

ICP-OES 测定地表水中银、锰、锡、铁、铝的方法验证

郑奕涛

汕头市生态环境龙湖监测站

DOI:10.32629/eep.v8i10.2897

[摘要] 水质中金属元素是评价水环境质量的重要指标,其含量直接关系到人类健康和生态环境安全。本研究针对电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定地表水中银(Ag)、锰(Mn)、锡(Sn)、铁(Fe)和铝(Al)的分析方法进行系统验证。结果表明,通过该方法建立的Ag、Mn、Sn、Fe、Al校准曲线线性关系良好,各元素的检出限和测定下限均低于方法检出限和测定下限,相对标准偏差和加标回收率均符合方法要求,展现出良好的精密度和准确度,可为环境监测机构和相关实验室分析工作提供可靠的方法验证参考。

[关键词] 电感耦合等离子体发射光谱法; 地表水; 银; 锰; 锡; 铁; 铝; 方法验证

中图分类号: V261.6+3 文献标识码: A

Method validation for the determination of Ag, Mn, Sn, Fe and Al in surface water by ICP-OES

Yitao Zheng

Shantou Ecological Environment Longhu Monitoring Station

[Abstract] Metal elements in water quality are important indicators for evaluating water environmental quality. The content of metal elements directly impair human health and ecological environment safety. This study systematically verified the analytical method for determining Ag, Mn, Sn, Fe and Al in surface water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The results indicate that the calibration curves of Ag, Mn, Sn, Fe, and Al established by this method show good linearity. And the detection and quantification limits of each element were below the required value of standard. The relative standard deviations and recoveries met the standard criteria, demonstrating good precision and accuracy. This study can provide a reliable method verification reference for environmental monitoring institutions and related laboratories in their analytical work.

[Key words] Inductively coupled plasma optical emission spectrometry; Surface water; Ag; Mn; Sn; Fe; Al; Method verification

前言

水是生命之源,其质量直接与生态系统和人类健康息息相关。随着工业化和城市化的飞速发展,一些含有金属的工业废水被排进水体环境,直接导致不同程度的重金属污染。其中的大部分重金属具有高毒性、易富集和难降解等特点,进入人体后可能产生持久性的伤害。近年来,水质中的元素含量已然成为生态环境监测的关键指标。传统金属元素测定方法如分光光度法^[1]、滴定法^[2]、原子吸收光谱法^[3]等,通常一次只能测定单一元素,效率较低,难以满足大批量、多组样品的快速检测需求。而电感耦合等离子体发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)是近几十年来迅速发展起来的元素分析技术^[4]。它利用高温等离子体作为激发光源,具有检测限低、精密度高、线性范围宽、基体干扰小以及可同时分析多元素等显著优点。目前,ICP-OES已成为环境水质、食

品、药品及地质样品中金属元素分析的常规有力工具,被各国标准方法所广泛采纳。

本研究以《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)^[5]为指导,针对《水质32种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776—2015)^[6]进行方法验证。通过测定地表水中的Ag、Mn、Sn、Fe、Al等5种元素含量,评估校准曲线的线性,检出限、测定下限、精密度和准确度等关键指标,验证实验室运用该方法进行水质监测的技术能力。

1 实验部分

1.1 分析方法原理

经过滤或消解的水样注入电感耦合等离子体发射光谱仪后,目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。在一定浓度范围内,其特征谱线的强度与元素的浓度成正比。

表1 多元素标准曲线

元素	截距(a)	斜率(b)	相关系数(R)
Ag	-1.61×10^6	4.99×10^6	0.9999
Mn	-5.89×10^6	4.06×10^6	0.9999
Sn	-1.53×10^6	2.21×10^6	0.9999
Fe	2.75×10^6	2.91×10^6	0.9999
Al	-3.60×10^6	8.17×10^6	0.9999

表2 各元素检出限及测定下限测定数据 单位: mg / L

元素	Ag	Mn	Sn	Fe	Al
1	0.1006	0.0156	0.1066	0.0183	0.1126
2	0.1033	0.0157	0.1038	0.0194	0.1048
3	0.1007	0.0157	0.1057	0.0188	0.1063
4	0.1007	0.0157	0.1106	0.0184	0.1086
5	0.1025	0.0157	0.0989	0.0183	0.1019
6	0.1025	0.0157	0.1060	0.0184	0.1024
7	0.1005	0.0159	0.1099	0.0190	0.1067
平均值 \bar{x}	0.1015	0.0157	0.1059	0.0187	0.1062
标准偏差 SD	0.0012	0.0001	0.0039	0.0004	0.0037
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 MDL	0.0037	0.0003	0.0123	0.0013	0.0116
标准方法检出限	0.03	0.01	0.04	0.01	0.07
测定下限	0.0148	0.0011	0.0492	0.0053	0.0464
标准方法测定下限	0.13	0.06	0.17	0.04	0.28

1.2 主要仪器设备和试剂

实验仪器: Optima 8000型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪, 电加热板。

试剂: Ag、Mn、Sn、Fe、Al多元素混合标准溶液(浓度100mg/L和50mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心), 硝酸(优级纯), 超纯水, 氩气(纯度 $\geq 99.999\%$)。

1.3 分析条件

等离子体发射光谱仪工作参数设置: 发射功率为1300W, 等离子气流量15.0L/min, 辅助气流量0.2L/min, 雾化气流量0.65L/min, 取样器流量1.5mL/min, 清洗时间30s, 延迟时间25s。

Ag、Mn、Sn、Fe、Al元素测定波长分别为: 338.289nm, 257.610nm, 235.485nm, 239.562nm, 396.153nm。

1.4 标准溶液的配制

校准曲线溶液: 将浓度为100mg/L多元素混合标准溶液稀释至10mg/L作为标准使用液, 用1%硝酸溶液作为稀释液, 配置浓度为0.00mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、5.00mg/L的标准溶液, 充分混匀后静置备用。

低、中、高浓度标准溶液: 将浓度为50mg/L多元素混合标准溶液进行稀释, 用1%硝酸溶液定容, 配置浓度为0.20mg/L、2.00mg/L、4.50mg/L的标准溶液, 充分混匀后静置备用。

表3 精密度测定数据 单位: mg / L

元素	标准溶液浓度	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD/%
Ag	0.20	0.2001	0.2019	0.2012	0.2019	0.2030	0.2001	0.2014	0.0011	0.57
Mn		0.1964	0.1993	0.1971	0.1986	0.1982	0.1999	0.1983	0.0013	0.67
Sn		0.2177	0.2165	0.2178	0.2144	0.2146	0.2128	0.2156	0.0020	0.94
Fe		0.1849	0.1837	0.1865	0.1840	0.1854	0.1877	0.1854	0.0015	0.82
Al		0.2091	0.2105	0.2092	0.2128	0.2085	0.2108	0.2102	0.0016	0.75
Ag	2.00	2.0412	2.0515	2.0756	2.0640	2.0521	2.0766	2.0602	0.0143	0.69
Mn		2.0481	2.0310	2.0342	2.0337	1.9926	2.0502	2.0316	0.0207	1.02
Sn		2.0576	2.0429	2.0458	2.0609	2.0391	2.0503	2.0494	0.0085	0.41
Fe		2.0141	2.0052	2.0203	1.9923	1.9968	2.0378	2.0111	0.0167	0.83
Al		2.1076	2.1060	2.1363	2.1383	2.1526	2.1079	2.1248	0.0201	0.95
Ag	4.50	4.6361	4.6023	4.6368	4.6127	4.6441	4.5280	4.6100	0.0433	0.94
Mn		4.5755	4.6019	4.5869	4.6495	4.6095	4.6160	4.6066	0.0257	0.56
Sn		4.5990	4.6010	4.5807	4.5754	4.5804	4.5867	4.5872	0.0106	0.23
Fe		4.6719	4.5471	4.4974	4.5208	4.5675	4.5299	4.5558	0.0616	1.35
Al		4.7713	4.8028	4.8165	4.7977	4.8242	4.7746	4.7979	0.0215	0.45

1.5 样品制备

地表水样品:取50mL地表水样品,加入约2.0mL浓硝酸,置于电热板上加热消解,在不沸腾的情况下,缓慢加热至近干。取下冷却,反复进行这一过程,直至溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后,加入若干毫升硝酸,用超纯水定容至50mL,使溶液保持1%的硝酸酸度。

加标样品:根据所需加标量,依次加入一定体积浓度为50mg/L多元素混合标准溶液,按与制备地表水样品相同的步骤制备加标样品。

空白样品:以超纯水代替样品,按与制备地表水样品相同的步骤进行空白样品的制备。

2 结果和讨论

2.1 校准曲线绘制

按照0.00mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、5.00mg/L的顺序依次上机测试,测量各元素发射强度。以发射强度值为纵坐标,目标元素系列质量浓度为横坐标,建立线性回归方程 $y=a+bx$,绘制各元素校准曲线,结果如表1所示。Ag、Mn、Sn、Fe、Al五种元素校准曲线的相关系数R均为0.9999,符合方法验证中相关系数大于0.995的要求。

2.2 检出限与测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—

2020)要求,此次方法验证各元素的检出限是通过空白样品平行测定7次,测得各元素的浓度,并计算7次平行测定的标准偏差SD,按公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times SD$ 计算方法检出限,按4倍检出限计算得到测定下限。由于空白样品中未检出Ag、Fe、Al三种目标元素,因此采用连续分析7个加标浓度为0.10mg/L的样品来计算Ag、Fe、Al的检出限和测定下限。结果汇总如表2所示。由表2可得,实验测得各元素的检出限及测定下限均低于方法检出限和测定下限,符合方法验证要求。

2.3 方法精密度

依次测定0.20mg/L、2.00mg/L、4.50mg/L三种浓度标准溶液各元素实际含量,分别平行测定6次,并计算各元素的平均值 \bar{x} 、标

准偏差SD和相对标准偏差RSD(计算公式: $RSD\% = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$),结

果如表3所示。由表3可得,Ag、Mn、Sn、Fe、Al元素测得的相对标准偏差范围为0.57%~0.94%、0.56%~1.02%、0.23%~0.94%、0.82%~1.35%、0.45%~0.95%,而标准方法中测得的3种不同浓度标准溶液的相对标准偏差范围为0.2%~20.0%、0.1%~6.8%、0.1%~10.4%,表明此次试验具有良好的精密度,符合方法验证要求。

2.4 方法准确度

表4 标准溶液准确度

元素	回收率/%	回收率/%	回收率/%	标准方法要求回收率%
	0.20 mg/L	2.00 mg/L	4.50 mg/L	
Ag	100.1~101.5	102.1~103.8	100.6~103.2	90~110
Mn	98.2~100.0	99.6~102.5	101.7~103.3	
Sn	106.4~108.9	102.0~103.0	101.7~102.2	
Fe	91.9~93.9	99.6~101.9	99.9~103.8	
Al	104.3~106.4	105.3~107.6	106.0~107.2	

表5 标准溶液准确度 单位: mg/L

样品	元素	1	2	3	4	5	6	加标回收率/%
地表水	Ag	-0.0009	-0.0012	-0.0007	-0.0013	-0.0013	-0.0018	/
	Mn	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0017	0.0016	/
	Sn	0.0197	0.0158	0.0180	0.0219	0.0212	0.0220	/
	Fe	0.0084	0.0052	0.0056	0.0089	0.0072	0.0068	/
	Al	0.0344	0.0353	0.0309	0.0335	0.0337	0.0322	/
地表水加标 0.20	Ag	0.2033	0.2010	0.2058	0.2020	0.2005	0.2020	100.9~103.5
	Mn	0.2100	0.2048	0.2061	0.2036	0.2060	0.2053	101.0~104.2
	Sn	0.2318	0.2284	0.2261	0.2199	0.2218	0.2138	97.0~106.0
	Fe	0.2065	0.2080	0.2078	0.2068	0.2045	0.2089	98.8~101.0
	Al	0.2602	0.2538	0.2507	0.2588	0.2536	0.2538	108.7~113.5
地表水加标 0.50	Ag	0.4663	0.4702	0.4645	0.4639	0.4652	0.4662	93.0~94.3
	Mn	0.5024	0.5068	0.5046	0.4966	0.5007	0.4985	99.0~101.0
	Sn	0.5025	0.4974	0.5013	0.4912	0.5248	0.4993	94.3~101.0
	Fe	0.4816	0.4874	0.4836	0.4800	0.4818	0.4865	94.6~96.1
	Al	0.5190	0.5278	0.5245	0.5229	0.5276	0.5277	97.1~98.9

2.4.1标准溶液准确度

根据2.3精密测试情况,低、中、高浓度标准溶液的相对误差RE,即回收率,汇总如表4所示。可得低、中、高浓度标准溶液Ag、Mn、Sn、Fe、Al五种元素的回收率均在方法要求的90~110%

范围内,满足方法开展的要求。

2.4.2地表水实际样品的准确度

依次测定地表水、地表水加标0.20mg/L、地表水加标0.50mg/L水样中各元素实际含量,分别平行测定6次,并计算样

品中各元素加标回收率,汇总如表5所示。经准确度测试,地表水加标样品中Ag、Mn、Sn、Fe、Al五种元素两种浓度含量的加标回收率均在方法要求的70~120%范围内,满足方法开展的要求。

3 结论

本次研究对ICP-OES测定地表水中银、锰、锡、铁、铝的方法进行验证。结果表明,通过该方法建立的Ag、Mn、Sn、Fe、Al校准曲线具有良好的线性关系,相关系数均大于0.9999。Ag、Mn、Sn、Fe、Al元素的检出限及测定下限均低于方法的检出限和测定下限,测得的相对标准偏差范围为0.57%~0.94%、0.56%~1.02%、0.23%~0.94%、0.82%~1.35%、0.45%~0.95%,标准溶液和实际样品的加标回收率均满足要求,表明该方法具有良好的精密度和准确度。因此实验室已能满足《水质32种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ776-2015)中Ag、Mn、Sn、Fe、Al五种元素的分析测试要求。

[参考文献]

[1]水质镍的测定丁二酮肟分光光度法:GB 11910-89[S].北京:中国环境科学出版社,1989.

[2]水质钙和镁总量的测定EDTA滴定法:GB 7477-87[S].北京:中国环境科学出版社,1987.

[3]水质铜、锌、铅、镉的测定原子吸收分光光度法:GB7475-87[S].北京:中国环境科学出版社,1987.

[4]范博文,黄秀,高光晔,等.电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)发展与应用[J].中国无机分析化学,2025,15(3):363-381.

[5]辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2005:225-229.

[6]环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168-2020[S].北京:中国环境科学出版社,2020.

[7]水质32种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法:HJ 776-2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.

作者简介:

郑奕涛(1996--),男,广东汕头人,硕士,研究方向:生态环境监测、生态环境保护。