

电感耦合等离子体质谱法测定饮用 纯净水中 24 种金属元素

许金媛¹, 熊晓辉^{2*}, 吴震威¹, 陆利霞², 游京晶¹

(1. 国家轻工业食品质量监督检测南京站, 南京 210009; 2. 南京工业大学食品与轻工学院, 南京 210009)

摘要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)同时快速测定饮用纯净水中 Tl、Ba、Sb、Sn、Cd、Se、Cu、Ni、Co、Mn、V、Ti、Cr、Mo、B、Al、Zn、Fe、Mg、Ca、As、Sr、Hg、Pb 等 24 种金属元素含量的分析方法。**方法** 饮用纯净水样品经硝酸酸化后直接进样, 使用 ICP-MS 测定, 并对方法的线性范围、检出限、精密度和回收率等进行考察。**结果** 24 种元素的相关系数均大于 0.999, 线性良好, 方法检出限为 0.003~0.8 μg/L, 定量限为 0.01~3 μg/L。各元素加标回收率在 87.0%~117.0%之间, 测定结果相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 0.090%~5.527%之间。

结论 该检测方法简单、快速、准确、灵敏度高, 适用于饮用纯净水中多种金属元素的测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 饮用纯净水; 金属元素

Determination of 24 kinds of metal elements in purified water by inductively coupled plasma mass spectrometry

XU Jin-Yuan¹, XIONG Xiao-Hui^{2*}, WU Zhen-Wei¹, LU Li-Xia², YOU Jing-Jing¹

(1. The State Light Industry Food Quality Supervision and Detection Station, Nanjing 210009, China;
2. College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 24 kinds of metal elements including Tl, Ba, Sb, Sn, Cd, Se, Cu, Ni, Co, Mn, V, Ti, Cr, Mo, B, Al, Zn, Fe, Mg, Ca, As, Sr, Hg, Pb, etc. in purified water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Water samples were detected by ICP-MS after acidification (HNO₃). At the same time, the linear relation, accuracy, precision and limit of quantitation of this method were investigated. **Results** It showed good linearity and the correlation coefficients of 24 kinds of elements were all greater than 0.999. The detection limits were obtained between 0.003~0.8 μg/L, and the limits of quantification were between 0.01~3 μg/L. The recovery rates were between 87.0%~117.0%, with the relative standard deviations (RSDs) between 0.090%~5.527%. **Conclusion** The established method is simple, rapid, accurate and sensitive, which is suitable for the determination of metal elements in purified water.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; purified water; metal elements

*通讯作者: 熊晓辉, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: xxh@njtech.edu.cn

*Corresponding author: XIONG Xiao-Hui, Ph.D, Professor, College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China. E-mail: xxh@njtech.edu.cn

1 引言

饮用纯净水是以符合生活饮用水卫生标准的水为原料,通过电渗析法、离子交换法、反渗透法、蒸馏法及其他适当的加工方法制得的,不含任何添加物可直接饮用的水,是人们日常生活中非常重要的特殊食品之一^[1]。但随着经济的快速发展,饮用纯净水的质量安全问题越来越受到人们的广泛关注,特别是水中金属元素的超标直接影响到人类的身体健康^[2]。我国已经制定了相关的卫生标准对饮用水类金属元素的限量进行严格规范,以保证饮用水的质量安全。因此,监测饮用纯净水中金属元素的含量,保证饮用水的质量,对于维护消费者的身体健康有着重要意义。

近几年来,常用检测饮用水中金属元素的方法有原子吸收光谱法^[3-5]、原子荧光法^[6-8]、分光光度法^[9,10]、电感耦合等离子体发射光谱法^[11,12]和电感耦合等离子体质谱法^[13,14]等。其中,电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)由于其灵敏度高、检出限低、线性范围宽、且能够实现多元素的同时测定等优点,目前已经广泛应用于食品、医药、环境、地质等领域^[15-17]。

本研究采用 ICP-MS 直接测定饮用纯净水中 Tl、Ba、Sb、Sn、Cd、Se、Cu、Ni、Co、Mn、V、Ti、Cr、Mo、B、Al、Zn、Fe、Mg、Ca、As、Sr、Hg、Pb 等 24 种金属元素的含量,并对其进行分析和评价,旨在为了解饮用纯净水的质量和特点提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); 饮用纯净水来源于企业送检样品。

硝酸(优级纯,苏州晶瑞化学股份有限公司); Tl、Ba、Sb、Sn、Cd、Se、Cu、Ni、Co、Mn、V、Ti、Cr、Mo、B、Al、Zn、Fe、Mg、Ca、As、Sr、Hg、Pb 的多元素标准溶液(浓度为 100 mg/L,国家标准物质中心); 内标元素: Sc、Ge、Rh、Bi (浓度为 1000 μg/L,国家标准物质中心)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

量取纯净水 10 mL,加入 1 滴硝酸,涡旋混匀,待测。

2.2.2 ICP-MS 工作条件

使用 1.0 μg/L 调谐液对仪器进行优化调谐,其优化参数见表 1。

表 1 ICP-MS 的仪器参数
Table 1 Instrument parameters of ICP-MS

仪器参数	参数值
射频功率(W)	1500
等离子体气流量(L/min)	15
载气流量(L/min)	0.80
辅助气流量(L/min)	0.40
雾化室温度(°C)	2
雾化器	同心雾化器
采样锥/截取锥	镍/铂锥
采集模式	跳峰

2.2.3 标准溶液的配制与内标的选择

取一定量的多元素标准储备液,用 2%的硝酸逐级稀释,得到浓度范围为 2~50 μg/L 的标准溶液。内标元素选择应该与待测元素质量数接近,分别选择 Sc、Ge、Rh、Bi 作为内标元素,用 2%的硝酸溶液稀释至内标贮备液浓度为 20 μg/L。参数见表 2。

表 2 24 种元素及内标元素的选择
Table 2 Selection of internal standard elements of 24 kinds of elements

元素名称	内标名称
B、Mg、Al、Ca、Fe	Sc
Ti、Zn、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu	Ge
As、Se、Sr、Mo	Rh
Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb	Bi

2.2.4 样品测定

检查真空度、氩气压力以及循环冷却水等各参数正常后,仪器点火,待稳定后,用调谐液优化各参数。通过三通阀,将内标与待测液等体积进样。编辑并调入序列,进行样品分析。

3 结果与分析

3.1 线性范围、相关系数、检出限和定量限

通过测定不同线性范围的标准溶液,得到 24 种元素的相关系数均大于 0.999。连续测定空白溶液 11 次,计算 24 种元素的标准偏差,计算得到方法检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantification, LOQ),符合 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》^[18]中规定的最低检出限和定量限浓度,结果见表 3。由此可见,ICP-MS 仪器的灵敏度较高。

表 3 各元素的线性范围、相关系数、检出限及定量限
Table 3 Linear ranges, correlations, LODs and LOQs of trace elements

元素名称	线性范围 (μg/L)	相关系数 r^2	检出限 (μg/L)	定量限 (μg/L)
Tl	5.0~50.0	0.9991	0.003	0.01
Ba	5.0~50.0	0.9997	0.02	0.08
Sb	5.0~50.0	0.9995	0.005	0.02
Sn	5.0~50.0	0.9999	0.008	0.3
Cd	5.0~50.0	0.9992	0.01	0.03
Se	5.0~50.0	0.9995	0.04	0.2
Cu	5.0~50.0	0.9999	0.01	0.03
Ni	5.0~50.0	0.9998	0.01	0.05
Co	5.0~50.0	0.9991	0.003	0.01
Mn	5.0~50.0	0.9992	0.004	0.01
V	5.0~50.0	0.9999	0.008	0.03
Ti	5.0~50.0	0.9997	0.02	0.05
Cr	5.0~50.0	1.0000	0.01	0.04
Mo	5.0~50.0	0.9999	0.003	0.01
B	2.0~12.0	0.9995	0.1	0.4
Al	2.0~12.0	1.0000	0.2	0.6
Zn	2.0~12.0	0.9998	0.03	0.1
Fe	2.0~12.0	0.9998	0.06	0.2
Mg	10.0~50.0	0.9999	0.2	0.5
Ca	10.0~50.0	0.9996	0.8	3
As	10.0~50.0	0.9993	0.4	1
Sr	10.0~50.0	0.9997	0.2	0.6
Hg	10.0~50.0	0.9998	0.2	0.6
Pb	10.0~50.0	0.9999	0.1	0.4

3.2 回收率和精密度

在样品溶液中, 分别加入 3 种浓度梯度的标准混合液重复测定 9 次, 计算加标回收率, 取其中 1 个浓度点, 计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)得出精密度, 其中 Tl、Ba、Sb、Sn、Cd、Se、Cu、Ni、Co、Mn、V、Ti、Cr、Mo 元素的加标量为 0.2、0.4 和 0.6 μg/L, B、Al、Zn 和 Fe 元素的加标量为 2、4 和 6 μg/L, Mg、Ca、As、Sr、Hg、Pb 元素的加标量为 10、20 和 30 μg/L。结果如表 4 所示, 24 种元素的实验回收率在 87.0%~117.0%之间, 表明方法的准确度良好, RSD 在 0.090%~5.527%之间,

表 4 方法回收率及精密度($n=9$)
Table 4 Recoveries and precisions of the method ($n=9$)

元素名称	回收率(%)	RSD(%)
Tl	96.6~103.0	0.096~0.178
Ba	97.0~100.3	0.513~4.922
Sb	102.5~110.0	0.440~1.105
Sn	90.5~104.6	0.618~0.702
Cd	105.0~109.0	0.143~1.467
Se	98.5~103.0	2.398~5.527
Cu	100.0~101.5	0.525~2.046
Ni	92.3~96.5	1.286~5.490
Co	104.5~105.0	0.302~1.152
Mn	102.7~107.5	0.377~1.075
V	102.5~104.8	0.229~0.582
Ti	87.0~101.5	1.032~4.257
Cr	88.8~100.2	0.377~0.487
Mo	98.5~102.8	0.933~1.926
B	99.6~100.2	0.666~2.113
Al	96.3~101.1	1.433~4.000
Zn	93.9~117.0	0.807~3.146
Fe	87.8~104.8	2.913~5.125
Mg	96.1~110.1	0.690~2.012
Ca	99.8~109.6	0.817~1.544
As	103.7~104.6	0.650~0.819
Sr	100.4~101.3	1.273~1.671
Hg	89.2~96.7	0.090~0.300
Pb	92.9~100.0	0.446~0.768

表明方法的精密度良好, 能够满足各元素的检测要求。

3.3 样品测定

24 种元素的测定结果如表 5 所示。从表 5 可以看出, 饮用纯净水中含有多种微量元素, 但含量均较低, 其中 Fe 元素的含量相对较高, 其次是 Sn、Cr、Sr、Ba 元素, Sb、Cd、Cu、Co、Mn、V、Ti 元素的含量相对较低, 而其他元素的含量均低于检出限的含量, 未检出。目前国标只有 Pb、Cd、As 的限量指标($Pb \leq 0.01 \text{ mg/L}$, $Cd \leq 0.005 \text{ mg/L}$, $As \leq 0.01 \text{ mg/L}$)^[19], 故 Pb、Cd、As 元素的含量均符合国家标准, 其他元素都在安全限量范围内。

表 5 实际水样中元素的测定结果($n=3$, $\mu\text{g/L}$)
Table 5 Determination results of elements in water samples ($n=3$, $\mu\text{g/L}$)

元素名称	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8
Tl	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Ba	0.312	0.297	0.342	0.321	0.267	0.359	0.289	0.304
Sb	0.190	0.132	0.152	0.178	0.218	0.196	0.230	0.128
Sn	0.409	0.438	0.382	0.415	0.472	0.451	0.396	0.435
Cd	0.276	0.204	0.231	0.198	0.253	0.221	0.247	0.239
Se	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Cu	0.158	0.162	0.171	0.149	0.152	0.141	0.194	0.201
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Co	0.023	0.011	0.034	0.041	0.028	0.009	0.032	0.018
Mn	0.186	0.179	0.162	0.175	0.159	0.180	0.170	0.168
V	0.016	0.011	0.026	0.008	0.014	0.030	0.015	0.022
Ti	0.171	0.121	0.221	0.156	0.185	0.192	0.169	0.174
Cr	0.454	0.521	0.491	0.321	0.297	0.385	0.385	0.411
Mo	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
B	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Al	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Zn	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Fe	0.806	0.978	1.321	0.794	0.835	1.278	0.963	1.189
Mg	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Ca	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
As	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Sr	0.326	0.297	0.313	0.198	0.286	0.327	0.401	0.286
Hg	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Pb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

4 结 论

本研究建立了 ICP-MS 法同时测定饮用纯净水中 24 种元素含量的分析方法。实验结果表明,该方法线性范围宽、精密度高、检出限低、回收率高,均能较好地满足标准要求,不仅为日常水质分析提供了精确的数据,而且缩短了检测时间,提高了日常检测的工作效率,为水质监测提供了可靠的技术支撑。

参考文献

- [1] 龚纯, 刘小辉. 石墨炉-原子吸收法测定饮用纯净水中铅含量的不确定度[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2781-2784.
Gong C, Liu XH. Uncertainty of determination of plumbum in purified water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(7): 2781-2784.
- [2] 刘昌明, 曹英杰. 我国水污染状况及其对人类健康的影响与主要对策[J]. 科学与社会, 2009, (2): 16-22.
Liu CM, Cao YJ. Main solutions on the contamination of our country and its effect on people [J]. Sci Soc, 2009, (2): 16-22.
- [3] Ghaedi M, Shokrollahi A, Niknam K, *et al.* Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples [J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2-3): 1022-1027.
- [4] 王尚芝, 孟双明, 关翠林, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定面粉中痕量铬[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2012, 28(3): 32-34.
Wang SZ, Meng SM, Guan CL, *et al.* Determination of trace amounts of chromium in flour samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. J Shanxi Datong Univ (Nat Sci Ed), 2012, 28(3): 32-34.
- [5] Rezende HC, Nascentes CC, Coelho NMM. Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace

- atomic absorption spectrometry [J]. *Microchem J*, 2011, 97(2): 118–121.
- [6] 张思冲, 周晓聪, 叶华香, 等. X 射线荧光光谱法测定哈尔滨城郊菜地土壤重金属[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(13): 230–233.
Zhang SC, Zhou XC, Ye HX, *et al*. The determination of heavy metals in vegetable soil by X-ray fluorescence spectrometry in suburb of Harbin [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2009, 25(13): 230–233.
- [7] 关尔渤, 肖驰. 双道原子荧光光度计检测食品中汞元素的方法研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(4): 1152–1154.
Guan EB, Xiao C. Study on analytical method by dual-channel atomic fluorescence spectrometer for mercury detection in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(4): 1152–1154.
- [8] 杨飞, 石磊, 曹登云. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定杏仁中的微量元素硒[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(5): 3034–3037.
Yang F, Shi L, Cao DY. Determination of trace selenium in almond by HG-AFS [J]. *J Spectr Lab*, 2012, 29(5): 3034–3037.
- [9] 常勇, 吴大鹏. 比值光谱导数分光光度法同时测定锌、钴、锰[J]. *辽阳石油化工高等专科学校学报*, 2002, 18(4): 1–4.
Chang Y, Wu DP. Simultaneous determination of zinc, cobalt, manganese by ratio spectra derivative spectrophotometry [J]. *J Liaoyang Petrochem Coll*, 2002, 18(4): 1–4.
- [10] 金洪涛, 张晓霞, 刘东方, 等. 浊点萃取-分光光度法测定水中痕量六价铬[J]. *环境检测与技术*, 2009, 21(4): 51–53.
Jin HZ, Zhang XX, Liu DF, *et al*. Determination of trace Cr(VI) in water by spectrophotometry with cloud point extraction [J]. *Environ Detect Technol*, 2009, 21(4): 51–53.
- [11] Cindric IJ, Zeiner M, Steffan I, *et al*. Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS [J]. *Microchem J*, 2007, 85(1): 136–139.
- [12] Zeiner M, Steffan I, Cindric IJ, *et al*. Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization [J]. *Microchem J*, 2005, 81(2): 171–176.
- [13] Selih V, Sala M, Drgan V. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia [J]. *Food Chem*, 2014, 153: 414–423.
- [14] Vassileva E, Wysocka I, Betti M. Reference measurements for cadmium, copper, mercury, lead, zinc and methyl mercury mass fractions in scallop sample by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Microchem J*, 2014, 116: 197–205.
- [15] Gonzalez C, Cabezas A, Diaz M. Preconcentration and determination of rare-earth elements in iron-rich water samples by extraction chromatography and plasma source mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Talanta*, 2005, 68: 47–53.
- [16] 关红, 刘盛田, 田丽荣, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中的 21 种元素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(6): 792–794.
Guan H, Liu ST, Tian LR, *et al*. Determination of 21 elements in drinking water by ICP-MS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(6): 792–794.
- [17] 侯建荣, 卓召模, 彭荣飞, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中 10 种微量元素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(7): 1288–1289.
Hou JR, Zhuo ZM, Peng RF, *et al*. Determination of 10 trace elements for water quality investigation by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2008, 18(7): 1288–1289.
- [18] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi-elements in food [S].
- [19] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Limits of contaminants in foods [S].

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



许金媛, 检验员, 主要研究方向为食品分析。

E-mail: 476853128@qq.com



熊晓辉, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: xxh@njtech.edu.cn