

ICP-MS 测定水中 6 种元素方法确认与验证

张晓花

青岛市生态环境局西海岸新区分局

DOI:10.12238/eep.v6i2.1740

[摘要] 本文主要研究了使用电感耦合等离子体质谱法测定水中铜、锌、铅、镉、铬、镍6种重金属元素的方法验证与精密度评价。实验结果表明:标准曲线范围、检出限、精密度和准确度均符合《水质65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法HJ700-2014》要求。

[关键词] 电感耦合等离子体质谱法; 重金属元素; 方法验证; 精密度

中图分类号: TL61+2 **文献标识码:** A

Confirmation and Verification of ICP-MS Method for Determination of Six Elements in Water

Xiaohua Zhang

West Coast New Area Branch, Qingdao Municipal Bureau of Ecology Environment

[Abstract] In this paper, the validation and precision evaluation of a inductively coupled plasma-mass spectrometry method for the determination of copper, zinc, lead, cadmium, chromium and nickel in water were studied. The results showed that the range of the standard curve, detection limit, precision and accuracy met the requirements of "Water quality - Determination of 65 Elements - Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry HJ700-2014".

[Key words] inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); heavy metal element; method validation; precision

引言

重金属是指密度大于5克每立方厘米的金属(一般指密度大于4.5克每立方厘米的金属)。约有45种,一般都是属于过渡元素。如铜、铅、锌、铁、钴、镍、锰、镉、汞、钨、钼、金、银等。尽管锰、铜、锌等重金属是生命活动所需要的微量元素,但是大部分重金属如汞、铅、镉等并非生命活动所必须,而且所有重金属超过一定浓度都对人体有毒。随着经济的不断发展,采矿、金属冶炼、化学电镀、造纸、印刷等行业迅速发展,大量金属元素排放到环境水体中,并且由于重金属富集性的特点,几乎很难在环境中降解,环境中的重金属含量不断增加^[1]。居民的饮用水重金属超标或者食物中重金属富集,将会严重危害人民的身体健康。

因此,准确测定水中重金属含量十分重要。目前水中重金属常用的检测方法有紫外-可见分光光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(简称ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(简称ICP-MS)。其中,以电感耦合等离子体质谱法灵敏度和准确度最高,尤其是可以多元同时检测这一优势,使之成为重金属检测的主要方法^[1]。

1 主要仪器与试剂

1.1 主要仪器

电感耦合等离子体质谱仪(简称ICP-MS),生产厂家为美国PerkinElmer,仪器型号为NexION 300X。

1.2 主要试剂

铜、锌、铅、镉、铬、镍6种重金属元素的标准溶液和标准样品生产厂家为环境保护部标准样品研究所;内标为含有Bi、Ge、In、Li、Sc、Tb、Y的混合溶液, $\rho=10\text{mg/L}$,生产厂家为PerkinElmer;调谐溶液含有Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U, $\rho=1\mu\text{g/L}$,生产厂家为PerkinElmer;硝酸为优级纯,氩气、氦气纯度均在99.999%以上。

1.3 实验原理

质谱仪是利用电磁学原理,使带电的样品离子按质荷比进行分离的装置。离子电离后经加速进入磁场中,其动能与加速电压及电荷 z 有关,即

$$zeU=1/2mv^2$$

其中 z 为电荷数, e 为元电荷($e=1.60\times 10^{-19}\text{C}$), U 为加速电压, m 为离子的质量, v 为离子被加速后的运动速度。

具有速度 v 的带电粒子进入质谱分析器的电磁场中,根据所选择的分离方式,最终实现各种离子按 m/z 进行分离。

1.4 实验过程

表 1 检出限标准工作曲线

浓度 信号值 元素	0	0.5	1.0 μ	5.0	10.0	20.0	40.0	50.0	r
	μ g/L	μ g/L	g/L	μ g/L	μ g/L	μ g/L	μ g/L	μ g/L	
Cu	2133	3145	6037	19323	36150	70892	138397	171936	0.9999
Zn	3043	4939	5164	7951	11001	17161	29385	35399	0.9999
Cr	338	454	775	2468	4530	8952	17448	20932	0.9999
Ni	187	928	1654	7751	14503	28437	56509	69769	1.0000
Pb	71718	24901	27102	58841	96134	169668	322628	396915	0.9999
Cd	135	591	1207	5128	10133	19678	40220	49768	0.9999

表 2 方法检出限测定结果

元素	测定结果 (μ g/L)							平均值 (μ g/L)	标准 偏差	t 值	检出限 (μ g/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
Cu	0.0028	0.0030	0.0026	0.0032	0.0034	0.0026	0.0022	0.0028	0.0004	3.143	0.001
Zn	3.274	3.320	3.329	3.219	3.475	3.446	3.504	3.367	0.11	3.143	0.34
Cr	0.120	0.093	0.080	0.084	0.076	0.093	0.083	0.090	0.015	3.143	0.05
Ni	0.0066	0.0014	0.0083	0.0084	0.0026	0.0019	0.0020	0.0044	0.003	3.143	0.01
Pb	2.554	2.595	2.613	2.622	0.641	2.591	2.579	2.599	0.029	3.143	0.09
Cd	0.036	0.042	0.048	0.045	0.052	0.051	0.043	0.045	0.006	3.143	0.02

表 3 高浓度标准工作曲线

浓度 mg/L 响应值 元素	0	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25	0.5	r
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
Cu	2019	18961	36042	87574	168179	335442	819482	1605003	0.9999
Zn	2999	5986	8961	16882	29766	55923	141006	326740	0.9999
Cr	294	2324	4398	10538	20131	39946	96095	182097	1.0000
Ni	187	7093	14043	35119	68272	136829	333476	642850	0.9999
Pb	67790	103062	140008	250504	423130	781422	1807118	3554898	1.0000
Cd	125	4777	9512	23489	45589	91544	232766	489413	0.9999

表 4 精密度测试数据

平行样 编号 元素	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏 差 S (mg/L)	相对标准偏 差 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6			
Cu	0.048	0.047	0.046	0.047	0.046	0.047	0.047	0.00075	1.6
Zn	0.047	0.047	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.00052	1.1
Cr	0.048	0.048	0.048	0.047	0.047	0.047	0.048	0.00055	1.2
Ni	0.048	0.048	0.047	0.047	0.047	0.047	0.047	0.00052	1.1
Pb	0.047	0.045	0.044	0.045	0.044	0.044	0.045	0.0012	2.6
Cd	0.052	0.051	0.050	0.050	0.050	0.049	0.050	0.0010	2.0

表 5 精密度测试数据

平行样编号 元素	测定结果(mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 S (mg/L)	相对标准偏差 RSD(%)
	1	2	3	4	5	6			
Cu	0.227	0.234	0.227	0.232	0.233	0.232	0.231	0.0031	1.3
Zn	0.223	0.230	0.225	0.228	0.229	0.227	0.227	0.0026	1.1
Cr	0.230	0.237	0.231	0.236	0.238	0.237	0.235	0.0034	1.5
Ni	0.229	0.235	0.230	0.234	0.236	0.235	0.233	0.0029	1.2
Pb	0.242	0.249	0.247	0.254	0.256	0.254	0.250	0.0053	2.1
Cd	0.242	0.248	0.246	0.247	0.249	0.244	0.246	0.0026	1.1

表 6 精密度测试数据

平行样编号 元素	测定结果(mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 S (mg/L)	相对标准偏差 RSD(%)
	1	2	3	4	5	6			
Cu	0.475	0.478	0.486	0.471	0.487	0.490	0.481	0.0076	1.6
Zn	0.457	0.460	0.464	0.455	0.460	0.468	0.461	0.0047	1.0
Cr	0.465	0.467	0.472	0.461	0.475	0.477	0.470	0.0062	1.3
Ni	0.465	0.465	0.470	0.458	0.471	0.475	0.467	0.0060	1.3
Pb	0.502	0.502	0.506	0.498	0.511	0.509	0.505	0.0049	1.0
Cd	0.497	0.498	0.499	0.486	0.497	0.497	0.496	0.0048	1.0

表 7 正确度测试数据

平行样 编号 元素	测定结果 (mg/L)						平均 值	相对误 差 %	标准样品范围 (mg/L)	是否合 格
	1	2	3	4	5	6				
Cu	0.527	0.532	0.524	0.520	0.522	0.516	0.524	3.0	0.540±0.026	是
Zn	0.759	0.762	0.760	0.772	0.787	0.776	0.769	1.4	0.780±0.038	是
Cr	0.252	0.255	0.249	0.262	0.268	0.265	0.258	1.4	0.255±0.017	是
Ni	0.327	0.330	0.323	0.341	0.348	0.345	0.336	1.0	0.339±0.025	是
Pb	0.458	0.460	0.454	0.466	0.458	0.459	0.459	2.5	0.448±0.020	是
Cd	0.114	0.116	0.113	0.118	0.120	0.119	0.117	1.1	0.118±0.005	是

表 8 正确度测试数据

平行样 编号 元素	测定结果 (mg/L)						平均 值	相对误 差 %	标准样品范围 (mg/L)	是否合 格
	1	2	3	4	5	6				
Cu	0.581	0.582	0.587	0.587	0.585	0.582	0.584	4.7	0.613±0.035	是
Zn	0.683	0.679	0.689	0.686	0.692	0.698	0.688	1.4	0.698±0.030	是
Cr	0.361	0.343	0.353	0.351	0.355	0.361	0.354	1.7	0.348±0.020	是
Ni	0.196	0.188	0.187	0.188	0.189	0.193	0.190	2.5	0.195±0.010	是
Pb	0.254	0.248	0.249	0.248	0.251	0.254	0.251	3.2	0.259±0.014	是
Cd	0.128	0.124	0.125	0.124	0.126	0.127	0.126	1.8	0.128±0.006	是

表9 正确度测试数据

平行样 编号 元素	测定结果 (mg/L)						平均值	相对误差 %	标准样品范围 (mg/L)	是否合格
	1	2	3	4	5	6				
Cu	0.378	0.382	0.381	0.382	0.383	0.379	0.381	4.8	0.400±0.026	是
Zn	0.488	0.484	0.484	0.481	0.485	0.483	0.484	1.8	0.493±0.024	是
Cr	0.308	0.310	0.310	0.308	0.310	0.310	0.309	2.1	0.303±0.016	是
Ni	0.156	0.157	0.156	0.156	0.157	0.156	0.156	0.4	0.157±0.010	是
Pb	0.140	0.141	0.143	0.140	0.142	0.140	0.141	7.2	0.152±0.012	是
Cd	0.137	0.135	0.136	0.132	0.134	0.133	0.134	3.9	0.140±0.008	是

1.4.1 仪器日常性能检查与优化

仪器开机点炬稳定15min后,用调谐液对仪器进行日常性能检查与优化。灵敏度符合测试要求;氧化物小于3%,双电荷小于3%;质量数220背景小于1cps;精密度小于3%,结果为passed,结束调谐。

1.4.2 分析方法建立

选择定量分析方法-内标法。

1.4.3 标准工作曲线制定

依次配制系列标准溶液,依次进行测定。

1.4.4 样品测定

对空白溶液、不同浓度标准样品和实际样品进行测定。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限的确认

检出限标准工作曲线见表1,铜、锌、铅、镉、铬、镍6种元素线性关系良好。根据《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ168-2020)进行方法检出限的确认,结果见表2。由表2可知,6种元素的检出限测定值均满足《水质65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ700-2014)中的测定要求^[2]。

2.2 方法精密度的确认

高浓度标准工作曲线见表3,铜、锌、铅、镉、铬、镍6种元素线性关系良好。根据《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ168-2020)进行方法精密度测定,结果见表4-6。由表4-6可知,6种元素的相对偏差均满足《水质65种元素的测定电感耦合

等离子体质谱法》(HJ700-2014)中规定的测定要求^[3]。

2.3 方法正确度测试

根据《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ168-2020)进行方法正确度测定,对6种元素的混合有证标准样品进行分析,结果见表7-9。由表7-9可知,验证的3组6种元素的混合有证标准样品测定均在合格范围。

3 结论

本文对电感耦合等离子体质谱法测定水中铜、锌、铬、镍、铅、镉6种元素进行方法确认和验证。实验结果表明,标准工作曲线线性良好,检出限、精密度和正确度均满足《水质65种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》(HJ700-2014)中规定的测定要求,确认本实验室具备该方法的能力。

[参考文献]

[1]魏瑞丽.ICP-MS法测定水质12种元素方法确认与验证[J].绿色科技,2019,(18):105-106+110.

[2]孙建丽.ICP-MS法测定4种金属元素方法确认分析[J].科技风,2020,(20):134.

[3]王万萍,王琴,殷华.基于电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中6种重金属元素[J].皮革制作与环保科技,2022,3(14):60-62.

作者简介:

张晓花(1983--),女,汉族,山东济宁人,硕士,副高级,研究方向:环境监测。