



使用全新的 **CCD** 双向观测电感耦合等离子体发射光谱仪 确定空气过滤器和尿液中的主要和 次要元素以进行风险评估

Lee J. Davidowski 和 Zoe A. Grosser
PerkinElmer Instruments, 761 Main Avenue, Norwalk, CT 06859 USA

摘要

此文章介绍如何应用新类型的基于 CCD 的双向观测电感耦合等离子体发射光谱仪分析工业卫生类的样品。通过 ICP-OES 确定了空气过滤器介质中的几种痕量元素。以轴向和径向等离子体观测方向在单个稀释液中自动确定了尿电解质和痕量元素。提供经过验证的参考物质的分析结果。介绍和讨论了仪器参数和条件。

简介

许多以金属为基础的行业需要对其设施进行常规监控，以确保安全和健康的工作环境。OSHA 已为工作场所空气中的许多危险元素设置了接触限值 (1)。通常此任务以空气监控的形式执行，已知量的室内空气通过滤膜过滤器被吸入。过滤器滤膜及其内含物质随后会消解或浸析到已知体积的溶液中。电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 能够对溶液进行快速准确的量化元素分析，以便确定在设施的空气中借助空气传播的金属的数量 (mg/m^3) (2-3)。

此外，最好定期筛查员工，以寻找与具有较高毒性水平的危险元素相接触的证据。通过 ICP-OES 来测量这些元素在尿液中的含量是评估工人接触程度的一种快速简便的方法。过去，大多数分析人员都采用原子吸收光谱仪（火焰和电热原子化）技术。很多年来一直使用火焰 AAS 来测量尿液中的高浓度电解质、钠、钾、钙和镁等 (4-5)，但最近逐渐开始使用 ICP-OES 对这些元素进行多元素确定 (6-7)。使用电热 AAS 对尿液中许多浓度极低的痕量元素进行分析在文献中曾有过记载 (8-10)，但是在没有预浓缩步骤的情况下几乎很少有痕量元素能对使用径向等离子体观测的基于试管的传统光电倍增管 ICP 色谱仪提供充足的信号 (11-12)。

自从 30 年前问世以来，ICP-OES 一直广泛应用在许多领域，提供高效的多元素光谱化学分析。但是，当与电热原子吸收、传统或者径向观测 ICP 进行比较时，它具有灵敏度较低的缺点。尤其是在使用 ICP-OES 确定尿液中的痕量元素时更不能忽视这一点，因为其中的很

多元素在浓度 (mg/L) 极低时毒性就已经很大。最近，轴向观测 ICP-OES 已将许多元素的浓度测量范围扩展到低于 ppb 的范围 (13-14)。轴向观测可以对较大数量的等离子体发射样本进行取样，从而有可能将检出限最高提高 10 倍。

固态电荷耦合器件 (CCD) 检测器具有显著的优点，最近已应用于 ICP 光谱的测量 (15-16)。阵列检测器能够在选择分析波长和背景校正点时为分析人员提供最大的灵活性。这些 CCD 检测器会同时测量分析曲线和光谱背景，从而减少背景闪变噪声并改善测量的信噪比。

这些分析使用了全新的高速、基于电荷耦合检测器的 ICP-OES 仪器，此仪器具有逐个元素设置等离子体观测方向（径向或轴向）的功能。使用较新的轴向观测等离子体确定尿液中的痕量元素在文献中尚没有大量记载。

实验

仪器和操作条件

所有测定均使用珀金埃尔默 Optima 2000™ DV 光学发射光谱仪。此光谱仪是高能 (f/6) 阶梯光栅单色器。此光谱仪具有从 165 到 800 nm 的全波长覆盖范围，在 200 nm 时的分辨率约为 0.009 nm。整个光学系统是封闭的，在低 UV 中操作时可以使用氦或氩吹扫。

二维的 ICP 光谱图像聚焦在线性 CCD 阵列检测器上，可同时对光谱峰和邻近的光谱背景区域进行测量。在仪器根据发射信号强度（自动积分）选择了实际时间后，用户可选择最小和最大积分时间。强发射峰与较短的积分时间积分，而弱信号与最大时间积分，从而优化分析的精度。CCD 通过 Peltier 冷却到 -8 °C，以改进信噪比测量。

等离子体射频发生器属于全固态设计，名义上可以在独立运转模式中以 40 Mz 运行。用户可以选择功率大小，范围从 750 到 1500 瓦，增量值为 1。此仪器可通过对雾化器中的氩进行质量流控制来控制所有等离子体气流。

ICP 炬管轴向安装在仪器的防护炬管盒中，但观测时既可以采用轴向，也可以采用径向。用户可逐个元素选择观测模式。仪器会自动优化 X-Y（轴向）和 Y（径向）位置。切割气流可以消除冷却的 ICP 尾气，从而能够直接观测等离子体的正常分析区域，最大程度减少使用轴向观测模式时对化学基体的影响。

旋流雾室被用来提供流向 ICP 的高效样品输送和快速的样品洗入/洗出时

间。此方法使用的是 Babington 类型的低流量 GemCone™ 雾化器 (PerkinElmer, Norwalk, CT)。之所以选择它是因为它对微粒的高耐受性（消解的空气过滤器样品可以证明这一点），还因为它具有吸起较高的总溶解固体 (TDS) 的出色功能（例如分析尿液时）。表 1 列出了使用的仪器条件。

所有仪器参数都是通过 Windows NT® 4.0 版操作系统和珀金埃尔默 ICP WinLab32™ 应用软件在计算机中进行控制的。分析的数据和方法均依照 GLP 和 GALP 的建议进行处理。

采样制备

从 NIST 采集两种空气过滤器样品。标准参考物质 (SRM) 编号 3087a（过滤器介质上的金属）是一种纤维素脂类滤膜，被 NIST 添加了数种元素的混合标准样。一并提供的还有多种用于消解空白溶液的空白溶液过滤器。每个过滤器的直径为 37 mm，孔径大小为 0.8 mm。第二种参考样品是 SRM 编号 2677a（过滤器介质上的铍和锶）。在本方法中，仅在针对锶和铍进行处理时才使用和分析 II 级溶液和空白溶液。

将各个空气过滤器浸在装有 2 mL 浓硝酸 (GFS Chemicals, Columbus, OH) 的清洁玻璃烧杯中并轻微加热直到其溶解。将其倒入体积为 50 mL 的高密度聚乙烯瓶中。添加 1 mg/L 浓度的钇作为内部标准液。

制备了冻干的尿液标准参考物质（冻干尿液中的 NIST 2670 有毒金属）。此 SRM 由一种低水平样品和一种高水平样品组成。通过向每个样品瓶中直接加入 20 mL 的 ASTM I 类水重

新构成 SRM。完全重新构成后，将 SRM 样品输送到塑料瓶中，用实验室纯净水将浓度稀释一半，然后使用浓硝酸酸化 2%。将钇和钇内部标准液添加到每个样品中，使生成的浓度为 1 mg/L。以类似的方式制备试剂空白溶液。

除了 SRM 外，还从一些志愿者那里收集了多份新鲜的尿液样品。这些志愿者包括男性烟民、男性非烟民以及最近食用过海鲜的女性素食主义者。将尿液样品收集到低密度聚乙烯瓶中。用实验室纯净水将浓度稀释一半，然后使用浓硝酸酸化 2%。现在将钇和钇内部标准液添加到每个样品中，使浓度为 1 mg/L。以类似的方式制备试剂空白溶液。

表 1. 仪器条件 and 操作参数, Optima 2000 DV

RF 电源	1450 瓦
雾化器流	0.65 L/分钟
辅助流	0.5 L/分钟
等离子流	15 L/分钟
样品泵流	1.5 mL/分钟
等离子体观测	双向观测
处理模式	面积
自动积分 (最小-最大)	1-5 s
读取延迟	40 s
冲洗	-
重复	3
背景校正	手动，一点或两点
雾化器 GemCone™	低流量
雾化器室	旋流
进样器	氧化铝，2 mm

标准液和试剂

通过倍比稀释 P-E 纯 1000 ppm 储备溶液和预混合标准液制备仪器校正标准液。稀释时使用的都是去离子 I 类水。硝酸使用的是由 Fisher Sci. Co. 生产的 Optima 级产品。空白溶液使用相同的物质制备。将铈和钇添加到所有标准液和空白溶液中作为内部标准元素。

样品分析

在进行任何分析测量前，先确定最佳的轴向 ICP 观测位置。在此步骤中，吸起了包含 1 mg/L 铈的溶液。通过由步进式电动机控制的平面反射镜的二维运动，此仪器可自动优化信号背景比。校正后，样品被吸起，没有出现任何明显问题。所有光谱都被存储下来，以用于可能的数据后处理操作。

表 2 和表 3 给出了开发的尿液和空气过滤方法中的分析波长和脱机背景校正间隔。波长被选择用来给出最佳的检出限和最小的光谱干扰。在某些情况下需要选择较低灵敏度的波长以将校正移到较高的线性范围内，分析尿液中的电解质元素就是如此。径向观测还将改变发射波长的应用范围。对所有分析波长进行了脱机背景校正测量。重叠标准液、空白溶液和多种样品的光谱并通过观察选择可以对相关峰周围的任何背景进行最佳补偿的一个或两个点，以此来选择背景校正点。至少使用了一个背景校正点，以利用背景的同时性和曲线测量的信噪增强 (16)。

表 2. 尿液样品的波长、背景校正点和等离子体观测

波长 元素	BGC (nm)	BGC (低)	(高)	观测	IEC
铝	396.153	-0.046	0.058	轴向	
砷	193.696	-0.071	0.049	轴向	钙，镁
铍	313.107		0.067	轴向	
钙	228.802	-0.063	0.025	轴向	
钙	315.887	-0.065	0.065	径向	
铬	267.716	-0.055	0.033	轴向	
铜	327.393	-0.117	0.070	轴向	
金	267.595	-0.044		轴向	
铁	238.204	-0.050	0.050	轴向	
铅	220.353	-0.032		轴向	
镁	279.077	-0.035	0.033	径向	
锰	257.61	-0.054	0.054	轴向	
镍	231.604	-0.031		轴向	
铂	265.945	-0.012		轴向	钙，镁
钾	404.721	-0.043		径向	
铈 (IS)	361.383	-0.074		径向	
硒	196.026	-0.012		轴向	钙，镁
钠	330.237	-0.057		径向	
钒	292.464	-0.041		轴向	
钇 (IS)	371.029	-0.078	0.078	轴向	

表 3. 空气过滤器样品的波长、背景校正点和等离子体观测

元素	波长 (nm)	BGC (低)	BGC (高)	观测
砷	188.979		0.039	轴向
钡	233.527	-0.049		轴向
铍	313.107		0.047	轴向
钙	226.502		0.041	轴向
铬	267.716	-0.048		轴向
钴	228.616	-0.055		轴向
铜	324.752		0.067	轴向
铁	238.204		0.034	轴向
铅	220.353	-0.021	0.019	轴向
镁	285.213	-0.043		轴向
锰	257.61	-0.054	0.054	轴向
镍	231.604	-0.058		轴向
硒	196.026	-0.021	0.024	轴向
钒	292.464		0.025	轴向
钇 (IS)	371.029	-0.068	0.068	轴向
锌	213.856	-0.026		轴向

结果和讨论

利用标准参考物质以及从志愿者处收集的添加了其它元素的正常尿液，我们针对为尿液测试开发的方法进行了测试。表 4 显示了参考物质与验证值的比较结果。其中显示三个副本测量的标准偏差，以指出可以为测量值计算的置信区间。在任何情况下，验证物质的置信区间与测量值都会重叠。

表 5 显示了从志愿者处收集的尿液的测量结果。尿液是在几小时内汇集起来的。这些尿液彼此相似并且与 NIST 低水平尿液也相似，不同之处在于从最近食用过两顿鱼肉的一位志愿者那里采集的尿液中发现含有砷。

表 6 显示了某个志愿者尿液中添加物的回收率，其尿液中添加了低浓度的多种元素。添加物的回收率优良，显示

出方法在操作过程中未受基质成分的干扰。

表 4. 正常和升高的 NIST 2670 尿液参考物质 (mg/L)

元素	2670 正常水平		验证值	2670 升高水平		验证值
	平均测量值	SD		平均测量值	SD	
铝	0.195	0.0029	(0.180)	0.156	0.0010	(0.18)
砷	0.064	0.0047	0.06	0.540	0.0023	0.48 ± 0.1
铍	0.002	0.0001	(<0.0005)	0.032	0.0002	(0.033)
钙	0.001	0.0001	(0.0004)	0.087	0.0007	0.088 ± 0.003
钙	112	0.5	105 ± 5	110	0.2	10 ± 5
铬	0.008	0.0001	(0.013)	0.080	0.0003	0.085 ± 0.006
铜	0.116	0.0013	0.130 ± 0.020	0.391	0.0088	0.371 ± 0.03
金	< 0.005	0.0015	(<0.0001)	0.203	0.0064	(0.24)
铁	0.189	0.0307	-	0.100	0.0022	-
铅	0.011	0.0024	(0.010)	0.106	0.0009	0.109 ± 0.004
镁	64.2	0.0028	63 ± 3	60.6	0.2	63 ± 3
锰	0.026	0.0001	(0.03)	0.337	0.0038	(0.330)
镍	0.083	0.0005	(0.07)	0.301	0.0031	(0.30)
铂	< 0.004	0.0009	(<0.0001)	0.124	0.0001	(0.12)
钾	1475	23	(1500)	1484	5	(1500)
硒	< 0.011	0.0036	0.030 ± 0.008	0.509	0.0048	0.46 ± 0.03
钠	2469	74	2620 ± 140	2476	44	2620 ± 140
钒	0.007	0.0004	-	0.115	0.0017	(0.12)

表 7 比较了过滤器分析的验证值和结果。在两种 NIST 物质中测量出两种不同的砷含量值，表明此仪器在很宽的浓度范围内都具有卓越的性能。总过滤器值具有标准偏差，允许与验证值进行比较。除了锌以外，值的接近程度非常高，尽管锌在预期的置信区间以外，但还是达到了验证值的 93% 的回收率。

以高浓度存在的元素可能会对以低浓度存在的作为分析物的元素的光谱产生干扰。可以生成干扰元素校正 (IEC) 系数并将其应用到这些分析物中，以校正对光谱的干扰。在尿液样品中使用了 IEC 来校正镁和钙对砷、铂和硒的影响。

结论

可以进行轴向和径向 ICP 观测的基于 CCD 的电感耦合等离子体光谱仪有出色的选择性、灵敏度和灵活性，在分析样品浓度差异较大的复杂分析物中的多种元素时具有明显优势。如果使用传统的原子吸收方法进行此类分析，则需要使用单元素系统，需要使用火焰原子吸收来测量大多数元素，而且只能使用石墨炉来分析铅、钙和铬，这可能会使分析时间增加 10 倍。如果使用 ICP-OES，全套分析可以在一次实验中完成，分析每个尿液样品的时间约为五分钟，而每个空气过滤器样品的分析时间只需三分钟。

表 5. 收集的志愿者尿液的测量结果

元素	食鱼肉者的尿液		吸烟者的尿液		不吸烟者的尿液	
	平均值 测量值	SD	平均值 测量值	SD	平均 测量值	SD
铝	0.059	0.0003	0.077	0.0013	0.056	0.0009
砷	0.104	0.0015	< 0.010	0.0034	< 0.010	0.0035
铍	0.001	0.0000	0.002	0.0000	< 0.0005	0.0001
钙	0.001	0.0001	0.005	0.0000	< 0.0005	0.0001
钙	87.6	1.7	146	1.0	22.3	0.02
铬	< 0.002	0.0005	0.010	0.0007	0.004	0.0012
铜	< 0.001	0.0004	< 0.001	0.0002	0.045	0.0009
金	< 0.004	0.0012	< 0.004	0.0011	< 0.005	0.0016
铁	0.005	0.0001	0.024	0.0001	0.016	0.0005
铅	0.009	0.0011	0.032	0.0005	0.016	0.0020
镁	82.4	3.0	155	0.7	31.1	0.1
锰	< 0.001	0.0001	0.001	0.0001	0.001	0.0002
镍	0.018	0.0001	0.033	0.0006	0.020	0.0005
铂	< 0.007	0.0022	0.013	0.0025	< 0.007	0.0020
钾	684	3.9	4780	80.5	1207	8
硒	0.086	0.0028	0.147	0.0020	0.060	0.0016
钠	2230	29	3720	98.2	2010	20
钒	0.001	0.0001	0.001	0.0003	0.001	0.0002

表 6. 添加物质的尿液的回收率 (mg/L)

元素	添加浓度	添加物质的尿液		
		平均测量值	SD	回收率
铝	0.25	0.340	0.0031	113.6
砷	0.25	0.259	0.0060	101.6
铍	0.25	0.254	0.0008	101.7
钙	0.25	0.257	0.0020	102.6
钙		22.5	0.1	
铬	0.25	0.257	0.0025	102.1
铜	0.25	0.278	0.0024	93.2
金	0.05	0.050	0.0010	94.0
铁	0.25	0.258	0.0060	96.8
铅	0.25	0.260	0.0057	97.6
镁		28.5	0.1	
锰	0.25	0.258	0.0083	103.2
镍	0.25	0.258	0.0010	95.2
铂	0.05	0.054	0.0003	104.0
钾		1230	23	
硒	0.25	0.286	0.0108	90.4
钠		2046	12	
钒	0.25	0.261	0.0020	104.2

参考文献

- (1) Occupational Safety and Health Administration, Manual of Analytical Methods, Cincinnati, Ohio, 1991。
- (2) A. Hulanicki, J. Surgiewicz, and I. Jaron, Talanta 44 (1997) 1159。
- (3) G. Wunsch and K. Pose, Fresenius Z. Anal. Chem. 322 (1985) 272。
- (4) J. Willis, Anal. Chem. 33 (1961) 556。
- (5) F. Fernandez and H. Kahn, Clin. Chem. Newsl. 3, (1971) 24。
- (6) G. Morisi, M. Patriarca, F. Petrucci, L. Fournarelli, and S. Caroli, Spectroscopy, Vol. 5, #8, (1990) 31。
- (7) T. Burdon, J. Powell, R. Thompson, and P. Taylor, J. Anal. At. Spectrom. 10 (1995) 259。
- (8) P. Parsons, and W. Slavin, Spectrochim. Acta, Part B 54 (1999) 853。
- (9) N. Campillo, P. Vinas, I. Lopez-Garcia, and M. Hernandez-Cordoba, Talanta 48 (1999) 905。
- (10) D. Pascal, and, G. Bailey, J. of Analy. Toxicology, Vol. 10 (1992) 252。
- (11) M. Lopez-Artiguez, A. Camean, and, M. Repetto, J. of Analy. Toxicology, Vol. 17 (1993) 18。
- (12) O. Vincente, A. Masi, L. Olsina, and E. Marchevsky, Anal. Chim. Acta, 366 (1998) 201。
- (13) D. Demers, Applied Spectroscopy, 33 (1979) 584。

表 7. NIST 空气过滤器分析的结果。

元素	过滤器 消解 (mg/L) (mg/L)	SD (mg/L)	空白溶液 过滤器 消解 (SD)	SD (mg/L)	总计 过滤器 (µg/过滤器)	验证 (µg/过滤器)
砷	0.9648	0.0157	< 0.005	0.0014	48.24 (0.78)	50.48 ± 1.16
砷*	0.0536	0.0025	< 0.005	0.0014	2.68 (0.13)	2.69 ± 0.065
钡	0.5126	0.0016	< 0.0003	0.0001	25.63 (0.08)	25.24 ± 0.58
铍*	0.0120	0.0001	< 0.0001	0.0000	0.60 (0.05)	0.643 ± 0.015
钙	0.2883	0.0040	< 0.0003	0.0000	14.42 (0.02)	15.14 ± 0.35
铬	0.2056	0.0018	< 0.0005	0.0001	10.28 (0.09)	10.10 ± 0.23
钴	<0.001	0.0002	< 0.0005	0.0001	< 0.025	—
铜	<0.001	0.0002	< 0.001	0.0003	< 0.050	—
铁	0.5125	0.0088	< 0.001	0.0003	25.63 (0.44)	25.24 ± 0.58
铅	0.7897	0.0097	< 0.002	0.0006	39.49 (0.49)	40.38 ± .92
镁	0.4931	0.0008	0.0052	0.0002	24.66 (0.04)	25.24 ± 0.58
锰	0.1974	0.0009	0.0002	0.0000	9.87 (0.05)	10.10 ± 0.23
镍	0.4826	0.0052	0.0006	0.0001	24.13 (0.26)	25.24 ± 0.58
钒	0.9593	0.0062	0.0011	0.0001	47.97 (0.31)	50.48 ± 1.16
锌	1.8733	0.0127	0.0041	0.0002	93.67 (0.63)	100.94 ± 2.31

* 出自 NIST 2677a。

- (14) J. Ivaldi, and J. Tyson, Spectrochim. Acta B, 50 (1995) 1207。
- (15) T. Barnard, M. Crocket, J. Ivaldi, P. Lundberg, D. Yates, P. Levine, and D. Sauer, Anal. Chem. 65 (1993) 1231。
- (16) J. Harnly, and R. Fields, Applied Spectroscopy, 51 (1997) 334A。

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 2000、WinLab32 GemCone 和 GemTip
是珀金埃尔默有限公司的注册商标。
Multiwave 是 Anton Paar, Austria 的商标。
Ryton 是 Phillips Petroleum Company 的注册商标。
Windows NT 是 Microsoft Corporation 的注册商标

美国印刷 © 2000 珀金埃尔默有限公司版权所有


PerkinElmerTM
instruments.



D-6277
K G020003