

采用电感耦合等离子体质谱仪 测定饮用水中碘、铍、钼、铋、铊

黄智安^{1,2}, 沈蕊¹, 余进², 罗欣¹, 陈彦和^{1,2}

(1.劲牌有限公司, 湖北 黄石 435100; 2.中药保健食品质量与安全湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435100)

摘要: 使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 测定饮用水中碘、铍、钼、铋、铊的含量。以锗 (Ge)、铟 (In)、铋 (Bi) 为混合内标, 各元素标准曲线的线性良好, 相关系数均大于 0.9990, 检出限为 0.00046mg/L-0.0077mg/L, 定量限为 0.0015mg/L-0.026mg/L, 回收率在 97.6%-106.2%之间, RSD<10%。实验结果表明, 该方法简便、快速、准确, 适合饮用水中碘、铍、钼、铋、铊的检测。

关键词: 电感耦合等离子体质谱仪; 饮用水; 碘; 铍; 钼; 铋; 铊

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

iCAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; ELGA 纯水机, 英国威立雅公司; 恒温干燥箱

1.1.2 试剂

硝酸 (HNO₃); 25% 四甲基氢氧化铵 [(CH₃)₄NOH] 水溶液: 英文缩写名称 TMAH; 一级水, 电阻率 ≥ 18.2MΩ·cm; 碘、铍、钼、铋、铊单元素标准物质 (国家标准物质研究中心); 锂、铟、锗、钇、铟、铋多元素混合溶液及铯单元素标准溶液 (国家标准物质研究中心)。

1.2 标准溶液的制备

分别精密量取铍、钼、铋、铊单元素标准溶液适量, 用 5% 硝酸溶液稀释制成每 1mL 分别含铍、钼、铋、铊均为 100μg 的溶液, 即得各元素标准贮备液 1; 再分别精密量取铍、钼、铋、铊标准贮备液 1 适量, 用 1% 硝酸溶液稀释制成每 1mL 分别含铍、钼、铋、铊均为 1μg 的溶液, 即得各元素标准贮备液 2。精密量取铍、钼、铋、铊标准贮备液 2 适量, 用 1% 硝酸溶液稀释制成每 1mL 含铍、钼、铋、铊 0ng、0.5ng、1ng、10ng、50ng、100ng 的混合标准溶液。

精密量取碘单元素标准溶液适量，用 0.5%TMAH 稀释成每 1mL 含碘 100 μ g 的溶液，即得碘标准贮备液 1；再精密量取碘标准贮备液 1 适量，用 0.5%TMAH 稀释成每 1mL 含碘 1 μ g 的溶液，即得碘贮备标准液 2。精密量取碘标准贮备液 2 适量，用 0.5%TMAH 稀释成每 1mL 含碘 0ng, 1ng, 5ng, 10ng, 15ng, 20ng 的标准溶液。

1.3 内标溶液的制备

精密量取锂、铈、锆、钇、铟、铋多元素混合溶液及铯单元素标准溶液适量，用水稀释制成每 1mL 各含 100ng 的锂、铈、锆、钇、铟、铋、铯混合溶液。

1.4 供试品溶液的制备

测定生活饮用水中的铍、钼、锑、铊时，在生活饮用水中加硝酸，使得硝酸浓度为 1%，摇匀。测定生活饮用水中的碘时，在生活饮用水中加入一定量的 TMAH，使得最终水中含有 0.5%的 TMAH。

1.5 仪器条件

仪器 RF 功率 1550W，采样深度 5mm，冷却气流速 14.0L/min，雾化气流速 1.10L/min，辅助气流速 0.80L/min，CCT 碰撞气流速 4.05mL/min。

2 结果与讨论

2.1 线性与检出限、定量限

分别以铍、钼、锑、铊 0ng/mL、0.5ng/mL、1.0ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL 的混合标准系列工作溶液，测定时选取的同位素为 ^9Be 、 ^{98}Mo 、 ^{121}Sb 和 ^{205}Tl 。碘的标准系列工作溶液的浓度分别是：0ng/mL、1.0ng/mL、5.0ng/mL、10ng/mL、15ng/mL、20ng/mL，测定时选取的同位素是 ^{127}I ，碘单独测定。依次将仪器的样品管插入各个浓度的标准品溶液中进行测定，以测量值（3 次读数的平均值）为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

实验表明， ^9Be 、 ^{98}Mo 、 ^{121}Sb 、 ^{205}Tl 和 ^{127}I 均能被检测，专属性较好。且各元素的强度响应值与其浓度之间均具有良好的线性关系。

通过连续进行空白溶液的重复测试，检测限 LOD 按照三倍空白值的标准偏差除以标准曲线的斜率来计算，而定量限 LOQ 按照十倍空白值的标准偏差除以标准曲线的斜率来计算（见下表 2 测定 11 次的强度值及检出限、定量限）。

表 2 11 次测量的荧光强度值及检出限

Table 2 The intensity of fluorescence measured by 11 measurements and the limits detection

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	LOD	LOQ
9Be	2.0	2.0	0	0	0	0	0	0	0	2.0	4.0	0.043	0.14
98Mo	920.0	968.0	950.0	950.0	1036.0	1074.0	1112.1	944.0	1080.1	944.0	974.0	0.0083	0.028
121Sb	270.0	230.0	216.0	214.0	268.0	270.0	214.0	234.0	224.0	224.0	234.0	0.0035	0.012
205Tl	5149.1	5831.4	7106.1	7746.5	8104.7	8280.8	8222.8	8230.8	8122.7	7832.5	7830.5	0.018	0.061
127I	804.0	768.0	710.0	730.0	792.0	756.0	756.0	694.0	742.0	676.0	746.0	0.028	0.093

从上表看出，铍、钼、锑、铊、碘的检出限分别为 0.043ppb、0.0083p、0.0035ppb、0.018 ppb、0.028ppb，而定量限分别为 0.14ppb、0.028ppb、0.012ppb、0.061ppb、0.093ppb。

2.2 精密度

2.2.1 重复性

以某地水样为研究对象，取 7 个平行样进行重复性实验。单位 $\mu\text{g/L}$ 。（说明：由于饮用水中各元素含量较低，因此，样品重复性采取在饮用水中添加标准溶液的方式进行。）

表 3 重复性

Table 3 Repeatability

元素	1	2	3	4	5	6	7	平均值	相对标准偏差
9Be	0.5701	0.6400	0.6134	0.6032	0.6466	0.6168	0.6183	0.62	4.1%
98Mo	1.0396	1.0583	1.0326	1.0441	1.0380	1.0197	1.0350	1.04	1.1%
121Sb	0.6472	0.6530	0.6390	0.6674	0.6348	0.6377	0.6399	0.65	1.8%
205Tl	0.6358	0.6539	0.6439	0.6321	0.6399	0.6393	0.6315	0.64	1.2%
127I	0.4794	0.4883	0.4932	0.4925	0.4924	0.4938	0.4679	0.49	2.0%

在相同条件下，测试同一批某地水样的 7 份平行样，检测结果的重复性均较好，相对标准偏差 RSD 在 1.1%-4.1%之间，符合规定要求。

2.2.2 仪器重复性

仪器重复性是通过校准曲线中标准溶液进行 7 次测定，然后计算平均值与标准偏差。对中间浓度点（铍、钼、锑、铊 1ng/mL 和碘的 10ng/mL）进行 7 次测定。

表 4 仪器重复性

次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值	相对标准偏差
⁹ Be	0.9610	1.0090	1.0225	0.9622	1.1438	0.9285	0.9193	0.9923	7.7%
⁹⁸ Mo	1.0322	1.0087	1.0085	1.0050	1.0105	0.9777	0.9942	1.0053	1.7%
¹²¹ Sb	0.9653	0.9629	0.9690	0.9624	0.9801	0.9759	0.9663	0.9688	0.69%
²⁰⁵ Tl	0.9929	0.9927	0.9840	0.9924	0.9933	0.9701	0.9979	0.9890	0.94%
¹²⁷ I	9.7951	9.9682	9.8488	9.7252	9.7625	9.8532	10.0446	9.8568	1.2%

从上表 3 中看出, 对校准曲线中标准溶液中间浓度点 (铍、钼、锑、铊 1ng/mL 和碘的 10ng/mL) 进行 7 次测定, 检测结果的重复性均较好, 相对标准偏差 RSD 符合规定要求。

2.2.3 中间精密度

在同一个实验室, 不同时间由不同分析人员用不同设备测定结果之间的精密度称为中间精密度。选择不同分析人员在不同时间进行测试。以某地水样为研究对象, 分别取 7 个平行样进行实验。单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

表 5 中间精密度

Table 5 Intermediate precision

元素	人员	1	2	3	4	5	6	7	平均值	相对标准偏差
⁹ Be	A	0.5701	0.6400	0.6134	0.6032	0.6466	0.6168	0.6183	0.62	3.9%
	B	0.5921	0.6480	0.5843	0.6082	0.6400	0.6372	0.6320		
⁹⁸ Mo	A	1.0396	1.0583	1.0326	1.0441	1.0380	1.0197	1.0350	1.0	1.9%
	B	1.0505	1.0315	1.0178	1.0008	0.9983	1.0045	1.0050		
¹²¹ Sb	A	0.6472	0.6530	0.6390	0.6674	0.6348	0.6377	0.6399	0.65	2.0%
	B	0.6772	0.6672	0.6571	0.6519	0.6617	0.6465	0.6419		
²⁰⁵ Tl	A	0.6358	0.6539	0.6439	0.6321	0.6399	0.6393	0.6315	.63	1.6%
	B	0.6414	0.6257	0.6317	0.6278	0.6177	0.6230	0.6168		
¹²⁷ I	A	0.4794	0.4883	0.4932	0.4925	0.4924	0.4938	0.4679	0.49	2.1%
	B	0.5018	0.4866	0.4697	0.4862	0.4916	0.4885	0.5032		

从上表中看出，不同分析人员在不同时间的测试结果显示，相对标准偏差 RSD 在 1.6%-3.9%之间，均符合规定要求。

2.3 加标回收实验

以某地水样为研究对象，分三个梯度三个平行加标一定量的各元素标准溶液，同法进行前处理。

表 6 回收率实验结果

⁹ Be	测试浓度, μg/L	标准溶液浓度, mg/L	加标量, μL	检测结果, μg/L	回收率, %
初始添加	0.5939	1.00	60	0.5939	-
	0.5815			0.5815	-
	0.5735			0.5735	-
加标梯度 1	1.4727	1.00	90	1.4727	97.6
	1.4408			1.4408	95.5
	1.3958			1.3958	91.4
加标梯度 2	2.3842	1.00	180	2.3842	99.5
	2.4364			2.4364	103.0
	2.2850			2.2850	95.1
加标梯度 3	4.1948	1.00	360	4.1948	100.0
	4.2043			4.2043	100.6
	4.4210			4.4210	106.9
⁹⁸ Mo	测试浓度, μg/L	标准溶液浓度, mg/L	加标量, μL	检测结果, μg/L	回收率, %
初始添加	0.8005	1.00	60	0.8005	-
	0.7877	1.00	60	0.7877	-
	0.7550	1.00	60	0.7550	-
加标梯度 1	1.5905	1.00	90	1.5905	87.8

	1.5747	1.00	90	1.5747	87.4
	1.5475	1.00	90	1.5475	88.0
加标梯度 2	2.5626	1.00	180	2.5626	97.9
	2.5658	1.00	180	2.5658	98.8
	2.5873	1.00	180	2.5873	101.8
加标梯度 3	4.3945	1.00	360	4.3945	99.8
	4.4640	1.00	360	4.4640	102.1
	4.4058	1.00	360	4.4058	101.4
121Sb	测试浓度, $\mu\text{g/L}$	标准溶液浓度, mg/L	加标量, μL	检测结果, $\mu\text{g/L}$	回收率, %
初始添加	0.6261	1.00	60	0.6261	-
	0.6222	1.00	60	0.6222	-
	0.6318	1.00	60	0.6318	-
加标梯度 1	1.4989	1.00	90	1.4989	97.0
	1.4914	1.00	90	1.4914	96.6
	1.4346	1.00	90	1.4346	89.2
加标梯度 2	2.3592	1.00	180	2.3592	96.3
	2.3822	1.00	180	2.3822	97.8
	2.3878	1.00	180	2.3878	97.6
加标梯度 3	4.2232	1.00	360	4.2232	99.9
	4.2708	1.00	360	4.2708	101.4
	4.2345	1.00	360	4.2345	100.1
205Tl	测试浓度, $\mu\text{g/L}$	标准溶液浓度, mg/L	加标量, μL	检测结果, $\mu\text{g/L}$	回收率, %
初始添加	0.5570	1.00	60	0.5570	-

	0.5696	1.00	60	0.5696	-
	0.5703	1.00	60	0.5703	-
加标梯度 1	1.4365	1.00	90	1.4365	97.7
	1.3886	1.00	90	1.3886	91.0
	1.3718	1.00	90	1.3718	89.0
加标梯度 2	2.3280	1.00	180	2.3280	98.4
	2.3342	1.00	180	2.3342	98.0
	2.2978	1.00	180	2.2978	96.0
加标梯度 3	4.1630	1.00	360	4.1630	100.2
	4.2005	1.00	360	4.2005	100.9
	4.1043	1.00	360	4.1043	98.2
127I	测试浓度, $\mu\text{g/L}$	标准溶液浓度, mg/L	加标量, μL	检测结果, $\mu\text{g/L}$	回收率, %
初始添加	0.5090	1.00	-	0.5090	-
	0.4896	1.00	-	0.4896	-
	0.4995	1.00	-	0.4995	-
加标梯度 1	1.5637	1.00	100	1.5637	105.47
	1.5729	1.00	100	1.5729	108.33
	1.5344	1.00	100	1.5344	103.49
加标梯度 2	3.4513	1.00	300	3.4513	98.07
	3.5268	1.00	300	3.5268	101.24
	3.5656	1.00	300	3.5656	102.20
加标梯度 3	5.4161	1.00	500	5.4161	98.14
	5.4142	1.00	500	5.4142	98.49

	5.4004	1.00	500	5.4004	98.02
--	--------	------	-----	--------	-------

从上表看出，以三个梯度三个水平进行加标回收实验，铍、钼、铈、铊、碘各元素的回收率在 87.4 %-108.33%之间。

3 结论

参考 GB/T5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》，以及 GB 5009.267-2020《食品安全国家标准 食品中碘的测定》，采用电感耦合等离子体质谱仪测定饮用水中的铍、钼、铈、铊，各元素标准曲线的线性关系良好，相关系数 R^2 大于 0.9990。通过一系列方法学考察，相对标准偏差 RSD 与回收率均符合要求，方法的精密度与准确度均较好，证明该检测方法适合饮用水中的铍、钼、铈、铊、碘的检测，方法准确可靠。

同时在测定过程中需注意，由于测定碘用的碱性体系，因此，ICP-MS 仪器由酸性进样体系转变为碱性体系，则需更换所有进样泵管，或者用 0.5%TMAH 溶液清洗进样系统 1h~2h，直至 ^{127}I 的信号稳定。

标准 GB 5009.267-2020 测定碘时，选用的内标是碲 (Te)、铟 (In)、铑 (Rh)、铯 (Cs) 等任意一种单元素或多元素内标标准贮备液。本文内标选用的是锂、钪、锆、钇、铟、铋、铯的混合溶液，测试饮用水中铍、钼、铈、铊、碘方法也可行。