

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定废水中有害元素银的含量

黄慧敏 胡芳 侯玉兰

(湖南省长沙生态环境监测中心,长沙 410001)

摘 要 为了寻求一种更适合废水中低含量银的测定方法,采用石墨电热板消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定废水中的低含量银离子。通过仪器工作条件优化、检出限、准确度、精密度、实际样品加标回收等实验,并与电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法的实际样品测定结果进行对比来评价方法的实用性。石墨电热板消解-电感耦合等离子体质谱法前处理方法简便,分析速度快且检出限较低,为 $0.03 \mu\text{g/L}$,标准样品测定的相对误差为 $-0.7\% \sim 1.7\%$,相对标准偏差为 $1.1\% \sim 2.5\%$,实际样品加标回收率在 $97.0\% \sim 103\%$,回收率高,能够满足废水中低含量银的测定。

关键词 石墨电热板消解;电感耦合等离子体质谱法;废水;银

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)06-0014-04

Determination of Harmful Element Silver in Waste Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS)

HUANG Huimim, HU Fang, HOU Yulan

(Changsha Environmental Monitoring Center, Hunan Province, Changsha, Hunan 410001, China)

Abstract In order to find a more suitable method for the determination of low-content silver in waste water, graphite electrothermal plate digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry was used to determine low-content silver ions in waste water. The utility of the method was evaluated by optimizing the working conditions of the instrument, determining the linear regression equation, detection limit, accuracy, precision, recovery of the actual sample and comparing the results with the real sample determination results of the inductively coupled plasma method (ICP-AES). The pretreatment method of graphite electrothermal plate digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry is simple, the analysis speed is fast and the detection limit is $0.03 \mu\text{g/L}$, the relative error of standard sample determination is $0.7\% \sim 1.7\%$, the relative standard deviation is $1.1\% \sim 2.5\%$, the recovery of standard-added sample is between $97.0\% \sim 103\%$, and the recovery is high enough for the determination of low-content silver in waste water.

Keywords graphite electrothermal plate digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; waste water; silver

收稿日期:2020-02-20 修回日期:2020-03-15

作者简介:黄慧敏,女,工程师,主要从事大气、土壤、水质中重金属分析监测研究。E-mail:846137183@qq.com

本文引用格式:黄慧敏,胡芳,侯玉兰. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定废水中有害元素银的含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 14-17.

HUANG Huimim, HU Fang, HOU Yulan. Determination of Harmful Element Silver in Waste Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 14-17.

前言

自古以来,银是人类生产生活中应用最广泛的重金属之一。目前,银被广泛应用于电子、电镀、材料、医药、感光等行业,导致工业废水中会产生大量银离子,离子形式的银毒性最大,严重污染环境且危害人们的身体健康。世界卫生组织规定:饮用水中银离子的浓度不得超过 0.05 μg/g (约为 4.6×10^{-7} mol/L)。我国《国家生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006 中规定银的含量 ≤ 0.05 mg/L。银为第一类污染物,《污水综合排放标准》中总银最高允许排放浓度为 0.5 mg/L。因此,银离子的检测对保护环境和维护人们的身体健康具有重要意义。

重金属检测方法常用的有:分光光度法、原子吸收光谱法(火焰与石墨炉)^[1]、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法^[2]、电感耦合等离子体质谱法等^[3-4],这些方法都各有优缺点。国家标准中,废水中银的测定方法有镉试剂 2B 分光光度法^[5]、3,5-Br2-PADAP 分光光度法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[6],但这 4 种方法的检出限较高,无法实现废水中痕量银的测定。随着现代检测技术的迅猛发展,电感耦合等离子体质谱分析技术已被广泛应用于水中痕量金属元素的检测^[7-9]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定废水中的银,具有操作简便、快速、基体干扰少、检出限低、灵敏度高等优点,对实际生产具有重要指导意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexION 300Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);ICP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);金蓉园石墨电热板(湖南金蓉园仪器设备有限公司)。

硝酸(GR)、盐酸(GR)均为国药集团化学试剂有限公司生产;调谐液,介质为 1%硝酸,内含 1 μg/L 的 Mg、Be、Fe、Li、Ce、Pb、U,美国 Perkin Elmer 公司提供;Ag 标准储备溶液(1 000 μg/mL),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院生产。

1.2 仪器工作参数

电感耦合等离子体质谱仪仪器工作参数如表 1 所示。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件
Table 1 Optimal conditions of ICP-MS

项目	参数	项目	参数
RF 功率/W	1 000	双电荷 $Ce^{++}/Ce^{+} \leq 0.03$	0.019
等离子体气体流量/(L·min ⁻¹)	17.00	运行模式	标准模式
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	1.20	质量数 220 处背景≤5	1.83
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	0.85	扫描方式	跳峰
氧化物 CeO/Ce≤0.025	0.018	样品重复测定次数/次	3
泵速/(r·min ⁻¹)	24		

1.3 实验方法

1.3.1 方法原理

水样经预处理后,由载气带入雾化系统进行雾化后,以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道,在高温和惰性气氛中被充分蒸发、解离、原子化和电离,转化成带正电荷的正离子,正离子经离子采集系统进入质谱仪,质谱仪根据离子的质荷比进行分离并定量分析,在一定浓度范围内,元素的信号响应值与其浓度成正比^[10]。

1.3.2 待测元素的同位素选择

电感耦合等离子体质谱法分析样品时,常见的干扰为质谱干扰,而多原子离子干扰是 ICP-MS 法最主要的干扰来源,分子离子 ZrO 和⁹³Nb¹⁶O 一般会对银的测定产生干扰,在本文所测废水中,这两种分子离子干扰几乎不存在,所以实验选择丰度大、干扰小、灵敏度高的 Ag 107 nm 谱线为银的分析谱线。

1.3.3 样品预处理

样品充分摇匀后,准确移取 50.0 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入 2.0 mL 硝酸(1+1)溶液和 1.0 mL 盐酸(1+1)溶液,置于石墨电热板上加热消解,盖上表面皿,消解温度控制在 70~85 ℃,保证溶液不沸腾,持续加热回流 30 min 以上,直至样品蒸发至 10 mL 左右,冷却,定容至 50.0 mL 容量瓶中,摇匀,静置过夜,待测。

1.3.4 样品测定步骤

等离子体点燃后,仪器需预热稳定 30 min,用 1 μg/L 的质谱仪调谐溶液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐。质谱仪调谐溶液必须测定至少 4 次,以确认调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差≤5%。待调谐通过后,将标准系列、样品空白、样品溶液分别由蠕动泵引入 ICP-MS 仪进行

测定,由标准曲线外标法进行定量,计算样品含量。

2 结果与讨论

2.1 仪器测定条件优化

使用银标准物质,依次进行质谱仪的仪器条件优化实验,确定最优的仪器参数为:

射频功率 1 000 W,等离子体气流量 17.00 L/min,辅助气流量 1.20 L/min,雾化气流量 0.85 L/min。

2.2 校准曲线的绘制

使用银标准储备溶液逐级稀释至质量浓度为 0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列工作溶液,在最佳仪器条件下,依次进样,以质量浓度为横坐标,对应的信号值为纵坐标绘制校准曲线,回归方程为 $Y=27\ 283X$,相关系数为 0.999 9。

2.3 检出限的测定

按照《环境监测分析方法标准制修订导则》(HJ

168—2010),根据公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限,其中 n 为样品的平行测定次数; t 为自由度 $n-1$ 时置信度为 99%时的 t 分布(单侧),当平行测定次数为 7 次时, $t_{(n-1,0.99)}$ 为 3.143; S 为 n 次平行测定的标准偏差。本文取 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的银标准溶液,连续测定 7 次,结果如表 2,标准偏差为 0.008 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 0.100 $\mu\text{g/L}$ 银标准溶液测定结果及标准偏差

Table 2 Determination result and standard deviation of 0.100 $\mu\text{g/L}$ silver standard solution

							$/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	2	3	4	5	6	7	标准偏差
0.106	0.089	0.104	0.095	0.092	0.107	0.090	0.008

2.4 准确度和精密度实验

对银标准样品 1[#] 稀释 50 倍,标准样品 2[#] 稀释 100 倍,每个样品平行测定 7 次,结果如表 3 所示。

表 3 准确度和精密度实验分析数据

Table 3 Analysis data of accuracy and precision tests($n=7$)

测定序号	标准样品 1 [#]				标准样品 2 [#]			
测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.294	0.312	0.308	0.304	0.687	0.702	0.697	0.708
	0.296	0.311	0.294		0.699	0.706	0.687	
均值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.304				0.700			
标准值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.299 $\pm$ 0.015				0.705 $\pm$ 0.033			
相对误差/%	1.7				-0.7			
相对标准偏差/%	2.5				1.1			

由表 3 可以看出,2 个样品的测定结果均与标准值基本相符,相对误差为 -0.7%~1.7%,相对标准偏差为 1.1%~2.5%,测定结果满意。

2.5 实际废水测定方法对比研究

采用电感耦合等离子体光谱(ICP-AES)法与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法分别对实际废水样品进行测定,结果见表 4。

表 4 实际废水样品的不同方法测定结果

Table 4 Determination results of practical waste water samples by different methods $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$

方法	废水 1 [#]	废水 2 [#]
ICP-AES 法	2.00	3.00
ICP-MS 法	2.54	3.46

从表 4 结果可知,采用 ICP-AES 法测定时,因 ICP-AES 法的检出限比 ICP-MS 法高 1 000 倍,因此对于低含量的废水测定结果一般表示为未检出,这样的数据实际参考价值不大,对实际生产的指导意义较小。

对于实际工业废水,基体一般比较复杂,如高

盐废水等,实际测定时需要将水样进行稀释,以减小基体干扰等物理干扰,此时用 ICP-MS 法更具有实际应用价值,为工业生产及废水处理提供数据支撑。

2.6 加标回收实验

对 2 个实际废水样品进行加标回收实验,结果如表 5 所示。

表 5 加标回收实验结果

Table 5 The results of recovery

废水样	本底值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标后测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/ %
1	2.54	1.00	3.51	97.0
2	3.46	2.00	5.52	103

由表 5 可知,实际废水样品中银的加标回收率在 97.0%~103%,测定结果满意。

3 结论

通过石墨电热板消解废水样品后,采用电感耦合等离子体质谱仪测定废水中的低含量银离子,检出限、准确度、精密度均满足实验要求。根据与电感

耦合等离子体发射光谱法的实际废水样品测定结果比较,电感耦合等离子体质谱法更适合低浓度银的测定,尤其是对于基体复杂的工业废水,能够准确、快速地测定其中的银离子含量,在环境监测中具有重要的推广价值。

参考文献

- [1] 魏洪敏,炼晓璐,甄长伟,等. 火焰原子吸收法测定云母钛珠光颜料中6种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 14-17.
WEI Hongmin, LIAN Xiaolu, ZHEN Changwei, et al. Determination of 6 heavy metals elements in Mica Titania Pearlescent Pigment by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 14-17.
- [2] 万峰,禄春强,孙衍. 不同前处理方法测定银锡焊料中3种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 5-8.
WAN Feng, LU Chunqiang, SUN Kan. Determination of 3 heavy metals in silver-tin solder by different pretreatment methods[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 5-8.
- [3] 王雪. 水环境中重金属检测方法研究进展[J]. 冶金与材料, 2018, 38(6): 65-66.
WANG Xue. Research progress on detection methods of heavy metals in water environment[J]. Metallurgy and Materials, 2018, 38(6): 65-66.
- [4] 韦慧强. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定沙虫中10种重金属[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 8-11.
WEI Huiqiang. Determination of 10 kinds of heavy metal elements in Sipunculus Nudus by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 8-11.
- [5] 环境保护部. 水质银的测定镉试剂2B分光光度法: HJ 490—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
Ministry of Environmental Protection. Water quality-determination of silver-spectrophotometry with cation 2B: HJ 490—2009 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.
- [6] 环境保护部. 水质32种元素的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法: HJ 776—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
Ministry of Environmental Protection. Water quality-determination of 32 elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry: HJ 776—2015 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2015.
- [7] 陈磊磊,袁锡泰,余长合,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定环境水样中5种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(4): 11-15.
CHEN Leilei, YUAN Xitai, YU Changhe, et al. Determination of five heavy metal elements in ground water by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 11-15.
- [8] 章文文. ICP-MS测定地表水中痕量金属元素[J]. 广州化工, 2019, 47(9): 143-145, 178.
ZHANG Wenwen. Determination of trace metal elements in surface water by ICP-MS [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(9): 143-145, 178.
- [9] 邵丹丹,王中媛,张宏康,等. 电感耦合等离子体质谱法联用技术应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3403-3408.
SHAO Dandan, WANG Zhongyuan, ZHANG Hongkang, et al. Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry hyphenated techniques [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(9): 3403-3408.
- [10] 环境保护部. 水质65种金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法: HJ 700—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
Ministry of Environmental Protection. Water quality-determination of 65 elements inductively coupled plasma-mass spectrometry: HJ 700—2014 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014.