重金属的污染状况并进一步追踪通辽地区重金属来源、迁移规律及综合治理提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与材料

电感耦合等离子体质谱仪: PerkinElmer NexION1000。Syngistix 工作站进行定性和定量分析。多元素标准样品: 由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供, ICP 分析用 26 种多元素标准溶液, 浓度 10.0 μg/mL, 批号 23D10211。多元素质控样品: 由自治区产品质量检验研究院提供, 样品编号 B134。内标校准溶液: 由坛墨质检—标准物质中心提供, 6 种金属混标, 浓度 10.0 μg/mL, 批号: B23020020。硝酸: 由默克公司提供, 优级纯; 超纯水: 娃哈哈纯净水; 一次性离心管 (50 mL)。混合标准调谐液: 由 PerkinElmer 公司提供, NexION Cell Stability Solution, 浓度 10 μg/L, 含 Co、Cu、In、Se、Cd、

第一作者: 杨晶晶, 硕士, 中级质量检验工程师, 检验室主任, 研究方向为食品及生活饮用水检验。

* 通信作者: 王瑛琦, 硕士, 理化检验师, 研究方向为实验室质量控制。E-mail: zoewyq@sina.com

Cr、Fe、Mg、Pb, 批号 24-195GSX1。实验用气: 高纯氩气 (Ar > 99.99%) (氩气 85~100 psi), 高纯氮气 (He > 99.99%)。

1.2 样品采集

采集通辽市某一净水厂生产的末梢水 10 份, 采样装置为 500 mL 聚乙烯瓶, 现场采用便携式抽滤器经 0.45 μm 滤膜抽滤后, 添加 5 mL 硝酸固定 (pH < 2), 样品运输和保存按照《水质样品的保存和管理技术规定》^[13](HJ 493—2009) 要求执行。

1.3 实验方法

1.3.1 电感耦合等离子体质谱仪仪器参数条件

ICP-MS 工作参数: 采样锥和截取锥为镍, 真空度 2.10×10^{-6} torr, RF 功率 1600 W, 采样深度 0 mm, 重复次数 3 次, 载气流量 1.02 L/min, 扫描重复次数 20 次, 反应池气体模式为氦气, 氦气流量 5 mL/min, 蠕动泵速度 -35.0 r/s, 样品引入时间 65 s, 稳定时间 15 s。

1.3.2 标准工作溶液的制备

标准溶液: 多元素混标 (10 μg/mL); 含 Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn 元素; 将多元素校准标准样品稀释成 1 μg/mL 的标准储备溶液, 再用硝酸溶液 (3+97) 逐级稀释成 0、5、10、50、100、250、500、1000 μg/L 的标准溶液; 内标液: 6 种金属混标, 含 Sc、Ge、Rh、In、Re、Bi 元素; 测定时稀释成 50 μg/L。质谱调谐液: NexION Cell Stability Solution; 含 Co、Cu、In、Se、Cd、Cr、Fe、Pb 元素。

1.3.3 标准曲线的制作和样品测定

选择碰撞模式下设定各元素标准溶液的浓度级别, 选择在线自动加内标, 内标工作液浓度为 50 μg/L, 进样模式为自动进样, 将标准溶液依次引入 ICP-MS 进样系统中, 以标液中各元素的响应值与内标响应值比为纵坐标, 以各浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

样品水源来自于通辽市城区某处水厂, 水样用 3% 硝酸质量法稀释十倍, 待测。设置样品序列, 依次测定试剂空白、标准曲线、样品 (三个平行), 并进行定量分析。

2 结果与分析

2.1 工作曲线

将多元素校准标准溶液稀释成 1 μg/mL 的标准储备溶液, 再用硝酸溶液 (3+97) 逐级稀释成 0、5、10、50、100、250、500 μg/L 的标准溶液 (稀释法采用重量法逐级稀释), 结果显示, 23 种元素在此浓度区间线性关系良好。标准曲线方程式及相关校正系数 r 值如表 1 所示。

2.2 定量分析和验证

2.2.1 回收率

利用 ICP-MS 法对多元素混合标准样品的三个浓度梯度

中 23 种元素进行了测定, 研究了不同质量浓度对这 23 种元素回收率的影响。取上述水样等比例混合成一份水样, 用 3% 硝酸酸化, 稀释 10 倍。各取三份 50 g 稀释的水样, 加入混标中间液为 (10 μg/mL) 分别 50、250、500 μL。这 23 种元素在 100、50 μg/L 回收率水平时, 除了钾元素, 其它回收率范围 82.06%~110.85% 均呈现出较好的准确性。钾元素在 50 μg/L 加标回收浓度的回收率为 68.61%。23 种元素铝, 钾, 钙, 钛, 锰, 铁, 锶等元素在加标浓度 10 μg/L 时回收率超过 120%。硒, 铈元素回收为 71.81%, 77.39%, 其余 15 个元素的回收率在 82.70%~110.58%。这说明利用 ICP-MS 进行元素定量测定时, 不同浓度的元素对仪器的响应均不同。随着浓度的降低, 仪器灵敏度逐渐下降。对测定目标元素为钾、钙、钛、锰、铁、锶时应对样品进行适当浓缩富集, 以提高 ICP-MS 测定的准确性。加标回收率见表 2。

表 1 23 种元素工作曲线及相关系数

元素 / 质量数	内标元素及使用多元素标液浓度区间(μg/L)	校正曲线方程式	校正相关系数 r
¹¹ B	Sc(5~500)	$y=0.006x-0.048$	0.9997
²⁷ Al	Sc(5~500)	$y=0.004x+0.009$	1.0000
³⁹ K	Sc(5~1000)	$y=0.011x+0.090$	0.9998
⁴³ Ca	Sc(5~1000)	$y=0.000x-0.004$	0.9995
⁴⁸ Ti	Sc(5~500)	$y=0.036x+0.032$	0.9999
⁵¹ V	Sc(5~500)	$y=0.144x+0.116$	1.0000
⁵² Cr	Sc(5~100)	$y=0.207x+0.286$	0.9999
⁵⁵ Mn	Sc(5~1000)	$y=0.080x+0.182$	0.9999
⁵⁷ Fe	Sc(5~1000)	$y=0.004x+0.018$	0.9999
⁵⁹ Co	Ge(5~500)	$y=0.609x+0.172$	0.9999
⁶⁰ Ni	Ge(5~500)	$y=0.182x-0.269$	0.9999
⁶³ Cu	Ge(5~500)	$y=0.500x+0.229$	1.0000
⁶⁶ Zn	Ge(5~500)	$y=0.036x-0.059$	1.0000
⁷⁵ As	Ge(5~500)	$y=0.023x+0.007$	1.0000
⁸² Se	Ge(5~100)	$y=0.001x+0.004$	0.9999
⁸⁸ Sr	Rh(5~100)	$y=0.002x+0.001$	1.0000
⁹⁸ Mo	Rh(5~100)	$y=0.008x-0.000$	1.0000
¹¹¹ Cd	Rh(5~100)	$y=0.002x+0.003$	0.9999
¹¹⁸ Sn	Rh(5~100)	$y=0.003x+0.002$	1.0000
¹²¹ Sb	Rh(5~500)	$y=0.002x+0.004$	0.9999
¹³⁸ Ba	Rh(5~500)	$y=0.009x+0.034$	0.9997
²⁰⁵ Tl	Bi(5~500)	$y=0.032x+0.295$	0.9995
²⁰⁸ Pb	Bi(5~500)	$y=0.209x+0.033$	1.0000

2.2.2 检出限及水样中各元素浓度

本实验中方法检出限按照上述线性标准溶液一并进行检测, 采用 3% 硝酸做空白溶液, 重复测定 11 次, 计算每种元素的标准偏差, 三倍标准偏差所对应的浓度得出。结果如表 3 所示, 结果表明, 在本实验条件下测定的各元素的检出限均低于 0.004 mg/L, 说明该方法灵敏度高。其中钾、钙、锌元素的浓度在 mg/L 水平, 但未超标。本批次检测水样中, 其中一份铁元素超出国标限量值 4 倍以上, 与其水样浑浊度和色度表现的一致, 在静置一天后, 该水样底部出现红褐色沉淀物, 铁含量

超过国家标准(GB 5749—2022)^[14]要求 0.3 mg/L。本次检测水样所在水厂与邻近铝厂不足 2 公里, 不排除污水污染可能。本批次检测的所有水样砷含量均达到国家标准(GB 5749)要求。

2.2.3 内标回收率

实验过程中, 仪器显示四种内标回收率均在 83.7%~106.3% 之间, 可以满足测定要求。

表 2 水样中 23 元素的测定值及回收率

元素	稀释水样测定结果	加标量 10 μg	加标 10 μg 测定结果	加标量 50 μg	加标 50 μg 测定结果	加标量 100 μg	加标 100 μg 测定结果
¹¹ B	3.27	14.33	110.58%	48.76	90.98%	96.77	93.50%
²⁷ Al	4.32	53.30	—	47.62	86.61%	96.48	92.16%
³⁹ K	30.97	75.71	—	65.28	68.61%	112.32	81.35%
⁴³ Ca	76.25	163.99	—	123.13	93.75%	162.69	86.44%
⁴⁸ Ti	ND	12.69	—	47.36	97.40%	99.35	99.24%
⁵¹ V	ND	9.67	98.29%	47.07	97.99%	99.78	99.94%
⁵² Cr	2.41	8.93	92.55%	43.44	95.38%	97.11	97.44%
⁵⁵ Mn	0.19	14.11	—	0.98	94.32%	97.70	97.79%
⁵⁷ Fe	89.53	67.83	—	114.49	82.06%	173.34	91.46%
⁵⁹ Co	ND	0.96	99.00%	47.95	96.02%	93.94	94.00%
⁶⁰ Ni	0.13	9.84	100.23%	48.37	96.48%	94.56	94.43%
⁶³ Cu	0.50	10.15	96.27%	47.81	94.63%	94.56	94.05%
⁶⁶ Zn	6.37	10.12	82.70%	49.38	86.02%	98.87	92.50%
⁷⁵ As	0.86	11.39	104.91%	50.86	100.03%	99.25	98.41%
⁸² Se	ND	6.09	71.81%	48.21	98.60%	101.86	102.95%
⁸⁸ Sr	8.51	22.49	—	58.79	100.57%	110.00	101.49%
⁹⁸ Mo	ND	10.55	105.59%	49.50	99.02%	99.88	99.89%
¹¹¹ Cd	ND	9.20	94.94%	49.20	98.98%	100.33	100.62%
¹¹⁸ Sn	ND	9.79	99.32%	49.73	99.75%	102.13	102.27%
¹²¹ Sb	ND	9.51	98.33%	50.63	101.90%	103.51	103.83%
¹³⁸ Ba	1.79	11.55	97.60%	50.27	96.97%	101.44	99.65%
²⁰⁵ Tl	ND	6.02	77.39%	53.25	109.93%	109.14	110.85%
²⁰⁸ Pb	ND	9.63	96.28%	48.66	97.33%	98.71	98.71%

注: 表中“ND”表示该元素检出浓度小于检出限。“—”表示该元素的回收率偏离, 未标出。

表 3 10 份水样测定结果以及相关元素检出限

元素 / 质量数	极大值 (μg/L)	极小值 (μg/L)	平均值 * (μg/L)	检出限 (μg/L)	GB 5749 中各元素 限量值 (μg/L)
¹¹ B	404.89	140.01	198.29	0.84	1000.00
²⁷ Al	215.84	42.30	126.79	0.48	200.00
³⁹ K	1850.28	1182.01	1439.72	1.75	
⁴³ Ca	5225.27	3015.15	3806.99	3.95	
⁴⁸ Ti	12.07	2.31	6.07	0.2	
⁵¹ V	ND	ND	ND	0.02	10.00
⁵² Cr	ND	ND	ND	0.04	50.00
⁵⁵ Mn	465.37	ND	225	0.05	
⁵⁷ Fe	1202.50	895.33	998.38	0.70	300.00
⁵⁹ Co	ND	ND	ND	0.02	
⁶⁰ Ni	6.41	2.10	4.69	0.03	20.00
⁶³ Cu	113.82	0	30.68	0.03	1000.00
⁶⁶ Zn	322.20	126.17	266.60	0.3	1000.00
⁷⁵ As	12.93	11.57	12.25	0.04	10.00
⁸² Se	ND	ND	ND	1.53	
⁸⁸ Sr	642.43	466.91	486.57	0.15	
⁹⁸ Mo	ND	ND	ND	0.05	70.00
¹¹¹ Cd	ND	ND	ND	0.03	5.00
¹¹⁸ Sn	ND	ND	ND	0.35	
¹²¹ Sb	ND	ND	ND	0.05	5.00
¹³⁸ Ba	135.78	71.79	99.79	0.09	700.00
²⁰⁵ Tl	10.13	ND	ND	0.26	1.00
²⁰⁸ Pb	10	ND	2.00	0.03	10.00

注: 表中“ND”表示该元素检出浓度小于检出限。“*”该表中平均值为五个水样平均值。

2.2.4 精密度

三个加标水平回收率测定时的灵敏度如表 4 所示。本试验中的灵敏度测试, 由三水平加标回收样品的三次测定的相对标准偏差表示。结果如表 4 所示, 结果表明, RSD 的变化与回收率变化基本一致, 多元素混标加标溶液在最低水平时, 回收偏离的钾, 钙, 铁, 锌, 砷, 硒的 RSD > 5%。钙与硒元素在校准曲线 5 μg/L 时的 cps 分别是 15~49, 仪器响应较低, 导致其 RSD 高, 灵敏度低。其中钾、钙、铁的 RSD > 20%, 这与原水样中元素的加标回收率偏高一致, 硒元素的 RSD > 10%。多元素混标加标溶液在中水平时, 只有砷元素的 RSD > 10%, 多元素混标加标溶液在最高浓度水平时, 23 种元素的 RSD < 10%。回收率测定时的灵敏度对于确保分析方法的准确性和可靠性至关重要。本次试验通过三水平加标回收样品的测定, 反应了不同浓度水平下元素灵敏度的变化规律。在低浓度水平下, 部分元素的灵敏度较低, 导致 RSD 值较高; 而在中、高浓度水平下, 随着浓度的增加, 仪器响应增强, 灵敏度也随之提高。结果表示该方法准确可靠。

2.3 质控品分析

质控品分析旨在确保实验室检测结果的准确性和可靠性, 本实验同时对生活饮用水质控样品中元素砷进行定量, 按照说明书

要求稀释成 100 倍水样, 并按照此方法处理后上机检测, 检测结果测定三次后结果在质控值范围之内, 如表 5 所示。其分析结果能直接反映了检测系统的稳定性和误差范围。质控分析研究表明该方法准确可靠。该方法可以作为饮用水中重金属检测的参考。

表 4 三个加标水平回收率测定时的精密度

元素	加标量 10 μg 时 RSD(%)	加标量 50 μg 时 RSD(%)	加标量 100 μg 时 RSD(%)
¹¹ B	5.5	5.7	7.3
²⁷ Al	11.0	1.1	3.4
³⁹ K	35.9	8.7	3.5
⁴³ Ca	67.5	5.1	6.5
⁴⁸ Ti	5.4	4.9	3.4
⁵¹ V	2.3	5.0	3.1
⁵² Cr	0.8	1.7	2.3
⁵⁵ Mn	3.2	9.4	8.7
⁵⁷ Fe	62.3	8.3	6.2
⁵⁹ Co	3.3	4.4	2.8
⁶⁰ Ni	4.0	10.1	6.9
⁶³ Cu	1.0	9.3	8.5
⁶⁶ Zn	8.7	8.2	7.6
⁷⁵ As	6.5	14.8	8.6
⁸² Se	18.4	2.9	2.2
⁸⁸ Sr	2.6	2.7	0.2
⁹⁸ Mo	3.7	7.4	4.9
¹¹¹ Cd	4.4	6.9	7.4
¹¹⁸ Sn	5.5	3.5	2.3
¹²¹ Sb	4.1	6.4	4.8
¹³⁸ Ba	6.4	6.5	7.0
²⁰⁵ Tl	0.9	1.4	3.8
²⁰⁸ Pb	8.4	7.5	7.1

表 5 砷质控品分析

样品测定次数	质控值范围($\mu\text{g/L}$)	检测值($\mu\text{g/L}$)	平均值($\mu\text{g/L}$)
1		2.03	
2	2.09 \pm 0.27	2.03	2.03
3		2.03	

3 讨论与结论

本法建立了电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中 B、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Tl、Pb 共 23 种元素同时测定的方法, 结果表明 23 种元素检出限均低于 0.004 mg/L, 在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度内线性关系均在 0.999 以上, 本研究首次在通辽地区应用电感耦合等离子体质谱法同时测定 23 种重金属元素, 建立了一种高效、高灵敏度的检测方法。这种方法不仅提高了分析效率, 还能全面反映水样中的重金属污染状况, 为饮用水安全评估提供了科学依据。本法准确性好, 检出限低, 测定效率高, 同时测定的质控样品测定值在质控值范围内, 得到了满意的结果。本法根据通辽地区饮用水地区水源重金属元素的风险特点, 探索和研究了适用于本地区水源重金属风险监测的经济、简便、快速、准确的电感耦合等离子体质谱法测定多种重金属方法。

本研究的成功实施为其他地区的饮用水重金属污染监测提供了可借鉴的经验, 推动了我国水质监测技术的进步, 符合国家对水资源保护和环境治理的战略要求。通过对饮用水中重金属的监测与评估, 研究为保障居民的饮水安全和健康提供了科学依据。

参考文献

- [1] 通辽市生态环境局. 通辽市集中式生活饮用水源水质状况报告[EB/OL]. [2024-12-03]. <https://www.tongliao.gov.cn/zwgk/zfxxgk/fdzdgknr/zdlyxx/sthj/> [2024-12-04].
- [2] 黄晶, 王晨希, 朱君, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定天然水体中 19 种元素[J]. 化学分析计量, 2023, 32(04): 24-29.
- [3] 李冰, 周建雄, 詹秀春. 无机多元素现代仪器分析技术[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1878-1916.
- [4] 辛文彩, 朱志刚, 宋晓云, 等. 应用电感耦合等离子体质谱测定深海富稀土沉积物中稀土元素方法研究[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(09): 92-96.
- [5] 李正鹤, 黄金松, 王佳翰. 工作碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中的稀土元素[J]. 化学世界, 2021, 11(04): 660-666.
- [6] 曾江萍, 王家松, 王娜, 等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定锑矿石中的稀土元素[J]. 华北地质, 2021, 44(04): 80-84.
- [7] 龚仓, 丁洋, 陆海川, 等. 五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等 28 种金属元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(03): 340-348.
- [8] ZHAO W, ZONG KQ, LIU YS, *et al.* An effective oxide interference correction on Sc and REE for routine analyses of geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Earth Sci, 2019, 30(06): 1302-1310.
- [9] 苏春风. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稀土矿中 16 种稀土元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(06): 28-32.
- [10] 周凯红, 张立峰, 李佳. 电感耦合等离子体质谱法测定白云鄂博矿石中 15 种稀土元素总量及其分量[J]. 冶金分析, 2022, 42(08): 87-95.
- [11] 杨惠玲, 杜天军, 王书勤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定金属矿中稀土和稀散元素[J]. 冶金分析, 2022, 42(05): 8-14.
- [12] 王贵超, 刘荣丽, 王志坚, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定深海沉积物中稀土总量[J]. 理化检验(化学分册), 2021, 57(07): 627-632.
- [13] 中华人民共和国生态环境部. 水质样品的保存和管理技术规定: HJ 493—2009 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [14] 市场监督管理局, 中华人民共和国国家标准管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.