

Validation of the method for determination of manganese and nickel in water by inductively coupled plasma mass spectrometry

Bing Shi Wenjie Cai Xian Hu Jie Zhang Juan Liu

Shanghai Hydrological Station, Shanghai, 200232, China

Abstract

This study conducted laboratory method validation for manganese and nickel in the “Determination of 65 Elements in Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry” (HJ 700—2014). Results demonstrated good linearity for manganese (0–200 μg/L) and nickel (0–20 μg/L), with correlation coefficients exceeding 0.999. The detection limits for both elements in water were 0.007 μg/L, 0.005 μg/L, meeting the method’s requirements (0.12 μg/L, 0.06 μg/L). Certified reference samples showed test results within standard uncertainty ranges, with relative standard deviations of 2.50%–4.18% and spiked recovery rates of 91.6%–109%, all complying with the “Guidelines for Qualification Assessment of Chemical Analytical Method Validation and Verification” (GB/T 27417-2017). These findings confirm our laboratory’s capability to perform this method for detecting manganese and nickel.

Keywords

inductively coupled plasma mass spectrometry; heavy metals; method validation

电感耦合等离子体质谱法测定水质锰和镍的方法验证

石冰 蔡文婕 许坚 张杰 刘娟

上海市水文总站, 中国·上海 200232

摘要

对《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)中的锰和镍开展了实验室的方法验证。结果显示, 锰在浓度范围0~200 μg/L, 镍在浓度范围0~20 μg/L线性关系良好, 相关系数均大于0.999。实验室测定水质锰和镍的检出限为0.007 μg/L、0.005 μg/L, 满足该方法的要求(0.12 μg/L、0.06 μg/L); 有证标准样品的测定结果均在标准值的不确定度内, 相对标准偏差为2.50%~4.18%, 加标回收率为91.6%~109%, 均满足《合格评定化学分析方法确认和验证指南》(GB/T 27417-2017)的要求。结果确认本实验室具备使用此方法检测锰和镍的能力。

关键词

电感耦合等离子体质谱; 重金属; 方法验证

1 引言

水体中的重金属不仅不能被微生物降解, 还可通过生物链放大效应富集在动植物体内, 一旦通过饮用水或饮食摄入人体内, 会严重威胁人体健康。因此, 发展快速、准确的重金属检测技术对于水体重金属污染识别意义重大^[1]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法具有灵敏度高、检出限低、准确性好、线性范围宽、干扰少, 并且可以对多种元素进行同时检测等优点, 成为近几年来实验室测定多元素的主要分析方法^[2]。按照《检验检测机构资质认定评审准则》(2023版)^[3]要求, 实验室在首次评审时, 需要对该标准进行方法验证。根据《合格评定化学分析方法确认和验证指南》(GB/

T 27417-2017)^[4]、《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)^[5]、《水环境监测规范》(SL 219-2013)^[6]等规定, 对《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)进行方法验证, 以证明本实验室具备运用该方法检测锰和镍的能力。

2 试验部分

2.1 原理

水样经预处理后, 采用电感耦合等离子体质谱进行检测, 根据元素的质谱图或特征离子进行定性, 内标法定量。样品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, 在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离, 转化成的带电荷的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即元素的质量数进行分离并定性、定量的分析。在一定浓度范围内, 元素质量数处

【作者简介】石冰(1984–), 男, 中国河北柏乡人, 工程师, 从事水质监测分析研究。

所对应的信号响应值与其浓度成正比^[7]。

2.2 实验仪器和试剂耗材

2.2.1 仪器

实验仪器为电感耦合等离子体质谱仪，型号：NexION 300X；超纯水机，型号：默克 MILLI-Q。所有仪器性能良好，检定/校准合格，并且在检定/校准有效期内。

2.2.2 标准溶液

方法验证使用标准溶液为 Merck KGaA 公司生产的多元元素混合标准溶液，规格：1.10580.0100，批号：HC30581280，能够溯源到国家基准，并且在有效期（2026.01.31）内。锰的浓度为（9.9±0.5）mg/L，镍的浓度为（10.0±0.5）mg/L。

2.2.3 标准物质/标准样品

方法验证使用标准样品为生态环境部标准样品研究所生产的有证标准物质，经确认能够满足使用要求，相关信息见表1。

表1 标准物质信息表

名称	批号	标准值及不确定度/mg/L	有效期
锰	202534	0.200±0.007	2027.10
锰	202533	1.40±0.06	2027.03
锰	202535	1.81±0.09	2028.10
镍	200939	0.258±0.014	2026.10
镍	200940	0.314±0.015	2027.10
镍	201523	0.501±0.023	2028.04

2.2.4 试剂耗品

浓硝酸为默克（Merck KGaA）生产，纯度为优级纯；氩气为金山林德气体产品有限公司生产，纯度≥99.9995%。

2.3 实验步骤

2.3.1 样品采集与保存

样品采集后立即用0.45μm滤膜过滤，滤过样品放入塑料瓶中，加入适量硝酸调至pH值<2，待测。

2.3.2 标准曲线配置

采用1.2.2中的多元混合标液进行稀释，配置成标准系列溶液，稀释介质为1%硝酸。

2.3.3 仪器调试与分析测试

仪器开机后抽真空2小时以上，等离子点火，待30分钟仪器稳定后，用调谐液对仪器的灵敏度和主四极杆进行优化，以保证仪器处于最佳状态。调谐完成以后，建立方法，设置标准曲线浓度，设定数据保存位置，开始测定。

3 结果

3.1 标准曲线

以锰和镍的浓度（ug/L）为横坐标，以相应的信号值为纵坐标绘制标准曲线，标准曲线数据及检验结果见表2。结果表明，锰和镍线性关系良好，相关系数均≥0.999。

3.2 方法检出限、测定下限的测定

按照样品分析的全部步骤，重复n=8次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算8次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限。

$$MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (1)$$

式（1）中：MDL—方法检出限；n—样品的平行测定次数；t—自由度为n-1，置信度为99%时的t分布（单侧）；S—n次平行测定的标准偏差。

当自由度为7时，置信度为99%的t值为2.998，测定及统计结果见表3，验证结果见表4。

结果表明，电感耦合等离子体质谱法测定水质中锰和镍的检出限分别为0.007ug/L、0.005ug/L，测定下限分别为0.028ug/L、0.020ug/L；满足《水质65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》中锰（检出限0.12ug/L、测定下限0.48ug/L）、镍（检出限0.06ug/L、测定下限0.24ug/L）的测定要求。

表2 标准曲线

元素	浓度范围/ug/L	线性方程	相关系数	标准要求	是否满足
锰	0、10.0、20.0、40.0、100、200	y=87355.448x+13697	0.9999	≥0.999	是
镍	0、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0	y=14268.881x+3279	0.9999	≥0.999	是

表3 方法检出限、测定下限测定结果

元素	测定结果/μg/L								平均值 x /μg/L	标准偏差 s /μg/L	检出限 /μg/L	测定下限 /μg/L
	1	2	3	4	5	6	7	8				
锰	0.025	0.022	0.023	0.029	0.021	0.024	0.022	0.025	0.024	0.0024	0.007	0.028
镍	0.020	0.023	0.019	0.022	0.020	0.019	0.021	0.024	0.021	0.0017	0.005	0.020

表4 方法检出限、测定下限验证结果

元素	检出限测试结果/μg/L	测定下限测试结果/μg/L	标准方法检出限/μg/L	标准方法测定下限/μg/L	是否满足
锰	0.007	0.028	0.12	0.48	是
镍	0.005	0.020	0.06	0.24	是

3.3 精密度测定

取三个浓度水平的地表水进行测定实验,按照样品分析的全部步骤开展测定,锰和镍每个样品平行测定6次,分别计算每个样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差,测定结果见表5。

由表5可知,电感耦合等离子体质谱法测定水质中锰的相对标准偏差(也叫变异系数)为2.50%~4.18%,符合GB/T 27417-2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》的要求变异系数<15%,电感耦合等离子体质谱法测定水质中镍的相对标准偏差为2.58%~3.21%,符合GB/T 27417-2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》的要求变异系数<21%。

3.4 准确度测定

3.4.1 有证标准物质/标准样品的测定

实验室对锰三个浓度的标准样品批号:202534、202533、202535,按照证书的方法配置以后,分别稀释5倍、20倍、20倍;对镍三个浓度的标准样品批号:200939、200940、201523,按照证书的方法配置以后,分别稀释100倍、100倍、100倍;锰和镍的所有标准样品均平行测定6次,

并计算相对误差,结果见表6。

由表6实验结果可知,锰和镍所测的有证标准物质/标准样品均在标准值的不确定度内(见表1),

相对误差绝对值(0.50%~1.20%)在合理范围。

3.4.2 加标回收率的测定

在9mL三个浓度水平的水样中分别加入1mL锰标准溶液,浓度为0.200mg/L(批号:202534)、0.700mg/L(批号:202533,稀释2倍)、0.905mg/L(批号:202535,稀释2倍);加入1mL镍标准溶液,浓度为0.0258mg/L(批号:200939,稀释10倍)、0.0314mg/L(批号:200940,稀释10倍)、0.0514mg/L(批号:201523,稀释10倍);按照样品分析的全部步骤进行测定,每个样品平行测定6次,分别计算加标样品浓度的平均值,数据汇总详见表7。

对电感耦合等离子体质谱法测定三个实际水样中锰、镍进行了加标测定,结果表明锰加标回收率范围:91.6%~109%,镍加标回收率范围:93.2%~106%,满足GB/T 27417-2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》中加标回收率应在60%~120%之间的测定要求。

表5 精密度测定数据及验证结果

元素	浓度水平	测定结果/ $\mu\text{g/L}$						平均值 \bar{x} / $\mu\text{g/L}$	标准偏差 s / $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 RSD/%	方法要求/%	是否满足
		1	2	3	4	5	6					
锰	1	31.2	33.4	30.5	32.3	34.6	32.9	32.5	1.36	4.18	<15	是
	2	56.8	54.1	53.4	57.6	55.8	58.7	56.1	1.87	3.33	<15	是
	3	78.2	75.3	79.8	76.2	73.9	77.2	76.8	1.92	2.50	<15	是
镍	1	2.72	2.66	2.89	2.78	2.93	2.84	2.80	0.09	3.21	<21	是
	2	4.55	4.46	4.69	4.83	4.58	4.61	4.62	0.12	2.60	<21	是
	3	6.69	6.83	6.42	6.34	6.57	6.70	6.59	0.17	2.58	<21	是

表6 标准样品测定数据及统计结果

元素	批号	测定结果/ mg/L						平均值 \bar{x} / mg/L	标准值/ mg/L	相对误差/%	是否满足
		1	2	3	4	5	6				
锰	202534	0.198	0.205	0.206	0.195	0.197	0.202	0.201	0.200	0.50	是
	202533	1.39	1.41	1.36	1.42	1.38	1.37	1.39	1.40	-0.71	是
	202535	1.89	1.81	1.85	1.88	1.78	1.76	1.83	1.81	1.10	是
镍	200939	0.263	0.260	0.256	0.261	0.255	0.262	0.260	0.258	0.78	是
	200940	0.309	0.322	0.317	0.319	0.325	0.311	0.317	0.314	0.96	是
	201523	0.514	0.505	0.486	0.478	0.496	0.490	0.495	0.501	-1.20	是

表7 实际样品加标测定数据及评价结果

元素	浓度水平	加标前后	测定结果/ $\mu\text{g/L}$						平均值 \bar{x} / $\mu\text{g/L}$	加标量/ μg	加标回收率/%	方法要求/%	是否满足
			1	2	3	4	5	6					
锰	1	前	31.2	33.4	30.5	32.3	34.6	32.9	32.5	0.200	95.0	60~120	是
		后	48.1	48.9	49.7	48.4	47.6	47.3	48.3				
	2	前	56.8	54.1	53.4	57.6	55.8	58.7	56.1	0.700	109	60~120	是
		后	132	128	130	127	125	119	127				
	3	前	78.2	75.3	79.8	76.2	73.9	77.2	76.8	0.905	91.6	60~120	是
		后	153	148	151	149	157	152	152				

元素	浓度水平	加标前后	测定结果 / $\mu\text{g/L}$						平均值 \bar{x} / $\mu\text{g/L}$	加标量 / μg	加标回收率 /%	方法要求 /%	是否满足
			1	2	3	4	5	6					
镍	1	前	2.72	2.66	2.89	2.78	2.93	2.84	2.80	0.0258	104	60~120	是
		后	5.18	5.16	5.21	5.24	5.12	5.26					
	2	前	4.55	4.46	4.69	4.83	4.58	4.61	4.62	0.0314	106	60~120	是
		后	7.36	7.49	7.45	7.59	7.50	7.54					
	3	前	6.69	6.83	6.42	6.34	6.57	6.70	6.59	0.0501	93.2	60~120	是
		后	10.6	10.8	10.5	10.4	10.6	10.7					

4 结论

本次实验对《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)检测锰和镍进行了方法验证,验证结果为:锰和镍曲线线性相关系数均大于 0.999,检出限和测定下限均小于方法检出限和测定下限,精密度和准确度也在规定范围内。结果表明,本检测机构满足开展《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)锰、镍的各项要求,可以开展此项检测工作。

参考文献

- [1] 徐轶肖, 谢 谊, 赵 鹏. 北部湾涠洲岛海水重金属污染现状研究[J]. 生态环境学报, 2018, 27(5).
- [2] 曹民, 朱雅旭, 吴云钊, 等. 微波消解-ICP-MS法测定水生蔬菜中硼、铬、锰、镍、砷、硒、镉、铅含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(21): 2595-2600.

- [3] 国家市场监督管理总局. 检验检测机构资质认定评审准则[S]. 中国标准出版社, 2023.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27417-2017 合格评定化学分析方法确认和验证指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [5] 中华人民共和国生态环境部, 中华人民共和国国家生态环境标准. HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制定技术导则[S]. 中国环境出版社, 2020.
- [6] 中华人民共和国水利部, 中华人民共和国水利行业标准. SL 219-2013 水环境监测规范[S]. 中国水利水电出版社, 2013.
- [7] 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国家生态环境标准. HJ 700-2014 水质65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S]. 中国环境科学出版社, 2014.