



使用新一代电感耦合等离子体发射光谱仪对废水和污泥进行快速可靠分析

Joachim Nölte
Bodenseewerk PerkinElmer, Postfach 10 17 61, D-88647 Überlingen, Germany

简介

通常，废水和污泥的分析需要对许多元素进行测定，由于电感耦合等离子体发射光谱仪的速度和可靠性，因此可通过此技术经济地进行这些测定。针对此类测定有多种可供使用的电感耦合等离子体发射光谱仪方法，其中包括美国 EPA Method 200.7 (1) 方法，德国 DIN 38 406 E22 (2) 或全球范围的 ISO 11885 (3)。

对于此类应用，要测量的典型有毒性金属浓度相对高于此技术的检出限。但是，基体可能有很大差别，对于某些类型的样品可能会观测到较高的基体浓度。在这些情况下，耐基体的样品引入系统与硬件和软件维护在降低意外干扰影响上同样重要。以新一代固态 CCD 为检测器的电感耦合等离子体发射光谱仪为用户提供整个光谱信息而不是单个数据点 (4,5)。这不仅能让使用者充分利用分析波长周围的光谱信息，快速查看并检测其所收到的光谱干扰，因而通过选择未受干扰的谱线来避免此干扰，或者可对此干扰进行校正。还可对检测背景信号进行同步校正。而同步背

景校正会获得更高的精确度，有助于提高总体准确性。

在环境实验室中的使用从偶尔需要通过技术人员检测的样品到每天 24 小时完全使用仪器的生产分析都有可能需要使用电感耦合等离子体发射光谱仪。因此，对短期和长期性能的要求因各个实验室而异。整个系统的易用性、即时性及可靠性是评估仪器时应考虑的一些因素。

本文介绍一种以新一代固态 CCD 为检测器的电感耦合等离子体发射光谱仪用于废水和已消解污泥的分析性能。

实验仪器

采用新一代 CCD 固态检测器电感耦合等离子体发射光谱仪 (Optima 7000 DV, PerkinElmer, Shelton, USA) 进行测量。光谱仪采用大面积中阶梯光栅 + 棱镜的光路设计来进行检测谱线的分光处理，并使用新一代的背投式 CCD 固态检测器记录包括分析元素谱线以及其周边谱线在内的所有光谱信息。这样可允许同时进行背景校正，以使检测噪音降到最低。该检测器分为两部分，其中一部分用于测量分析物光谱，而另一部分则用于记录用作参比的氩光谱，在检测

过程中进行实时动态波长校正，如果检测系统波长发生偏移，则此技术将自动校正波长到其初始位置，以获得数量级为 0.1 pm 的波长稳定性。图 1 中显示了此波长稳定性的示例。

系统允许使用者可在一次进样分析中选择径向或轴向观测等离子体。轴向观测在此应用中用于获取最低检出限。

新制造的固态 RF 发生器提供高达 1500 W 的具有良好输出稳定性的电源，能量传输效率达到 80% 以上，为使信号进一步稳定，可对样品引入系统进行恒温加热，以在雾化室中产生恒定的蒸发速率。仪器操作条件在表 1 中列出。计算出的 Mg I/II 比率为 11.8。在分析过程中也可用通过手动方式调整等离子体的位置，以优化高溶解固体状态下的性能。即使发生堵塞，也很容易地便可从外部取出中心管，而无需卸下样品引入系统。

样品引入系统安装在卡口系统中，易于移除以进行日常维护。不含金属的标准 GemTip™ 宝石喷嘴交叉雾化器位于雾化室中并可从外部进行查看及维护。

无需使用任何工具便可更换喷嘴。对于高溶解固体样品，亦可使用带有旋流雾化室的 GemCone™ 雾化器 (6)。

可使用自动积分模式将读取时间设置在从 1 s 到 10 s 的可变范围内。在实际读取开始之前，此自动积分功能会为所要测量的谱线的强度拍摄快照。对于高强度，将使用较短的读取时间；而对于低强度，则使用较长的读取时间。较长的测量时间会减小检测噪声的影响，且有利于获取最低的检出限。

样品预处理

使用王水消解污泥 (DIN S7 方法) (2)。三克干燥的样品和 28 mL 王水 (21 mL HCl 和 7 mL HNO₃，两种均是 E. Merck supra-pur) 在回流条件下加热三个小时，并稀释为 100 mL。两种消解液均由各自的物质制备而成。

校正标准样品

废水的校正标准样品是 Merck (E. Merck, Darmstadt, Germany) 多元素标准液 IV，该标准液稀释后的最终浓度为 1 mg/L。

其它元素如 As、Ba、Mo 和 V 等元素用单元素标准溶液稀释制备。推荐对这些元素使用单元素溶液，而不是添加或混合这些元素，从而可以避免生成沉淀（例如以硫酸盐形式存在的 V 可能会生成 BaSO₄ 沉淀，或者 Mo 如果不保存在氨溶液中，也可能生成沉淀）。

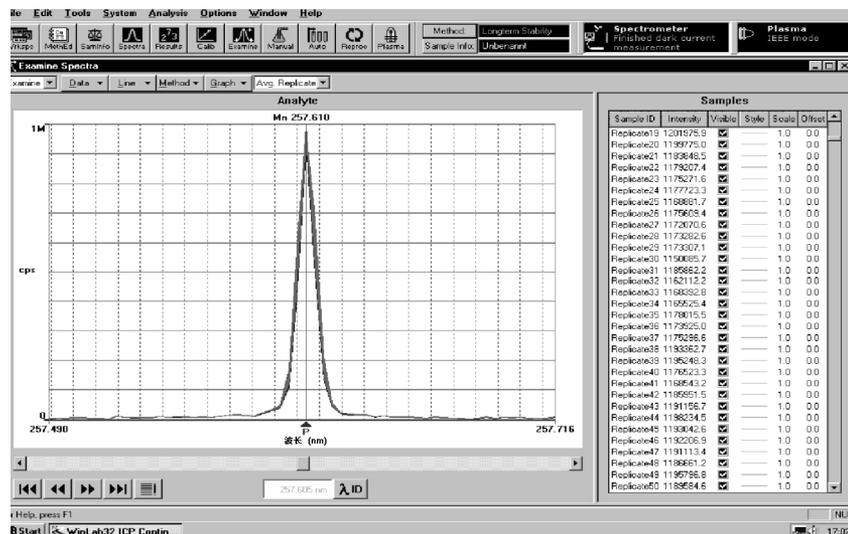


图 1: 采用活动波长校正时在 Mn257.610 nm 处的 8 小时珀金埃尔默 Optima 7000 的波长稳定性

表 1: Optima 7000 的操作条件

RF 功率	1300 W
雾化器流速	0.7 L/分钟
辅助气体流速	0.5 L/分钟
等离子体流速	15 L/分钟
样品泵流速	1 mL/分钟
等离子体观测	轴向观测
处理模式	峰面积积分
自动积分 (最小 - 最大)	1 - 10 s
读取延迟	40 s
冲洗	45 s
重复次数	3
背景校正	手动, 两点
雾化器	交叉
雾化室	Scott (Ryton®)
中心管	氧化铝, 2 mm

尽管 Merck IV 中含有 Ba，也需使用单元素溶液制备为 0.1 mg/L 的溶液以便轴向观测时校准标准液强度位于 Ba 的 455nm 这一特灵敏谱线的工作范围内。其它元素 (As、Mo 和 V) 稀释为 1 mg/L。

通过基体匹配的标准液和空白溶液对污泥的分析进行校正，这两种溶液也

含有添加的王水（每 1 L 溶液中含 210 mL HCl 和 70 mL HNO₃）。添加主要的基体成分：
Ca 3000 mg/L、Fe 500 mg/L、Al 500 mg/L 和 K 100 mg/L。分析元素经添加基体后配置为 1 mg/L 和 10 mg/L 的最终浓度。

结果和讨论

方法开发注意事项

波长选择

波长选择遵守美国 EPA Method 200.7 方法和 ISO 法规 11885 并考虑以下方面：(a) 消除光谱干扰，(b) 不同的灵敏度与样品中的预期浓度。波长选择在某种程度上取决于光谱仪的分辨率。

图 2 显示了 206 nm 附近 Cr 和 Zn 波长分辨率的示例，得到的分辨率为 7.5 pm。此外，分析谱线的选择也可参考针对此类应用的其它类型电感耦合等离子体发射光谱仪积累的经验

(8-10)。为涵盖废水和污泥的不同工作范围，Ba 233 nm 谱线用于污泥中含量高的测定，而 Ba 455 nm 谱线用于废水中浓度较低检测。

所选分析波长记录在表 2 中。请注意，不一定总是使用最灵敏的谱线，以避免光谱干扰为佳。系统的分辨率足以保证对废水和污泥的典型分析进行无扰动测量。对于元素 Cd，存在例外情况值得注意，其在 214.440、226.502 和 228.802 nm 处的谱线受到的干扰是已知的。214 和 226 nm 处的谱线受在有些废水和污泥中大量的 Fe 的干扰，228nm 处的谱线受较高浓度的 As 的影响。大多数环境样品中 As 的含量通常不会很高，因此 228 nm 处的谱线是此类应用的首选谱线。但是，会存在 As 浓度相当高的极少数情况，此情况会导致在 228 nm 处 Cd 的测量结果过高。

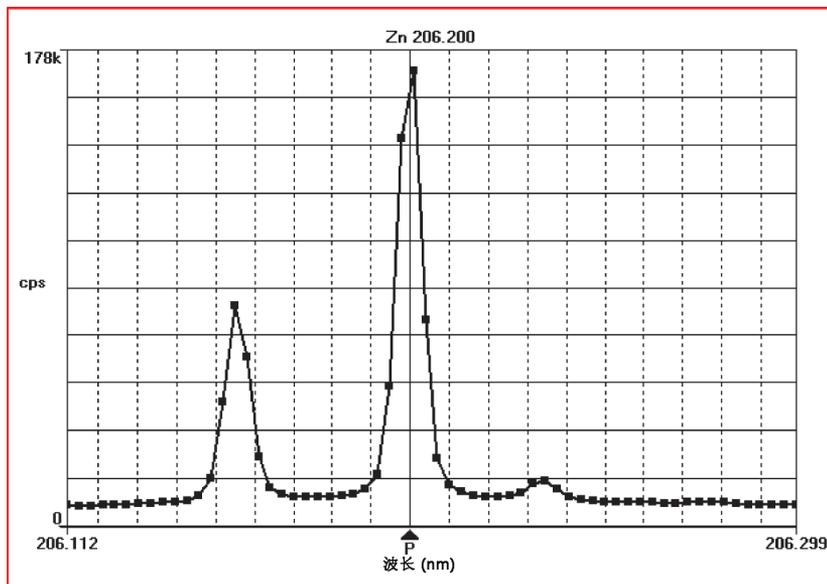


图 2: Optima 7000 测量的 206.2 nm 附近的 Cr 和 Zn 谱线，计算的分辨率为 7.5 pm。

两条谱线之间的距离为 10 pm，强度比为 20 到 40 时，Cd 是较灵敏的元素。因此，As 显著过量实际上会导致错误的结果。例如，Boumans 列出了临界浓度比，假定 220 时的分辨率为 10 pm（而实际上分辨率约为 8pm）(11)。这意味着 As 220 倍的过量会导致信号的结果是实际结果的两倍。该结果主要取决于从光谱的原始数据中计算强度的方式。结果表明，对于类似的应用，基于化学计量学的多谱拟合技术 (MSF) (12,13) 能够将此类干扰进行最佳处理 (14)。MSF 327.393 会将存储的模型光谱拟合到测量的光谱中。拟合系数将用于定量分析。应用 MSF 所必需的就是要记录在检测器中提供的所有元素的光谱。无需设置背景校正点，因此 MSF 的方法开发比传统处理程序需要的用户体验更少。

表 2: 废水和污泥分析的分析波长

元素	波长 (nm)
Al	396.153
As	197.197
Ba	233.527
Ba	455.403
Be	313.107
Cd	228.802
Co	228.616
Cr	267.716
Cu	327.393
Fe	259.939
Hg	194.168
Mn	257.610
Mo	203.845
Ni	231.604
Pb	220.353
V	292.464
Zn	206.200

MSF 技术是应用软件的一个主要部分。对于此项研究，将检验在 As 和 Fe 存在的情况下对 Cd 的测定。例如，制备的合成溶液含有：Cd 0.05 mg/L、As 10 mg/L 和 Fe 500 mg/L。图 3 与表 3 联合展示了 MSF 处理这些干扰的方式。对于典型的无校正处理技术，在系数为 1.5 – 2 的所有情况下，结果都过高。对于 MSF 处理，所采用的三条谱线都会得到更加精确的加标浓度值。

后分析光谱查看和再处理后处理参数的修改

在未知的环境样品中，可能会检测到意外的光谱干扰。例如，可能会在生产中发生问题后在废水中观测到此干扰，且通常不存在的元素可能会出现在所监视的流出物中。此元素可能会在分析物谱线上产生干扰（生成过高的测量浓度）或者在背景校正点上产生干扰（生成过低的测量浓度）。为确保本次测量的准确性，可存储分析运行期间生成的所有光谱以供后分析查看。通过修改处理参数（例如调整背景校正点或更改处理技术，如更改为 MSF）可补偿检测到的干扰。

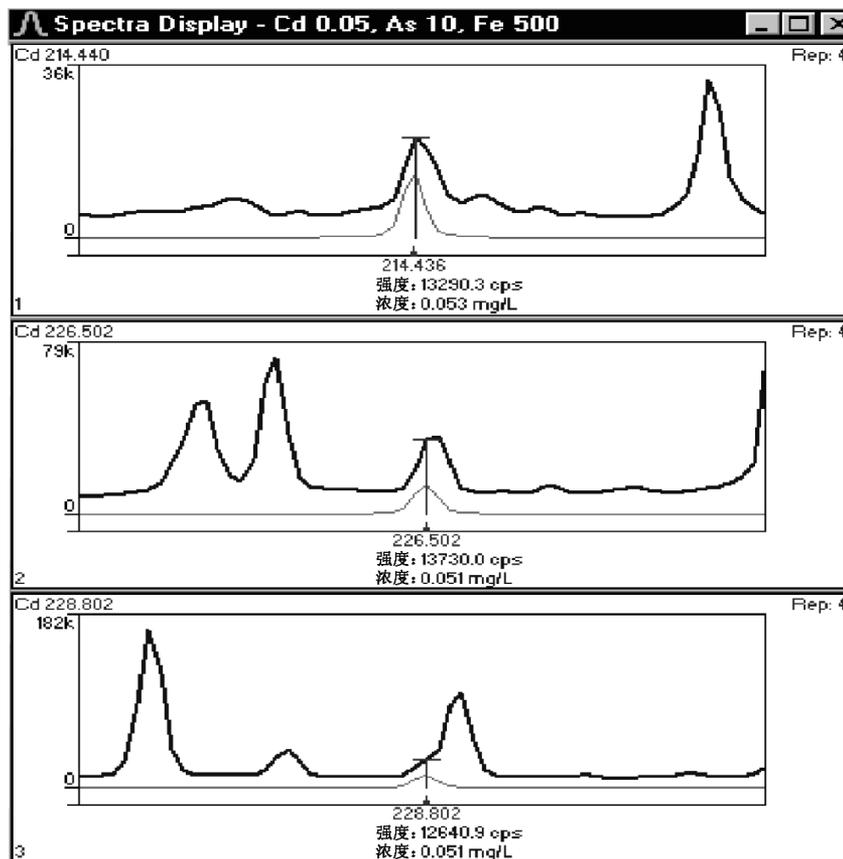


图 3：在 As 10 mg/L 和 Fe 500 mg/L 的状态下，用于测定 Cd 50 µg/L 的 MSF 处理在三个主要谱线上的光谱表示。在每个光谱中，上部光谱表示由样品生成的光谱，而下部光谱表示分析物 Cd 的拟合光谱。光标表示预期 Cd 峰的位置。

表 3：在干扰状态下对 Cd 0.05 mg/L 的测定结果

	面积	MSF
Cd 214.440	0.073	0.053
Cd 226.502	0.107	0.051
Cd 228.802	0.106	0.051

分析结果

为确定系统性能，本文将一系列废水样品和污泥消解物与所选验证标准参考物质一起进行测量。

由于已测量浓度与参考物质认证值的比较有助于评估准确度，所以仅报告对参考物质的测量。

废水

方法和仪器性能通过使用参考物质 CWW-TM-G (由 High-Purity Standards, Charleston, SC, USA 生产的验证废水中的痕量金属) 进行验证。准确度的标准化计算结果为测量浓度和验证浓度之间的差与验证浓度的比 (用百分比表示)。结果在表 4 中提供。准确性和精确度被认为对此类环境分析非常有利。

污泥

以下两种验证参考物质用于检验已开发方法的准确性: BCR 145 (来自比利时布鲁塞尔的标准物质局的下水道污泥中的痕量元素) 和 BCR 146 (主要工业源的下水道污泥中的痕量元素)。验证值与可通过王水滤取的组分值相对应 (只含 Hg 的样品除外)。对于 As、Ba、Be 和 V, 没有验证值。为评估通过使用

王水进行消解 (更好的萃取) 过程的影响, 两种消解方式的结果在表 5 和 6 中给出。

通常, 测量浓度和验证浓度的值非常吻合 (一贯具有高结果值的 Hg 除外)。即使结果值很高, 如果落在 $\pm 20\%$ 的范围内, 通常也被认为是分析可接受的范围。过去, 认为 Hg 元素不能由电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。通过适当的消解过程来保留汞且当其达到分析的数据质量目标 (精确度和准确性) 要求时, Hg 也是可以成功地与其他多元素同时分析。对于将 Hg 包括在筛选过程中, 此方法也非常有用。

表 4: 验证标准参考物质废水 CWW-TM-G 的结果

元素	C (测量值) (mg/L)	SD (mg/L)	RSD (%)	C (验证值) (mg/L)	准确度 (%)
Al	1.047	0.005	0.51	1.00	4.7
As	0.258	.006	2.2	0.25	3.2
Ba	0.0241	0.0001	0.52	0.025	-3.6
Cd	0.255	0.004	1.4	0.25	2.0
Co	1.036	0.002	0.23	1.00	3.6
Cr	0.0249	0.00005	0.20	0.025	-0.4
Cu	0.0250	0.0005	1.8	0.025	0.0
Fe	1.019	0.006	0.56	1.00	1.9
Mn	1.035	0.003	0.29	1.00	3.5
Mo	0.980	0.004	0.38	1.00	-2.0
Ni	0.259	0.001	0.29	0.25	3.6
Pb	0.0252	0.0001	0.40	0.025	0.8
V	1.00	0.007	0.71	1.00	0.0
Zn	0.0249	0.0003	1.2	0.025	-0.4

如果已知样品的浓度很高且可避免汞分析时的专有污染物, 则可直接使用该测量。

在任何情况下, 重复已消解样品之间的再现性都不如同一样品的仪器测量之间的再现性好, 这表示消解过程的误差大于光谱仪测量的误差。如果浓度大大超出检出限, 则测量的再现性通常远低于 1%。这值得注意, 因为在王水中执行分析通常会降低精确度。

检出限

由于环境样品中的大量元素会以很低的浓度存在, 因此使用空白溶液方法测量检出限 (LOD)。将十份空白溶液作为样品进行测量并由此计算标准偏差。重复测量五次。对先前已计算的标准偏差求平均值。统计因子设置为 $k = 3$ (3μ)。所有数字均四舍五入为一位有效数字。

多数情况下, 在溶液中计算的检出限 (请参阅表 7) 和在固体中计算的检出限 (请参阅表 8) 足够低, 甚至足以用于测量饮用水浓度, 非常适用于废水和污泥。通过延长读取时间, 检出限可进一步得到降低。

表 5: 验证标准参考物质下水道污泥 BCR 145 的结果

元素	消解 1 C (测量值) (mg/kg)	SD (mg/kg)	消解 2 C (测量值) (mg/kg)	SD (mg/kg)	CRM C (验证值) (mg/kg)	置信区间
As	3.5	0.2	3.1	0.2	-	-
Ba	295	3	332	2	-	-
Be	0.203	0.001	0.201	0.002	-	-
Cd	17.7	0.1	17.4	0.1	16.8	1.6
Co	7.7	0.1	7.09	0.02	6.8	1.0
Cr	76.2	0.2	79	1	85.2	16.3
Cu	403	1	401	1	415.9	23.5
Hg	10.65	0.08	10.43	0.06	8.82	0.88
Ni	38.6	0.1	39.0	0.2	38.5	3.6
Pb	364	0.5	350	1	332	22
V	13.5	0.1	13.5	0.1	-	-
Zn	2835	5	2799	11	2772	209

表 6: 验证标准参考物质下水道污泥 BCR 146 的结果

元素	消解 1 C (测量值) (mg/kg)	SD (mg/kg)	消解 2 C (测量值) (mg/kg)	SD (mg/kg)	CRM C (验证值) (mg/kg)	置信区间
As	2.1	0.1	1.9	0.2	-	-
Ba	279	2	256	2	-	-
Be	0.322	0.005	0.3180	0.0003	-	-
Cd	76.5	1.1	76.8	0.7	76.5	4.9
Co	10.5	0.1	10.5	0.1	9.9	0.8
Cr	706	1	710	6	769	79
Cu	924	6	927	3	921	47
Hg	11.0	0.1	10.9	0.07	9.49	0.76
Ni	261	1	260	1	269	17
Pb	1330	7	1290	4	1255	41
V	22.9	0.2	23.3	0.2	-	-
Zn	3647	6	3649	8	4002	296

表 7: 王水中的检出限 (3s), 以 $\mu\text{g/L}$ 表示

	不同读取时间的 LOD ($\mu\text{g/L}$):		
	1 s	5 s	20 s
As 197.197	20	5	4
Ba 233.527	0.7	0.3	0.4
Be 313.107	0.07	0.05	0.04
Cd 228.802	0.9	0.5	0.5
Co 228.616	1	0.5	0.2
Cr 267.716	1	0.5	0.4
Cu 327.393	2	0.8	0.5
Hg 194.168	6	2	1
Ni 231.604	2	1	1
Pb220.353	6	3	2
V292.464	1	0.7	0.7
Zn206.200	1	0.4	0.2

表 8: 王水中的检出限 (3s), 以 mg/kg 表示

	不同读取时间的 LOD ($\mu\text{g/L}$):		
	1 s	5 s	20 s
As197.197	0.7	0.2	0.1
Ba233.527	0.02	0.01	0.01
Be313.107	0.002	0.001	0.001
Cd228.802	0.03	0.02	0.02
Co 228.616	0.04	0.02	0.01
Cr 267.716	0.04	0.02	0.01
Cu 327.393	0.05	0.03	0.02
Hg 194.168	0.2	0.08	0.04
Ni 231.604	0.06	0.04	0.03
Pb 220.353	0.2	0.09	0.08
V 292.464	0.04	0.02	0.02
Zn 206.200	0.03	0.01	0.006

预热

对于只是偶尔运行但需要快速响应时间的应用, 用以下模拟废水基体的溶液来确定系统点燃等离子体后的预热时间。模拟废水基体溶液为含 100 $\mu\text{g/L}$ 分析物和以下基体元素的溶液: Al 100 mg/L 、Ca 200 mg/L 、Fe 400 mg/L 、K 20 mg/L 、Mg 10 mg/L 和

Na 1 g/L 。预热功能以图形方式显示在图 4 中。在 5% 的误差范围内, 大多数元素可在点燃等离子体后测量到, 而 Ba、Cd、Pb 和 Zn 则需要大约 7 分钟的延迟以将误差减小到小于 5%。

如果仪器在完全关闭后启动并点燃等离子体, 则在 4 – 11 分钟后便可收集所检测的光谱数据。

长期稳定性

对于日常实验室, 花费尽量多的仪器运行时间用于运行样品而不是用于校正或重新校正, 这一点是很重要的。因此, 长期稳定性是重要的性能标准。

图 5 显示了测量含有模拟废水基体的溶液得到的 8 小时运行的结果。在此浓度基体中, 对于大多数元素, 在八个小时中校正都稳定在初始校正的 $\pm 5\%$ 范围内。

校正是否有效可通过质量控制模块进行监控, 该模块是应用软件的一部分。用户可以在无人看管的自动分析运行中, 在样品之间按选定的时间间隔插入质量控制标准样品。如果超出了使用者定义的浓度范围, 则可选择用于维持校正有效性的操作。

结论

此电感耦合等离子体发射光谱仪的分析功能具有良好的准确性、精确度、分析速度和可靠性, 且通常满足针对废水和污泥分析设置的要求。从关闭状态能实现快速启动并进行检测工作, 允许经济地使用, 不受快速响应要求限制。长期稳定性可确保在长期运行期间校正保持稳定, 且需要较少的 QC 操作 和可能的重新运行。

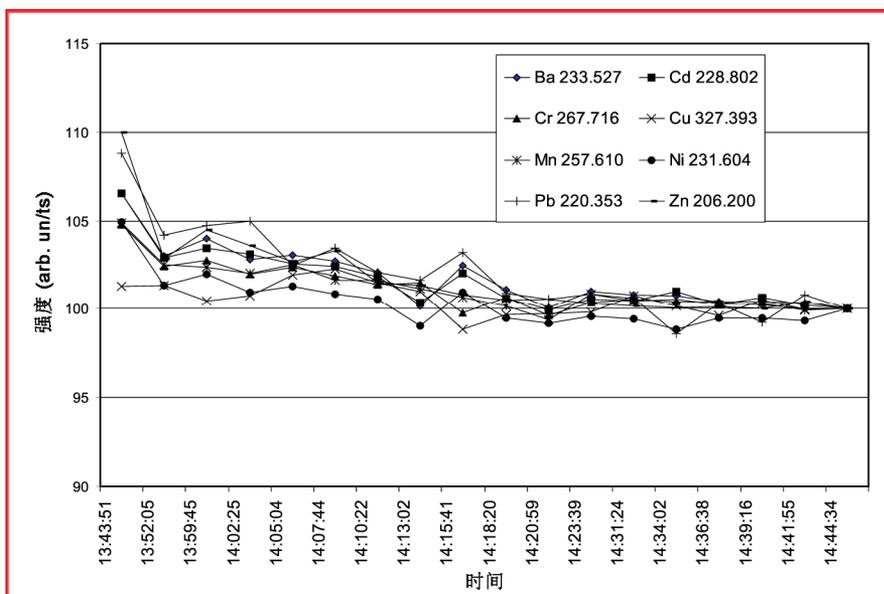


图 4: 吸入模拟废水基体的 Optima 7000 点燃等离子体后预热稳定时间, 标准化为预热期结束。

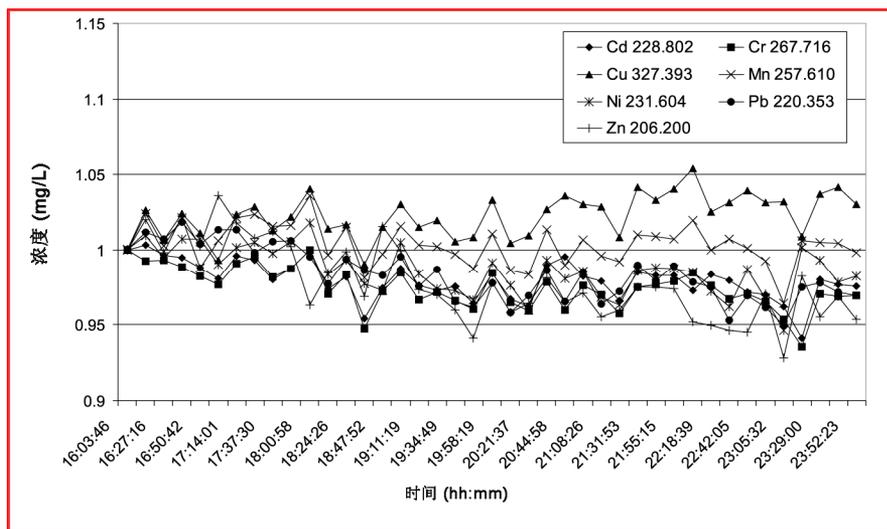


图 5: Optima 2000 在模拟废水基体中的长期稳定性。

致谢

特别感谢珀金埃尔默公司（位于德国于伯林根的博登湖）的 Dietmar Weber 制备污泥样品的消解物。

参考文献

1. EPA 200.7 – Revision 4.4: "Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry," Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA

2. Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gemeinschaft mit dem Normenausschuß Wasserwesen in DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung", 26. Lieferung, Weinheim 1992.
3. ISO 11885: 1996 "Water quality – Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", International Organisation for Standardization, Technical Committee TC 147 (Water Quality).
4. R.B. Bilhorn, M.B. Denton, *Appl. Spectrosc.* **43** (1989), 1-11.
5. T.W. Barnard, M.I. Crockett, J.C. Ivaldi, P.L. Lundberg, D.A. Yates, P.A. Levine, D.J. Sauer, *Anal. Chem.* **65** (1993), 1231-1239.
6. J.C. Ivaldi, Th.W. Barnard, *Spectrochim Acta* **46B** (1991), 1063-1072.
7. J. Nölte and PerkinElmer, Application Note (D-)
8. J. Nölte, *Environm. Technol. Letters* **9**, 1988, 857-868.
9. J. Nölte, W. Schrader in: W. Günther, J.P. Matthes (Hrsg.) "InCom'89", GIT Verlag 1989, 84-94.
10. J. Nölte, *At. Spectrosc.* **15** (1994)223-228.
11. P.W.J.M. Boumans: "Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Vol. 1", Oxford, UK, 1980.
12. J.C. Ivaldi, D. Tracy, Th.W. Barnard, W. Slavin, *Spectrochim Acta* **47B** (1992), 1361-1371.
13. J.C. Ivaldi, Th.W. Barnard, *Spectrochim Acta* **48B** (1993), 1265-1273.
14. J. Nölte, *At. Spectrosc.* **20** (1999), 103-107.

可访问我们的网站, 网址为 www.perkinelmer.com

PerkinElmer Instruments
761 Main Avenue Norwalk, CT
06859-0010 USA
电话: 800-762-4000 或
(+1) 203-762-4000
传真: (+1) 203-762-4228

PerkinElmer、Optima 3000、GemTip 和 GemCone 是珀金埃尔默有限公司的标志。
Ryton 是菲利普斯石油公司的注册商标。



D-6254
ICPAS64
KG129901