

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定水样中Cd元素的应用

水利部海委漳卫南运河管理局水文处 仇大鹏 高翔 许世长

摘要: 本研究使用ICP-MS仪器,依据《水质 65种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》(HJ700-2014),检测环境水样中重金属Cd,结合仪器检测数据,进行了检出限、测定下限、精密度和准确度等多方面的研究测试。结果表明:在最佳的实验条件下,Cd的标准曲线相关系数为0.9997,检出限为0.0021 $\mu\text{g/L}$,测定下限为0.0084 $\mu\text{g/L}$,实验中Cd的测定结果相对标准偏差均不大于10%,质量控制均在合理范围内。ICP-MS有着PPT级别的检出限,可以满足地表水质量标准的限值,且精密度合格,准确度在合理范围内,可以为水环境质量监测提供有效的技术支持。

关键词: ICP-MS法;准确度;精密度;Cd

DOI: 10.12433/zgkjtz.20233440

Cd是常见的重金属元素,于2019年被列为有毒有害水污染物。近年来,人们的生活水平的日益提高,对周围环境的污染时常发生,而水体污染是常见的污染类型。仪器的灵敏度、检出限、分析速度、应用范围等方面决定了环境中水样检测方法的选择,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法和原子吸收光谱法的应用最为普遍,而ICP-MS法具有高灵敏度,低检出限、分析速度快、分析元素种类多、线性范围宽等优点,极大提高了分析速度,适合痕量分析,是大批量、多样化水环境分析中的先进方法。

一、实验部分

(一)主要仪器和工作条件

实验仪器:电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞iCAP RQ);

仪器主要参数:射频功率1550W,等离子体气流速14L/min,辅助气流速0.8L/min,雾化器流速1.0L/min,进样泵速40r/min,冲洗时间30s,扫描方式为跳峰。

辅助仪器:AP-9925真空泵(天津奥特赛恩斯仪器有限公司)。

(二)标准溶液和主要试剂

Cd单元素标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院):1000mg/L,用2%(体积分数)硝酸稀释至1000 $\mu\text{g/L}$,备用;质控样品:GSB 07-3186-2014(批号:200936);硝酸(国药集团化学试剂有限

公司),优级纯;iCAP RQ调谐液; ^{45}Sc 、 ^{73}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re 、 ^{209}Bi 内标溶液(中国计量科学研究院):1000mg/L。

(三)实验方法

标准溶液的制备: Cd标准溶液用硝酸(2%)溶液稀释成中间储备液,然后取一定体积的中间储备液,用硝酸(2%)溶液配制成一系列梯度的标准溶液。Cd的浓度范围为0、10、15、20、25、30 $\mu\text{g/L}$ 。采用2%硝酸作为本底值,以Cd浓度为横坐标,以Cd浓度信号值与内标信号的比值为纵坐标建立方程关系。

实验准备: 第一,打开Ar气,确认Ar气压力符合要求。第二,确认排风风压在0.4~0.7mbar之间,打开冷却水循环装置。第三,装好进样、内标和废液泵管,压下泵管夹。第四,把进样泵管插入超纯水中。第五,点燃等离子体,将进样泵管放入调谐溶液中,观察Li、Co、In、U的信号强度和稳定性是否符合要求。

(四)水样预处理

环境水样均按标准采样方法采集。测定可溶性元素时,悬浮物较多的水样,采集的水样要经过滤膜过滤(0.45 μm),每升水样加入硝酸酸化(pH<2);澄清的水样可直接进行测定。

二、结果与讨论

(一)校准曲线

以一系列Cd溶液浓度为横坐标,以Cd浓度为横坐标,以Cd浓度信号值与内标信号的比值为纵坐标建立方程关系。标准曲线浓度点:0,10.0212 $\mu\text{g/L}$,14.6194 $\mu\text{g/L}$,20.2877 $\mu\text{g/L}$,24.7150 $\mu\text{g/L}$,30.2422 $\mu\text{g/L}$ 。相关性系数 $r=0.9997$ 。

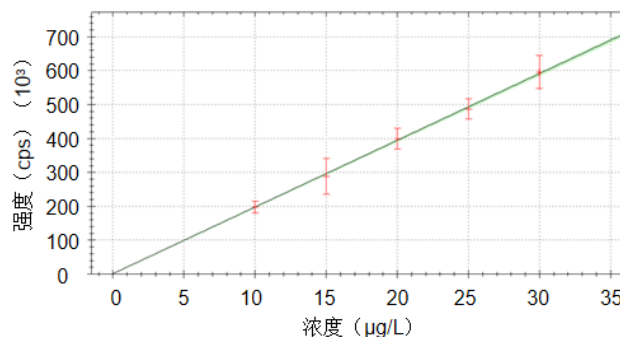


图1 Cd标准曲线

(二)内标元素的选择

使用 ICP-MS 时,样品中的基体效应会影响仪器信号,长时间的实验也会使分析信号产生漂移,影响测量的准确度和精密度。内标能校正复杂基体带来的信号漂移,内标应为样品中不存在的元素,在 ICP-MS 检测中,内标的信号值应有一定的数值并趋于稳定,尽可能与被测物质质量数接近,且回收率确保在要求范围内。本实验中选取 ^{115}In 作为内标。

(三)检出限、测定下限

1.标准偏差

标准偏差是 ICP-MS 数据精密度的重要指标。标准偏差越小,代表仪器的精密度越好。

标准偏差按式(1)计算:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中 S —样品标准偏差, %;

x_i —ICP-MS 试验 Cd 的测试浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\bar{x}$ —ICP-MS 试验 Cd 浓度的平均值, $\mu\text{g/L}$;

n —ICP-MS 试验样品的总数。

2.检出限

检出限是指在 ICP-MS 在规定的参数条件下,当 ICP-MS 处于稳定状态时,测量数据由于 ICP-MS 本身的噪音引起的变化。仪器检通常用于描述仪器的灵敏度,低的检出限代表着实验所能检测的最低限度,可以通过测试样品空白确定检出限。

当样品空白测定频率少于 20 次时,检出限(MDL)按式(2)计算:

$$\text{MDL} = 2\sqrt{2}t_f S \quad (2)$$

其中 $f=m(n-1)$

式中, MDL—ICP-MS 检出限, $\mu\text{g/L}$;

t_f —显著水平为 0.05 (单侧), 自由度为 f 时的 t 值;

f —ICP-MS 试验样品自由度;

m —ICP-MS 本次试验批数;

n —ICP-MS 试验样品每批测定次数;

S —ICP-MS 空白测定 6 次的标准偏差, $\mu\text{g/L}$ 。

经对照相关系数的临界值表,本实验批内自由度为 5, t 值为 0.7545。

3.测定下限

测定下限是指在实验中能被测定的最小浓度或最小量。它是指在实验条件下,仪器能测定到的最小浓度或最小量。测定下限通常用于描述实验中的准确度,与检出限不同的是,测定下限代表着仪器测定数据的精准性,大于或等于测定下限的数据更为精确和可靠。一般情况下,以 4 倍检出限作为测定下限。

本次实验中,连续测定样品空白 6 次,按照上述公式计算出检出限,4 倍检出限计算出测定下限。检出限及测定下限如表 1 所示。

表1 Cd样品空白溶液测定结果

序号	样品空白测定结果/ $\mu\text{g/L}$
1	-0.0038
2	-0.0024
3	-0.0028
4	-0.0030
5	-0.0016
6	-0.0045
均值	-0.0030
标准偏差	0.0010
检出限	0.0021
测定下限	0.0084

根据样品空白测试结果,经计算,连 ICP-MS 测试 Cd 的检出限为 $0.0021 \mu\text{g/L}$,测定下限为 $0.0084 \mu\text{g/L}$ 。

(四)精密度、准确度

1.精密度

精密度是测量数据再现性的体现,是确保准确度的前提,代表着仪器的稳定性。而相对标准偏差是一种用来体现数据集中变化程度的统计量,可以直观表示由于机器系统误差带来的精密度影响,一般可以用相对标准偏差表示精密度。在本实验中,选用了相对标准偏差研究 ICP-MS 方法的精密度。

相对标准偏差按式(3)计算:

$$C_v = \frac{S_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_v —本实验用相对标准偏差表示, %;

S_i —ICP-MS 测量样品浓度的标准偏差, %;

$\bar{x}$ —ICP-MS 测量样品浓度的平均值, $\mu\text{g/L}$ 。

2.相对误差

相对误差指的是 ICP-MS 测定质控的结果与真实值绝对偏差占 6 次测量平均值的百分比,相对误差能反映 ICP-MS 测量的准确性。

相对误差按式(4)计算:

$$\delta = \frac{x_i - A}{A} \times 100\% \quad (4)$$

式中, δ —ICP-MS 测量质控浓度相对误差, %;

x_i —ICP-MS 测量每次质控浓度的测试结果, mg/L ;

A —质控真值, mg/L 。

为保证数据的科学性,本实验选取 2 个地表水、4 个污水,共计 6 个水样进行测试。进行 6 次重复实验,所得结果如表 2 所示。

根据水样测试结果,ICP-MS 法测试水样的相对标准偏差为 $0.0\% \sim 9.2\%$ 。

表2 ICP-MS法对水样精密度测试结果

样品	重复次数/ $\mu\text{g/L}$						平均值	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	6		
地表水1	0.0108	0.0115	0.0132	0.0101	0.0122	0.0128	0.0118	9.2
地表水2	0.1153	0.1136	0.1149	0.1117	0.1101	0.1070	0.1121	2.6
污水1	7.7078	7.6468	7.6308	7.6747	7.6997	7.7442	7.6840	0.5
污水2	11.5546	11.7233	11.4839	11.4112	11.5473	11.4092	11.5216	1.0
污水3	42.4707	41.2651	43.1746	42.2760	40.5969	42.1858	41.9949	2.2
污水4	56.0529	55.1788	56.0704	55.8556	55.2431	55.2438	55.6074	0.8

3. 质量控制

加标回收率是实验室内经常用于自控准确性的方法,加标回收有空白加标回收和样品加标回收两种方法。

加标回收率按式(5)计算:

$$P=\frac{c_1-c_2}{c_3}\times 100\%$$
 (5)

式中: P—加标回收率, %;

c₁—加标试样测定值, $\mu\text{g/L}$;

c₂—试样测定值, $\mu\text{g/L}$;

c₃—加标量, $\mu\text{g/L}$ 。

本实验选取了选取含Cd元素的水质质控样品 GSB07-3186-2014 (200936) 平行测定 6 次进行误差分析,如表 3 所示。选取地表水、污水、样品空白分别进行加标回收试验,对于接近检出限的水样选取曲线最低点浓度进行加标回收试验,对于污水加标Cd浓度不超过水样中Cd浓度的 1 倍,对于空白样品选取中浓度点和高浓度点(不超过曲线范围的 90%) 进行加标实验,计算加标回收率,如表 4 所示。

表3 标准物质测试结果

样品 编号	重复次数/ mg/L					
	1	2	3	4	5	6
200936 标准值	0.128±0.006					
200936 测定值	0.129	0.127	0.128	0.128	0.124	0.123
相对 误差 /%	0.8	-0.8	0	0	-3.1	-3.9

注: 由于标准物质浓度超出 ICP-MS 法的线性范围,所用标准物质均已稀释 10 倍,测得的数值为乘以稀释倍数的结果。

根据试验结果, ICP-MS 法测试 Cd 质控浓度在 0.123~0.129 mg/L , 相对误差为-3.9%~0.8%,符合实验室质量控制要求;水样间的加标回收率为 93.8%~103.9%。

表4 加标回收率测定结果

样品 编号	样品本 底值/ $\mu\text{g/L}$	加标量/ $\mu\text{g/L}$	测定值/ $\mu\text{g/L}$	回收量/ $\mu\text{g/L}$	回收率 /%
地表水1	0.0118	10.0000	9.3876	9.3758	93.8
地表水2	0.0102	10.0000	10.3872	10.3770	103.8
污水1	7.6840	4.0000	11.5216	3.8138	95.3
污水2	12.6369	4.0000	16.6331	3.9962	99.9
样品空白1	-0.0025	15.0000	15.5885	15.5885	103.9
样品空白2	-0.0036	25.0000	24.8937	24.8937	99.6

三、结语

研究表明, ICP-MS 法测定水中 Cd 的标准曲线相关系数大于 0.999,符合水质分析要求;检出限和测定下限均处于地表水监测的限值之上;相对标准偏差测试结果满足《水环境监测规范》当 $c<0.005\text{mg/L}$ 时, $C_v\leq 10\%$;当 $0.005\text{mg/L}\leq c\leq 0.1\text{mg/L}$ 时, $C_v\leq 8\%$,水样的加标回收率试验符合要求,此方法的精密度和准确度可以满足水质监测需求。不过,地表水测试数据的相对标准偏差虽然符合要求,但水样中接近于检出限的浓度仍有着较大的相对标准偏差,实验方法仍有改进空间。

总之, ICP-MS 法具有更低的检出限,精密度和准确性满足要求,且具有分析速度快、前处理简便、稳定性好的特点。配备自动进样装置的 ICP-MS 能够快速处理大批量的水样,为大批量、系统化、快速化的实验检测提供借鉴。

参考文献:

[1] 王俊平,马晓星,方国臻,等.电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中 6 种痕量重金属元素[J].光谱学与光谱分析,2010,30(10):2827-2829.
[2] HJ700-2014 水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法[S].环境保护部,2014.
[3] HJ168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].中华人民共和国生态环境部,2020.

作者简介: 仇大鹏(1976),男,处长,政工师,从事流域水文水资源水环境监测与研究工作。