

# ICP-MS 半定量分析水中多种金属元素的方法研究

张嫣彦 汪海波

(安徽省合肥环境监测中心, 安徽 合肥 230001)

**【摘要】** ICP-MS 半定量分析在环境应急监测中金属元素筛选和定量有着重要应用, 通过优化方法, 可以提高定性和定量的准确性。选用 6-10 个元素建立标准曲线, 元素的质量数应从低到高的均衡分布, 待测元素的质量数与标准曲线所选用的元素的质量数相近时, 该元素的半定量结果准确性高。当元素含量超过标准曲线范围时, 半定量结果准确较高, ICP-MS 半定量分析法仍然适用。

**【关键词】** ICP-MS; 半定量分析; 方法优化; 金属元素; 环境应急监测; 地表水

ICP-MS (电感耦合等离子体质谱法) 具有灵敏度高、检出限低, 分析过程快捷, 分析取样量少、优点, 它可以同时测量周期表中大多数元素, 测定分析物浓度可低至 ng/L 的水平, 是目前最有效的痕量元素的检测手段之一。

ICP-MS 半定量分析是依据元素的电离度和同位素丰度, 以一种或几种已知浓度的元素作为标准溶液, 对于每个元素的响应进行同位素丰度、浓度和电离度进行校正, 建立一条较为平滑的质量—灵敏度曲线, 从而获取样品的半定量数据, 同时通过

表 1 选用 Li、Cu、Cd、Ba、Pb 五个元素建立标准曲线

| 元素   | 原子质量数   | 去离子水本底值(μg/L) | 去离子水中加入 5 μg/L 的标准溶液测定值(μg/L) | 回收率(%) | 去离子水中加入 20 μg/L 的标准溶液测定值(μg/L) | 回收率(%) | 去离子水中加入 100 μg/L 的标准溶液测定值(μg/L) | 回收率(%) |
|------|---------|---------------|-------------------------------|--------|--------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| 锂 Li | 7       | 0.04          | 5.23                          | 104.6  | 19.06                          | 95.3   | 102.13                          | 102.1  |
| 铍 Be | 9       | 0             | 4.67                          | 93.4   | 19.10                          | 95.5   | 92.10                           | 92.1   |
| 硼 B  | 11      | 0.06          | 0                             | 0      | 0                              | 0      | 16.37                           | 16.4   |
| 镁 Mg | 24      | 0.03          | 0.84                          | 16.8   | 3.85                           | 19.3   | 21.98                           | 22.0   |
| 铝 Al | 27      | 0.01          | 0.42                          | 8.4    | 1.25                           | 6.3    | 6.50                            | 6.5    |
| 钛 Ti | 48      | 0             | 1.24                          | 24.8   | 4.81                           | 24.1   | 25.58                           | 25.6   |
| 钒 V  | 51      | 0             | 1.99                          | 39.8   | 8.10                           | 40.5   | 41.53                           | 41.5   |
| 铬 Cr | 52      | 0             | 2.46                          | 49.2   | 9.30                           | 46.5   | 49.35                           | 49.4   |
| 锰 Mn | 55      | 0             | 1.28                          | 25.6   | 5.05                           | 25.3   | 27.09                           | 27.1   |
| 铁 Fe | 57      | 0.07          | 2.98                          | 59.6   | 9.99                           | 50.0   | 54.84                           | 54.8   |
| 钴 Co | 59      | 0             | 3.76                          | 75.2   | 15.12                          | 75.6   | 79.80                           | 79.8   |
| 镍 Ni | 60      | 0.01          | 3.91                          | 78.2   | 15.99                          | 80.0   | 84.57                           | 84.6   |
| 铜 Cu | 63、65   | 0.01          | 5.24                          | 104.8  | 20.85                          | 104.3  | 108.38                          | 108.4  |
| 锌 Zn | 66      | 0.08          | 3.29                          | 65.8   | 12.61                          | 63.1   | 56.06                           | 56.1   |
| 镓 Ga | 69      | 0             | 1.36                          | 27.2   | 5.23                           | 26.2   | 28.19                           | 28.2   |
| 砷 As | 75      | 0             | 2.62                          | 52.4   | 10.33                          | 51.7   | 48.88                           | 48.9   |
| 锶 Sr | 88      | 0             | 1.62                          | 32.4   | 6.43                           | 32.2   | 34.03                           | 34.0   |
| 镉 Cd | 111、114 | 0             | 5.37                          | 107.4  | 21.15                          | 105.8  | 99.76                           | 99.8   |
| 锡 Sn | 118、120 | 0             | 4.22                          | 84.4   | 15.91                          | 79.6   | 85.43                           | 85.4   |
| 锑 Sb | 121     | 0             | 4.04                          | 80.8   | 16.67                          | 83.4   | 84.40                           | 84.4   |
| 钡 Ba | 135     | 0.02          | 5.38                          | 107.6  | 20.00                          | 100.0  | 113.69                          | 113.7  |
| 铊 Tl | 205     | 0             | 5.44                          | 108.8  | 21.79                          | 109.0  | 112.77                          | 112.8  |
| 铅 Pb | 208     | 0.03          | 5.88                          | 117.6  | 20.11                          | 100.6  | 116.62                          | 116.6  |
| 铋 Bi | 209     | 0             | 6.34                          | 126.8  | 13.88                          | 69.4   | 108.96                          | 109.0  |

表 2 选用 Li、Mn、Al、Cu、Cd、Ba、Pb 七个元素建立标准曲线

| 元素   | 原子质量数   | 去离子水本底值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 去离子水中加入 5<br>$\mu\text{g/L}$ 的标准溶液<br>测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率<br>(%) | 去离子水中加入 20<br>$\mu\text{g/L}$ 的标准溶液<br>测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率<br>(%) | 去离子水中加入<br>100 $\mu\text{g/L}$ 的标准<br>溶液测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率<br>(%) |
|------|---------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------|------------|
| 锂 Li | 7       | 0.04                           | 4.64                                                          | 92.8       | 19.78                                                          | 98.9       | 114.79                                                          | 114.8      |
| 铍 Be | 9       | 0                              | 6.75                                                          | 135.0      | 28.69                                                          | 143.5      | 144.48                                                          | 144.5      |
| 硼 B  | 11      | 0.06                           | 0                                                             | 0          | 0                                                              | 0          | 51.60                                                           | 51.6       |
| 镁 Mg | 24      | 0.03                           | 8.97                                                          | 179.4      | 44.29                                                          | 221.5      | 269.78                                                          | 269.8      |
| 铝 Al | 27      | 0.01                           | 5.28                                                          | 105.6      | 20.38                                                          | 101.9      | 109.97                                                          | 110.0      |
| 钛 Ti | 48      | 0                              | 5.39                                                          | 107.8      | 21.26                                                          | 106.3      | 121.95                                                          | 122.0      |
| 钒 V  | 51      | 0                              | 8.30                                                          | 166.0      | 32.71                                                          | 163.6      | 187.25                                                          | 187.3      |
| 铬 Cr | 52      | 0                              | 10.04                                                         | 200.8      | 38.33                                                          | 191.7      | 217.93                                                          | 217.9      |
| 锰 Mn | 55      | 0                              | 5.10                                                          | 102.0      | 19.68                                                          | 98.4       | 111.93                                                          | 111.9      |
| 铁 Fe | 57      | 0.07                           | 6.28                                                          | 125.6      | 21.03                                                          | 105.2      | 122.58                                                          | 122.6      |
| 钴 Co | 59      | 0                              | 5.61                                                          | 112.2      | 22.09                                                          | 110.5      | 124.21                                                          | 124.2      |
| 镍 Ni | 60      | 0.01                           | 4.52                                                          | 90.4       | 18.50                                                          | 92.5       | 105.80                                                          | 105.8      |
| 铜 Cu | 63、65   | 0.01                           | 4.82                                                          | 96.4       | 19.71                                                          | 98.6       | 109.65                                                          | 109.7      |
| 锌 Zn | 66      | 0.08                           | 3.40                                                          | 68.0       | 12.68                                                          | 63.4       | 56.33                                                           | 56.3       |
| 镓 Ga | 69      | 0                              | 1.31                                                          | 26.2       | 4.92                                                           | 24.6       | 28.23                                                           | 28.2       |
| 砷 As | 75      | 0                              | 2.50                                                          | 50.0       | 9.82                                                           | 49.1       | 47.86                                                           | 47.9       |
| 锶 Sr | 88      | 0                              | 1.48                                                          | 29.6       | 5.70                                                           | 28.5       | 33.10                                                           | 33.1       |
| 镉 Cd | 111、114 | 0                              | 5.21                                                          | 104.2      | 21.03                                                          | 105.2      | 103.64                                                          | 103.6      |
| 锡 Sn | 118、120 | 0                              | 3.99                                                          | 79.8       | 14.76                                                          | 73.8       | 85.60                                                           | 85.6       |
| 锑 Sb | 121     | 0                              | 3.66                                                          | 73.2       | 14.45                                                          | 72.3       | 74.81                                                           | 74.8       |
| 钡 Ba | 135     | 0.02                           | 4.90                                                          | 98.0       | 19.24                                                          | 96.2       | 109.51                                                          | 109.5      |
| 铊 Tl | 205     | 0                              | 5.53                                                          | 110.6      | 20.98                                                          | 104.9      | 122.31                                                          | 122.3      |
| 铅 Pb | 208     | 0.03                           | 5.72                                                          | 114.4      | 19.81                                                          | 99.1       | 117.05                                                          | 117.1      |
| 铋 Bi | 209     | 0                              | 5.67                                                          | 113.4      | 13.99                                                          | 70.0       | 114.51                                                          | 114.5      |

设定扫描质量范围,进行该范围内元素的定性分析。

ICP-MS 半定量分析适用于样品的基体不明,或者仅需测定该样品成分的大致含量时。在环境应急监测中,当要排查金属元素的污染时,因金属元素数量众多,且河流湖泊流动性大、水情变化快,如不能快速准确地进行分析,污染物将被水流带走,使用 ICP-MS 半定量分析能够快速定性和半定量。虽然相较于定量分析而言,半定量分析的准确度较差,但是通过优化半定量方法的设置,进一步提高半定量分析的准确度,对提升应急监测的效率有一定意义。

### 一、试验部分

#### (一) 仪器设备

PerkinElmer NexION2000 电感耦合等离子体质谱仪。

#### (二) 标准品与试剂

标准品:国家标准样品 GSB 04-1767-2004,24 种元素混合标准溶液(213035-4),质量浓度均为 100  $\mu\text{g/ml}$ ;硝酸:优级纯。

#### (三) 仪器条件

扫描模式:Helium KED;雾化器:0.98L/

min;射频功率:1600W。

### 二、结果与讨论

(一) 标准溶液元素的选取对半定量结果的影响

1. 溶液配制。用 1% 硝酸配置 50.0  $\mu\text{g/L}$  标准溶液。以去离子水为本底溶液,加入少许硝酸,用 24 种元素的混合标准溶液,配制高中低 3 个浓度的溶液,浓度分别为 5  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$ 。

2. 扫描质量范围。采用全质量数扫描,完成原子质量为 1-210 amu 左右全部元素半定量数据的采集。也可根据实际工作需要,也可以只扫描某个区间质量数范围的元素,从而减少分析时间,迅速获取半定量数据。

(二) 建立质量—灵敏度标准曲线及加标后半定量回收率

在 Helium KED 扫描模式下,选取不同元素,用 50.0  $\mu\text{g/L}$  标准溶液为浓度点,绘制一条质量—灵敏度曲线,计算浓度分别为 5  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液在该曲线下的回收率。结果如表 1、表 2、表 3 所示。

从表 1、表 2、表 3 看出,去离子水本底值很低,

表 3 选用 Li、Mn、Al、Cu、Cd、Ba、Pb、Ti、As 九个元素建立标准曲线

| 元素   | 原子质量数   | 去离子水本底值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 去离子水中加入<br>5 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率 (%) | 去离子水中加入<br>20 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率 (%) | 去离子水中加入<br>100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率 (%) |
|------|---------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------|---------|
| 锂 Li | 7       | 0.04                           | 5.05                                                      | 101.0   | 19.78                                                      | 98.9    | 113.76                                                      | 113.8   |
| 铍 Be | 9       | 0                              | 7.18                                                      | 143.6   | 28.47                                                      | 142.4   | 133.77                                                      | 133.8   |
| 硼 B  | 11      | 0.06                           | 0                                                         | 0       | 0                                                          | 0       | 41.77                                                       | 41.8    |
| 镁 Mg | 24      | 0.03                           | 8.61                                                      | 172.2   | 41.73                                                      | 208.7   | 271.03                                                      | 271.0   |
| 铝 Al | 27      | 0.01                           | 4.95                                                      | 99.0    | 19.60                                                      | 98.0    | 112.16                                                      | 112.2   |
| 钛 Ti | 48      | 0                              | 5.05                                                      | 101.0   | 19.38                                                      | 96.9    | 113.24                                                      | 113.2   |
| 钒 V  | 51      | 0                              | 8.11                                                      | 162.2   | 31.99                                                      | 160.0   | 184.15                                                      | 184.2   |
| 铬 Cr | 52      | 0                              | 9.84                                                      | 196.8   | 37.24                                                      | 186.2   | 210.36                                                      | 210.4   |
| 锰 Mn | 55      | 0                              | 5.01                                                      | 100.2   | 19.85                                                      | 99.3    | 113.39                                                      | 113.4   |
| 铁 Fe | 57      | 0.07                           | 5.89                                                      | 117.8   | 21.33                                                      | 106.7   | 129.33                                                      | 129.3   |
| 钴 Co | 59      | 0                              | 5.48                                                      | 109.6   | 21.83                                                      | 109.2   | 120.41                                                      | 120.4   |
| 镍 Ni | 60      | 0.01                           | 4.55                                                      | 91.0    | 18.69                                                      | 93.5    | 106.62                                                      | 106.6   |
| 铜 Cu | 63、65   | 0.01                           | 4.83                                                      | 96.6    | 20.47                                                      | 102.4   | 110.21                                                      | 110.2   |
| 锌 Zn | 66      | 0.08                           | 3.76                                                      | 75.2    | 15.18                                                      | 75.9    | 65.48                                                       | 65.5    |
| 镓 Ga | 69      | 0                              | 1.71                                                      | 34.2    | 6.63                                                       | 33.2    | 38.14                                                       | 38.1    |
| 砷 As | 75      | 0                              | 4.72                                                      | 94.4    | 19.65                                                      | 98.3    | 96.18                                                       | 96.2    |
| 锶 Sr | 88      | 0                              | 2.08                                                      | 41.6    | 8.57                                                       | 42.9    | 47.12                                                       | 47.1    |
| 镉 Cd | 111、114 | 0                              | 4.92                                                      | 98.4    | 20.24                                                      | 101.2   | 96.01                                                       | 96.0    |
| 锡 Sn | 118、120 | 0                              | 3.85                                                      | 77.0    | 14.29                                                      | 71.5    | 85.05                                                       | 85.1    |
| 锑 Sb | 121     | 0                              | 3.58                                                      | 71.6    | 14.43                                                      | 72.2    | 75.78                                                       | 75.8    |
| 钡 Ba | 135     | 0.02                           | 4.85                                                      | 97.0    | 18.95                                                      | 94.8    | 109.76                                                      | 109.8   |
| 铊 Tl | 205     | 0                              | 5.22                                                      | 104.4   | 20.50                                                      | 102.5   | 119.11                                                      | 119.1   |
| 铅 Pb | 208     | 0.03                           | 5.53                                                      | 110.6   | 19.17                                                      | 95.9    | 128.68                                                      | 128.7   |
| 铋 Bi | 209     | 0                              | 5.85                                                      | 117.0   | 14.71                                                      | 73.6    | 112.15                                                      | 112.2   |

未达到仪器检出限。无论去离子水加标浓度是否超过标准曲线的浓度范围,当被选为建立标准曲线的元素时,该元素的加标回收率为 92.4%~128.7%,半定量结果较为准确;随着建立标准曲线的元素的数量增多,各元素的加标回收率有所提升,半定量结果准确也随之提高;当元素的质量数与标准曲线所选用的元素的质量数相近时,该元素的半定量结果准确性也较高,例如:表 2 中铁的半定量加标回收率为 50.0%~59.6%,而表 3 中,与铁质量数相近的锰是标准曲线所选用的元素时,铁的半定量加标回收率为 105.2%~125.6%,半定量结果准确性大幅提高。

5  $\mu\text{g/L}$  加标回收相较于 20  $\mu\text{g/L}$  加标回收和

100  $\mu\text{g/L}$  加标回收的效果较差,因为 5  $\mu\text{g/L}$  加标浓度过低,部分元素检出限较高,在没有内标的情况下,干扰大,半定量结果准确性较差。

2.3 地表水加标后半定量加标回收率

用地表水为本底溶液,加入少许硝酸,用 24 种元素的混合标准溶液,分别配制浓度为 20  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$  加标液,同时选用 Li、Mn、Al、Cu、Cd、Ba、Pb 七个元素建立标准曲线,标准溶液浓度为 50.0  $\mu\text{g/L}$ 。半定量加标回收率结果如表 5 所示。

半定量分析时不使用内标,部分元素(硼、镁、铬、锶、镓、锌、砷)的干扰较大,加标回收率偏低(小于 50%)或者偏高(大于 130%),相较于其他元素

表 4 河流水加标后半定量加标回收率

| 元素   | 河流水本底值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 去离子水中加入 20 $\mu\text{g/L}$<br>的标准溶液测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率 (%) | 去离子水中加入 100 $\mu\text{g/L}$<br>的标准溶液测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率 (%) |
|------|-------------------------------|------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------|---------|
| 锂 Li | 6.39                          | 20.20                                                      | 69.1    | 79.76                                                       | 73.4    |
| 铍 Be | 2.39                          | 20.29                                                      | 89.5    | 101.13                                                      | 98.7    |
| 硼 B  | 6.47                          | 12.08                                                      | 28.1    | 45.96                                                       | 39.5    |
| 镁 Mg | 64.13                         | 99.85                                                      | 178.6   | 233.21                                                      | 159.1   |
| 铝 Al | 95.85                         | 107.44                                                     | 58.0    | 221.37                                                      | 125.5   |
| 钛 Ti | 11.55                         | 24.85                                                      | 66.5    | 148.91                                                      | 137.4   |
| 钒 V  | 15.39                         | 37.12                                                      | 108.7   | 151.35                                                      | 136.0   |
| 铬 Cr | 9.74                          | 37.13                                                      | 137.0   | 163.72                                                      | 154.0   |
| 锰 Mn | 97.72                         | 126.49                                                     | 143.9   | 224.54                                                      | 126.8   |
| 铁 Fe | 33.89                         | 56.23                                                      | 111.7   | 186.81                                                      | 152.9   |
| 钴 Co | 4.19                          | 20.34                                                      | 80.8    | 92.77                                                       | 88.6    |
| 镍 Ni | 5.79                          | 18.06                                                      | 61.4    | 77.50                                                       | 71.7    |
| 铜 Cu | 6.85                          | 19.35                                                      | 62.5    | 80.16                                                       | 73.3    |
| 锌 Zn | 12.08                         | 13.93                                                      | 9.3     | 43.97                                                       | 31.9    |
| 镓 Ga | 0.64                          | 4.58                                                       | 19.7    | 21.88                                                       | 21.2    |
| 砷 As | 1.61                          | 8.34                                                       | 33.7    | 41.86                                                       | 40.3    |
| 锶 Sr | 50.17                         | 54.49                                                      | 21.6    | 93.99                                                       | 43.8    |
| 镉 Cd | 0.00                          | 8.44                                                       | 42.2    | 80.41                                                       | 80.4    |
| 锡 Sn | 1.44                          | 14.60                                                      | 65.8    | 73.16                                                       | 71.7    |
| 锑 Sb | 1.46                          | 13.07                                                      | 58.1    | 67.33                                                       | 65.9    |
| 钡 Ba | 52.31                         | 82.37                                                      | 150.3   | 152.25                                                      | 99.9    |
| 铊 Tl | 1.95                          | 18.79                                                      | 84.2    | 90.69                                                       | 88.7    |
| 铅 Pb | 6.10                          | 20.75                                                      | 73.3    | 87.36                                                       | 81.3    |
| 铋 Bi | 0                             | 12.25                                                      | 61.2    | 79.64                                                       | 79.6    |

半定量结果准确性较差。

### 三、结论

1. 标准曲线所用元素的数量越多,半定量结果越准确,但是考虑实际应用中,特别是环境应急监测中,要求能够快速得出结果,不宜选用过多元素,造成分析时间过长,选用 6-10 个元素建立标准曲线为宜。

2. 在环境应急监测中,做金属元素污染源筛查时,标准曲线所用元素的质量数应充分考虑从低到高的均衡分布;某些质量数范围内响应值在扣除本底值之后,明显高于其他质量数范围时,应着重选择该区域的元素建立标准曲线,提高半定量结果准确性。

3. 当待测元素的质量数与标准曲线所选用的元

素的质量数相近时,该元素的半定量结果准确性高。

4. 分析地表水时,除硼、镁、铬、锶、镓、锌、砷外,其他元素的 100  $\mu\text{g/L}$  加标回收率为 65.9%-152.9%。当元素含量超过标准曲线范围时,半定量结果准确较高,ICP-MS 半定量分析法仍然适用。

### 参考文献

- [1] 杨春艳. ICP-MS 半定量分析及其应用 [J]. 云南环境科学, 2004,23 (S1):193-195.
- [2] 刘志滨,陈玉琢,马越. 水中 19 种元素 ICP-MS 半定量分析方法研究 [J],2016,10 (1):61-64

**作者简介:** 张嫣彦(1988.11—)女,助理工程师,本科。