

ICP分析仪在水质监测方面的应用研究

张玉成

安徽省蚌埠水文水资源局

摘要: 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 可以用于检测水中金属元素。本研究采集生活饮用水样本, 处理后利用ICP-OES进行检测, 观察铝元素的检出限、准确度和回收率。试验结果表明, 线性关系良好, 相关系数大于0.999; 检出限 $1.6 \mu\text{g/L}$, 回收率为102.9%~104.7%, 相对标准偏差 (RSD) 为0.49%~1.05%; 191份饮用水样本中, 6.3%的样品检测限值, 说明进行检测的必要性。实验表明, ICP-OES可以检测水中金属元素, 具有检出限低、准确度高及精密高、分析速度快, 线性范围宽等优点, 值得应用。

关键词: 农村饮用水; 铝元素; ICP-OES; 精准度

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2023.23.081

依据《生活饮用水卫生标准》对水质常规指标及限值的规定, 需要对20余种金属指标检测。电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 是一类以电感耦合等离子炬为发射光源的光谱检测方法, 具有检出限低、准确度高及精密高、分析速度快, 线性范围宽等优点, 可对重金属元素进行痕量分析, 目前在环境监测、土壤分析和废水、食品药品、饮用水等领域广泛应用。

铝主要以化合物形态广泛存在于地壳中、储量丰富, 铝可以通过食物、水源和空气等途径进入人体。饮用水是人们每天重要的摄水途径之一。经研究表明, 长期过量摄入铝可能对神经系统、骨骼系统和肺部等产生不良影响。因此需要对饮用水铝的含量进行控制, 当限值控制在 0.2mg/L , 公众饮食安全得以保障。

农村饮用水工程是指为农村地区提供安全、清洁的饮用水而进行的工程项目。由于农村地区的特殊性和处理工艺的限制, 会有多量剩余铝存在, 为了确保安全饮用水, 遵循相关法规和标准对农饮水进行检测。本文重点ICP-OES在饮用水及水源水中铝重金属检测方面的应用进行验证, 参考标准为GB/T5750.6—2023。

一、实验部分

(一) 方法原理

样品经 (过滤或消解等方式) 前处理后, 进入电感耦合等离子体发射光谱仪, 元素在等离子体炬管中被气

化、电离后, 激发时会发射出特征光谱。其特征谱线的强度在特定浓度值范围内与样品中的含量成正相关, 两者可拟合线性。

(二) 仪器及主要参数

ICP-OES, 型号为ptima8000 (美国, PE) 和一般实验室仪器以及相应的辅助设备 (空气压缩机、冷却循环系统), 仪器定期校准, 符合要求, 仪器工作环境和电源要求按照仪器说明书执行; 实验室移液管、容量瓶等玻璃器皿均需定期校准, 保证其精度。

(1) 观测方式。ICP-OES可双向观测, 其中, 轴向观测结果要比径向观测结果的检出限高出一个数量级。结合类似研究, 对于低金属元素含量的样本, 轴向观测在检出限、线性关系、信噪比等方面均优于径向观测。因此, 本次试验采用轴向观测。

(2) 主要参数选择

射频功率为1450W; 等离子体流量为15L/min; 辅助流量为0.5L/min; 雾化器流量为0.75L/min; 蠕动泵流速为1.50mL/min; 观测距离为14mm。

(3) 仪器流程

每次检测前要进行光学初始化和校准观测位, 保证仪器最佳状态。

(三) 试剂及样品处置

本研究使用的试剂主要有市售有证标准溶液、标准物质 (可溯源到国家基准), 优级纯硝酸、超纯水、纯度 $\geq 99.999\%$ 氩气。

酸度影响。ICP-OES检测过程中, 基体干扰很常见, 一般认为溶液的酸度越大, 密度和黏稠度越大, 导致蠕动泵进样量减少, 致使发射强度减弱。所以, 随着基体酸度增高, 待测元素的信号强度会变弱, 两者呈负相关, 参考GB/T5750.6—2023、SL 394.1—2007等检测标准。本次研究选择浓度2%的 HNO_3 溶液作为介质来配制标准溶液。

二、结果与分析

(一) 标准曲线

依据《生活饮用水标准检验方法第6部分: 金属和类金属指标》(GB/T5750.6—2023), 标准曲线含7个

浓度点，分别为0.000mg/L、0.100mg/L、0.200mg/L、0.400mg/L、0.600mg/L、0.800mg/L和1.000mg/L。以溶液浓度（mg/L）为横坐标，测得的光谱强度为纵坐标绘制标准曲线。相应的检测数据及检验结果见表2-1。

表2-1 标准曲线数据及检验结果表

浓度 (mg/L)	0.000	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000
光谱强度响应值	14610.0	29200.6	60298.7	125630.6	190816.8	252437.9	317328.3
标准曲线方程 (Y为光谱强度 X为浓度)	A1: Y=318800X—1804.9						
相关系数γ	0.9999						
标准曲线 检验结果	合格						

(二) 方法检出限

依照样品测试的全部流程，重复进行7次实验，将检测数值换算为样品的浓度，计算7次重复测定的标准偏差RSD，按下方公式计算检出限。

$$MDL=T_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中：MDL-方法检出限；

平行测定7次，测定值及统计结果见表2-2，验证结果见表2-3。

表2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	测定结果 (mg/L)							均值 mg/L	标准偏差S	t值	检出限 (mg/L)	测定下限 mg/L
	1	2	3	4	5	6	7					
测定 结果	0.0979	0.0966	0.0971	0.0967	0.0970	0.0965	0.0964	0.0969	0.0005	3.143	0.0016	0.0065

表2-3 方法检出限、测定下限验证结果表

验证确认内容	标准方法	测试结果	是否满足
方法检出限 (mg/L)	0.040	0.0016	是
测定下限 (mg/L)	0.160	0.0065	是

(1) 配制铝浓度分别为0.1C (0.100mg/L)、0.5C (0.500mg/L)、0.9C (0.900mg/L) 的统一样品，每个样品平行测定7次。计算其均值、标准偏差S、相对标准偏差RSD，测定及统计结果见表2-4。

(三) 精密度

表2-4 精密度测试及统计结果表

平行样品编号		测定结果 (mg/L)							均值 (mg/L)	标准偏差s (mg/L)	相对标准偏差RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
测定结果	0.1C	0.0977	0.0981	0.0979	0.0970	0.0977	0.0975	0.0993	0.0979	0.0007	0.73
	0.5C	0.5138	0.5060	0.5035	0.4970	0.5004	0.5033	0.5035	0.5039	0.0052	1.03
	0.9C	0.9041	0.9097	0.9078	0.9030	0.8989	0.9026	0.8975	0.9034	0.0044	0.49

(2) 对生活饮用水和水源水（地表水、地下水）样品中铝进行检测，对每个样品重复测定7次。计算其均值、标准偏差S、相对标准偏差RSD，测定值及统计结果见表2-5。

表2-5 精密度测试及统计结果表

平行样品编号		测定结果 (mg/L)							均值 (mg/L)	标准偏差s (mg/L)	相对标准偏差RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
测定结果	饮用水样品	0.0645	0.0634	0.0633	0.0631	0.0646	0.0641	0.0639	0.0638	0.0006	0.93
	地表水样品	0.0821	0.0819	0.0807	0.0831	0.0808	0.0816	0.0810	0.0816	0.0009	1.05
	地下水样品	0.0816	0.0809	0.0798	0.0803	0.0804	0.0806	0.0807	0.0806	0.0006	0.69

(四) 准确度

(1) 标准物质 (205020) 的测定

对浓度为0.236±0.015mg/L的标准物质平行测定7次，计算其平均值，测定及判定结果见表2-6。

(2) 加标回收率的测定

选择生活饮用水和水源水（地表水、地下水）样品，在25.0mL样品中分别加入浓度为25.0mg/L的标准溶液0.20mL，平行测定7次，计算其加标回收率，测定结

表2-6 标准样品/标准物质测定及统计结果表

平行样品编号	测定结果 (mg/L)							均值 (mg/L)	标准样浓度 (mg/L)	相对标准偏 RSD (%)	结果 判定
	1	2	3	4	5	6	7				
测定结果	0.2375	0.2391	0.2388	0.2393	0.2393	0.2374	0.2377	0.2384	0.236±0.015	0.0009	合格
相对误差	0.64%	1.31%	1.19%	1.40%	1.40%	0.59%	0.72%				

表2-7 加标回收率测试及统计结果表

平行样品编号		测定结果					
		饮用水		地表水		地下水	
		加标前	加标后	加标前	加标后	加标前	加标后
测定结果 (mg/L)	1	0.0645	0.2679	0.0821	0.2878	0.0816	0.2852
	2	0.0634	0.2677	0.0819	0.2896	0.0809	0.2870
	3	0.0633	0.2678	0.0807	0.2888	0.0798	0.2850
	4	0.0631	0.2687	0.0831	0.2895	0.0803	0.2855
	5	0.0646	0.2668	0.0808	0.289	0.0804	0.2827
	6	0.0641	0.2666	0.0816	0.2886	0.0806	0.2840
	7	0.0639	0.2669	0.0810	0.2873	0.0807	0.2827
平均值 (mg/L)		0.0638	0.2675	0.0816	0.2887	0.0806	0.2846
加标量 μ (mg)		5.00		5.00		5.00	
加标回收率P		102.9%		104.7%		103.1%	

果见表2-7。

(五) 农村饮用水检测

对辖区内农村饮用水工程中出厂水、末梢水等190份样品的铝元素浓度检测，检测浓度在0.020~0.414mg/L，依据《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2022)限值进展分析，超出限值0.20mg/L的12份，占比6.28%；检测值在0.02~0.20mg/L之间72份，占比37.7%；其余为未检出。

三、结论

本次研究证实，ICP-OES可以检测生活饮用水及水源水中的铝元素，具有检出限低、回收率高、结果准确的特点，可以满足《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2022)对水质中铝进行评价的所需测定技术规范的要求，满足具有推广价值。本中心有能力满足GB/T5750.6—2023中对铝进行检测的各项要求，可以开展辖区内农村饮用水工程中铝的检测工作，且对农村饮用水工程进行铝含量检测很有必要，以保证农村饮用水安全。

参考文献

[1]《水和废水监测分析方法》编委会编.水和废水

监测分析方法(第四版)(增补版).北京:中国环境科学出版社,2002.

[2]国家市场监督管理总局,国家标准化委员会.生活饮用水卫生标准:GB5749—2022[S].北京:中国标准出版社,2022.

[3]生态环境部.环境监测分析方法标准制修订技术导则:HJ 168-2020中国环境出版集团,2021.

[4]国家市场监督管理总局,国家标准化委员会.生活饮用水生活饮用水标准检验方法:GB/T 5750—2023.北京:中国标准出版社,2023.

[5]王主华.水中铝元素检测方法对比研究[J].水资源开发与管理.2020(8):28-31.

[6]刁晓霞.水中微量铝的分析[J].环境与健康杂志.2007,12(12期-24卷):28-31.

[7]郭爱华,李敏,赵媛媛.饮用水中微量铝的3中检测方法比较[J].医疗卫生装备.2016,6(6期-37卷)

[8]兴明明.ICP光谱分析技术应用浅析[J].山东工业技术.2018,000(005):145-145