

周 秦,黄剑林. ICP-MS 法与石墨炉原子吸收法测定水中重金属含量的比较[J]. 江苏农业科学,2013,41(6):283-285.

# ICP-MS 法与石墨炉原子吸收法 测定水中重金属含量的比较

周 秦,黄剑林

(延安大学附属医院,陕西延安 716000)

**摘要:**通过对比测定水中重金属含量的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法与石墨炉原子吸收法,为水中重金属的测定提供可靠的方法,从而确保人们的用水安全。在确定 ICP-MS 法与石墨炉原子吸收法工作曲线的基础上,对已知重金属量的水样进行测定并对比分析测定结果,从而选择最佳测定方法。结果认为,石墨炉原子吸收法的测定结果为 0~3.9 ng/mL,ICP-MS 法的测定结果为 4.09~4.78 ng/mL;石墨炉原子吸收法的最高测定值为 3.9 ng/mL,与样品值相差较大,ICP-MS 法的最高测定值为 4.78 ng/mL,测定结果接近样品值。结果认为 ICP-MS 法的测定结果比石墨炉原子吸收法更接近真实值且操作简便,即 ICP-MS 法测定水中重金属的方法优于石墨炉原子吸收法。

**关键词:**石墨炉原子吸收;电感耦合等离子体质谱仪;重金属

**中图分类号:** O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)06-0283-02

水是生命之源,水质的优劣与我们的健康息息相关,随着科技的进步和工业的发展,人们的生活水平日益提高,然而也带来很多污染问题,因而人们对饮水安全问题越来越关注。由于重金属对器官有特别的亲和性,从而可能对人体不同脏器造成危害。国家标准在控制生活饮水中重金属污染方面的作用不可忽视,而由于重金属对人体危害极大<sup>[1]</sup>,国家标准对人体内与饮水中重金属含量具有严格的规定,这使得研究饮水中重金属含量的试验方法具有重要意义。电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)是 20 世纪 80 年代以来发展最快的无机痕量元素分析技术,在水质、生物样品、食品分析等方面的应用十分广泛。石墨炉原子吸收光谱法是利用石墨材料制成管、杯等形状的原化器,用电流加热实现原子化以进行原子吸收分析的方法,由于样品全部参加原子化,并且避免了原子浓度在火焰气体中的稀释,使得分析灵敏度得到了显著的提高。用石墨炉原子吸收光谱法测定痕量金属元素,在性能上比许多其他方法要好,并且能用于少量样品的分析和固体样品的直接分析,因而其应用领域十分广泛。本研究通过对比 ICP-MS 法与石墨炉原子吸收法的测定结果,以期优选出更为精确可靠的水样测定方法,从而确保人民的饮水质量。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司);KQ-300B 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);Z-2000 原子吸收分光光度计;H90A 冷水循环仪;铅、

镉、汞、砷、铜空心阴极灯;空气压缩机;高纯氩气;重金属标准品(国家标准物质研究中心)。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 石墨炉原子吸收法**<sup>[2-3]</sup> 铅标准曲线的制备:精确量取适量铅标准储备液,用 2% 硝酸溶液分别制成含铅 0.5、20、40、60、80 ng/mL 的溶液。分别精确量取 1 mL 铅标准储备液,加入 0.5 mL 含 1% 磷酸二氢铵和 0.2% 硝酸镁的溶液,混匀后分别精确量取 20  $\mu$ L 并注入石墨炉。

镉标准曲线的制备:精确量取适量镉标准储备液,用 2% 硝酸溶液分别制成含镉 0、0.8、2.0、4.0、6.0、8.0 ng/mL 的溶液。分别精确量取 20  $\mu$ L 并注入石墨炉。

砷标准曲线的制备:精确量取适量砷标准储备液,用 2% 硝酸溶液分别制成含砷 0.5、10、20、30、40 ng/mL 的溶液。分别精确量取 10 mL 砷标准储备液于 25 mL 量瓶中,加 1 mL 25% 碘化钾溶液(临用前配制)并摇匀,再加 1 mL 10% 维生素 C 溶液(临用前配制)并摇匀,用盐酸溶液(20~100 mg/mL)稀释至刻度,摇匀后密塞,置于 80  $^{\circ}$ C 水浴中加热 3 min,取出并放冷。分别精确吸取 20  $\mu$ L 并注入石墨炉。

汞标准曲线的制备:精确量取汞标准储备液 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 mL 置于 50 mL 量瓶中,分别加入 10 mL 20% 硫酸溶液、0.5 mL 5% 高锰酸钾溶液并摇匀,再滴加 5% 盐酸羟胺溶液至紫红色刚好消失,用水稀释至刻度并摇匀。分别精确吸取 20  $\mu$ L 注入石墨炉。

铜标准曲线的制备:精确量取适量铜标准储备液,用 2% 硝酸溶液分别制成含铜 0、0.05、0.2、0.4、0.6、0.8  $\mu$ g/mL 的溶液。分别精确吸取 20  $\mu$ L 注入石墨炉。

**重复性、加标回收试验:**将样品溶液按以上方法配制,平行测定 3 份,做完重复性试验后,加入标准品溶液,按同样的方法测定。

石墨炉原子吸收测定的工作条件及参数、石墨炉的升温程序分别见表 1、表 2。

收稿日期:2012-11-14

基金项目:延安大学附属医院科技创新项目(编号:12YJ21)。

作者简介:周 秦(1961—),男,陕西延安人,主任药师,副教授,从事临床药学的研究工作。

通信作者:黄剑林,女,陕西人,主任药师,教授,从事临床药学的研究工作。E-mail:qinghaizhangong@126.com。

表 1 石墨炉原子吸收测定工作的条件及相关参数			
元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)
Cu	324	7.5	1.0
As	195	7.5	1.0
Cd	225	7.5	1.0
Hg	253	7.5	1.0
Pb	285	7.5	1.0

表 2 石墨炉的升温程序				℃
元素	干燥	灰化	原子化	净化
Cu	80 ~ 120	400	1 500	1 800
As	80 ~ 120	400	1 600	1 800
Cd	80 ~ 120	300	1 600	1 800
Hg	80 ~ 120	300	1 500	1 800
Pb	80 ~ 120	400	1 800	2 000

1.2.2 ICP-MS 测定方法<sup>[4-5]</sup> 标准溶液制备:将 100 μg/mL As、Hg、Cd、Cu、Pb 标准溶液分别用 5% HNO<sub>3</sub> 稀释为 0.00、0.10、1.0、10.0、100 ng/mL 的标准溶液。

重复性、加标回收试验:将样品溶液按以上方法配制,平行测定 3 份,做完重复性试验后,加入标准品溶液,按相同方法测定。

ICP-MS 法的测定工作条件及相关参数见表 3。

表 3 ICP-MS 测定工作条件及相关参数			
条件	参数	条件	参数
ICP-MS 功率 (W)	1 150	扫描方式	跳峰
样品提升速度 (mL/min)	0.5	雾化器	十字交叉
冷却气流量 (L/min)	15	进样冲洗时间 (s)	20
辅助气流量 (L/min)	1.0	蠕动泵转速 (r/min)	20
雾化气流量 (L/min)	0.85	扫描次数 (次)	20
采样锥孔径 (mm)	1.0	驻留时间 (ms)	50
截取锥孔径 (mm)	0.8	采集时间 (s)	3 600

1.2.3 样品制备 量取超纯水 50 mL,分别加入 100 μg/mL As、Hg、Cd、Cu、Pb 标准溶液,再分别用 5% HNO<sub>3</sub> 稀释为 5 ng/mL 后待测,平行测定 3 次,取平均值。

通过比较与分析石墨炉原子吸收法与 ICP-MS 法的测定结果,确定最佳水样的测定方法。

2 结果与讨论

2.1 石墨炉原子吸收法的标准工作曲线和线性范围

由表 4 可以看出,石墨炉原子吸收法的标准工作曲线相关系数 *r* 均在 0.999 1 及以上。

表 4 石墨炉原子吸收法检测重金属的回归方程、线性范围				
元素	回归方程	<i>r</i>	线性范围 (ng/mL)	检出限 (ng/mL)
Cu	$y=0.007\ 920\ 5C+0.000\ 9$	0.999 4	10 ~ 100	0.5
As	$y=0.003\ 095\ 5C+0.001\ 7$	0.999 7	1 ~ 10	0.2
Cd	$y=0.012\ 567\ 9C+0.000\ 9$	0.999 4	10 ~ 60	2.0
Hg	$y=0.006\ 794\ 5C+0.000\ 7$	0.999 1	10 ~ 80	1.0
Pb	$y=0.015\ 290\ 2C+0.001\ 3$	0.999 5	1 ~ 10	0.3

2.2 石墨炉原子吸收法的加标回收试验结果

石墨炉原子吸收法的加标回收试验结果见表 5。重复性

试验计算结果 *RSD* 为 2.1% ~ 4.2%。

2.3 ICP-MS 法的标准工作曲线和线性范围

由表 6 可以看出,ICP-MS 法的标准工作曲线的相关系数 *r* 均在 0.999 996 及以上。

表 5 石墨炉原子吸收法检测重金属加标回收率				
元素	加入样品测定结果 (μg/g)	加标量 (μg/g)	检出 (μg/g)	回收率 (%)
Cu	10.3	5.0	15.5	100.9
As	1.2	0.3	1.6	99.1
Cd	15.1	2.0	16.5	94.3
Hg	15.3	3.0	17.7	91.1
Pb	2.6	0.8	3.5	101.9

表 6 ICP-MS 法检测重金属的回归方程、线性范围				
元素	回归方程	<i>r</i>	线性范围 (ng/mL)	检出限 (ng/mL)
Cu	$y=0.000\ 010\ 12x+0.000\ 606\ 7$	0.999 997	0.10 ~ 1 000	0.03
As	$y=0.000\ 008\ 61x+0.000\ 532\ 5$	0.999 996	0.10 ~ 100	0.03
Cd	$y=0.000\ 010\ 21x+0.000\ 060\ 6$	0.999 998	0.05 ~ 100	0.01
Hg	$y=0.000\ 012\ 37x+0.000\ 295\ 5$	0.999 997	0.05 ~ 100	0.02
Pb	$y=0.000\ 215\ 7x+0.016\ 9$	0.999 999	0.09 ~ 1 000	0.03

2.4 ICP-MS 法加标回收试验结果

ICP-MS 法加标回收试验结果见表 7。重复性试验计算结果 *RSD* 为 1.8% ~ 4.15%。

表 7 ICP-MS 法检测重金属加标回收率				
元素	加入样品测定结果 (μg/g)	加标量 (μg/g)	检出 (μg/g)	回收率 (%)
Cu	1.04	0.50	1.522	100.9
As	1.07	0.50	1.569	99.1
Cd	0.07	0.04	0.089	94.3
Hg	0.03	0.01	0.037	91.1
Pb	0.51	0.20	0.730	101.9

2.5 样品测定结果

石墨炉原子吸收法的测定结果为 0 ~ 3.9 ng/mL,ICP-MS 法的测定结果为 4.09 ~ 4.78 ng/mL,样品值为 5 ng/mL。原子吸收法未检测出样品中 Cd 与 Hg 的含量,其中 As 的检测值最高,为 3.9 ng/mL,与样品值相差较大。ICP-MS 法均检测出各重金属元素的含量,其最高值为 4.78 ng/mL,与真实值接近。

表 8 样品测定结果			
元素	石墨炉原子吸收法测定结果 (ng/mL)	ICP-MS 法测定结果 (ng/mL)	样品值 (ng/mL)
Cu	3.2	4.69	5
As	3.9	4.78	5
Cd	0	4.53	5
Hg	0	4.47	5
Pb	3.7	4.09	5

3 结论与讨论

随着工业的发展,重金属污染呈逐年上升的趋势,重金属对人体危害极大,与人体特定脏器有特殊的亲和力,并可在体

廖建良,吴国祥,曾令达,等.沉香提取物的抑菌活性[J].江苏农业科学,2013,41(6):285-287.

# 沉香提取物的抑菌活性

廖建良<sup>1</sup>,吴国祥<sup>1</sup>,曾令达<sup>1</sup>,林芳花<sup>1</sup>,叶海宇<sup>2</sup>

(1.惠州学院生命科学系/惠州学院生物技术研究所,广东惠州 516007; 2.广东省惠州龙发山农业发展有限公司,广东惠州 516007)

**摘要:**为了研究沉香提取物的抑菌活性,以金黄色葡萄球菌、枯草杆菌、绿脓杆菌、青霉菌、黑曲霉为供试菌种,采用滤纸扩散法、平板稀释法分别对沉香叶、沉香木、沉香皮提取液的抑菌活性进行研究。结果显示,沉香叶、沉香木、沉香皮提取液对 5 种供试菌种都有不同程度的抑制作用,沉香叶提取液的抑菌作用强于沉香木、沉香皮提取液。说明沉香叶提取液对细菌及霉菌都有较强的抗菌能力,尤其对细菌的抗菌能力较强。

**关键词:**沉香;提取液;抑菌作用

**中图分类号:** S482.2<sup>+</sup>94 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)06-0285-03

沉香[*Aquilaria agallocha* (Lour.) Roxb],又被称为“土沉香”,属瑞香科(Thymelaeaceae)植物。沉香植株中含有一些活性物质成分,对人体健康具有特定的保健作用,而且对食品中的一些常见腐败菌具有一定的抑制作用<sup>[1]</sup>。细菌、霉菌、酵母菌等微生物是造成食品腐败变质的重要因素<sup>[1]</sup>,为了延长食品的保藏期限,人们在食品的生产、加工和贮藏过程中经常采用添加防腐剂的方法。但近年来有研究发现,合成的食品防腐剂有一定的毒副作用,不利于人体的健康,因此人们通常倾向于选择新的安全高效的天然食品防腐剂<sup>[2-3]</sup>。本试验用沉香叶的乙醇提取液进行抑菌活性试验和抑菌防腐效果的研究,旨在研究开发出集防腐与保健为一体的无毒无副作用的天然抑菌防腐剂。我国南方野生植物资源丰富,分布广泛,从植物中提取天然防腐剂有很好的基础条件及广阔的应用前景。

收稿日期:2012-11-09

基金项目:惠州学院生化与分子生物学重点学科项目[编号:惠院科发(2009)41号];惠州科技计划(编号:20110220、20110220);惠州学院质量工程(编号:kc2010003、rcpy2010001);惠州学院教改项目(编号:JG2011007);惠州学院大学生新性实验项目(编号:2012.52)。

作者简介:廖建良(1965—),男,广东紫金人,硕士,教授,研究方向为药用植物学。E-mail:chxnjl@163.com。

内蓄积,本研究通过对比 ICP-MS 法与石墨炉原子吸收法对水样中重金属的测定方法,并筛选出较好的测定方法。

石墨炉原子吸收法测定的结果为 0~3.9 ng/mL,最高值为 3.9 ng/mL,与样品值相差较大,不能确保测定结果准确;ICP-MS 法的测定结果为 4.09~4.78 ng/mL,最高值为 4.78 ng/mL,与样品值接近,更为精确且操作简便,为水样重金属测定的最佳方案,可为人民用水安全提供可靠性的检测依据。

## 参考文献:

[1]高怀友,刘凤枝,赵玉杰.中国农产品产地环境标准中存在的问

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

野生沉香、栽培引种的沉香试验材料均在惠州市龙发山采集。金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、枯草杆菌[*Bacillus subtilis* (Ehrenberg) Cohn]、青霉菌(*Penicillium* sp.)、黑曲霉(*Aspergillus niger*)均由惠州学院微生物实验室提供。

牛肉膏蛋白胨培养基、马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)、乙醇等均为分析纯。

### 1.2 主要仪器

FZ102 微型植物粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;PC-1000 数显式电热恒温水浴锅,上海跃进医疗器械厂;RE-52AAA 旋转蒸发器,上海申生科技有限公司;YX280A(S)手提式高压蒸汽灭菌锅,北京维欣仪奥科技发展有限公司;HD-650-U 超净工作台,苏州安泰空气技术有限公司;ZF5 型紫外分析仪,上海嘉鹏科技有限公司;HYG-转式恒温调速摇瓶柜,上海欣蕊自动化设备有限公司。

### 1.3 培养基

牛肉膏蛋白胨培养基(细菌培养基):牛肉膏 3 g、蛋白胨 10 g、NaCl 5 g、琼脂 15 g,加水至 1 000 mL,搅拌煮沸后调 pH 值至(7.3±0.2),于 121 ℃、15 min 条件下灭菌。

马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)培养基:取马铃薯葡萄糖琼脂 40.1 g,加水至 1 000 mL,调节 pH 值至(6.0±0.2),于

题与对策研究[J].生态环境,2004,13(4):691-693,701.

[2]国家药典委员会.中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科学技术出版社,2010.

[3]张荣,姬丁坤,杨英桂.固体进样-石墨炉原子吸收法测定沙棘维生素 P 粉中铜含量的研究[J].现代科学仪器,2012(4):106-108.

[4]Tanner S D,Baranov V I,Bandura D R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review[J] Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,2002,57(9):1361-1452.

[5]刘彦彦.微波消解-ICP-MS 测定淫羊藿中 26 种元素含量[J].铜仁职业技术学院学报:自然科学版,2010,8(5):55-57.