

分析测试

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

李小辉*, 袁润蕾, 韩 瑞, 张 芳, 冯兰慧, 王亚萍, 张辰子

(河南省地质局地质灾害防治中心, 自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南 郑州 450012)

摘要:建立了电感耦合等离子体质谱法同时测定水体中铬、铜、锌、铅、镉、镍、钼 7 种重金属元素含量的分析方法,在最佳的分析条件下,在一定的浓度范围内所分析的 7 种重金属元素具有良好的线性关系,相关系数均大于 0.999 9,方法检出限为 0.03~0.11 $\mu\text{g/L}$ 。对水质标准物质进行测定,各元素的测定值与认定值之间无显著性误差,测定结果的相对标准偏差 $RSD(n=6)$ 为 0.67%~4.08%;通过对实际样品进行加标回收实验,加标回收率为 94.0%~107%;同时还对不同类型的水样进行分析,结果表明该方法具有较宽的动态线性范围,可满足各种类型水样中多种重金属元素的同时测定。

关键词:电感耦合等离子体质谱法;水体;重金属

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)01-0256-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.044

Study on determination of seven heavy metal elements in water by
inductively coupled plasma mass spectrometryLI Xiao-hui*, YUAN Run-lei, HAN Rui, ZHANG Fang, FENG Lan-hui,
WANG Ya-ping, ZHANG Chen-zi(Geological Hazard Prevention and Control Center of Henan Geological Bureau, Key Laboratory of Precious Metals
Analysis and Exploration Technology of the Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: A method is established for simultaneous determination of Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, and Mo in water by inductively coupled plasma mass spectrometry. Under the optimal analysis conditions, these seven heavy metal elements analyzed show good linear relationships within a certain concentration range, with correlation coefficients greater than 0.999 9 and detection limits ranging from 0.03–0.11 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. As this method is used to determine the water quality standard substances, there are no significant errors between the measured values and the recognized values of each element. The relative standard deviation (RSD) of the measurement results is 0.67%–4.08% ($n=6$). Through the spiked recovery test on the actual sample, the spiked recovery rate is 94.0%–107%. Meanwhile, this method is also used to analyze different types of water samples, indicating that this method has a wide dynamic linear range and can meet the determination of multiple heavy metal elements in various types of water samples.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; water sample; heavy metal

近年来,随着城市化进程的加快和工农业的迅猛发展,各类水体重金属污染日趋加剧,由于重金属具有生物富集性、毒性和难降解性等特点,一旦进入水生生态系统后,往往难以清除,会影响水中动植物的存在,并且会通过食物链在生物体内富集,最后进入人体,引发诸如水俣病、骨痛病等疾病,严重危害人类的身体健康^[1-3]。随着生态文明建设的推进,环境污染问题已成为人们关注的热点,国家对环境污染问题的重视度也越来越高,不断加强水污染的治理和监测,因此,准确、高效地测定水体中重金属含量对环境保护和水质评价都具有重要的指导意义。

目前常用的重金属元素分析方法有分光光度法^[4]、原子吸收光谱法^[5]、原子荧光光谱法^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[7-8]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[9-11]等。分光光度法前处理复杂,需萃取、浓缩富集或抑制干扰;原子吸收光谱法不能进行多组分或多元素分析,线性范围窄,基体干扰大、测定多个元素耗时较长,工作效率低,难以满足大批量、多样化环境样品的监测;原子荧光光谱法分析元素具有针对性,覆盖不全面,一般检测水质样品中汞、砷、硒等元素,对于其他的重金属元素几乎无测试效果;电感耦合等离子体发射光

收稿日期:2024-04-15;修回日期:2024-11-01

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1804805);豫地矿青科创项目([2020]9号)

作者简介:李小辉(1982-),女,硕士,高级工程师,主要从事地质、环境样品分析研究,通讯联系人,122825954@qq.com。

谱法虽然可以对多元素同时分析,但仪器灵敏度低,适合高含量样品的分析,对于低含量金属元素很难准确测定;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、检出限低、可以多元素同时分析、检测速度快、线性范围广等优点,尤其在痕量重金属元素分析方面具有独特的优越性,已成为环境监测领域中痕量及超痕量元素分析常用手段^[12-15]。

本文中通过优化仪器参数,采用内标在线校正,消除质谱干扰等,建立了电感耦合等离子体质谱法同时测定水体中铬、铜、锌、铅、镉、镍、钼 7 种重金属元素的分析方法,具有良好的精密度和准确度,能满足环境水体中不同浓度多种重金属元素的同时快速测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X-Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司),仪器工作参数见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

工作条件	数值	工作条件	数值
入射功率/W	1350	采样锥/mm	1.1
反射功率/W	2.0	截取锥/mm	0.7
采样时间/s	50.0	停留时间/ms	10
分辨率(峰高)/u	0.75	采样深度/mm	150
扫描方式	跳峰	每个质子通道数	3
载气流速/(L·min ⁻¹)	1.20	扫描次数/次	50
样品提升率/(mL·min ⁻¹)	1.2	雾化器流速/(L·min ⁻¹)	0.85

铜、锌、镉、铅、铬、镍、钼多元素混合标准储备溶液(国家标准物质研究中心)、水质标准物质 GSB 07-3186—2014 200938、GSB 07-3186—2014 200939、GSB 07-3177—2014 203807、GSB 07-3177—2014 203808(生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所);Ge、In、Rh、Re 内标溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);Li、Co、In、U 质谱调谐液(美国 Thermo 公司)。

硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用水均为超纯水机制得的超纯水(电阻率为 18 MΩ·cm);氩气为高级纯(质量分数大于 99.99%)。

1.2 方法原理

经预处理后的水样品由载气带入电感耦合等离子体质谱仪中,在雾化系统中雾化后,以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道,在高温和惰性气体中被

充分蒸发、解离、原子化和电离,转化成带电荷的正离子经离子采集系统进入质谱仪,质谱仪根据离子的质荷比及元素的质量数进行分离并定性、定量地分析。在一定浓度范围内,各元素所对应的信号响应值与浓度呈正比。

1.3 标准工作溶液的配制

将铜、锌、镉、铅、铬、镍、钼多元素混合标准储备溶液用体积分数 3% 的硝酸溶液逐级稀释配制成系列标准工作溶液,标准工作溶液中铜、锌、铅、铬、镍的浓度分别为 0.0、1.0、5.0、10、50.0、100、500、1 000 μg/L;镉、钼的浓度分别为 0.0、0.1、0.50、1.00、5.00、10.0、50.0、100、500 μg/L。

1.4 水样预处理

按照标准规范对样品进行采集后,对于一般地下水、地表水、饮用水等清洁的水样,直接需加入硝酸酸化至 pH<2;悬浮物多或浑浊的水样,需用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,弃去初始的滤液 50 mL,然后加入适量的硝酸调节至 pH<2。

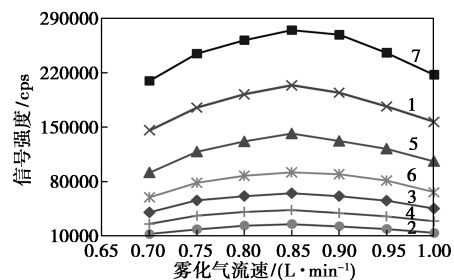
1.5 样品测定

仪器开机稳定 20 min 后,用 2 μg/L 的 Li、Co、In、U 质谱调谐液对仪器参数进行优化,使仪器的灵敏度、分辨率、氧化物和双电荷等参数满足实验要求后,以 Rh 作为内标溶液由三通在线引入,与待测样品同时进样进行测定。将试剂空白、标准系列、样品溶液、质控样品分别进行测定。

2 结果与讨论

2.1 雾化气流速的选择

雾化气流速是影响待测元素灵敏度的重要因素,固定仪器其他测定条件,将雾化气流速分别设定为 0.70、0.80、0.85、0.90、0.95、1.0 L/min,考察雾化气流速对待测元素信号强度及氧化物产率、双电荷产率的影响,结果见图 1。由图 1 可知,各元素的信号强度均是随着雾化气流量增大而增强,而后又随之下降;在雾化气流量为 0.85 L/min 时各元素信



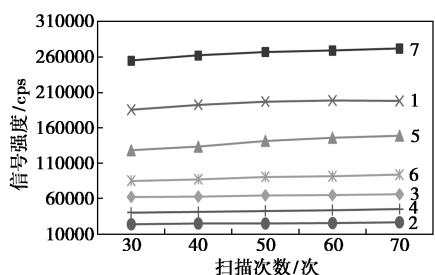
1—Cr; 2—Ni; 3—Cu; 4—Zn; 5—Mo; 6—Cd; 7—Pb

图 1 雾化气流速对信号强度的影响

号强度最强,同时,氧化物产率和双电荷产率随着雾化气流量增加而增大,且在雾化气流量低于 0.85 L/min 之前,氧化物产率增加较为缓慢,在雾化气流量低于 0.90 L/min 之前,双电荷产率增加较为缓慢,当雾化气流量为 0.85 L/min 时,氧化物产率低于 5%;双电荷产率低于 2%;因此本实验选择雾化气流速 0.85 L/min。

2.2 扫描次数的选择

固定仪器其他工作参数,将扫描次数分别设定为 30、40、50、60、70 次,考察扫描次数对待测元素信号强度的影响,结果见图 2。由 2 图可知,随着扫描次数的增加,对各元素的离子计数影响较小,同时对氧化物产率、双电荷产率的影响也很小。不过较多的扫描次数有助于提高测定的精密度,尤其是对样品中含量较低元素的分析,增加扫描次数可以获得良好的精密度,但同时会增加总的样品分析时间,不利于测定的长期稳定性。因此,综合考虑本实验选择扫描次数为 50 次。



1—Cr; 2—Ni; 3—Cu; 4—Zn; 5—Mo; 6—Cd; 7—Pb

图 2 扫描次数对信号强度的影响

2.3 采样深度的选择

采样深度是影响质谱测定灵敏度的一个重要参数,增大采样深度,可以提高离子化效率,但同时也会降低离子的传输效率。本文中研究了采样深度对待分析元素信号强度的影响,以 10 μg/L 的多元素混合标准溶液作为待测液,在采样深度为 135 ~ 170 mm 范围内进行测定。结果表明,当采样深度从 135 mm 变化到 150 mm 时,各元素信号强度随着采样深度的增大而增强,在 150 mm 时信号强度最大,随后开始下降。同时在采样深度 150 mm 时,氧化物产率 $CeO/Ce < 2%$,双电荷产率 $Ba^{2+}/Ba^{+} < 3%$,仪器内标和基线稳定,因此,实验选择采样深度为 150 mm。

2.4 同位素的选择及干扰校正

ICP-MS 的干扰主要有非质谱干扰和质谱干扰,非质谱干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效

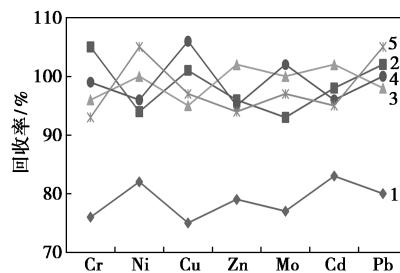
应干扰、物理效应干扰等,干扰程度与样品基体性质有关,可采用稀释样品、内标法、优化仪器条件等措施消除和降低干扰;质谱干扰主要有多原子离子干扰、同量异位素重叠干扰、难溶氧化物干扰和双电荷离子干扰,质谱干扰的消除方法包括选择合适的同位素、采用碰撞反应池技术、加干扰校正方程等。在分析过程中,如果待测元素有多个同位素,应根据丰度高、干扰小的原则选择待测元素的同位素^[16]。尽量选择自然界中丰度和灵敏度高、干扰相对少的同位素作为分析对象。但对于受到多原子离子干扰比较严重的元素,如 $^{44}Ca^{16}O$ 对 ^{60}Ni 的干扰、 $^{49}Ti^{16}O$ 对 ^{65}Cu 的干扰, ^{114}Sn 对 ^{114}Cd 的干扰,须采用数学校正法进行在线校正,方可得到满意的结果,本文中所选择的同位素及干扰校正方程见表 2。

表 2 同位素的选择及干扰校正方程

分析同位素	质谱干扰	多原子离子干扰校正方程
^{52}Cr		
^{60}Ni	$^{44}Ca^{16}O$	$-0.00002 \times ^{44}Ca$
^{65}Cu	$^{49}Ti^{16}O$	$-0.003 \times ^{49}Ti$
^{66}Zn		
^{98}Mo		
^{114}Cd	^{114}Sn	$0.08587 \times ^{117}Sn$
^{208}Pb		

2.5 内标元素的选择

内标元素在 ICP-MS 的分析过程中起着至关重要的作用,选用合适的内标能有效补偿一般的基体效应,同时监控和校正仪器信号的短期和长期漂移,从而提高分析结果的精密度和准确度^[17-19]。根据内标选择的原则即样品中不含所选择内标元素,内标元素与被测元素的质量数和电离能相近且受到的干扰尽可能少。本实验考察了 ^{74}Ge 、 ^{115}In 、 ^{103}Rh 、 ^{185}Re 不同的内标元素对待测元素回收率的影响,结果见图 3。由图 3 可知,使用 ^{74}Ge 、 ^{115}In 、 ^{103}Rh 、 ^{185}Re



1—无内标; 2—Ge; 3—Ru; 4—Re; 5—In

图 3 不同的内标元素对回收率的影响

为内标元素时,待测元素均能得到较好的回收率,考虑到 ^{103}Rh 在水样中含量极低,且不存在同素异形体干扰,本实验选用 ^{103}Rh 为内标元素。内标溶液在测定过程中通过三通在线引入。

2.6 校准曲线及检出限

在优化的仪器条件下对 1.2 中混合标准工作溶液系列进行测定,以被测元素的质量浓度为横坐标,对应的信号强度为纵坐标,绘制校准曲线。在相同条件下连续测定空白溶液 11 次,计算标准偏差(s),按照公式 $DL=t(n-1, \alpha=0.99) \times s$ 计算方法检出限,测定下限为 4 倍检出限,结果见表 3。由表 3 可知,各元素线性相关系数均大于 0.999 9,说明各元素在测量范围内线性良好;各元素检出限在 0.03~0.011 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间,说明本法具有较高的灵敏度。

表 3 线性参数和检出限

元素	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性回归方程	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定下限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cr	1~1000	$y=11732x+5711.1$	0.9999	0.08	0.40
Ni	1~1000	$y=3150.9x+1087.5$	1.0000	0.04	0.16
Cu	1~1000	$y=3483x+689.85$	0.9999	0.05	0.20
Zn	1~1000	$y=1932.8x+3422.9$	0.9999	0.11	0.44
Mo	1~500	$y=6474.1x-5420.3$	1.0000	0.03	0.12
Cd	1~500	$y=5713.9x-4028.7$	1.0000	0.03	0.12
Pb	1~1000	$y=23030x-31261$	0.9999	0.06	0.24

2.7 方法的精密度和准确度

选择水质标准物质分别平行分析 6 次,进行精密度和准确度的计算,所得结果见表 4,从表 4 数据

表 5 加标回收实验结果

元素	地表水				废水			
	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标后测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标后测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
Cr	0.68	1.00	1.62	94.0	11.70	10.00	21.30	96.2
Ni	0.76	1.00	1.73	97.0	6.76	10.00	16.30	95.4
Cu	3.64	10.00	14.10	105.0	5.64	10.00	15.90	103.0
Zn	6.52	10.00	16.90	104.0	28.50	50.00	76.80	96.6
Mo	0.39	1.00	1.34	95.0	2.75	5.00	7.62	97.4
Cd	0.37	1.00	1.39	102.0	41.20	50.00	94.80	107.0
Pb	0.66	1.00	1.63	97.0	38.50	50.00	87.40	97.8

2.9 实际样品分析

采用本方法对河南某区内的生活饮用水、矿泉

中可以看出,本方法的测定值与标准物质的标准值基本相符,准确度(RE)为-3.44%~3.71%,精密度(RSD)为 0.97%~4.08%,表明本方法准确度和精密度较好。

表 4 方法的准确度和精密度

水质标准物质	元素	标准值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD / %	RE / %
GSB 07-3186— 2014 200938	Cr	0.404±0.020	0.4190	2.14	3.71
	Ni	0.299±0.015	0.3060	1.65	2.34
	Cu	0.697±0.034	0.7110	2.12	2.01
	Zn	0.403±0.017	0.4170	1.49	3.47
	Cd	0.109±0.006	0.1060	0.97	-2.75
	Pb	0.177±0.007	0.1810	2.12	2.26
GSB 07-3177— 2014 203807	Mo	0.060±0.0034	0.0586	1.93	-2.33
GSB 07-3186— 2014 200939	Cr	0.320±0.015	0.3090	4.08	-3.44
	Ni	0.258±0.014	0.2630	1.41	1.94
	Cu	0.497±0.025	0.5090	2.31	2.41
	Zn	0.617±0.030	0.6320	0.92	2.43
	Cd	0.138±0.008	0.1400	1.77	1.45
	Pb	0.241±0.012	0.2330	2.21	-3.32
GSB 07-3177— 2014 203808	Mo	0.0505±0.0028	0.0511	0.67	1.19

2.8 加标回收实验

选取地表水和工业废水 2 个实际样品,分别加入一定量的各元素标准溶液,进行加标回收实验,结果如表 5 所示。结果表明,各元素加标回收率均在 94.0%~107%,表明该方法准确可靠。

水、地表水、地下水及工业废水中的 7 种重金属含量进行分析,结果见表 6。表明本方法具有较宽的动

态线性范围,可满足各种类型水样中多种重金属元素的同时测定。

表 6 不同类型样品分析结果 $\mu\text{g/L}$

元素	生活饮用水	矿泉水	地表水	地下水	工业废水
Cr	0.18	—	2.62	1.24	61.70
Ni	0.36	—	1.24	0.78	38.40
Cu	0.93	0.14	5.18	1.27	155.00
Zn	0.78	0.27	7.73	1.65	137.00
Mo	0.19	—	1.34	0.15	9.75
Cd	0.08	—	0.57	0.31	118.00
Pb	0.27	—	1.64	0.47	285.00

3 小结

建立的电感耦合等离子体质谱法同时快速测定水体中铜、锌、镉、铅、铬、镍、钼 7 种重金属元素的分析方法,经过标准物质验证,方法精密度和准确度良好,实际样品加标回收率满足质量控制要求。本方法简便、快速,灵敏度高、测定范围广,更适用于大批量、多样化环境水样的监测分析。

参考文献

- [1] 赵振,史焯弘,毛小晶,等.某冶炼厂周边土壤重金属污染评价分析及源解析研究[J].中国无机分析化学,2020,10(4):22-27.
- [2] 罗娇赢,张思冲,辛蕊,等.哈尔滨市西郊菜地土壤重金属污染评价[J].中国农学通报,2009,25(20):279-282.
- [3] 黄迪,杨燕群,肖选虎,等.壤重金属污染治理修复剂技术[J].现代化工,2018,38(11):39-43.
- [4] 卢耀中,叶文惠,彭翠红.Cd(II)-双硫脲-DTAB-SDBS 分光光度法测定镉[J].广东化工,2022,49(4):204-207.
- [5] 杨虹.原子吸收光谱法在测定水中重金属的应用研究[J].山西

化工,2021,41(5):74-77.

- [6] 郭晶,冯媛,张倩,等.沉淀分离-氢化物发生原子荧光光谱法测定铜冶炼工业废水中砷[J].冶金分析,2023,43(11):57-61.
- [7] 贡慧,杨震,窦培谦,等.ICP-OES 法测定不同水源地饮用矿泉水中 35 种矿物质元素[J].化学试剂,2022,44(2):293-297.
- [8] 吕杰.ICP-AES 法同时测定饮用水中 Pb,As 等 11 种金属[J].光谱学与光谱分析,2003,23(4):779-784.
- [9] 陈磊磊,袁锡泰,余长合,等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定环境水样中 5 种重金属元素[J].中国无机分析化学,2017,7(4):11-15.
- [10] 李浩洋,陈海莹,李云松,等.电感耦合等离子体质谱法测定人工沉香中的 5 种重金属元素[J].化学试剂,2016,38(9):867-870.
- [11] 吴梅贤,李献华,刘颖,等.电感耦合等离子体质谱法测定水中痕量元素[J].理化检验:化学分册,2007,43(5):391-393.
- [12] 苏荣,王晓飞,洪欣,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 10 种重金属元素[J].现代化工,2015,35(1):175-177.
- [13] 乐淑翠,段永梅.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J].中国无机分析化学,2015,5(3):16-19.
- [14] 孙孟华,金倩,陈庆芝,等.半密闭酸溶-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定化探样品中的铬、镍、铜、锌、镉、铅等 6 种重金属[J].中国无机分析化学,2023,13(4):318-325.
- [15] 李鹰,俞晓峰,寿森钧,等.电感耦合等离子体质谱法测定岩石和水系沉积物中痕量稀土元素[J].冶金分析,2016,36(2):33-37.
- [16] 张歌,李维栋,降林华,等.微波溶解体系电感耦合等离子质谱仪测定人体头发、尿样中铬、砷、镉、铅[J].现代化工,2020,40(9):227-230.
- [17] 吴葆存,于亚辉,闫红岭,等.碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J].冶金分析,2016,36(7):39-45.
- [18] 陈丽萍,范中明,丁邦东,等.电感耦合等离子体质谱法快速测定工业盐中痕量碘[J].现代化工,2013,33(10):135-136.
- [19] 田丽娟,王梦娇,李义久,等.ICP-MS 法检测 3 种铜型微量元素中砷、铅、镉和汞的含量[J].化学试剂,2013,35(11):999-1001.■

(上接第 255 页)

- [20] 徐钢,张钟,吴志聪,等.基于绿氢和生物质富氧燃烧技术的零碳甲醇合成系统[J].动力工程学报,2022,42(10):925-932.
- [21] 潘贤齐,苏德仁,周肇秋,等.生物质流化床汽化中试实验研究[J].农业机械学报,2014,45(10):175-179.
- [22] 王平尧.优化甲醇合成气气质提高甲醇产量[J].天然汽化工,2005,(2):28-34.
- [23] 赵延兵,丛堃林,张凝,等.生物质湍动流化床汽化特性分析[J].燃烧科学与技术,2021,27(2):171-176.
- [24] 祝康.鼓泡流化床气固两相流化特性数值模拟和实验研究[D].

广州:广州大学,2024.

- [25] 杨振江.大型甲醇装置 Lurgi 与 Davy 合成技术对比[J].中氮肥,2017,(3):1-3.
- [26] 柳艳炉,蒋新,卢建刚.孔结构对低压合成气制甲醇选择性的影响[J].高校化学工程学报,2015,29(5):1114-1119.
- [27] 李洋洋,邓欣涛,古俊杰,等.碱性水电解制氢系统建模综述及展望[J].汽车工程,2022,44(4):567-582.
- [28] 葛书强,杨中桂,白洁,等.可再生能源制氢技术及其主要设备发展现状及展望[J].太原理工大学学报,2024,55(5):759-787.■