

ICPS-OES 法测定生活饮用水主要金属元素含量

余荣台, 曹春娥, 马磊 (景德镇陶瓷学院, 江西景德镇 333001)

摘要 [目的] 测定生活饮用水主要金属元素含量。[方法] 随机抽取市场上的桶装水作为水样, 样品预处理后, 选定最佳工作条件, 用 ICPS-OES 法, 测量样品溶液的发射强度, 计算出相应的样品溶液浓度。同时也进行精密度和加标回收试验。[结果] 通过制作标准曲线, 选取干扰少、检出限低、线性最好的波长去分析待测元素。试验中各元素检出限均低于相应的国标要求。精密度试验表明, 各元素的相对标准偏差范围在 2.6% ~ 8.9% 之间。样品中 As、Pb、Cr(6 价)、Fe、Mn、及 Cu 等主要金属元素的平均回收率为 97.66% ~ 101.11%。[结论] ICP 检出限低, 准确可靠, 可用于对饮用水的常规检测。

关键词 ICPS-OES 法; 生活饮用水; 金属元素

中图分类号 S273 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)01-00325-02

Determination of Major Metal Elements in Drinking Water by ICPS-OES Method

YU Rong-tai et al (Jingdezhen Ceramic College, Jingdezhen, Jiangxi 333001)

Abstract [Objective] The aim was to determine the main metal element content in drinking water. [Method] With the bottled water in market randomly selected as tested material, after pretreatment, under the optimum condition the emission intensity of sample solution was determined by ICPS-OES method and the corresponding sample solution concn. was calculated. At the same time, the precision and recovery experiment was also done. [Result] Through preparation of standard curve, the best linearity wavelength with little interference, low detection limit was selected to analyze the determined elements. The detection limit of element in test was lower than the corresponding national demand. The precision test showed that the element relative standard deviation was from 2.6% to 8.9%. The average recovery rate of main metal element in example such as As, Pb, Cr (hexavalent), Fe, Mn, and Cu was 97.66% - 101.11%. [Conclusion] ICP method had characters of low detection limit and accurate and reliable result, so it could be used for the normal detection of drinking water.

Key words ICPS-OES method; Drinking water; Metal elements

根据中华人民共和国卫生部国家标准化委员会 2006 年发布的 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》, 水质指标由以前的 35 项增加至 106 项, 其中毒理指标中无机化合物由 10 项增至 21 项。若这些项目采用传统化学法如滴定分析法、沉淀滴定法、比色法、分光光度法或 AAS、AFS 等方法进行测定, 预处理路线长、费时、费力、费财; 而电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPS-OES 可一次进样, 测量元素范围宽(70 多种元素), 《生活饮用水卫生标准》所涉及到的金属元素及部分非金属元素都在 ICPS 光谱仪检测范围内, 如铜、锌、铁、锰、镉、铝、钠、银、锑、钡、铍、硼、钼、镍、铊、钾、钠等; 且 ICPS 光谱仪操作简便、检测速度快(20 个元素/min, 且实施背景校正)、波长范围宽(167 ~ 900 nm, 覆盖谱线库不少于 50 000 条)、检出限低(大多数元素检出限可达 0.1 ~ 1.0 μg/L)、精密度高、稳定性好、灵敏度高、动态线性范围宽(10^5)^[1-4]。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 仪器为 ICPS-Optima 2100 DV 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国珀金埃尔默公司生产), 配 40.68 MHz RF 发生器、CCD 固体检测器、蠕动进样泵、正交雾化器、Scott 雾化室、全中文多任务操作软件; 载气为氩气, 纯度 99.999%; 奥地利安东帕 Multiwave 3000 1 700 W 双磁电管微波消解仪。

试剂为硝酸(GR) 100 μg/ml, HCl 为优级纯, 标准溶液 A(美国珀金埃尔默公司提供): 浓度 1 000 ng/L, 所含元素为 Pb、Cr(6 价)、Fe、Mn、Cu; 标准溶液 B(美国珀金埃尔默公司提供): 浓度 100 μg/ml, 所含元素为 As。水为美国 MILLIPORE 超纯水器制备的超纯水, 电阻率 18.2 M/cm。

1.2 仪器工作参数 RF 发生器频率 40.68 MHz, 功率为 1 500 W; 冷却气流量为 18 L/min; 辅助气流量为 1.8 L/min; 雾

化气流量为 0.8 L/min, 增量为 0.01 L/min; 分析程序中的冲洗时间为 40 s, 进样延时时间为 25 s, 读数 3 次; 短波积分时间为 25 s, 长波积分时间为 5 s, 各元素分析波长(nm) 为 As 193.696, Pb 220.353, Cr(6 价) 267.716, Fe 259.939, Mn 257.610, Cu 224.700。

1.3 标准曲线的绘制 以 1% 的 HNO₃ 溶液为空白, 0.1 μg/L 混合标准溶液为低标点, 以 500 μg/L 混合标准溶液为高标点绘制标准曲线, 重复测量 3 次。仪器软件自动绘制标准曲线并存储, 以峰面积进行定量计算。

1.4 试验方法

1.4.1 样品来源。 随机抽取市场销售的桶装水作为水样。

1.4.2 样品预处理。 取 20 ml 水样, 加入 HNO₃、HCl 各 2 ml, 并取 1 支试管, 加入 HNO₃、HCl 各 2 ml, 制作空白试样, 移入微波消解仪消解, 微波消解仪设定参数(表 1)。

表 1 微波消解参数设置

Table 1 Microwave digestion Parameter setting

功率 W	升温时间 min	保持时间 min
Power	Heating up time	Hold time
600	15	30
800	5	30

消解完毕, 取出 2 支试管, 把消解好的溶液分别转移至 40 ml 的容量瓶中, 用去离子水清洗试管内壁(至少 3 次)并把清洗液分别转移至容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 即样品溶液和样品空白。

1.4.3 样品检测。 样品溶液经稀释定容后, 在与测量标准溶液相同的仪器工作条件下(选定最佳工作条件), 测量样品溶液的发射强度, 计算出相应的样品溶液浓度(ng/L), 在进行样品溶液和标准溶液测量前, 必须先测试空白, 仪器会自动扣除空白, 即测试顺序为标准溶液空白(美国珀金埃尔默公司提供)、标准溶液、样品空白和样品溶液, 检测结果为 As、

作者简介 余荣台(1980-), 男, 江西余干人, 在读硕士, 助理工程师, 从事材料分析与检测工作。

收稿日期 2008-10-23

Pb、Cr、Mn、Cu、Fe 浓度分别为 4.781、3.153、15.289、21.098、383.172、248.153 $\mu\text{g/L}$ 。

元素含量 W (以 $\mu\text{g/L}$ 表示) 计算公式为 $W = C_1 \times 40 / C_2$ 。式中, C_1 为样品溶液中 As、Pb、Cr、Fe、Mn 及 Cu 的检测浓度 (扣除空白后的浓度), C_2 为样品体积, 40 为容量瓶体积。

2 结果与分析

2.1 分析波长的选择 分析线的选择是否恰当直接影响到测定结果的准确性和测试方法的可信度, 因此, 待测元素波长的选择是分析过程中的重要环节。通常根据被分析元素含量的高低及元素发射谱线所受干扰的程序, 选择干扰少、检出限低、强度匹配的谱线为待测元素的分析谱线。试验从仪器分析线数据库中选取数条灵敏度较高的分析波长, 通过制作标准曲线, 选取干扰少、检出限低、线性最好的波长为试验待测元素的分析线。

2.2 方法检出限 饮用水中微量金属元素含量一般都很低, 有的甚至达到 10^{-7}g/L , 这就对仪器的灵敏度提出了很高的要求。一旦仪器的检出限超出了待测样品所含元素的含量, 那么样品检测的结果的可信度就值得怀疑。因此仪器检出限的测量对试验结果正确与否起着重要作用。

在与样品检测相同的条件下, 不同的时间段分别检测上述平行空白溶液 10 次, 根据国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC) 的建议, 按空白溶液检测结果标准偏差的 3 倍计算出各元素的检出限。各元素的检出限见表 2。

表2 各元素的方法检出限及相应的国标要求

Table 2 Method detection limits of each element and corresponding national standards $\mu\text{g/L}$

元素 Element	定量限 Limit of Quantitation	国标标准值 National standard value
As	3.60	10
Pb	1.40	10
Cr	0.50	50
Fe	0.20	300
Mn	0.10	100
Cu	0.90	1 000

2.3 精密度试验 取上述样品, 在相同条件下对样品进行

(上接第 292 页)

要有较高业务素质的估价人员。由于各种估价方法参数不同, 估价结果差异的存在也不容避免。对于存在缺陷的改善, 直接关系到估价结果的准确性。所以判断各种估价方法的适宜性, 并采用上文中相应的完善途径, 复审整个评估过程, 这样各种估价方法就能相互衔接, 估价结果就不会差之千里, 试算价格就能容易调解, 提高最后估价结果的准确性。估价结果的科学就会对土地市场、土地交易价格评估制度和地价评估体系的发展和完善以及公平的收益分配制度的确立提供保障和基础。

参考文献

- [1] 舒远贵. 宗地地价评估研究[D]. 成都: 西南财经大学, 2001: 14-18.
- [2] 沈良峰. 房地产估价基本方法参数的改进研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003: 8-44.

5 次平行测定, 计算其相对标准偏差, 测试结果表明, 各元素的相对标准偏差范围在 2.6% ~ 8.9%。

2.4 准确度和加标回收试验 取 5 件饮用水, 在所配的标准曲线范围内进行加标回收率试验。结果表明, 样品中 As、Pb、Cr(6 价)、Fe、Mn 及 Cu 等主要金属元素的平均回收率为 97.66% ~ 101.11%, 结果令人满意。各元素的平均回收率结果见表 3。

3 讨论

电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES 越来越受到生命科学、石油化工、环境保护、卫生防疫、应用水分析及材料检测等科学研究及工业领域的重视, 特别是其在痕量元素和金属元素分析检测方面的杰出工作效率, 已经越来越受到相关部门的青睐。ICP 具有操作简便、分析速度快、波长范围宽、检出限低、准确可靠等优点, 可在一定程度上提高工作人员的工作效率、缩短生产周期、降低运行成本。对饮用水的常规检测起到了相当重要的作用。

表3 试样测定及加标回收测定结果

Table 3 Sample determination and recovery of standard determination results

元素 Element	测定值 $\mu\text{g/L}$ Measured value	加标量 $\mu\text{g/L}$ St. determination quantity	测定总量 $\mu\text{g/L}$ Total measured quantity	回收率 % Recovery
As	4.781	50	53.502	97.66
Pb	3.153	50	52.184	98.18
Cr	15.289	50	66.013	101.11
Fe	248.153	200	439.028	97.96
Mn	21.098	50	71.171	100.10
Cu	383.172	200	585.165	100.34

参考文献

- [1] 刘桂华, 谢建滨. ICP-AES 法测定水中金属与非金属元素[J]. 中国公共卫生, 2002(4): 76-78.
- [2] 朱晨燕, 蒋恺. ICP-OES 在城市供水水质分析中的应用[J]. 上海水务, 2006(4): 9-11.
- [3] 王轶晗, 陈麓. 生活饮用水总硬度的电感耦合等离子体发射光谱间接测定法[J]. 环境与健康杂志, 2007(5): 356-357.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 高蓉. 房地产估价中市场比较法的完善研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005: 25-69.
- [4] 于庆波. 房地产价格研究及估价方法的改进[D]. 武汉: 武汉大学, 2004: 33-47.
- [5] 尚国玉, 刘迅, 耿进强. 房地产基本估价方法比较研究[J]. 特区经济, 2007(5): 294-295.
- [6] 石振武, 项昀. 关于房地产基本估价方法的探析[J]. 技术经济, 2006(1): 93-95.
- [7] 王丹. 房地产估价方法的分析与改进[D]. 长沙: 中南大学, 2006: 13-69.
- [8] 次凤敏. 完善房地产估价方法的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2005: 14-63.
- [9] 肖云, 冯宗容. 关于确定土地还原利率的探讨[J]. 理论界, 2006(4): 226-227.
- [10] 魏兵. 对土地估价的收益还原法和假设开发法的理论分析[D]. 吉林: 吉林大学, 2003: 4-19.
- [11] 菲利普·乔瑞. VAR: 风险价值—金融风险管理新标准[M]. 北京: 中信出版社, 2000: 10-40.