



应用资料

电感耦合等离子体发射光谱仪

作者:

Laura Thompson
Zoe Grosser, Ph.D.
Paul Krampitz

PerkinElmer, Inc. Shelton
CT 06484
USA

高样品处理量的电感耦合等离子体发射光谱仪在美国 EPA 200.7 方法上的运用

摘要

本文描述了使用 SC-FAST 快速自动进样分析系统与 Optima 7300DV 联用，快速且大批量地对普通水样和参考标样进行了检测。该快速自动进样分析系统使用自动进样器，样品环，切换阀，高效雾化器以及玻璃旋流雾室以实现样品的直接雾化检测。

该系统具有无以伦比的优势，如：大大提高了样品处理能力，极低的记忆效应，优秀的稳定性能，极低的样品消耗量以及成功的降低了仪器维护及使用成本。而这些性能均在本实验中通过遵循美国 EPA 200.7 方法第 4.4 版的具体要求对样品进行检测得到评估和验证。

结果可以清楚地看到，在完全满足 EPA 200.7 方法的各种具体要求的条件下，样品处理量能提高至接近于常规分析的三倍，而且与使用传统的常规进样系统 ICP-OES 相比，明显改善的冲洗能力保证了样品到样品的分析（根据 EPA 200.7 方法规定）仅仅需要 77 秒便可完成。

引言

饮用水和废水中微量元素含量的检测对于人类健康和环境健康来说是很重要的一个环节，而许多大批量的分析通常是花费更多的钱购置更多的，成本更高的仪器设备来进行检测，当然，提高样品处理量的另一种方法便是使用更精致的自动化程度更高的进样分析系统，将样品分析的时间最大化，并将取样和冲洗的时间最小化。

本实验采用了 Optima™ 7300 DV 电感耦合等离子体发射光谱仪与 ESI 的 SC-FAST 快速自动进样分析系统进行联用，并严格遵守美国饮用水和废水检测的 EPA 200.7 方法具体要求，通过对样品的分析能力验证和连续的质控检查测定确定了该方法的分析性能。

SC-FAST 快速自动进样分析系统包括自动进样器，样品环，真空泵，六通阀，sea spray 雾化器并使用流动注射系统将样品直接雾化检测。与传统的 ICP-OES 进样系统相比，该快速自动进样分析系统更具有明显的优势，最值得引人注目的便是该系统能大大提高分析样品检测的处理量并且明显降低了样品间测量的记忆效应影响。在该系统中，由于样品环非常的接近雾化器，所以在检测的时候能大大减少样品的取样时间，此外，样品环避免了样品与蠕动泵管的接触，大大提高了样品的冲洗时间，改善了样品的冲洗效果。除了具有提高样品处理量和降低记忆效应的性能之外，FAST 快速自动进样分析系统允许在分析过程中进行在线内标加入，以便能将各种样品处理误差和污染控制在最小范围。

方法摘要

在进行分析样品的采集，保存以及进行样品前处理时，EPA 200.7 方法进行了详细的操作程序描述且应当遵循其要求，而对于仪器性能，质量控制以及常规分析的一些具体要求则相对宽松，因此会产生多种不同的解释，本文则明确地完全按照表一中列举出的程序进行方法的使用。

表 1: EPA 200.7 方法摘要
确定方法检测性能
1. 线性范围
2. 仪器检出限及方法检出限
3. 分析中可接受的质控样品
常规分析
1. 点炬，并预热 15 分钟
2. 记录仪器灵敏度（强度）
a. 轴向观测使用 1ppm 浓度的 Mn 校准溶液，径向观测使用 10ppm 浓度的 Mn 校准溶液
b. 记录轴向/径向模式下的观测强度，并与之前天/周所记录的强度进行对比，留意强度的明显变化
3. 使用空白和校准溶液建立校准曲线
4. 根据实际需要，检查和调整各元素（谱线）的积分点和以及景扣除点位置
5. 运行新的样品并检查样品中内标元素的大致浓度及自然存留。
6. 运行仪器性能检查的 QC 样品分析
7. 运行控制 QC 样品分析
8. 运行样品分析
9. 检查质控结果并判断结果正确与否

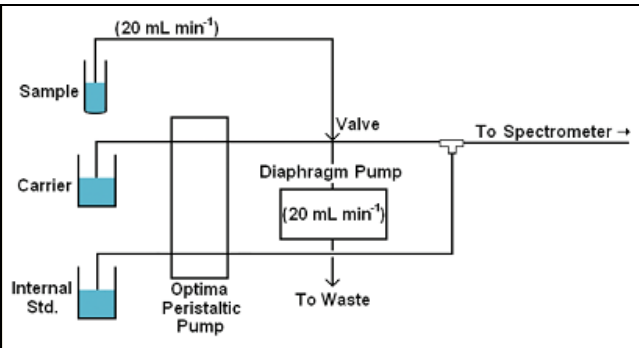
实验部分

仪器

本实验采用 Optima 7300DV（PerkinElmer®, Shelton, CT）并结合 SC-FAST 快速自动分析系统(Elemental Scientific Inc., Omaha, NE)进行所有样品的检测，FAST 快速自动分析系统由 Optima 7300DV 的 WinLab32™操作软件控制，系统示意图见图一。表二详细列出了 EPA 200.7 方法中所使用的检测元素谱线及观测模式，实验中采用的 Optima 7300DV 光谱仪及 SC-FAST 快速自动分析系统的操作条件见表三。

试剂

本实验所使用的水均为符合 ASTM Type 1 要求的超纯水(>18 MΩ·cm)，使用的酸均进行了二次蒸馏。文中所提到的酸浓度若无特殊说明均使用体积百分比来进行表示，所使用的所有标准物质及溶液均来源于 High Purity Standards (Charleston, SC) 和 NIST (Gaithersburg, MD)。



图一：快速自动分析系统示意图

灵敏度检查

定期每周以及每次拆卸维护进行系统之后使用 1ppm 浓度和 10ppm 浓度的 Mn 校准溶液监测仪器灵敏度，所使用的 1ppm 浓度和 10ppm 浓度 Mn 校准溶液分别由 50 μL 和 500 μL 的单元素储备标液用 1%的 HN03 稀释定容至 50ml 所得。

内标元素及浓度

所有检测的溶液中均加入浓度为 1.5ppm 的 Y 和 2.5ppm 的 Te 作为内标，均采用 Y 和 Te 的单元素储备标液进行添加。

校准溶液

由于 EPA200.7 方法主要用于水（包括饮用水和废水）和土壤中多元素的分析检测，需要检测的每个元素都需要使用最接近样品浓度水平的校准溶液进行标准化，表四列出了所使用的校准溶液浓度，也列出了校准溶液中所包含的各元素。

表 4. 校准溶液浓度

分析物	校准溶液 浓度 μ g L-1
Al, As, Ag, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn	1000

分析元素及谱线

如前所述，表二中详细列出了 EPA 200.7 方法中所规定的检测元素谱线及观测模式，所有元素的检测均采用自动积分模式，时间为 2 秒到 5 秒自动积分。

表 2.EPA 200.7 方法中检测元素波长和观测模式			
分析物	元素符号	波长 (nm)	观测模式
铝	Al	308.215	径向
锑	Sb	206.836	轴向
砷	As	188.979	轴向
钡	Ba	233.527	轴向
铍	Be	313.042	径向
硼	B	249.677	径向
镉	Cd	226.502	轴向
钙	Ca	315.887	径向
铈	Ce	413.765	径向
铬	Cr	267.716	轴向
钴	Co	228.616	轴向
铜	Cu	327.393	轴向
铁	Fe	238.204	径向
铅	Pb	220.353	轴向
锂	Li	670.784	径向
镁	Mg	285.213	径向
锰	Mn	257.610	轴向
汞	Hg	194.168	轴向
钼	Mo	202.035	轴向
镍	Ni	231.604	轴向
磷	P	213.617	轴向
钾	K	766.490	径向
硒	Se	196.026	轴向
硅	Si	251.611	轴向
银	Ag	328.068	轴向
钠	Na	589.592	径向
锶	Sr	407.771	径向
铊	Tl	190.801	轴向
锡	Sn	189.927	轴向

钛	Ti	334.940	轴向
钒	V	292.402	轴向
锌	Zn	206.200	轴向
内标			
钇	Y	371.029	径向/轴向
碲	Te	214.281	径向/轴向
干扰检查			
铈	Ce	413.764	径向

检测性能验证

仪器检出限 IDLs

仪器检出限（IDLs）是对校准空白溶液（1%的 HNO3 溶液）进行多次测量并进行评估而得，IDL 的值等于 3 倍多次测量校准空白溶液的标准偏差，结果见表五。IDL 的计算完全遵照 EPA 200.7 方法中的程序要求。

方法检出限 MDLs

方法检出限 MDLs 基于一系列校准空白加标溶液的多次重复测定计算得出，每个空白溶液的加标量为仪器检出限 IDLs 的 2-10 倍浓度，仪器进行七次重复测定并将其计算出的标准偏差按照下式进行 MDLs 的计算： $MDL = (S) \times (t)$
注：标准偏差取 n-1 的自由度，置信水平为 99%（自由度为 6 时，t=3.14）

线性范围 Linear Range

EPA 200.7 方法中需要确定每一个分析元素的线性范围，而在进行线性范围确定之前并不进行任何检测器的优化，每个元素的动态线性范围为加标回收值落在±10%真实值结果内的最高浓度，本文以 1%硝酸的多元素混合校准溶液为基体而确定的动态线性范围结果列于表五之中。
值得了解并引起注意的是复杂基体中存在的各种元素及其化合物将引起系列的干扰效应并会缩短许多元素的线性范围，所以为了得到更加准确的线性范围，应该尽量保证并采用与样品基体一致的校准溶液来进行测定。

数据处理

所有检测数据由控制仪器的计算机进行存储，分析检测结果在 WinLab32 操作软件中显示并自动导出相关的报告文件，相关的报告正文和数据表格由 Microsoft® Word 和 Excel® 获得。

表 3. FAST-Optima 7300 DV 仪器条件和实验参数

Optima 7300 DV 参数

功率	1450 W
冷却气流量	15 L/min-1
辅助气流量	0.2 L/min-1
雾化气流量	0.6 L/min-1
蠕动泵转速	0.85 mL/min-1
雾化器/雾室	Sea Spray
炬管位置	-3
吹扫气	正常
分辨率	正常
积分时间	2 s 最小/5 s 最大
读数延迟时间	14 s
冲洗时间	1 s
重复次数	3

FAST 参数

样品环体积	2 mL
样品环填充速率	27mL/min-1
载液泵管	黑/黑 (0.76 mm i.)
样品填充时间	7 s
冲洗时间	5 s
分析时间 (总)	77 s (样品到样品)

实验室参数

载液	1% HNO3
冲洗液	1% HNO3
校准溶液/样品溶液酸度	1% HNO3

样品分析及质量控制

上述检测方法的准确度和精密度通过相关参考标样以及当地饮用水样品的检测来进行验证，参考标样的验证是检查检测值与标定值的差异，而对饮用水样品则是通过加标之后测定并计算相关元素加标回收率。表六，表七，表八中分别列举了 High Purity Standards 的“饮用水中痕量金属”参考标样和 NIST SRM 1643e 的“水中痕量金属”参考标样以及当地饮用水样品的测定结果。表九中则详细列举出了 High Purity Standards 的干扰检查标准溶液“INFCS I + INFCS IV”的检测结果，其中 INFCS I 进行 10,000 倍的稀释，INFCS IV 则进行 1,000 倍的稀释，并将其混匀制得。

表 5. Optima 7300 DV IDLs, MDLs 和 线性范围

分析物	IDL 波长	MDL (ppb)	MDL (ppb)	MDLs 加标 水平	线性 范围
Ag	328.068	0.5	1.1	5	100
Al	308.215	1.5	6.6	20	2000
As	188.979	1.8	1.2	20	100
B	249.677	2.0 (0.4)	1.9(0.2)	5	2000
Ba	233.527	0.2	0.2	2	25
Be	313.107	0.2	0.5	2	50
Ca	317.933	1.3(0.3)	1(0.1)	5	900
Cd	226.502	0.4	0.4	2	100
Ce	413.764	7.6(0.9)	12.8(1.4)	20	100
Co	228.616	0.3	0.5	2	250
Cr	267.716	0.4	0.6	2	50
Cu	327.393	0.4	0.3	2	300
Fe	259.939	1.0(0.5)	0.7(0.2)	5	400
K	766.490	41.1(2.1)	28.1(3.6)	100	2000
Mg	279.077	2.5(0.4)	4.6(1.0)	20	700
Mn	257.610	0.1	0.5	2	40
Mo	202.031	0.4	0.5	5	125
Na	589.592	7.6(0.2)	4.7(0.5)	20	900
Ni	231.604	0.7	0.5	2	125
Pb	220.353	0.6	1.1	20	100
P	213.617	2.9	5.6	20	3000
Li	670.784	0.5(0.01)	0.5(0.1)	5	200
Hg	253.652	1.6	9.6	20	100
Sb	206.836	2.6	2.1	20	100
Se	196.026	1.1	1.8	20	100
Si	251.611	2.6(1.3)	13.3(4.7)	5	2500
Sr	421.552	1.6(0.1)	1.6(0.5)	2	50
Sn	189.927	5.6(0.5)	6.7(1.9)	20	2000
Ti	334.940	0.1	0.5	2	50
Tl	190.801	1.1	1.8	20	100
V	292.402	0.2	0.6	2	50
Zn	206.200	0.2	0.4	2	100

()=轴

结 论

与 Optima 7300DV 联用的 SC-FAST 快速自动进样分析系统在完全满足且遵循 EPA 200.7 方法进行样品分析的时候，与传统的进行系统相比能提高约 200% 的样品处理能力。这主要得源于该系统缩减了样品提升，冲洗以及读数延迟时间，而将节约下来的时间用于样品的检测，因而能大大的提高样品的处理量。

同样，由于该快速自动进样分析系统与传统的进行系统相比能更快的达到检测信号的稳定状态，所以对于绝大部分分析元素而言，其仪器检出限和方法检出限都能得到大约 2 倍左右的改善。所以在使用该系统与 Optima 7300 DV 进行联用的时候，能明显的降低实验室使用成本且能大大提高样品处理能力。

致 谢

非常感谢马萨诸塞州大学的研究生 Maura Mahar，她在暑期实习过程中极好地完成了本文的相关实验，同时也特别感谢为本实验花费了大量时间和精力的 Perkinelmer 技术专家 Stan Smith 和 ESI 公司的 Matthew Knopp。

参考文献

1. EPA Method 200.7, "Determination of Metals and Trace Metals in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry," Revision 4.4, 1994, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268.

表 6. High Purity “饮用水中痕量金属” (CRM) 的精密度和回收率

	平均浓度	标准偏差	相对标准偏差	参考值	回收率	加标浓度	平均加标回收率	加标标准偏差	相对标准偏差
分析物	μ g L-1	μ g L-1	%	μ g L-1	(%)	μ g L-1	(%)	μ g L-1	%
Ag	---	---	---	2	---	100	99.4	0.8	0.6
As	69.9	0.7	1	80	87.4	100	102	3	2.9
B	---	---	---	NA	---	100	99.7	1.1	1.1
Be	19.8	0.1	0.5	20	99	100	102	0.3	0.3
Ca	33400	18	0.1	35000	95.4	100	---	---	---
Cd	9.66	0.2	1.7	10	96.6	100	101	1	1
Co	23.3	0.2	0.8	25	93.2	100	100	0.2	0.2
Cu	19.8	0.7	3.4	20	99	100	102	1	1
Cr	19.4	0.3	1.5	20	97	100	102	0.7	0.7
Fe	93.2	1.9	2	100	93.2	100	102	5	4.9
K	2380	31	1.3	2500	95.2	100	---	---	---
Li	19.3	0.8	4.3	20	96.5	100	102	1.4	1.4
Mg	8530	125	1.5	9000	94.8	100	---	---	---
Mn	38.6	0.5	1.3	40	96.5	100	103	1.2	1.1
Mo	101	0.7	0.6	100	101	100	101	1.6	1.6
Na	5580	6.9	0.1	6000	93	100	---	---	---
Ni	57.8	0.5	0.9	60	96.3	100	98.6	2.5	2.6
Pb	39.7	3.1	7.7	40	99.2	100	103	2.9	2.8
Sb	---	---	---	10	---	100	107	2.8	2.7
Se	---	---	---	10	---	100	110	6.5	5.9
Sn	---	---	---	NA	---	100	100	2.2	2.2
Sr	246	0.4	0.2	250	98.4	100	94.3	3	3.2
Ti	---	---	---	NA	---	100	105	0.4	0.4
Tl	---	---	---	10	---	100	99.5	4.7	4.7
V	29.8	0.4	1.4	30	99.3	100	103	0.5	0.5
Zn	69.5	0.6	0.9	70	99.3	100	98.8	1.6	1.7

NA = 未检出

表 7. NIST SRM 1643e “饮用水中痕量金属”的精密度和回收率

	平均浓度	标准偏差	相对标准偏差	参考值	回收率	加标浓度	平均加标回收率	加标标准偏差	相对标准偏差
分析物	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%	$\mu\text{g L}^{-1}$	(%)	$\mu\text{g L}^{-1}$	(%)	$\mu\text{g L}^{-1}$	%
Ag	---	---	---	1.062	---	100	90.3	1.7	1.9
Al	133	0.3	0.3	141.8	94.1	100	94	1.1	1.2
As	60.2	1.9	3.7	60.45	99.6	100	109	4.3	4
B	150	0.3	0.2	157.9	95	100	98.5	2.4	2.4
Ba	504	11	2.1	544.2	92.6	100	---	---	---
Be	13.6	0.1	0.5	13.98	97.3	100	104	0.5	0.4
Ca	29600	95	0.3	32300	91.6	100	---	---	---
Cd	6	0.2	4.1	6.568	91.4	100	102	1.6	1.6
Co	25.2	0.2	0.6	27.06	93.1	100	103	0.9	0.9
Cr	20.4	0.2	0.8	20.4	100	100	105	1	0.9
Cu	23.6	0.3	1.2	22.76	101	100	108	0.2	0.1
Fe	97.6	7	7.2	98.1	99.5	100	99.7	4.8	4.9
K	1920	46	2.4	2034	94.4	100	---	---	---
Li	18.3	0.9	5	17.4	105	100	104	0.8	0.8
Mg	7600	70	0.9	8037	94.5	100	---	---	---
Mn	38.7	1.6	4	38.97	99.4	100	102	1.1	1.1
Mo	125	0.3	0.2	121.4	103	100	105	1.4	1.3
Na	19100	100	0.5	20740	92.1	100	---	---	---
Ni	59.5	0.9	1.4	62.41	95.3	100	102	1.1	1.1
Pb	19.4	0.5	2.6	19.63	98.8	100	107	2.1	2
Sb	59.9	3.7	6.1	58.3	103	100	102	0.8	0.7
Se	---	---	---	11.97	---	100	105	5.3	5
Sr	319	0.9	0.3	323.1	98.7	100	101	9.5	9.4
Sn	---	---	---	n/a	---	100	104	0.03	0.03
Ti	---	---	---	n/a	---	100	108	0.3	0.3
Tl	---	---	---	7.445	---	100	106	6.4	6.1
V	37	0.2	0.5	37.86	97.7	100	107	0.6	0.6
Zn	76.6	0.7	0.9	78.5	97.6	100	101	0.7	0.6

NA= 未检出

表 8. 当地饮用水检测结果及加标回收值

分析物	波长 (nm)	浓度 $\mu\text{g L}^{-1}$	低浓度 加标 $\mu\text{g L}^{-1}$	低浓度加 标结果 $\mu\text{g L}^{-1}$	低浓度加 标回收 率 %	高浓度 加标 $\mu\text{g L}^{-1}$	高浓度加 标结果 μ g L^{-1}	高浓度 加标回 收率 %
Al	308.215	7.5	100	100.3	100.3	500	475	95
As	188.979	< MDL	100	102.9	102.9	500	487	97.4
B	249.677	11.2	100	100.1	100.1	500	472	94.4
Ba	233.527	69	200	192.9	96.5	1000	946	94.6
Be	313.042	0.12	100	103.8	103.8	500	490	98
Ca	315.887	7120	100	---	---	500	---	---
Cd	226.502	< MDL	100	98.8	98.8	500	484	96.8
Co	228.616	< MDL	100	102.1	102.1	500	486	97.2
Cr	267.716	< MDL	100	101.6	101.6	500	484	96.8
Cu	327.393	97.6	100	106	106	500	478	95.6
Fe	238.204	83.5	100	94.5	94.5	500	491	98.2
K	766.49	877.7	100	---	---	500	---	---
Li	670.784	< MDL	100	102	102	500	492	98.4
Mg	285.213	1710	100	---	---	500	---	---
Mn	257.610	16.4	100	102	102	500	503	101
Mo	202.035	< MDL	100	101	101	500	480	96
Na	589.592	12800	100	---	---	500	---	---
Ni	231.604	0.73	100	99.4	99.4	500	482	96.4
P	213.617	< MDL	100	99	99	500	476	95.2
Pb	220.353	< MDL	100	99.7	99.7	500	487	97.4
Sb	206.836	< MDL	100	102	102	500	492	98.4
Se	196.026	< MDL	100	105	105	500	525	105
Sn	189.927	2.94	100	97.4	97.4	500	475	95
Sr	407.771	52.4	100	101	101	500	488	97.6
Ti	334.94	< MDL	100	103	103	500	503	101
Tl	190.801	< MDL	100	104	104	500	475	95
V	292.402	0.22	100	103	103	500	487	97.4
Zn	206.200	47.2	100	100	100	500	478	95.6

表 9. High Purity INFCS I + INFCS IV 检测结果

分析物	波长 (nm)	INFCS #1 $\mu\text{g L}^{-1}$	INFCS #2 $\mu\text{g L}^{-1}$	平均结果 $\mu\text{g L}^{-1}$	重复分析 测值之相 对差异	INFCS 参 考值 $\mu\text{g L}^{-1}$	回收率%
As	188.979	110	111	111	0.8	100	111
Ba	233.527	30	28.5	29.3	5.2	30	97.7
Be	313.042	10.9	10.9	10.9	0.1	10	109
Ca	315.887	4950	4910	4930	0.8	5000	98.6
Cd	226.502	32.2	33.2	32.7	2.9	30	109
Co	228.616	31	31.5	31.3	1.6	30	104
Cr	267.716	31.5	31.4	31.5	0.4	30	105
Cu	327.393	31.3	31.1	31.2	0.5	30	104
Fe	238.204	5230	4910	5070	6.2	5000	101
Hg	194.168	4.97	5.54	5.3	10.8	5	105
K	766.49	2130	2150	2140	0.7	2000	107
Mg	285.213	5070	5050	5060	0.3	5000	101
Mn	257.610	20.8	19.5	20.1	6.4	20	100
Ni	231.604	30.9	31.5	31.2	2.1	30	104
Pb	220.353	105	108	106	2.9	100	106
Se	196.026	53.9	48.8	51.4	10.1	50	103
Tl	190.801	102	103	103	1.1	100	103
V	292.402	31.1	31.1	31.1	0.2	30	104
Zn	206.200	34.8	32.6	33.7	6.7	30	112

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: (021) 3876 9510

传真: (021) 387 91316

www.perkinelmer.com.cn



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

©2009 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer徽标和外观设计是PerkinElmer的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利, 恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。

008710_01_CN