

ICP-MS 测定饮用水源中的钼、钴、铍、锑、镍、钡、钒、钛和铊等 9 种特定项目

姚琳^① 王志伟
(杭州市环境监测中心站 杭州市杭大路 4 号 310007)

摘 要 采用电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)测定水中的钼、钴、铍、锑、镍、钡、钒、钛、铊等 9 种元素。结果表明,各元素检出限 0.005—0.07 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,满足饮用水源分析要求;空白加标回收率 94.2%—106.0%,相对标准偏差 RSD<4.0%, $n=9$)。样品加标回收率 93.8%—110.0%,该方法高效、简便、线性范围宽,适用于饮用水源水质分析。

关键词 电感耦合等离子体-质谱法;饮用水源;特定元素
中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2011)04-4852-04

1 引言

钼、钴、铍、硼、锑、镍、钡、钒、钛、铊(Mo、Co、Be、B、Sb、Ni、Ba、V、Ti、Tl)等 10 种元素是《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中“集中式生活饮用水地表水源地特定项目”80 项里规定的无机及金属元素,是进行集中式生活饮用水地表水源地水质评价时供选择确定的特定项目^[1]。表 1 中列举了上述元素的环境质量浓度限值及其在天然水中的含量。

表 1 各元素的浓度限值及其在天然水中的含量

元素	Mo	Co	Be	Sb	Ni	Ba	V	Ti	Tl
GB3838-2002 浓度 限值($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ^[1]	0.0700	1.0000	0.0020	0.0050	0.0200	0.7000	0.0500	0.1000	0.0001
天然水中含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.20—2.00	0.02—1.00	0.01—0.70	—0.20	—1.00	—10.00	1.00—10.00	<100	<0.10

目前,金属元素的测定方法有分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法、ICP-AES、ICP-MS、催化极谱法等。但分光光度法只能单元素测定,速度慢、效率低,除石墨炉原子吸收分光光度法外,分光光度法无法满足痕量分析的要求;ICP-AES 虽能进行多元素同时测定,但对某些标准限值较低的元素(如 Be、Tl 等),必须通过样品浓缩前处理,才能满足饮用水源的水质评价要求。

本文采用 ICP-MS 测定水中的钼、钴、铍、锑、镍、钡、钒、钛、铊等 9 种元素,该方法高效、简便、线性范围宽,适用于饮用水源水质分析,已被《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)列为标准检验方法^[2,3]。

① 联系人, 电话: (0571) 87998257; 传真: (0571) 87965275; E-mail: sunningsmile@163.com
作者简介: 姚琳(1978—),女,湖北省荆门市人,工程师,硕士研究生,主要从事环境监测领域重金属元素光谱分析技术的应用和研究工作。
收稿日期: 2010-11-20; 接受日期: 2010-12-16

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

XII Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)。

仪器主要参数条件: 射频功率 1300W, 采样深度 150, 雾化气流速 $0.8\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 冷却气流速 $13.0\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气流速 $1.00\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采样接口 Xt 镍锥。

混合标准贮备液: 含有 Mo、Co、Be、Sb、Ni、Ba、V、Ti、Tl 等元素 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 混标(介质 HNO_3 $2.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 质谱调谐液: Ba、Be、Bi、Ce、Co、In、Li、Ni、Pb、U 浓度为 $10\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (美国 Thermo Fisher 公司); Rh 单标液($1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院), 介质 10% HNO_3 ; 硝酸: 65%—68% 优级纯。实验用水为纯水(电阻率大于 $18.0\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

混合标准使用液的配制: 将上述混合标准贮备液用 1% 硝酸逐级稀释, 配制成含各待测元素浓度为 $500\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准使用液;

Rh 内标使用液: 浓度 $10\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 由上述 $1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Rh 单标逐级稀释配制。

空白加标溶液的配制: 取上述混合标准贮备液 2.00、18.0 mL 至 100 mL 容量瓶中用 1% 硝酸定容、摇匀, 配制校准曲线最高点浓度值的 0.1、0.9 倍的试样, 即待测元素的浓度为 $10.0\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $90.0\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 实验方法

2.2.1 混合标准系列溶液的配制

将 2.1 节中混合标准使用液用 1% 硝酸稀释, 配制成含有各待测元素浓度为 1.00、5.00、10.0、50.0、 $100\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准系列溶液。

2.2.2 样品预处理

取一定体积的水样自然沉降 30 min, 取上层非沉降部分均匀样品, 加入硝酸若干, 使溶液保持 $\text{pH} < 2$ 的硝酸酸度。与样品按同一方法制备空白溶液。

2.2.3 分析步骤

开机, 启动真空系统, 待仪器真空度达到要求后, 点火, 用 2.1 节中质谱调谐液调整仪器各项指标, 使灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求后, 编辑方法, 在线引入 2.1 节内标溶液, 待仪器稳定后, 将试剂空白、标准系列、样品溶液等分别引入测定。

3 结果与讨论

3.1 校准曲线

测定 2.2.1 节中混合标准系列溶液, 以仪器响应值为纵坐标, 以标准溶液中待测元素浓度为横坐标, 绘制各元素校准曲线, 有关数值见表 2, 可以看出该方法线性极好, 在校准曲线内各元素的线性相关系数均在 4 个 9 以上。

3.2 方法检出限和测定下限

根据《全球环境监测系统水监测操作指南》, 采用 4.6 倍空白平行测定标准偏差(重复测定 20 次)作为该项目的检出限(DL)。美国 EPA SW-846 规定 4DL 为定量下限(RQL), 即 4 倍检出限作为测定下限。具体结果如表 3 所示, 与表 1 比较可知, 该方法各元素的检出限和测定下限均能满足 GB3838-2002 浓度限值要求。

表 2 各元素的校准曲线

元素	响应值(cps)	浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)						校准曲线参数 $y=bx+a$		
		0.00	1.00	5.00	10.0	50.0	100	r	b	a
95Mo	14.1	3.17×10 ³	1.55×10 ⁴	3.23×10 ⁴	1.60×10 ⁵	3.19×10 ⁵	0.9999	3.20×10 ³	14.1	
59Co	14.8	4.32×10 ³	2.14×10 ⁴	4.24×10 ⁴	2.14×10 ⁵	4.30×10 ⁵	0.9999	4.30×10 ³	14.8	
9Be	1.11	571	2.72×10 ³	5.71×10 ³	2.85×10 ⁴	5.74×10 ⁴	0.9999	574	1.11	
121Sb	24.3	5.50×10 ³	2.64×10 ⁴	5.27×10 ⁴	2.64×10 ⁵	5.25×10 ⁵	0.9999	1.98×10 ³	24.2	
60Ni	60.8	929	4.41×10 ³	8.60×10 ³	4.34×10 ⁴	8.61×10 ⁵	0.9999	861	60.8	
137Ba	922	3.35×10 ³	1.41×10 ⁴	2.72×10 ⁴	1.32×10 ⁵	2.65×10 ⁵	0.9999	2.63×10 ³	922	
51V	570	9.07×10 ³	4.63×10 ⁴	9.11×10 ⁴	4.55×10 ⁵	9.09×10 ⁵	0.9999	9.09×10 ³	405	
47Ti	11.1	267	1.29×10 ³	2.31×10 ³	1.28×10 ⁴	2.56×10 ⁴	0.9999	256	11.1	
205Tl	77.8	1.79×10 ⁴	9.75×10 ⁴	2.08×10 ⁵	1.02×10 ⁶	2.05×10 ⁶	0.9999	2.05×10 ⁴	77.8	

表 3 各测定元素检出限及测定下限 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $n=20$)

元素	95Mo	59Co	9Be	121Sb	60Ni	137Ba	51V	47Ti	205Tl
检出限DL	0.05	0.005	0.005	0.005	0.03	0.04	0.01	0.07	0.01
测定下限	0.20	0.020	0.020	0.020	0.12	0.16	0.04	0.28	0.04

3.3 准确度和精密度

3.3.1 0.1C 和 0.9C 空白加标溶液

多次重复测定校准曲线最高点浓度值 C 的 0.1、0.9 倍浓度的试样,通过计算其回收率可评价方法的准确度,计算相对标准偏差可评价方法的精密度。

重复测定 0.1C 和 0.9C 空白加标溶液 9 次,结果列于表 4、表 5。各元素测定结果回收率在 94.2%—106.0% 之间,相对标准偏差均在 4.0% 以内。

表 4 0.1 倍($10\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)空白加标回收测定结果及精密密度 ($n=9$)

元素	95Mo	59Co	9Be	121Sb	60Ni	137Ba	51V	47Ti	205Tl
测定均值($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	9.54	9.88	9.54	9.95	9.98	10.0	9.42	9.52	10.6
平均回收率(%)	95.4	98.8	95.4	99.5	99.8	100.2	94.2	95.2	106.0
相对标准偏差RSD(%)	2.5	0.5	1.0	0.4	0.8	0.3	0.3	1.3	3.9

表 5 0.9 倍($90\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)空白加标回收测定结果及精密密度 ($n=9$)

元素	95Mo	59Co	9Be	121Sb	60Ni	137Ba	51V	47Ti	205Tl
测定均值($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	87.6	89.4	88.2	90.1	89.7	89.2	89.6	90.5	85.4
平均回收率(%)	97.3	99.3	98.0	100.0	99.6	99.1	99.5	100.0	94.9
相对标准偏差RSD(%)	2.3	0.4	2.3	0.5	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4

3.3.2 样品加标回收

选取某地表水样品进行加标回收,取两份平行样(1 号、2 号)分别加入各待测元素,回收率结果如表 6。结果表明,样品加标回收率在 93.8%—110.0% 之间,加标平行样的相对标准偏差在 4.0% 以内。

表 6 样品加标回收(加标量 $10\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

元素	95Mo	59Co	9Be	121Sb	60Ni	137Ba	51V	47Ti	205Tl
未加标样品($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.89	0.60	0.50	3.83	11.1	76.4	2.43	3.31	0.31
加标量($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	5.00	1.00	1.00	5.00	10.0	100.0	5.00	5.00	1.00
1 号样品加标回收量($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.58	1.59	1.52	8.92	20.6	186.4	7.40	8.19	1.35
回收率(%)	93.8	99.0	102.0	101.8	95.0	110.0	99.4	97.6	104.0
2 号样品加标回收量($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.63	1.61	1.59	9.05	20.7	182.6	7.38	8.25	1.32
回收率(%)	94.8	101.0	109.0	104.4	96.0	106.2	99.0	98.8	101.0
平行样 RSD(%)	0.5	0.9	3.2	1.0	0.3	1.5	0.2	0.5	1.6

3. 4 实际应用

本方法已在近期的杭州市饮用水源监测中提供上述元素的测定结果。

4 结 论

采用电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS) 测定水中的钼、钴、铍、锑、镍、钡、钒、钛、铊等 9 种元素, 高效、简便、线性范围宽, 检出限、准确度和精密度均能满足饮用水源分析要求, 适用于饮用水源水质分析。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家标准. 地表水环境质量标准[S] . GB 3838-2002. 北京: 中国标准出版社, 2002. 1—4.
[2] 中华人民共和国国家标准. 生活饮用水 卫生标准[S] . GB 5749-2006. 北京: 中国标准出版社, 2007. 7.
[3] 中华人民共和国国家标准. 生活饮用水标准检验方法 金属指标[S] . GB/T 5750. 6-2006. 北京: 中国标准出版社, 2007. 7—12.

Determination of Trace Mo, Co, Be, Sb, Ni, Ba, V, Ti and Tl
in Water by ICP-MS

YAO Lin WANG Zhi-Wei
(Hangzhou Environmental Monitoring Center , Hangzhou 310007, P. R. China)

Abstract The trace elements in water, including molybdenum, cobalt, beryllium, antimony, nickel, barium, vanadium, titanium and thallium, were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) . The limitation of detection for elements were 0. 005—0. 07 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, which met the need of drinking water source analysis. The black standard addition recovery were 94. 2% —106. 0% . The relative standard deviations($n= 9$) were under 4. 0% . The sample standard addition recovery were 93. 8% —110. 0% . This method is simple, rapid, accurate characteristics, and that suits to analyze the quality of drinking water and its source analysis.

Key words ICP-MS; Drinking Water Source; Special Elements

这真是令人啼笑皆非
——由重大发明写成的论文被判为“没有发表价值”
欢迎作者将被他刊拒绝的佳作再投本刊

在物理学的科技成就中, 激光可算是仅次于核能的 1 项重大发明创造。第 1 台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见本刊《邮票上的科学家——佼佼者之路》一书中之 M4) 发明的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文, 理由是: 这是微波激光物理方面的文章, 对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着, 梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志, 这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来, 梅曼被列入美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训, 本刊收到的论文, 即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突, 只要是言之有理, 也给予发表。因为“仁者见之谓之仁, 智者见之谓之智”(《周易·系辞上》), 不同人从不同角度看问题, 难免不同。我们欢迎作者将被他刊判为“没有发表价值”的佳作, 再投本刊。

繁荣学术交流事业, 需要“宽容”精神!