

# 电感耦合等离子体-原子发射光谱法 同时测定水中9种微量元素

李 南<sup>1,2</sup>, 刘见宝<sup>3</sup>, 段先哲<sup>1,2\*</sup>, 胡 杨<sup>1</sup>, 陈 亮<sup>1</sup>, 韩世礼<sup>1</sup>,  
谭凯旋<sup>1</sup>, 谢焱石<sup>1</sup>, 刘 珊<sup>1</sup>, 王正庆<sup>1</sup>, 马 强<sup>1</sup>, 冯志刚<sup>1</sup>

(1. 南华大学, 湖南 衡阳 421001; 2. 湖南省核燃料循环技术与装备协同创新中心,  
湖南 衡阳 421001; 3. 河南工程学院, 河南 郑州 451191)

**摘要:**建立了电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定水中 As、Ba、Cu、Se、Zn、Mn、Cd、Cr、Pb 等9种微量元素的检测方法。结果表明,9种元素的检出限均低于0.008 mg/L。在0.05~1.50 mg/L 质量浓度范围内,9种元素的线性相关系数均大于0.999 0。精密实验,9种元素的极差值均小于0.007 mg/L。3个加标水平下,9种元素的平均回收率均在89.0%~113.6%范围内,相对标准偏差均小于5%。结果表明,该方法具有较高的灵敏度高,并具有良好的线性关系、精密度和准确度。该方法可作为水中 As、Ba、Cu、Se、Zn、Mn、Cd、Cr、Pb 等9种微量元素定量分析方法。

**关键词:**电感耦合等离子体-原子发射光谱法;水;微量元素

中图分类号:O661.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0182-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.046

## Simultaneous determination of 9 kinds of trace elements in water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)

LI Nan<sup>1,2</sup>, LIU Jian-bao<sup>3</sup>, DUAN Xian-zhe<sup>1,2\*</sup>, HU Yang<sup>1</sup>, CHEN Liang<sup>1</sup>, HAN Shi-li<sup>1</sup>,  
TAN Kai-xuan<sup>1</sup>, XIE Yan-shi<sup>1</sup>, LIU Shan<sup>1</sup>, WANG Zheng-qing<sup>1</sup>, MA Qiang<sup>1</sup>, FENG Zhi-gang<sup>1</sup>

(1. University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Cooperative Innovation Center for  
Nuclear Fuel Cycle Technology and Equipment, University of South China, Hengyang 421001, China;  
3. Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

**Abstract:** An analytical method is developed for determination of 9 kinds of trace elements (i. e., As, Cu, Ba, Se, Zn, Cd, Cr, Mn, Pb) in water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The results show that the detection limits of the elements are less than 0.008 mg/L. The linear correlation coefficients of the elements are more than 0.999 0 when the concentrations of trace elements are in the range of 0.05 - 1.50 mg/L. In the precise experiment, the range value of each element is less than 0.007 mg/L. In addition, in the spiked experiments of three levels, the average recovery rate and relative standard deviation of the elements are 89.0% - 113.6% and less than 5%, respectively. It indicates that this method not only has high sensitivity but also exhibits satisfactory linearity, precision and accuracy in quantitative determination of the trace elements in water, such as As, Ba, Cu, Se, Zn, Mn, Cd, Cr, Pb.

**Key words:** inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES); water; trace elements

2007年7月1日,由国家标准委和卫生部联合发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)强制性国家标准和13项生活饮用水卫生检验国家标准将正式实施,其中对 As、Ba、Cu、Se、Zn、Mn、Cd、Cr、Pb 微量元素进行了限度规定,所以,建立水中这几种微量元素的简便、快速、有效、灵敏的分析方法至关重要。

目前国内对微量元素的测定方法主要有原子吸收光谱法<sup>[1-4]</sup>、原子发射光谱法<sup>[5]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[6]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[7-8]</sup>、电感耦合等离子体-原子发射光谱法<sup>[9-11]</sup>等。电感耦合等离子

体-原子发射光谱法(ICP-AES)测定元素时,化学干扰和电离干扰少,检测限低,线性范围宽,可用于痕量和常量分析,可同时实现多种元素的同时测定,其预处理步骤少,又是一种经济的测定方法。笔者用 ICP-AES 方法同时测定水中9种微量元素,该方法简单、快速,准确度高。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ICAP-7200 电感耦合等离子体发射光谱仪, Thermo Fisher 生产。硝酸(优级纯);1%硝酸为空白

收稿日期:2015-10-13

基金项目:国家自然科学基金(41503016);湖南省教育厅资助优秀青年科研项目(15B201);国防基础科研计划项目(B3720110004);南华大学博士科研启动基金(2014XQD08);南华大学“蒸湘学者计划”(135031);中国博士后科学基金(2015M582334)

作者简介:李南(1985-),女,硕士,助理工程师,研究方向为地球化学、仪器分析等;段先哲(1985-),男,博士,讲师,研究方向为地球化学、仪器分析等,通讯联系人,duanxianzhe@126.com。

白溶剂,用超纯水配制;As、Ba、Cu、Se、Zn、Mn、Cd、Cr、Pb单元素国家标准溶液(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),中国计量科学研究院生产;水样品为当地自来水。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 仪器工作条件

激发功率为1 150 W,雾化压力为0.2 MPa,光室温度为38 $^{\circ}\text{C}$ ,Camera温度为-46.6 $^{\circ}\text{C}$ ,样品冲洗时间为30 s,循环水制冷功率为1 500 W,泵速45 r/min,辅助气流量为0.5 L/min,氩气纯度为99.999%。

### 1.2.2 溶液配制

对照品贮备液的制备:分别精密量取砷、钡、铜、硒、锌、锰、镉、铬、铅元素标准溶液(均为1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )0.5 mL,置于50 mL量瓶中,加1%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,作为对照品贮备液。

线性标准溶液的制备:分别量取对照品贮备液0.5 mL,置50 mL量瓶中,加1%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,作为标准溶液1;分别量取对照品贮备液2.5 mL,置50 mL量瓶中,加1%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,作为标准溶液2;再分别量取对照品贮备液5.0 mL,置50 mL量瓶中,加1%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,作为标准溶液3。

### 1.2.3 测定法

取标准溶液1、2、3注入仪器,采用水平方式测定元素,得出标准曲线;另取水样品,注入仪器,按线性回归法计算元素含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 分析谱线的选择

为了选择最适合的检测波长,9种元素都选择了多条谱线进行研究,根据各元素谱线的干扰情况,选择灵敏度高、光谱干扰小、谱线线性与峰形较好的谱线进行分析,检测波长选择结果如表1所示。

表1 9种元素检测波长的选择

元素	砷(As)	钡(Ba)	铜(Cu)	硒(Se)	锌(Zn)
检测波长/nm	189.042	493.409	327.396	196.090	213.856
元素	锰(Mn)	镉(Cd)	铬(Cr)	铅(Pb)	
检测波长/nm	257.610	226.502	283.563	220.353	

### 2.2 检出限

按照上述方法配制线性标准溶液并进行仪器检测,得线性方程,并在此条件下,分别在各元素检测波长下测定空白溶剂11次,计算空白溶剂中9种元素的标准差SD,检出限为3SD,结果如表2所示。

结果表明,在选定条件下测定本品中9种元素的检出限均低于0.008 mg/L,说明该方法灵敏度高。

表2 方法检出限

元素	As	Ba	Cd	Cr	Cu
检出限/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.0039	0.0009	0.0002	0.0008	0.0020
元素	Mn	Pb	Se	Zn	
检出限/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.0002	0.0036	0.0077	0.0016	

### 2.3 线性与范围

分别精密量取0.25、0.5、2.5、5.0、7.5 mL标准贮备液置50 mL量瓶中,加1%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,作为线性标准溶液进行仪器检测,得线性方程,结果表3所示。结果表明,在0.05~1.50 mg/L质量浓度范围内,9种元素的线性相关系数 $r$ 均大于0.999 0,浓度与测量值线性关系良好。

表3 线性与范围结果

元素	As	Ba	Cd
线性范围/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.05~1.50	0.05~1.50	0.05~1.50
相关系数	0.9999	0.9998	0.9999
元素	Cr	Cu	Mn
线性范围/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.05~1.50	0.05~1.50	0.05~1.50
相关系数	0.9999	0.9997	0.9996
元素	Pb	Se	Zn
线性范围/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.05~1.50	0.05~1.50	0.05~1.50
相关系数	0.9999	1.0000	0.9999

### 2.4 精密度

按照1.2.2所述方法配制线性标准溶液,进行仪器检测,得线性方程,取水样重复进样6次,考察9种元素质量浓度的变化情况,结果如表4所示。结果表明,溶液连续测定6次,9种元素的极差值均小于0.007 mg/L,变化很小,说明该方法对9种元素测定时的精密度良好。

表4 精密度结果

元素	1	2	3	4	5	6	平均质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	极差/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
As	0.0058	0.0040	0.0038	0.0040	0.0071	0.0058	0.0051	0.0033
Ba	0.0148	0.0151	0.0152	0.0151	0.0152	0.0149	0.0151	0.0004
Cd	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
Cr	0.003	0.0035	0.0038	0.0033	0.0032	0.0038	0.0034	0.0008
Cu	0.0009	0.0002	0.0000	0.0020	0.0030	0.0010	0.0012	0.0030
Mn	0.0120	0.0122	0.0123	0.0123	0.0124	0.0123	0.0123	0.0004
Pb	0.0002	0.0004	0.0000	0.0004	0.0007	0.0003	0.0003	0.0007
Se	0.0125	0.0122	0.0178	0.0112	0.0119	0.0148	0.0134	0.0066
Zn	0.0378	0.0385	0.0360	0.0351	0.0345	0.0335	0.0359	0.0050

## 2.5 回收率

按照 1.2.2 所述方法配制线性标准溶液并进行仪器检测,得线性方程。精密量取水样品 25 mL,置 50 mL 量瓶中,分别加入标准贮备液 2.0、2.5、3.0 mL,加 1% 硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,作为 9 种元素测定的低、中、高 3 个浓度水平溶液,每个浓度水平平行配制 3 份,进行仪器检测,结果如表 5 所示。由表 5 可知,3 个加标水平下,9 种元素的平均回收率均在 89.0% ~ 113.6% 范围内,RSD 均小于 5%,说明该方法的准确度良好。

表 5 回收率结果

元素	样品质量/ $\mu\text{g}$	加入质量/ $\mu\text{g}$	平均测得质量/ $\mu\text{g}$	回收率/%	平均值/%	RSD/%
As	0.1271	0.4	0.5625	108.9	113.6	3.7
		0.5	0.7035	115.3		
		0.6	0.8268	116.6		
Ba	0.3763	0.4	0.7980	105.4	101.4	3.4
		0.5	0.8734	99.4		
		0.6	0.9729	99.4		
Cd	0.0038	0.4	0.3545	87.7	91.2	3.4
		0.5	0.4680	92.8		
		0.6	0.5626	93.1		
Cr	0.0858	0.4	0.4723	96.6	101.0	3.8
		0.5	0.5998	102.8		
		0.6	0.7080	103.7		
Cu	0.0296	0.4	0.3772	86.9	90.7	3.6
		0.5	0.4915	92.4		
		0.6	0.5863	92.8		
Mn	0.3063	0.4	0.6923	96.5	100.7	3.6
		0.5	0.8189	102.5		
		0.6	0.9249	103.1		
Pb	0.0083	0.4	0.3549	86.6	90.7	3.9
		0.5	0.4709	92.5		
		0.6	0.5665	93.0		
Se	0.3350	0.4	0.7486	103.4	108.5	4.1
		0.5	0.8875	110.5		
		0.6	1.0046	111.6		
Zn	0.8975	0.4	1.2468	87.3	89.0	2.1
		0.5	1.3529	91.1		
		0.6	1.4290	88.6		

## 2.6 测定水样品与饮用水限度的比较

对水样品测定的质量浓度与《生活饮用水卫生生活饮用水标准》中规定的饮用水水质质量浓度限值进行对比,结果如表 6 所示。结果表明,当地的自来水中硒超标,其他 8 种元素在限值之内。

表 6 样品含量与标准中规定的饮用水限度的比较

元素	As	Ba	Cd	Cr	Cu
含量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.0051	0.0151	0.0002	0.0034	0.0012
限值/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.010	0.700	0.005	0.050	1.000
元素	Mn	Pb	Se	Zn	
含量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.0123	0.0003	0.0134	0.0359	
限值/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.100	0.010	0.010	1.000	

## 3 结论

建立了一种简单有效的同时测定水中 As、Ba、Cu、Se、Zn、Mn、Cd、Cr、Pb 9 种微量元素的检测方法。结果表明,9 种元素的检出限均低于 0.008 mg/L,说明该方法灵敏度高。在 0.05 ~ 1.50 mg/L 质量浓度范围内,9 种元素的线性相关系数  $r$  均大于 0.999 0,该方法线性关系良好。精密度实验中,9 种元素的极差值均小于 0.007 mg/L,变化很小,说明该方法的精密度良好。3 个加标水平下,9 种元素的平均回收率均在 89.0% ~ 113.6% 范围内,RSD 均小于 5%,说明该方法的准确度良好。此方法可作为水中 As、Ba、Cu、Se、Zn、Mn、Cd、Cr、Pb 等 9 种微量元素定量分析方法。

## 参考文献

- [1] 袁伯勇,秦庆云,郑香兰,等. 12 种治疗高血压病中药中微量元素测定分析[J]. 微量元素与健康研究,1994,11(4):32-33.
- [2] 王元忠,李淑斌,郭华春,等. 大百合中微量元素测定的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(9):1854-1857.
- [3] 范文秀,李新峥,荆瑞俊. 南瓜中微量元素测定的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(3):567-570.
- [4] 张得钧,李福安,李永平,等. 麻花苳 8 种微量元素测定方法的建立[J]. 青海医学院学报,2010,31(4):256-258.
- [5] 谢晓梅. 九种药用动物贝壳的微量元素测定[J]. 安徽中医学报,1995,14(3):55-56.
- [6] 范宝磊,张健. 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定茶叶中的微量元素[J]. 光谱实验室,2010,27(3):1008-1011.
- [7] 王文元,者为,段焰青,等. 动态反应池-电感耦合等离子体质谱法测定甘草中微量元素[J]. 理化检验-化学分册,2013,49(4):405-407.
- [8] 金鹏飞,宋丽洁,胡欣,等. ICP-MS 研究中中药炮制前后 18 种微量元素总量和溶出特性的变化[J]. 中国药理学杂志,2010,45(12):893-897.
- [9] 程发良,宁满,莫金垣,等. 荔枝果实中微量元素测定的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2002,22(4):676-678.
- [10] 王玉功,拉毛吉,毛振才. 电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-AES)快速测定饮用水中 8 种微量元素[J]. 分析测试技术与仪器,2008,14(3):161-163.
- [11] 许光,邓全道,石海信,等. ICP-AES 法同时测定水牛奶中钙、镁、磷、铁和锌[J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(4):1146-1150. ■