

ICP-MS 法测定环境水样中总磷

陈纯, 汤立同, 王楠, 路新燕, 王媛媛, 彭华
(河南省环境监测中心, 河南 郑州 450004)

摘要:建立电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测试环境水样中总磷的方法,探讨该方法与传统的光度法在监测结果之间的差异性。结果表明,该方法的检测限可达 6×10^{-4} mg/L,加标回收率在 92% ~ 103% 之间。氦气碰撞模式可有效解决复杂水样消解后的基体干扰问题,实现对总磷的测定。

关键词:总磷; ICP-MS; 环境水样

中图分类号: O657.6; X832

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2015)04-0016-03

Determination of Total Phosphorus in Environmental Water Samples by ICP-MS

CHEN Chun, TANG Li-tong, WANG Nan, LU Xin-yan, WANG Yuan-yuan, PENG Hua
(Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China)

Abstract: The total phosphorus in environmental water samples was determined by ICP-MS. The differences of the determination results obtained using ICP-MS and the traditional spectrophotometric method were compared. The results showed that the detection limit of ICP-MS was 6×10^{-4} mg/L, and the recovery was in the range of 92% ~ 103%. Additionally, the matrix interference from the digestion of complex water samples was effectively eliminated by using the collision mode of He.

Key words: Total phosphorus; ICP-MS; Environmental water

目前,磷的测定主要通过钼锑抗分光光度法及离子色谱法,但存在操作繁琐、试剂不易保存、线性范围窄、分析时间长、检出限不理想等缺陷。电感耦合等离子体质谱技术具有线性范围宽、灵敏度高、操作简单、分析快速等特点。但是,磷的第一电离能(10.48 eV)较高,采用 ICP-MS 测定磷时存在电离效率较低等问题^[1]且相应报道较少^[2-4]。针对总磷元素进行仪器条件的优化,用 ICP-MS 技术直接测定不同水体中的总磷,并与分光光度法测定的结果进行比较。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:7500Cx 型电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 公司,美国),Milli-Q 超纯水系统(Millipore 公司,美国),仪器条件见表 1。

试剂:磷单元素标准溶液(国家标准物质研究中心,1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$);总磷质控样(环境保护部标准样品研究所);钪内标溶液(GSB 04-1750-2004,1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,国家有色金属及电子材料分析

测试中心);标准工作液临用时用 2% 硝酸逐级稀释;硝酸(分析纯,Fluka)。实际水样来自金水河及某企业废水。

表 1 ICP-MS 仪器操作参数

仪器参数	参数值
射频功率/W	1 450
采样深度/mm	1.1
雾化器流量/(L · min ⁻¹)	0.97
冷却气流量/(L · min ⁻¹)	13.0
碰撞池	开启
辅助气流量/(L · min ⁻¹)	0.8
雾化温度/°C	4
测量点数/峰	3
数据采集模式	跳峰
氦气流速/(mL · min ⁻¹)	4.0

1.2 在线内标的选择

采用在线内标加入法,选择合适的内标元素⁴⁵Sc,质量数与 P 接近,其信号的变化相似,2 种元

收稿日期:2014-12-26;修订日期:2015-04-26

作者简介:陈纯(1980—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

素的干扰情况也相似,用信号比作为定量分析的依据可得到校正基体干扰的效果。实验选择内标浓度为 $50 \mu\text{g/L}$ 。

1.3 水样的前处理

1.3.1 ICP-MS 分析

空白样品、质控样编号后直接进入 ICP-MS 分析。污水样品加入硝酸使其含量约为 2%,取上清液(或过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后)上机分析。

1.3.2 钼锑抗光度法分析^[5]

取样品 25.0 mL 置于凯氏烧瓶中,加数粒玻璃珠,加 $2 \text{ mL}(1+1)$ 硫酸及 $2\sim 5 \text{ mL}$ 的硝酸。在电热板上加热至冒白烟,如液体未清澈透明,放冷后,加 5 mL 硝酸,再加热至冒白烟,获得透明液体。放冷后加约 30 mL 水,加热煮沸约 5 min 。放冷后,加 1 滴酚酞指示剂,滴加 NaOH 溶液至刚呈微红色,再滴加 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液使微红刚好褪去,充分混匀,移至 50 mL 比色管中。如溶液浑浊,用滤纸过滤,并水洗凯氏瓶和滤纸,一并转入比色管中,稀释至标线,分别编号供分析用。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线的绘制

测定采用标准曲线法,同位素选择 ^{31}P 。吸取 $5000 \mu\text{g/mL}$ 的标准储备液逐级稀释为 5.0 、 50.0 、 250.0 、 1000 、 $5000 \mu\text{g/L}$ 的系列标准工作曲线溶液,用 2% 的硝酸定容至刻度,摇匀。线性回归结果 $Y = 198.6X + 10126$,相关系数 $r = 0.9998$ 。

2.2 方法的检出限

重复 7 份空白试验,计算平行测定的标准偏差 (S),以其 3 倍 S 作为检出限。方法的检出限为 $6 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$,测试下限为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ 。

2.3 方法的准确度

2.3.1 相对误差

试验选择有证标准物质作为待测样品,其中样品 1#(GBW203416)、2#(GBW203417)为总磷标

样,样品 3#(GBW203948)、4#(GBW203949)为正磷酸盐标样,样品 5#、6#为实际水样。采用 ICP-MS 法分析其结果,与样品的参考值比较,确定相对误差,见表 2。由表 2 可见,ICP-MS 方法分析水中总磷的测试相对误差均在 5% 以内,符合环境监测对水样中总磷监测的要求。

表 2 样品分析相对误差试验

序号	参考值 ^① /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RE/%
1#	0.424	0.417	-1.7
2#	0.210	0.212	1.0
3#	0.531	0.542	2.1
4#	1.24	1.19	4.1
5#	0.245	0.255	4.1
6#	1.45	1.41	-3.0

①硝酸-高氯酸消解-钼锑抗光度法结果

2.3.2 实际样品的加标回收率

选择空白样品、2#、5#、6# 4 个水样,做高、低 2 种浓度水平的加标回收率试验,使磷元素的加标质量浓度分别为 50 和 $500 \mu\text{g/L}$,每份加标样平行测定 6 次,取其平均值计算回收率,见表 3。由表 3 可见,ICP-MS 测试空白水样、标准样品及实际水样中总磷的加标回收率在 92% ~ 103% 之间,相对标准偏差 $< 5\%$,准确度较高,稳定性好。

表 3 样品分析加标回收率 ($n = 6$)

序号	初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%
空白		50	96	1.8
2#	0.210	50	92	1.9
5#	0.245	500	103	2.2
6#	1.45	500	99	2.7

2.4 方法的精密度试验

按表 1 优化的参数,对 5#、6# 样品进行精密度测定,每份平行测定 7 次,计算相对标准偏差,与钼酸铵分光光度法的结果进行方差检验,见表 4。

表 4 2 种分析方法测试结果

样品	方法	1	2	3	4	5	6	\bar{x}	S
5#	钼锑抗法	0.247	0.251	0.259	0.261	0.244	0.242	0.251	0.00787
	ICP-MS 法	0.250	0.262	0.251	0.254	0.255	0.258	0.255	0.00447
6#	钼锑抗法	1.45	1.47	1.44	1.42	1.41	1.39	1.43	0.02898
	ICP-MS 法	1.38	1.39	1.42	1.39	1.45	1.44	1.41	0.02927

对 2 种不同消解方法得到的测试结果进行 t

检验,计算方法见式 1。

$$t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d) \sqrt{n} / \sqrt{S_1^2 + S_2^2} \quad (1)$$

式中, $n=6$, $f=n_1+n_2-2=10$ 。计算得到5#、6#样品测试的 t 值分别为 1.173、-1.090; 若显著性水平 α 以 0.05 计, 由 t 表查得 $t_{0.05(10)}=2.228$ 。由表可见, $|t| < t_{0.05(10)}=2.228$, 表明钼锑抗分光光度法和 ICP-MS 方法测试水中总磷的结果无显著性差异。

2.5 干扰的消除

在分析清洁水样如饮用水、质控样品中的总磷时, 可不经前处理直接进样, ICP-MS 能用普通模

式直接测试。而基质较复杂的污水样品, 测试可能存在明显的多原子离子干扰问题, 例如在磷的质量数 31 处容易受到 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 的同质异位素重叠干扰; 同时, 还会受到质量数 32 的主要背景峰重叠干扰, 如高背景干扰的 $^{16}\text{O}_2$ 、 ^{32}S 等。开启碰撞池技术, 通入氦气, 利用 He 分子将能量相对较低、碰撞截面相对较大的多原子离子干扰去除, 达到消除干扰的目的。选择基体较复杂的污水样品, 加硝酸酸化后进样, 利用 He 碰撞模式, 结果见表 5。

表 5 复杂基体废水 2 种模式的测试结果

($n=6$)

序号	测试浓度均值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考值 ^① /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/%	RE/%	
5#	普通模式	0.276	0.245	11.4	13
	碰撞反应模式	0.255	0.245	1.8	4
6#	普通模式	1.70	1.41	8.5	21
	碰撞反应模式	1.41	1.45	2.0	-3

①硝酸-高氯酸消解-钼锑抗光度法结果

由表 5 可见, 与碰撞模式的测试结果相比, 普通模式的测试结果明显偏高, 其相对标准偏差均 $>10\%$, 无法满足测试要求。同时 ^{31}P 元素的标准曲线线性较差, 空白值偏高, 即使试验的样本为基质简单的水样, 多原子离子的干扰依然存在, 采用碰撞池技术进行测定, 有效地减少多原子离子对待测元素的潜在干扰^[6-8], 线性良好且空白值较低。

2.6 方法适用范围

受 ICP-MS 仪器进样系统的限制, 方法适用于直接测定饮用水及其水源水、清洁地表水及悬浮物浓度较低的废水的总磷。对于悬浮物较多的浑浊水样, 可过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后, 测定水样中可溶性总磷酸盐含量, 也可加入硝酸-高氯酸消解后测定其总磷含量。

3 结语

ICP-MS 法测定环境水样中的总磷, 具有灵敏度高、检出限低、精密度和回收率好的优点。在适当的条件下, 可以与环境水样中的重金属及硼、

溴、碘等元素同时分析^[3], 节省时间, 提高效率。

[参考文献]

- [1] 王小如, 陈登云, 李冰, 等. 电感耦合等离子体质谱应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 李政军, 黄金凤, 刘健斌, 等. 八极杆碰撞/反应池-ICP-MS 测试纯铜中的磷 [J]. 分析实验室, 2007, 26(1): 76-78.
- [3] 贾娜, 韩梅, 孙威, 等. 电感耦合等离子体-质谱法同时测定地下水中微量 B、P、Br 和 I [J]. 光谱实验室, 2013, 30(1): 49-52.
- [4] 黄耀, 黄郁芳, 宗祥福. ICP-MS 法测定硅片表面 BPSG 中 B、P 含量 [J]. 质谱学报, 2000, 21(3, 4): 131-132.
- [5] 环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版(增补版). 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [6] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- [7] 邓晓庆. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)与火焰原子吸收法(AAS)测定水中铁、锰方法比对 [J]. 环境监控与预警, 2013, 5(1): 26-29.
- [8] 陈纯, 李贝, 路新燕, 等. 基体改进剂在电感耦合等离子体质谱分析中的应用 [J]. 环境监控与预警, 2014, 6(1): 28-33.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据-数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务, 稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬, 如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录, 请在来稿中声明, 本刊将作适当处理。