



使用新一代电感耦合等离子体发射光谱仪与超声雾化方法分析饮用水中的低浓度金属

Joachim Nölte, PerkinElmer Instruments, Überlingen, Germany

简介

饮用水常暴露于环境污染物中，用于制作供人类消费的食物和饮料。因此，需要极其仔细地检验饮用水是否不含有毒物质，或者其有毒物质的含量是否处于可接受的限制范围之内。对于重金属和其它毒理学相关元素，原子光谱测定法常用于测定它们的浓度范围 (1)。原子吸收光谱已成为这一应用领域中所使用的主要技术，与此同时在过去的这些年中，电感耦合等离子体发射光谱仪

(ICP-OES) 变得更为重要。就使用电感耦合等离子体发射光谱仪对水样进行分析而言，国家机构和国际机构均为其设定了指导原则和方法（例如，

EPA 200.7 (2)、ISO 11885 (3)，其中后者已被欧共体及其参与国所接受）。

使用了新一代固态 CCD 检测器的电感耦合等离子体发射光谱仪较传统技术在速度、灵敏度和稳定性方面表现出明显的优势 (4)，且已为此种类型的仪器开拓出持续增长的市场局面。对于电感耦合等离子体发射光谱而言，还有各种因素是需要在使用中考虑的，其中包括仪器

和维护成本、分析速度以及系统实用性。同时开发一种可在维护和检测要求达到最低的情况下进行高速分析的系统已获得很大关注。

超声雾化器会产生非常精细的气溶胶，因此传送到等离子体的样品比使用普通气动雾化器所传送的样品要好得多（约为 10 倍）。而其信号的稳定性可与气动雾化器的信号稳定性相媲美，增强的灵敏度可使检出限提高大约相同的倍数。

此项工作说明，结合了超声雾化器的新一代固态 CCD 检测器电感耦合等离子体发射光谱仪能够依照最严格的国家与国际法律和法规要求，测定饮用水中极低浓度元素。可在同一次分析运行中测量主要元素（如 Ca、Mg、Na 和 K），但这种测量不在本项工作的范围内。对汞元素通常会使用电感耦合等离子体质谱仪将其结合到多元素分析中，所以同样也不将其考虑在本项工作范围内。

规章方面

规章方面是双重的：一方面是饮用水中

的容许浓度，另一方面是分析人员对某一精确分析使用某种技术和方法的规定。设置允许值所存在的问题通常为毒物学问题与经济问题之间的妥协，且受国家法律与法令的严格约束。

表 1 列出世界若干地区 (5-7) 的饮用水的容许浓度。

世界卫生组织 (WHO) 所给出的浓度是建议值。同样，欧共体 (EC) 所建议的浓度是已纳入其成员国的国家法律的浓度。在欧共体的法规中，存在着关于所生成的、用以验证饮用水质量的分析数据质量的最低要求 (7)。对精确度和准确性的限制不得超过 10%，这意味着在容许浓度或超出容许浓度时，系统偏差和统计偏差不得高于 10%。此外，检出限必须小于容许浓度的 10%。通常使用 3 \times 计算检出限，而欧共体则建议在使用空白样品方法时使用 5 \times 。

对于用于测定重金属及其它毒理学相关元素的容许浓度的分析技术，必须使用所有原子光谱技术（原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪和电感耦合等离子体质谱仪）。

尽管原子吸收光谱多年来已成为这一应用领域所使用的主要技术，但近来电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)已变得更为重要。例如，ISO 11885 规定自 1996 年起使用电感耦合等离子体发射光谱仪分析水样的国际标度(3)。此外，许多国家法规还设定了使用电感耦合等离子体发射光谱仪分析水样的指导原则。在许多情况下，这些指导原则仅具有建议特征。并非在每一个国家都具有对水样品分析的指导原则，因此经常使用其它国家的指导原则(例如，在西半球以及亚洲部分地区经常使用 EPA 指导原则；譬如 EPA 200.7)。

实验仪器与操作

条件

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氘光谱，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。在图 1 中，

显示了在 10 小时的长期稳定性测量期间于 228.802 nm 处所获取的 Cd 光谱线的波长稳定性示例。由于这种良好的波长稳定性原因，仪器可准确测量谱峰的位置，从而在常规条件下测得极佳的精确度。

稳定的发射源是产生良好的长期稳定性的另一要素。在这里，稳定的电源以及可靠的样品引入系统也起到重要的作用。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，此外；此外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。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。轴向观测始终用于改进的检出限。图 1 还清楚地显示出强度稳定性也极其出色。表 2 列出 Optima 7000 DV 的仪器参数。

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。较长的测量时间有利于降低检测噪音，从而得到更低的检出限。这在图 2 中的于 220 nm 处测量 Pb 的示例中得到证实。正如同所预期的那样，按照时间延长系数的平方根改进了检出限。对于背景校正，已使用两个点和一个线性函数。所使用的超声雾化器系统是 CETAC U-5000AT+ (Cetac Technologies, Omaha, NE USA)。

将加热器温度设置为 140°C。将通过 Peltier 原理进行冷却的冷凝器设置为 3°C。样品流动速率为 1 mL/分钟。

样品制备

使用单元素溶液

(E. Merck, Darmstadt, Germany) 制备具有欧共体水样规定的十分之一浓度的溶液，只是该溶液中含有浓度为容许浓度百分之一的 Cu 和 Zn。使用 18 M-Ohm 水 (ASTM 1 类) 稀释该样品。通过将多元素验证标准样品 2 (PE Pure, PerkinElmer, Shelton, USA) 的浓度稀释为 100 µg/L 来制备校正标准液。

结果与讨论

从 ISO 和 EPA 文档的列表中选择波长。针对本应用，已选择具有最小光谱干扰和最大工作范围的谱线。

要测量精确度，需对代表不同类型水样的两种标准参考物质 (NIST 1643c, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA 和 SLRS-3, National Research Council Canada, Ottawa, Canada) 进行测量。结果列于表 3 和表 4 中。通常，测量浓度与经验证浓度的值非常吻合。除 NIST 物质中的 As 和加拿大参考物质中的 Fe 之外，所有元素都在置信区间的重叠范围内。在这两种情况下，测量值都在真值的 8% 之内，通常如果该值符合在 ± 20% 之内的要求，则其便是可为环境方法所接受的值。

表 1：美国 (6) 和欧共体 (7) 依照世界卫生组织 (5) 的规定所设定的饮用水中若干毒物学相关元素的容许浓度

元素	世界卫生组织	美国	EC
Al	200	50	200
As	10	50	10
Ba	700	2000	—
Cd	3	5	5
Cr	50	100	50
Cu	2000	1300	2000
Fe	300	300	200
Mn	500	50	50
Ni	20	100	20
Pb	10	15	10
Zn	3000	5000	—

表 2. Optima 7000 DV 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
重复次数	3
背景校正	手动， 两点
雾化器	超声雾化器
中心管	氧化铝， 2 mm

表 3: NIST 1643c 的水样中痕量元素的参考浓度和测量浓度

	参考 浓度 (µg/L)	测量 浓度 (µg/L)	SD
Al	114.6	125	3.5
As	82.1	88.3	0.6
Ba	49.6	48.8	2.0
Cd	12.2	13.0	0.1
Cr	19.0	18.9	0.1
Cu	22.3	26.3	0.1
Fe	106.9	103.0	0.2
Mn	35.1	34.1	0.2
Ni	60.6	57.0	0.7
Pb	35.3	34.8	0.3
Zn	73.9	71.0	1.0

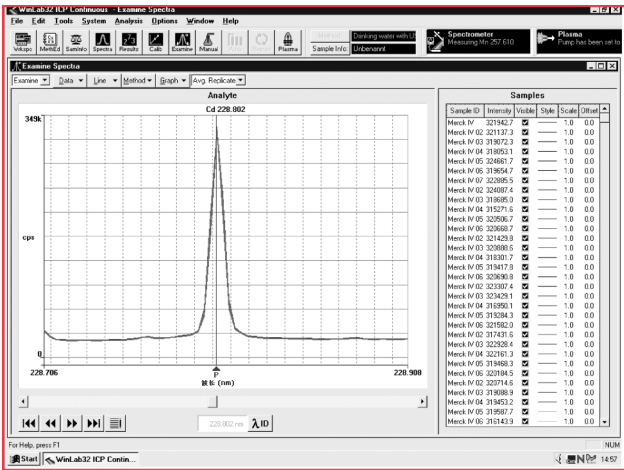


图 1：在 10 小时期间内对含有 1 mg/L Cd 的溶液所测得的在 228.802 nm 波长处的 60 个光谱的重叠图。

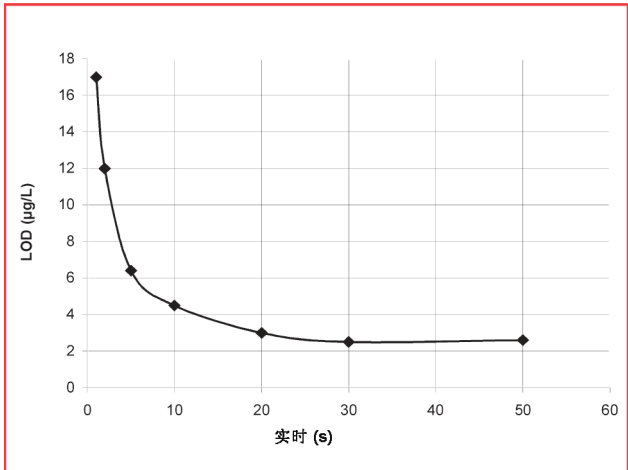


图 2：使用交叉雾化器和 Scott 雾室，对 220 nm 处 Pb 检出限读取时间产生的影响。

使用空白样品方法测量检出限：测定空白溶液（每次测定使用 10 次重复）。该操作需重复五次。然后，求出每组重复（每一组由 10 次重复组成）所得的标准偏差的平均值。然后，可使用 5×（符合欧共体要求）和 3×（该方法经常被使用）的检出限计算中使用这些平均标准偏差。将所有检出限均四舍五

入为一位有效数字。因此，在 3× 和 5× 方法之间的列表值并不始终存在所期望的 0.6 倍的差异。根据欧共体规定，测量是在检出限所要求的浓度或 Cu 与 Zn 浓度小于 10 倍附加率的情况下进行的。正如在表 5 中所见的那样，即使是在这些低浓度中，也可以实现期望的精确度和准确性。

结论

使用具有超声雾化器的新一代固态 CCD 电感耦合等离子体发射光谱仪能够成功测定饮用水中浓度非常低的污染金属。在这些条件下，分析速率非常理想，且可达到的检出限远远低于由严格的欧洲饮用水规定所给出的标准。因此，即使是在远远低于容许浓度的浓度条件下，也能获得非常好的精确度。

表 4：河流水样参考物质 SLRS-3 中痕量金属的参考浓度和测量浓度

	参考浓度	95% 置信界限	测量浓度 (µg/L)	SD
Al	31	3	32	0.39
As	0.72	0.05	0.6	0.17
Ba	13.4	0.6	12.2	0.16
Cd	0.013	0.002	< 0.03	
Cr	0.30	0.04	0.28	0.01
Cu	1.35	0.07	1.39	0.11
Fe	100	2	92	1.37
Ni	0.83	0.08	0.87	0.02
Pb	0.068	0.007	< 0.3	
Zn	1.04	0.09	1.09	0.03

表 5：浓度低于容许浓度至少 10 倍的饮用水的分析结果

元素	波长 (nm)	C _{add} (µ g/L)	C _{meas} (µ g/L)	SD _{meas} (µ g/L)	c (LOD) (µ g/L) 5 ×	c (LOD) (µ g/L) 3 ×
Al	396.153	20	20.3	0.22	0.05	0.03
As	188.979	1	0.97	0.37	1	0.6
Ba	455.403	10	9.20	0.12	0.01	0.007
Cd	228.802	0.5	0.42	0.012	0.03	0.02
Cr	283.563	5	4.62	0.080	0.02	0.01
Cu	327.393	20	18.8	0.13	0.06	0.04
Fe	259.939	20	18.6	0.22	0.1	0.07
Mn	257.610	5	4.68	0.31	0.02	0.01
Ni	231.604	2	1.85	0.048	0.2	0.1
Pb	220.353	1	0.93	0.22	0.3	0.2
Zn	206.200	50	47.0	0.40	0.1	0.06

参考文献

1. American Public Health Association “ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” , 19th ed., Washington, DC (1995).

2. 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.

3. ISO 11885 :1996 “ Water quality – Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,” International Organization for Standardization, Technical Committee TC 147 (Water Quality).

4. Charles B. Boss, Kenneth J. Fredeen: “ Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry” , 2nd ed., Norwalk, CT (1997).

5. Guidelines for Drinking Water Quality, Volume 1: Recommendations, World Health Organization (1993).

6. US Code of Federal Regulations, Parts 141 and 142, National Primary and Secondary Drinking Water Regulations, Government Printing Office, July 1998.

7. European Guideline on the Quality of Water for Human Consumption (98/83/EC) dated 03 November 1998, Announcement of the European Community L330/32 dated 05 December 1998.

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 和 Optima 2000 是珀金埃尔默有限公司的标志。

© 2000 PerkinElmer, Inc. 美国印制



D-6274
KG020003