

应用资料

电感耦合等离子体发射

作者:

Praveen Sarojam, 博士

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484
USA



Optima 7300DV 电感耦合等离子体 发射光谱测定地表 水和瓶装水中微量 金属元素的研究

前言

重金属是典型的淡水污染物，严重威胁着地理生物多样性。镉（Cd）、铅（Pb）等重金属污染不仅会影响农作物的产量，还会影响大气和水体的质量，而且重金属污染可以通过食物链的传播威胁到动物和人类的健康和生命安全。这些有毒金属元素都不是人体

正常机能所需要的，即使是在低浓度情况下也能对人体产生毒性作用。重金属造成的污染是长期的，而且是不可逆转的。即使是人体正常机能需要的一些低含量金属元素，如钙（Ca）、钾（K）、镁（Mg）、钠（Na）等，一旦其浓度蓄积较高时就会对大多数的生命产生毒害作用。其他一些金属元素，如铜（Cu）、铁（Fe）、锰（Mn）、锌（Zn）等，对各类酶和金属酶具有催化辅助作用，在生物脏器的正常生理活动发挥中重要作用，但是高含量的Cu已经被证明和肝脏的损伤相关，而且Zn也可能会与Cu反应产生不良营养反应。1-4

个人饮用水井或公共供水系统极易受到环境污染物的污染。自然界的重金属污染，通常来自于矿物和岩石的风化作用，进入到邻近水体中而造成的。来自于工业废水、生活和工业垃圾，如污水、污泥和采矿废水是造成重金属污染的另一潜在污染源⁵。许多金属元素能够相对稳定的存在于地表水和土壤中，不易被排出，因此而造成的蓄积最终也可能对人类、动物，植物和微生物构成威胁。当前仍旧迫切需要处理各种水体中存在的过量金属元素，以保护环境不受金属元素污染。监管部门已经对饮用水中存在的各种金属离子设定了最高污染物限量（MCLs）（表1）⁶，这就意味着公共供水中这些金属被定期监测。个人饮用水井系统并没有被纳入监测范围，这需要由其自身来进行检测和处理。

表1饮用水监管限值及实验得到ICP-OES仪器检出限 (IDLs)

元素	美国最高污染物限量 (MCL) (µg/L)	欧盟 (µg/L)	世界卫生组织 (WHO) (µg/L)	计算的 ICP-OES 检出限 (µg/L)**
Ba	2000	--	700	0.04
Be	4	--	--	0.02
Cd	5	5	3	0.1
Cr	100	50	50	0.3
Cu	1300	2000	1000	0.3
Pb	15	10	10	1.5
Ni	100	20	20	0.5
Al*	50	--	--	1.1
Fe*	300	--	--	0.3
Zn*	5000	--	--	0.2
Na*	20 (mg/L)	--	--	0.1
Mg*	50 (mg/L)	--	--	0.1
Ca*	250 (mg/L)	--	--	0.5
K*	12 (mg/L)	--	--	0.3
*美国二级饮用水法规				
**本实验测定值				
-- WHO 和欧盟标准未提到				

现在市场上销售的瓶装饮用水种类繁多，对这些瓶装饮用水的监管可能和管网供水监管的方法相似，但是目前这类监管主要依靠地理因素。因为缺乏可靠和可控的生产手段，可能会造成瓶装水在灌装时即被污染；还有一种可能是假冒名牌产品，以及水源地造假。因此，有必要对市场上销

售的瓶装水进行微量和痕量水平金属杂质的日常监测。

电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）和电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）都能够胜任这类分析工作。ICP-MS提供最强大的样品检测能力。而ICP-OES，则更适合检测溶解性总固体含量较高的样品。与石墨炉原子吸收相比，径向观测ICP灵敏度偏低。对于使用 ICP-OES 测定饮用水中微量元素来说，灵敏度非常重要。而轴向观测 ICP-OES 对许多元素的检出限都能达到亚ppb级，因此就很好的克服了径向观测的这一缺点。由于轴向观测能够采集整个中心通道的光，使得检出限提高了10倍⁷。由于检测饮用水需要测定许多元素，因此使用全谱直读 ICP-OES 进行同时测定是非常经济的方法。目前有多个ICP-OES 方法可用于进行这类分析，主要有美国EPA的 200.7/200.5、德国的 DIN 38406E22，以及全球性的ISO11885。表1列出了 ICP-OES 对各种金属离子的仪器检出限 (IDLs) 和美国环保局、欧盟，以及世界卫生组织对各种金属离子的最高污染物限量规定。而为了在决策时得到最可靠的数据，就需要在检测时谨慎的选择一种检出限比最高污染物限量低大约10倍的分析技术。

本文利用基于快速、分段式电荷耦合检测器 (SCD) 的全谱直读 ICP-OES，建立了一个快速、简单、方便的分析水样的方法。该ICP-OES具有双向观测，用户可根据需要，进行观测方式（径向或轴向）选择。

实验部分

仪器

本实验使用PerkinElmer生产的 Optima™ 7300 DV全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪（康涅狄格州，美国），仪器配有ICP4.0版的WinLab32™ 软件，可以对感兴趣的所有分析物的波长进行同时测定（见图1）。Optima™ 7300 DV采用专利的最先进的中阶梯光栅二维分光系统和两块专利的面向化学分析的SCD检测器，能同时对所有波长进行测

定。其灵活的波长选择方式让仪器操作人员在实验计划改变时可以轻松的进行新元素或新波长的添加。使用Optima 7300 DV测定饮用水的另一个好处是仪器配置了一个40兆赫自激式固态射频发生器，射频发生器输出的功率范围为750-1500瓦，功率调节的最小步长为1瓦。对于河水等复杂基体样品，就需要这种高能量的RF发生器以产生稳定的等离子体。



图1. PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES

ICP炬管被水平安装在屏蔽的炬管箱中，它既可进行轴向观测，也可进行径向观测。这种观测模式使得仪器操作人员可以根据波长来选择观测方式。仪器使用切割气，它能够消除尾焰区低温等离子体的影响，使得能够直接对等离子体的正常分析区进行轴向观测，从而将化学基体的影响降到了最低。



图2. 一体化卡口式可拆卸的进样系统（包括旋流雾室和MEINHARD®同心雾化器）

进样系统包括一套旋流雾室和 MEINHARD® 玻璃同心雾化器（见图2）。同心雾化器能够为液体溶液和溶解性固体含量低的样品（小于1%）提供极佳的灵敏度和准确性，因此特别适合分析水样。旋流雾室能够保证更多的样品得到传送成为等离子体，以及快速冲洗，提高了进样效率。



图3. PerkinElmer S10自动进样器

方法采用自动积分模式，其读数时间5到20秒可变。这一模式，使得在读数前对各谱线强度进行快速预扫描。对于响应高的谱线，采用较短的读数时间；而对于响应低的谱线，则采用较长的时间以优化其精密度。方法采用3次的重复测量，降低了瞬时噪音。由于仪器分析速度非常快，这对样品通量没有多大影响。仪器详细工作条件见表2。

PerkinElmer的S10自动进样器（图3）广泛应用于高通量自动分析。自动进样器将标准溶液和样品溶液引入仪器，测得校准曲线和进行样品分析，以及进行质量控制检查，所有这一切，都将自动完成。

参数	最佳条件
中心管	氧化铝 内径 2 毫米
进样管	标准 内径 0.76mm
废液管	. 标准 内径 1.14mm
石英炬管	单观测槽
样品毛细管	Teflon® 内径 1mm
样品瓶	聚丙烯
光源稳定延迟	15 秒
等离子体气溶胶类型	湿
雾化器启动条件	t 即刻启动
射频功率	1450 瓦
雾化气流量	0.8 L/min
辅助气流量	0.2 L/min
冷却气流量	15 L/min
蠕动泵流速	1.5 mL/min
等离子体观测	轴向、径向
处理方式	峰面积
自动积分 (min-max)	5-20 秒
读数延迟	60 秒
重复次数	3
背景校正	二点, 手动

标准溶液，化学品和认证的参考物质

标准储备液使用PerkinElmer NIST®ICP 专用微量元素质量控制标准，包括N9300281 (Be, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb和Zn) 和 N9300280 (K, Al, Ba, Na和 Ag) 两种，基质均为5%硝酸。标准储备液用于准备标准溶液工作液。用这两种标准储备液共配制四个标准溶液用于制作标准曲线，即每种金属离子有两个浓度的标准溶液（见表3）。标准空白和实验使用的所有稀释液用Suprapur®硝酸（Merck®, 德国）酸化 ASTM®一类水（Millipore®过滤系统制备，Millipore®公司，马萨诸塞州，美国）制得。首先建立标准曲线，得到的标准曲线线性超过 0.9999，然后用两个质量控制样品（一个是连续校正空白）监测仪器的性能，并评估仪器的长期稳定性。校准曲线中点的质控检查标准溶液是购于美国SPEX CertiPrep®公司的39-86AS（新泽西州，美国）。标准溶液工作液由标准储备液按体积稀释置于聚丙烯瓶中（Sarstedt®公司，德国）。实验中涉及的所有液体转移都使用带一次性枪头的微量移液器（Eppendorf®公司，德国）。实验方法验证使用NIST®认证的饮用水参考物质CRM 1643e。

表3. 分析选用的波长和使用的校准曲线浓度

检测元素	波长 (nm)	标准工作液浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)
Al	396.153	1, 10	1.0
Ag	328.068	0.5, 10	1.25
Ba	493.408	1, 10	1.0
Be	313.107	1, 10	0.1
Cd	226.502	1, 10	0.1
Ca	317.933	1, 10	2.5
Cr	205.560	1, 10	0.1
Cu	327.393	1, 10	0.1
Fe	238.204	1, 10	0.1
K	766.490	10, 100	10.0
Mg	285.213	1, 10	2.5
Mn	257.610	1, 10	0.1
Na	589.592	1, 10	2.5
Ni	231.604	1, 10	0.1
Pb	220.353	1, 10	0.1
Zn	213.857	1, 10	0.1

样品制备

样品采自印度不同地方，包括2个井水、1个河水、1个湖水，和1个地下水样品，实验同时还从市场上购买了6个产自知名企业的瓶装水样品。河水、湖水和井水样品采集后被送到实验室，保持原状过夜，然后将样品倒入塑料瓶中，加入Suprapur®硝酸，使其酸度为1%。同样，先将瓶装水倒入50.0mL刻度聚丙烯瓶中，然后加入500μL硝酸。加标样品按相同的方法用标准储备液向样品中加入已知数量的待测元素制备。饮用水达标性监测要求测定“总”元素含量，即包括溶解的和悬浮的两个部分。为了对饮用水中全部元素进行测定，包括微量元素和基体元素，本实验未对水样进行过滤处理，但使用硝酸将样品酸化，使 $\text{pH} < 2$ 。相关保存措施应在采集水样时或带回实验室时进行，这应根据相关监管要求进行。

结果和讨论

本研究参考美国环保署方法200.7和国际标准化组织（ISO）条例11885选择谱线，并早选择时考虑以下两方面内容（a）不受光谱干扰；（b）依据待测元素在样品中可能的含量，所对应的不同灵敏度。本实验选择的分析谱线见表3。值得注意的是，为了避免光谱干扰，部分元素没有选择最灵敏谱线进行测定。由于Optima 7300 DV的分辨率很好，因此可以保证在测定典型环境样品时测量不受干扰。为了防止任何意外光谱干扰的发生，在分析过程中产生的所有光谱都会被储存以便于进行再处理检查。在本实验中，观测到的干扰可以通过调整再处理参数（例如：调整背景校正点）进行补偿。

为了确保测量的准确性，在测定水样(表5)的同时还测定了有证参考物质，其具体值列于表4。本实验分析的准确性和精密度都非常好，重复测量的偏差小于1%。校准曲线的有效性通过ICP软件WinLab32的质量控制检查模块进行监测。质量控制检查按一定间隔设置在样品分析中，以确保在无人值守自动进样分析时，仪器的性能能够在一定时间内（超过6小时）保持稳定。表7列出了质

控标准溶液回分析开始时和分析结束时的回收率数据（以百分形式给出），有表可见，仪器性能获得了很好的一致性。为了更进一步验证本研究建立的方法，对除瓶装水6（因为样本量不足以进行回收率实验）以外的其他全部样品中的所有元素进行校正曲线中点的加标回收实验。实验结果表明，回收率极好地满足了监管部门设定的限值要求（表6）。仪器检测限（IDLs）是重复测定10次标准空白溶液，将得到的标准差乘以3即可得到，可以通过仪器软件自动求得。所有元素在极低浓度时都能被检出，表明Optima 7300 DV ICP-OES 能够满足各种监管部门限值的要求。

表4. NIST®有证参考物质-饮用水1643e分析结果

检测元素	Optima 7300 DV 检测值 (µg/L)	标准值 (µg/L)
Al	139±6.0	141 ±8.6
Ag	1.10±0.1	1.06±0.08
Ba	507±17	544 ±5.8
Be	14.0±0.6	14.0 ±0.17
Cd	6.20±0.2	6.56 ±0.07
Ca	31400±210	32300 ±1100
Cr	20.0±0.1	20.4 ±0.24
Cu	42.0±2.7	42.7 ±0.31
Fe	96.0±1.7	98.1 ±1.4
K	2010±10	2034 ±29
Mg	8040±41	8037 ±98
Mn	39.6±4.0	39.0 ±0.45
Na	19900±89	20740 ±260
Ni	61.7±2.2	62.4 ±0.69
Pb	19.7±0.5	19.6 ±0.21
Zn	79.8±3.8	78.5 ±2.2

表5. Optima 7300 DV ICP-OES对地表水和瓶装水样品分析结果

检测元素	湖水	井水	瓶装水 1	地表水	瓶装水 2	瓶装水 3	瓶装水 4	瓶装水 5	河水	井水 2	瓶装水 6
Al	31.0	22.0	BDL	37.0	BDL	BDL	BDL	BDL	1720	BDL	4.60
Ag	BDL	1.10	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0.70	0.80
Ba	11.0	2.60	1.90	3.20	BDL	BDL	BDL	2.20	30.0	39.0	191
Be	2.50	2.40	BDL	BDL	1.30	0.40	2.20	1.60	12.0	0.80	2.60
Cd	BDL	0.30	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0.20	0.20	BDL
Ca*	12.0	108	6.80	8.60	0.21	0.15	4.60	6.20	3.90	4.80	52.0
Cr	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	1.0	BDL	3.10
Cu	1.20	6.50	BDL	2.10	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Fe*	51.0	46.0	BDL	34	BDL	BDL	BDL	BDL	472	8.70	BDL
K*	1.60	0.51	2.60	0.72	0.04	0.06	0.15	5.20	5.50	4.50	1.60
Mg*	9.50	38.0	3.80	3.10	0.06	3.0	1.30	2.90	8.70	3.0	5.80
Mn	2.60	1.30	BDL	1.70	BDL	BDL	1.00	BDL	1.50	2.40	BDL
Na*	40.0	36.0	25.0	4.50	1.40	2.80	15.0	4.10	72.0	32.0	15.8
Ni	0.70	5.70	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	11.0
Pb	BDL	3.30	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Zn	0.50	596	4.00	73.0	BDL	BDL	1.80	15.0	1.40	78.0	0.55
*单位为 mg/L, 其余为 µg/L BDL : 低于检出限											

表6. 回收率实验

检测元素	空白	湖水	井水	瓶装水 1	地表水	瓶装水 2	瓶装水 3	瓶装水 4	瓶装水 5	河水	井水 2
Al	93.0	100	99.0	96.0	94.0	93.0	90.0	95.0	93.0	82.0	98.0
Ag	100	105	98.0	103	102	100	98.0	107	100	91.0	92.0
Ba	96.0	93.0	91.0	92.0	94.0	98.0	91.0	93.0	93.0	90.0	90.0
Be	103	101	99.0	100	105	100	101	105	104	90.0	104
Cd	103	99.0	93.0	99.0	99.0	102	101	101	99.0	96.0	98.0
Ca	101	**	**	**	**	95.0	93.0	**	**	**	**
Cr	102	98.0	93.0	98.0	98.0	101	101	100	98.0	96.0	95.0
Cu	102	107	101	101	100	104	101	103	102	102	102
Fe	101	92.0	87.0	97.0	94.0	101	100	100	98.0	**	94.0
K	102	98.0	94.0	92.0	96.0	97.0	98.0	98.0	97.0	90.0	92.0
Mg	103	**	**	**	**	100	**	96.0	**	**	**
Mn	107	101	95.0	100	102	105	105	103	101	98.0	99.0
Na	104	**	**	**	**	91.0	96.0	**	**	**	**
Ni	101	97.0	81.0	97.0	96.0	101	99.0	100	97.0	95.0	96.0
Pb	100	98.0	93.0	97.0	99.0	102	102	101	105	96.0	97.0
Zn	108	109	105	106	103	108	109	110	107	108	100

**本底浓度太高不能进行加标。回收率结果以百分含量表示。

表 7. 质量控制标准回收率

被分析元素	第一次质控回收率 (%)	最后一次质控回收率 (%)
Al	99	104
Ag	103	102
Ba	98	99
Be	101	100
Cd	101	96
Ca	97	100
Cr	100	98
Cu	99	104
Fe	99	95
K	98	104
Mg	98	103
Mn	103	97
Na	98	105
Ni	99	97
Pb	98	98
Zn	103	100

结论

本研究使用全谱直读ICP-OES (Optima 7300 DV)分析环境样品。该方法具有多元素同时测定、准确性好、精密度高、分析速度快、方法适应性好等特点,能够满足通常情况下水样分析的要求。超过6小时的质控回收率实验证明仪器具有良好的长期稳定型,这就保证了分析过程中校准曲线的一致性,同时使质控步骤更少,样品重新测量最少。仅用16秒钟就能对16种元素重复测定3次,在如此快的分析速度下,对本研究中的饮用水有证参考物质也进行了准确测定。这一时间没有包括样品冲洗时间,根据样品基体的不同,全部分析时间可能还需要增加45-60秒,但如果使用特殊进样系统,将可以显著减少样品冲洗时间。使用Optima 7300 DV ICP-OES能够准确测定水样中极低含量的微量金属元素成分。

参考文献

1. S.H. Majagi, K. Vijayakumar and B. Vasanthkaumar, Environ Monit Assess 138, 273-279, 2008.
2. M.M. Lasat, Journal of Environmental Quality, 31, 109-120, 2002.
3. S. Cheng, Environmental Science and Pollution Research, 10, 335-340, 2003.
4. FDA, National Academy Press, Washington, DC, 2001.
5. C.P. Bosnak and Z. Grosser, Atomic Spectroscopy, 17(6), 218-224, 1996.
6. J.M. Llobet, G. Falco', C. Casas, A. Teixido', J.L. Domingo, Spain. J. Agric. Food Chem. 51, 838-842, 2003.
7. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, J.R. Dean, John Wiley & Sons, UK, 2005.
8. PerkinElmer "Atomic Spectroscopy: A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System" brochure.

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部
地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号
邮编: 201203
电话: (800) 762 4000 或 (021) 3876 9510
传真: (021) 5895 3643
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有©2010, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。