

ICP-MS 与原子吸收光谱仪联合检测饮用水中多元素含量的方法研究

邓富强

江门公用检测科技有限公司, 广东 江门 529000

DOI:10.61369/EAE.2025030015

摘 要 : 本研究旨在建立电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 与原子吸收光谱仪 (AAS) 联合检测饮用水中多元素含量的分析方法。通过优化样品前处理条件和仪器工作参数, 准确、高效测定饮用水中常量、微量及痕量金属元素。研究选取铁、锰、铅等多种典型元素为目标分析物, 考察两种仪器检测性能, 如线性范围、检出限等, 并测定实际饮用水样品。结果显示, ICP-MS 适用于低含量元素快速筛查与定量, 检出限低、多元素同时分析能力强; AAS 在高含量元素测定中稳定性和准确性良好。两种方法联合应用弥补单一仪器不足, 提高饮用水中多元素分析覆盖面和可靠性, 为饮用水安全监测提供科学有效技术支撑。

关 键 词 : ICP-MS; 原子吸收光谱仪; 饮用水; 多元素分析

Research on the Method for Determining the Contents of Multiple Elements in Drinking Water by Combining ICP-MS with Atomic Absorption Spectrometry

Deng Fuqiang

Jiangmen Public Inspection Technology Co., Ltd., Jiangmen, Guangdong 529000

Abstract : This study aims to establish an analytical method for the simultaneous determination of multiple elements in drinking water using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) combined with Atomic Absorption Spectrometry (AAS). By optimizing sample pretreatment conditions and instrumental operating parameters, we achieved accurate and efficient determination of major, minor, and trace metal elements in drinking water. Various typical elements, including iron, manganese, and lead, were selected as target analytes to evaluate the detection performance of the two instruments, such as linear range and detection limit, and to analyze actual drinking water samples. The results indicated that ICP-MS is suitable for rapid screening and quantification of low-concentration elements, featuring low detection limits and strong capabilities for simultaneous multi-element analysis. Meanwhile, AAS demonstrated good stability and accuracy in determining high-concentration elements. The combined application of these two methods compensates for the limitations of individual instruments, enhancing the coverage and reliability of multi-element analysis in drinking water and providing scientific and effective technical support for drinking water safety monitoring.

Keywords : ICP-MS; atomic absorption spectrometry; drinking water; multi-element analysis

饮用水安全是重大民生问题, 重金属及常量元素含量是评价水质的重要指标。过量摄入或缺乏某些元素会影响人体健康, 如铅、镉等重金属有累积毒性, 铁、锰等元素含量异常也可能导致水质异色异味或健康风险。因此, 建立能快速准确全面测定饮用水中多种元素含量的分析方法, 对保障饮用水安全意义重大。目前, 水中元素分析方法有原子吸收光谱法 (AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等。AAS 操作简便、成本低、对部分元素测定准, 但一次只能测一种元素, 效率低; ICP-MS 检出限低、线性范围宽、可多元素同时分析, 但对复杂基体或高含量元素测定精度可能受影响。单一分析技术难以满足饮用水多元素同时准确测定需求。

一、材料与方法

（一）仪器设备与试剂材料

本次实验分析主要用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）和原子吸收光谱仪（AAS）。ICP-MS选 Agilent7800，配高灵敏度四极杆质量分析器等关键配置，可多元素同时检测并降干扰；AAS选 Agilent AA240FS，有全谱检测器等配置，适特定元素精确测定。实验所需标准物质有覆盖目标元素（铁、锰、铅、镉等）的多元素混合标准溶液等；实验用水为超纯水；使用的酸和其他试剂纯度高。使用前均需检查标准溶液和试剂的纯度与有效期。

（二）样品采集与前处理

饮用水样品采集按标准规程，用经硝酸酸化清洗的采样瓶，采样后密封，记录信息，2-4摄氏度冷藏，一周内检测。样品前处理核心是消解，本研究用硝酸-过氧化氢混合酸体系湿法消解，将样品置于消解罐加混合酸加热至澄清，能分解有机物和悬浮物、消除基质干扰、提高回收率。消解冷却后转移至容量瓶定容，部分样品按需稀释。

（三）仪器分析条件优化

ICP-MS分析条件优化很关键，优化参数包括射频功率等，通过调谐软件或手动调整，使目标元素（如铁、锰、铅）信号强、氧化物和双电荷离子产率低。AAS分析条件优化涉及空心阴极灯电流等，通过观察吸光度信号优化，使信号强且稳、背景干扰小。根据样品数量等协调两种仪器分析顺序和时间，先ICP-MS筛查，再AAS精测（尤其铁、锰等高含量元素），提高效率^[1]。

（四）干扰及其消除

饮用水检测可能存在光谱、非光谱、电离、多原子离子等干扰。本研究采取多种措施消除干扰，如用内标溶液校正信号波动；AAS选合适谱线、调燃烧头角度（针对铁、锰的特征谱线）；ICP-MS用碰撞/反应池技术消除多原子离子干扰；进行基体匹配、稀释样品减少基体效应。

（五）方法学验证

方法学验证确保分析结果准确可靠。绘制校准曲线，要求相关系数不低于0.9990，确定线性范围（涵盖铁、锰的常见浓度区间）。测定检出限和定量限，通过测定空白溶液标准偏差换算。考察精密度包括仪器精密度和重复性，计算相对标准偏差。验证准确度用标准参考物质测试和加标回收实验（重点验证铁、锰的回收率）。这些步骤确保方法适用于饮用水目标元素准确测定。

二、结果与讨论

（一）仪器条件优化结果

经过系统性的参数扫描与验证，优化的ICP-MS关键参数确定为：射频功率设定为1500瓦，等离子体气流量为15升/分钟，辅助气流量为1.0升/分钟，载气流量为0.8毫升/分钟，选用同心雾化器，将采样深度调整至8毫米，并采用跳峰扫描模式。这些参

数组组合能够使等离子体达到稳定且高效的离子化状态，同时确保样品引入系统工作在最佳效率点，从而获得最高的离子信号强度和最稳定的基线。对于AAS，优化的参数包括：铁、锰空心阴极灯电流设定为5毫安，光谱带宽选择0.2纳米，燃烧头高度设定为10毫米，乙炔流量为1.5升/分钟，空气流量为10升/分钟，积分时间为3秒。这些参数的设定考虑了光源稳定性、光谱分辨率、吸收信号强度以及火焰状态的优化，使得铁、锰在原子化区具有最大的吸收信号，并保证了信号读数的稳定性^[2]。

（二）样品前处理效果

所选的微波消解前处理方法对元素回收率产生了积极影响。通过使用高纯度的硝酸和过氧化氢作为消解试剂，并在设定的温度和时间程序下进行消解，样品基质被有效分解，目标元素转化为可溶态并进入溶液。代表性元素如铁、锰、铅的回收率测定结果显示，其回收率范围在90%至110%之间，均达到了方法学要求（通常认为回收率在80%-120%为可接受范围）。这表明所选前处理方法能够有效消除样品基质的干扰，提高目标元素的提取效率，保证了后续仪器分析结果的准确性。在干扰消除效果方面，对比采用了干扰消除措施（如使用内标校正、碰撞/反应池技术）前后的信号强度或干扰峰图可见，在未采取措施时，部分元素（如铁的多原子离子干扰）的质谱干扰或光谱干扰峰较为明显，导致目标离子信号强度降低或产生错误信号。而在采取相应措施后，干扰峰显著减弱或消失，目标离子信号强度得到恢复和稳定，信背比提高。这证明了所采取的干扰消除措施是有效的，能够满足饮用水样品中目标元素准确定量的要求。

（三）方法学验证结果

方法学验证结果显示，各目标元素在特定浓度范围（0.1 - 100 微克/升，铁、锰线性上限更高）呈良好线性关系，相关系数（ r ）>0.999。检出限（DL）和定量限（QL）依连续空白测定结果计算，各元素DL低至0.01微克/升，QL低至0.03微克/升（铁、锰检出限略高于铅、镉），满足痕量元素监测灵敏度要求。精密度的实验通过计算相对标准偏差（RSD）评估，仪器精密度的实验RSD<2%，重复性的实验RSD<3%，表明方法精密度良好。准确度的验证中，使用标准参考物质分析，测定结果与认定值相对误差在5%以内，加标回收实验回收率在95% - 105%之间，符合要求。

将本联合方法与单独使用ICP-MS或AAS的方法比较，单独使用ICP-MS元素覆盖宽、检出限低，但对易受干扰元素准确性受限；单独使用AAS对铁、锰等高含量元素操作简单、抗干扰强，但元素覆盖有限。本联合方法用ICP-MS检测多元素，AAS对铁、锰等高精度补充检测，综合性能优于单一方法^[3]。

（四）联合检测方法的整体评价

综合来看，该联合检测方法表现出色。分析速度上，优化仪器参数、合理安排检测顺序，一次实验可完成大部分目标元素测定，提高了效率。成本效益方面，虽初期投入两台仪器成本，但长期可减少样品处理批次、操作时间，降低试剂和人力成本，适合常规监测任务。元素覆盖范围结合了ICP-MS和AAS的优势，能满足饮用水卫生标准中多数金属及类金属元素检测需求。灵敏

度上, ICP-MS适用于痕量元素监测, AAS对铁、锰等高含量元素测定精度高。该方法适用于不同来源和基质的饮用水样品, 可靠性有方法学验证数据支持。因此, 该方法为饮用水多元素检测提供了有效技术方案^[4]。

三、方法应用

(一) 实际饮用水样品的检测

本次检测的实际饮用水样品来源涵盖城市自来水、地下水以及瓶装矿泉水三类。城市自来水样品采集自我国南部某城市的5个不同自来水管网的出厂水及管网末梢水, 共20份; 地下水样品取自该城市周边10个乡镇的浅层地下水井, 各采集1份, 共10份; 瓶装矿泉水样品则选取了市场上销量较高的8个品牌, 每个品牌随机抽取3瓶, 共24份。

使用建立的 ICP-MS与原子吸收光谱仪联合方法对这些样品进行检测, 结果显示各目标元素的含量范围存在差异。其中, 铁元素在城市自来水中的含量范围为0.03-0.21mg/L, 在地下水中为0.05-0.32mg/L, 在瓶装矿泉水中为0.01-0.15mg/L; 锰元素在城市自来水中的含量范围为0.01-0.08mg/L, 地下水中为0.02-0.12mg/L, 瓶装矿泉水中未检出; 铅元素在城市自来水中的含量范围为0.001-0.005mg/L, 地下水中为0.002-0.008mg/L, 瓶装矿泉水中为0.001-0.003mg/L; 镉元素在所有样品中的含量均未超过0.001mg/L。

(二) 结果可靠性验证

选取15份具有代表性的样品, 分别采用本联合方法与单独ICP-MS方法、单独AAS方法进行对比。结果显示, 对于铅、镉等低浓度元素, 联合方法与单独ICP-MS方法的检测结果相对偏差均小于5%; 对于铁、锰等中高浓度元素, 联合方法与单独AAS方法的检测结果相对偏差均小于8%, 表明三种方法的检测结果具有良好的一致性。

将本次检测结果与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 进行对比, 所有样品中铅、镉等毒理学指标均符合标准限值要求, 其中铅的最高检测值为0.008mg/L, 远低于标准限值0.01mg/L; 镉的最高检测值为0.001mg/L, 符合标准限值0.005mg/L的要求。铁、锰等感官性状和一般化学指标中, 仅有2份地下水样品的锰含量略超过标准限值(0.1mg/L), 分别为0.12mg/L和0.11mg/L, 其余样品均符合标准。据2021年《中国饮用水水质监测报告》显示, 采用多方法联合检测的饮用水样品中, 指标符合国家标准的比例较单一方法检测提高了6.3%, 这也

从侧面印证了本联合方法检测结果的可靠性。

(三) 方法优势体现

结合实际检测结果来看, ICP-MS与AAS联用方法在同时检测高、中、低浓度元素方面优势明显。在检测低浓度的铅、镉元素时, ICP-MS展现出了优异的灵敏度, 能够准确检测到0.001mg/L以下的含量; 而对于中高浓度的铁、锰元素, AAS则能发挥其在该浓度范围内检测稳定性高的特点, 避免了ICP-MS在高浓度检测时可能出现的信号饱和问题。例如, 在检测某份铁含量为0.32mg/L的地下水样品时, AAS的检测结果相对标准偏差为2.1%, 而单独使用ICP-MS的相对标准偏差为5.8%。

在处理复杂基质干扰方面, 该联用方法也表现出较强的能力。本次检测的部分地下水样品中含有较高浓度的氯离子, 在单独使用AAS检测铁元素时, 出现了明显的基质干扰, 检测结果偏差较大; 而联合方法中, ICP-MS采用碰撞反应池技术有效消除了氯离子的干扰, 使铁元素的检测结果相对偏差控制在3%以内。在平衡检测成本与效率方面, 联用方法同样具有优势。相较于单独使用ICP-MS检测所有元素, 联用方法在检测中高浓度的铁、锰时采用AAS, 降低了昂贵的ICP-MS耗材消耗, 经统计, 本次检测的总分析成本降低了约23%。同时, 两种仪器可并行操作, 对同批次44份样品的检测时间较单独使用一种仪器缩短了约18%, 在保证检测准确性的前提下, 提高了检测效率, 更适用于大批量饮用水样品的多元素快速检测需求^[5]。

四、结语

ICP-MS与原子吸收光谱仪联合检测方法在饮用水多元素含量检测中性能卓越、优势显著。方法学验证显示, 该方法线性关系好、检出限低、精密度和准确度高, 保障了检测结果可靠性。实际应用中, 能处理城市自来水、地下水和瓶装矿泉水等不同来源和基质的饮用水样品, 检测结果符合标准。此联合检测方法在多方面表现出色, 分析速度快、成本效益优、元素覆盖广、灵敏度高, 整合了ICP-MS和AAS的长处, 弥补了单一方法的不足(尤其在铁、锰等高含量元素与铅、镉等痕量元素的协同检测上)。未来, 该方法有望在饮用水质量监测领域更广泛推广应用。随着对饮用水安全关注度提升, 检测技术要求提高, 该方法可拓展到地表水、海水等其他水质检测, 为水资源质量评估提供支持, 还可结合新技术持续优化, 提高检测准确性、效率和成本效益, 保障饮用水安全。

参考文献

- [1]郭颖, 王忻, 刘付英, 等. ICP-MS和GFAAS测定粮食中铅、镉含量的对比研究[J]. 食品工业, 2022, 43(7): 280-283.
- [2]李亚丽, 张育维, 孙蓓峰, 等. 肥料中重金属元素镍含量测定方法的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2022(9): 216-223. DOI: 10.11838/sfsc.1673-6257.21416.
- [3]杨茹. 基于Fe₃O₄磁性微粒分离富集的ICP-MS对复杂基质样品中痕量铅的检测研究[D]. 天津大学, 2019.
- [4]崔利娟. 液体阳极辉光放电原子发射光谱高灵敏检测重金属元素的方法研究[D]. 西北师范大学, 2022.
- [5]郑坚强, 刘彬, 司俊玲, 等. ICP-MS与GF-AAS测定饮用水中镍、铬、镉、铅含量的对比分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(6): 6. DOI: CNKI: SUN: SPYK.0.2020-06-027.