

应用资料

电感耦合等离子体发射光谱

作者:

Praveen Sarojam 博士

PerkinElmer, Inc.
谢尔顿, 美国

应用电感耦合等离子体发射光谱分析污水中金属元素

简介

污水中痕量金属污染物的分析是确保人类和环境安全的重要步骤。在不同的国家, 对污水的管理制度是不一样的, 但目标都是将引入自然水系的污染减少到最低程度。在美国, 环境保护局 (EPA) 联合各州, 共同商议通过国家污水排放控制系统

(NPDES) 来确定排放许可, 其中考虑到对工业领域的联邦指导方针和敏感的水路系统对污染物的接受限度。因此, 需要对不同污水中各种不同浓度的金属品种进行分析。

有许多种无机分析技术可以用来分析污水中的微量元素, 其中包括原子吸收光谱法 (AAS), 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)。可根据所需分析元素的数目和样品多寡, 选择符合需求的最合适的技术。电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 的分析能力可满足许多实验室的需求, 并且只需要一次中等的投资。

基于ICP-OES，美国环保局已经制定了两种污水分析方法：方法200.7和方法200.5。其中方法200.5是在轴向检测技术最初采用时发展的，并且为轴向检测技术的使用提供了更多的详细指导。

该方法规定了许多质量制指标（表 1）以确保污水样本分析中仪器设备和操作方法的准确性。该方法中列出的全部被分析物在污水分析中需要进行检测并应用了质量控制，虽然这些被控制的金属已经被列在污水检测管理中。汽车工业的废水即为其中之一。例如：在40 CFR第 433部分中详细规定需要测量的元素，，包括镉，铬，铜，铅，镍，银和锌，以及许多在汽车制造中应用的其他元素

实验

仪器

应用 PerkinElmer（PerkinElmer®）Optima™ 7300 DV ICP-OES光谱仪（PerkinElmer，谢尔顿，CT，美国），该仪器配有WinLab32™ 的ICP4.0版本软件，可同时检测所有待测分析物的波长（图1）。Optima 7300 DV经过优化可供高速分析。SCD检测器与阶梯光栅结合，Optima 7300 DV可以同时检测所有元素。光学系统波长设置灵活、操作简便，最终用户可根据需要方便地改变检测波长来增加被检测元素。

表 1. 美国环保局 方法 200.7 要求

校验代号	校验名称	校验目的	校验频率	精确限
CCB	连续空白校准	检测校准准确性	每次校准后，每分析十次后，分析结束后	小于 IDL
LRB	实验室试剂空白检测	检测实验室中可能存在的试剂或仪器污染	每组一次	小于 2.2 倍 MDL
LFB	实验室空白添加检测	在空白中添加标样以确定添加回收率	每组一次	回收率 85-115%
LFM	实验室基质添加检测	样品在基质中的添加回收率	总样品的 10%	回收率 85-115%
QCS	质量控制标准	通过分析第二来源标准品来检验校准的准确性	校准后	回收率 95-105%
IPC	仪器性能校准	通过分析标样以检验准确性和漂移	每分析十次后和检测结束后	校准之后马上检测回收率 95-105%，之后 90-110%
SIC	光谱干涉检测	检验干涉状态	周期性检测	无
CRM	已确证的参照物	检测已有方法准确性	较准后立即检测	任何可能的时间

ICP 离子炬呈轴向安装在仪器屏蔽室中，但可从轴向与径向两个方向进行检测。用户可以根据不同元素逐一选择检测方式。当选择轴向检测时，开启尾气切割气流（压缩空气）去除等离子体低温尾部，以便在标准分析区内直接检测等离子体，这样可以把化学基质影响降至最低。

样品进样系统由一个旋流喷雾室和一个 GemCone™ 低流量雾化器组成。高通量的旋流喷雾室为等离子焰高效输送样品，可进出双向快速清洗，以提高分析效率。低流量雾化器允许更低的雾化器气流，对高激发能的谱线和提供更强的等离子体来说，这是必不可少的。

使用自动积分方式，样品检测读取时间的设定可以在 2-5 秒内随意变化。由于这个特性，在实际测量开始前可快速检测各个谱线强度，而后对强谱线使用短时间积分，对弱谱线使用长时间积分，由此提高分析样品通量。长积分时间可以降低噪音，这对获得更低的检出限大有裨益。（仪器详细参数见表 2）

表 2. Optima 7300 DV 操作工作条件

等离子气流量	15 L/分
喷雾气	0.2 L/分
辅助气	0.6 L/分
射频功率	1450 瓦
等离子体视窗	轴向或径向
阅读（采集）延时	90 秒
阅读（采集）参数	2min, 最大为 5
泵流量	1.8ml/分
喷雾室	气旋
喷雾器	低流速 GemCone
注射器	氧化铝 2.0mm i. d.
试样管	标准 0.76 mm i. d.
排水管	标准 1.14 mm i. d.
石英柱	单插槽
样品毛细管	聚四氟乙烯 1 mm i. d.
重复次数	3
分辨率	标准

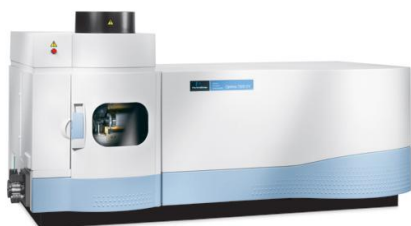


图 1 PerkinElmer Optima 7300 DV 电感耦合等离子发射光谱仪

S10自动进样器适于高通量自动分析，可以自动完成标准样品、待测样品进样，完成仪器校准和样品分析全过程。

标准品，化学品及标准参考物质

PerkinElmer NIST®的 ICP和ICP-MS专用可溯源的质量控制标准品(N9300233, N9300234和N9300235)作为储备标准品用来制备工作标准液。本次试验共使用三种标准品，每种金属离子校准使用其中一种标准品。（表3和4）

表 3. 校准标准液和添加浓度

元素	校准浓度 (mg/L)	添加浓度 (mg/L)
铝	1.0	1.0
铈	1.0	1.0
砷	1.0	1.0
钡	1.0	1.0

铍	1.0	1.0
硼	5.0	1.0
镉	1.0	1.0
钙	1.0	1.0
铬	1.0	1.0
钴	1.0	1.0
铜	1.0	1.0
铁	1.0	1.0
铅	1.0	1.0
锂	1.0	1.0
镁	1.0	1.0
锰	5.0	1.0
钼	1.0	1.0
镍	1.0	1.0
磷	5.0	1.0
钾	1.0	1.0
硒	1.0	1.0
硅	5.0	1.0
银	1.0	1.0
钠	1.0	1.0
锶	1.0	1.0
铊	1.0	1.0
锡	1.0	1.0
钛	5.0	1.0
钒	1.0	1.0
锌	1.0	1.0

表 4. 多元素标准品

标准品	元素
标准 1	铝，砷，钡，铍，镉，钙，铬，钴，铜，铁，铅，锂，镁，锰，镍，钾，硒，银，钠，锶，铊，钒，锌
标准 2	硼，钼，磷，硅，钛
标准 3	铈，锡

符合ASTM type 1标准的超纯水经硝酸酸化后制得校准空白液。在创建标准曲线后，用两个QC质量控制样本（其中一个作为CCB，即连续校准空白样品）监测仪器的长期稳定性，QC浓度位于每一元素标准曲线的中点。所有标准品均由符合ASTM type 1标准的酸化超纯水制备，所用硝酸由 Suprapur® (Merck®, Germany)提供。质量控制标准溶液（Quality Control Check）由 PerkinElmer Quality Control Check 提供的 CP/ICP-MS 标准品 (N9300233, N9300234 & N9300235) 配制。工作标准品基于等体积稀释

原理当天制备，储存于聚丙烯小瓶（Sarstedt®, Germany）内。微量移液器（Eppendorf®, Germany）和一次性移液头用来制备溶液。由High Purity Standards公司提供的一系列已标定的标准废水参考物质（表 5）用来验证所研发的分析方法。

表 5. 参照物及分析样品

样品	来源
标准废水溶液-痕量金属溶液 H (CWW-TM-H)	High Purity standards 公司
标准废水溶液-痕量金属溶液 G (CWW-TM-G)	High Purity standards 公司
标准废水溶液-痕量金属溶液 F (CWW-TM-F)	High Purity standards 公司
标准参照物-河流沉积物 A (Lot#0800230)	High Purity standards 公司
标准参照物-土壤溶液 A (Lot#0733733)	High Purity standards 公司
自来水	取自实验室
工业废水-入口处	汽车厂
工业废水-出口处	汽车厂

内标物

所有的溶液中都加入 2.5ppm 的钇为内标，由 1000ppm 的钇储备液制备。

样品制备

按照方法中的要求的详细步骤收集并保存2份汽车工业废水样品（已处理的和未经处理的）和一份自来水样品。为测定水样品中待元素，取100ml充分混匀的在酸性条件下保存的样品至250ml大烧杯中，加入2.0ml (1+1)硝酸和1ml (1+1)盐酸。将烧杯放在电热炉上蒸发溶液，电炉放置在通风柜里，并且事先调好温度使其不高于85° C又利于溶液蒸发。烧杯口盖上一个表面玻璃皿以防止通风柜中的环境对样品造成污染，样品于85° C温和加热并避免沸腾，直至体积减少至20ml。在烧杯口盖上表面玻璃以减少蒸发并回流30分钟，然后冷却。将样品溶液定量转移至50ml的容量瓶中，用ASTM® type I水定容，使其放置过夜。废水标准参照物经过全部分析程序以确保所建立试验方法的准确性。土壤水溶液和河泥的标准参照物也按照上述要求分析。

结果和讨论

根据美国环保局的方法 200.7选择检测波长，需要考虑到两方面，a)避免光谱干扰；b)不同波长的灵敏度和待测物在样品中的浓度。所选检测波长列于表6中。

铝	308.215	侧向
铈	206.833	轴向
砷	193.691	轴向
钡	493.390	侧向
铍	313.042	侧向
硼	249.672	侧向
镉	226.499	轴向
钙	315.880	侧向
铬	205.557	轴向
钴	228.612	轴向
铜	324.747	侧向
铁	259.933	侧向
铅	220.350	轴向
锂	670.750	侧向
镁	279.071	侧向
锰	257.604	侧向
钼	203.843	轴向
镍	231.602	轴向
磷	214.912	轴向
钾	766.455	侧向
硒	196.022	轴向
硅	251.607	侧向
银	328.066	侧向
钠	588.983	侧向
锶	421.534	侧向
铊	190.802	轴向
锡	189.924	轴向
钛	334.936	侧向
钒	292.399	侧向
锌	213.855	轴向
钇 (内标)	371.024, 324.221	侧 向 , 轴 向

需要注意的是为了避免光谱干扰，检测中并不是总要用最灵敏线。该分析系统的分辨率满足对典型污水样品分析中的测量值不被干扰。在未知的样品中，可能会观察到意想不到的光谱干扰。为了防止这种情况发生，分析中产生的所有光谱信息都要储存，以便于回顾检查。这样，观察到的干扰可以通过修改参数得到补偿。（例如，调整背景校正点）。该分析流程如图2所示。

元素	波长	角度
----	----	----

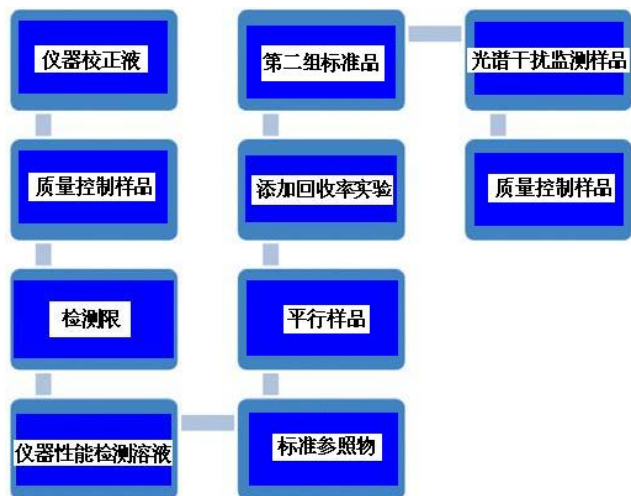


图2 废水分析流程

初次运行示范

仪器校准后立即分析初始运行溶液（IPC），其回收率在环保局规定的95-105%范围内（表7）。这是用于评估仪器系统性能的重要参数，其涉及方法标准。精密度（%RSD）同样监测仪器的性能，以确保仪器短期内发射信号的稳定性。

分析元素	平均检测浓度	添加回收率 (%)	RSD (%)	分析元素	平均检测浓度	添加回收率 (%)	RSD (%)
铝	0.98	98	1.6	锰	0.99	99	0.7
锑	1.0	102	1.2	钼	5.2	103	2.0
砷	1.0	100	2.3	镍	0.97	97	1.7
钡	0.97	97	0.1	磷	0.99	99	1.8
铍	1.0	100	0.6	钾	5.7	105	0.8
硼	5.4	105	0.2	硒	0.99	99	3.1
镉	1.0	102	1.6	硅	1.2	105	4.2
钙	0.99	99	1.0	银	1.0	100	0.8
铬	1.0	101	1.6	钠	1.0	100	1.9
钴	1.0	100	1.7	锶	1.0	101	0.1
铜	0.98	97	0.9	铊	5.4	105	2.2
铁	0.99	99	1.6	锡	0.99	99	0.9
铅	1.0	102	1.6	钛	1.0	101	0.1
锂	1.0	101	0.9	钒	0.95	95	1.0
镁	0.95	95	1.6	锌	0.95	95	1.6

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10次测量并进行评估而得。实验需在不连续的3天重复进行，其标准偏差的3倍数值所相当的浓度即为IDL值；IDL的计算完全遵照EPA 200.7方法的要求。其结果见表8。

表8. 仪器检测限（IDL）和方法检测限（MDL）

待测物	IDL (µg/L)	MDL (µg/L)
铝	1.1	1.2
锑	3.8	5.5
砷	5.7	6.3
钡	0.04	0.04
铍	0.02	0.02
硼	1.1	1.5
镉	0.1	0.1
钙	0.5	0.5
铬	0.3	0.4
钴	0.4	0.5
铜	0.3	0.4
铁	0.3	0.3
铅	1.5	1.7
锂	0.01	0.01
镁	0.1	0.1
锰	0.04	0.04
钼	0.7	0.6
镍	0.5	0.5
磷	2.9	2.9
钾	0.3	0.3
硒	8.8	13
硅	0.9	0.9
银	0.3	0.4
钠	0.1	0.2
锶	0.01	0.01
铊	0.2	0.3
锡	1.8	2.4
钛	0.1	0.1
钒	0.2	0.3
锌	0.2	0.2

方法检出限MDLs

检出限MDLs由一系列校准空白加标溶液的七次重复测定计算得出，每个空白溶液的加标浓度为仪器检出限IDLs的2-5倍。仪器进行七次重复测定的标准偏差与Student's t test t测验的t值相乘，按照下式进行MDLs的计算：MDL = (S) x (t)

式中S为标准偏差，S为Student's t test测验置信水平为99%的t值。标准偏差和t值的自由度均为n-1，置信水平为99%（自由度为6时，t=3.14）

Tables 9-13. 为了确定系统性能，独立检测已知浓度的污水标准参考样本（CRM）。准确度由检测浓度与

CRM的确证浓度之间的差值计算而得。结果如表9-13所示。准确度和精密度表明了该方法表现优异。大多数元素计算出的检出限大体都在较低浓度 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 级别。检测重复性优于2%。分析光谱干涉检测溶液表明所选谱线均未有干扰。

在无人状态下，每隔一定时间间隔仪器自动分析继续校准验证标准品 (CCV)，以保证在分析时间内仪器性能正常。如表14所示，实验结果全部稳定在90-110%的允许范围内。起止时间即CCV（起始）和 CCV（结束）的间隔大于8小时。

表9. 土壤溶液参照样品的分析

待测物	IDL ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)
铝	1.1	1.2
铈	3.8	5.5
砷	5.7	6.3
钡	0.04	0.04
铍	0.02	0.02
硼	1.1	1.5
镉	0.1	0.1
钙	0.5	0.5
铬	0.3	0.4
钴	0.4	0.5
铜	0.3	0.4
铁	0.3	0.3
铅	1.5	1.7
锂	0.01	0.01
镁	0.1	0.1
锰	0.04	0.04
钼	0.7	0.6
镍	0.5	0.5
磷	2.9	2.9
钾	0.3	0.3
硒	8.8	13
硅	0.9	0.9
银	0.3	0.4
钠	0.1	0.2
锆	0.01	0.01
铊	0.2	0.3
锡	1.8	2.4
钛	0.1	0.1
钒	0.2	0.3
锌	0.2	0.2

表10. 河泥参照样品的分析

元素	浓度 (mg/L)	回收率 (%)
铝	250	93
钙	300	97
铬	300	102

铜	1.0	96
铁	1200	96
铅	7.0	98
镁	70	99
锰	8.0	98
镍	0.5	97
钾	150	98
钠	50	108
锌	15	96

表11. 污水G参照样品的分析

元素	浓度 (mg/L)	回收率 (%)
铝	100 ± 1.0	96
铈	0.5 ± 0.01	
砷	25.0 ± 0.5	100
钡	2.5 ± 0.03	97
铍	25.0 ± 0.3	100
硼	2.5 ± 0.03	100
镉	25.0 ± 0.2	100
钙	*	
铬	2.5 ± 0.03	97
钴	100 ± 1.0	99
铜	2.5 ± 0.03	100
铁	100 ± 1.0	98
铅	2.5 ± 0.03	101
锂	*	
镁	*	
锰	100 ± 1.0	98
钼	100 ± 1.0	97
镍	25.0 ± 0.3	100
磷	*	
钾	*	
硒	25.0 ± 0.5	100
硅	*	
银	*	
钠	*	
锆	100 ± 1.0	100
铊	0.5 ± 0.01	98
锡	*	

钛	*	
钒	100±1.0	100
锌	25.0±0.03	97

*非CMR液中的特征元素

表 12. 污水 F 参照样品的分析

元素	已知浓度 (mg/L)	回收率 (%)
锑	25±0.5	105
砷	0.5±0.01	105
钡	100±1.0	100
铍	0.50±0.01	104
硼	100	94
镉	*	
钙	*	
铬	100±1.0	106
钴	2.5±0.03	100
铜	100±1.0	105
铁	*	
铅	100±1.0	100
锂	*	
镁	*	
锰	2.5±0.03	96
钼	2.5±0.03	96
镍	100±1.0	100
磷	*	
钾	*	
硒	0.50±0.01	96
硅	*	
银	25.0±0.3	100
钠	*	
锶	2.5±0.03	97
铊	2.5±0.05	104
锡	*	
钛	*	
钒	2.5±0.03	99
锌	100±1.0	100

*非CMR液中的特征元素

表13. 污水 H参照样品的分析

元素	(mg/L)	回收率 (%)
铝	10.0±0.1	93
锑	20±0.4	100
砷	10±0.2	99
钡	10.0±0.1	95
铍	2.0±0.02	106
硼	25±0.3	100
镉	10.0±0.1	99
钙	*	
铬	50.0±0.5	100
钴	50.0±0.5	99

铜	50±0.5	104
铁	25±0.2	100
铅	50.0±0.5	100
锂	*	
镁	*	
锰	10.0±0.1	99
钼	10.0±0.1	98
镍	50.0±0.5	100
磷	*	
钾	*	
硒	5.0±0.1	101
硅	*	
银	2.0±0.02	103
钠	*	
锶	10.0±0.1	100
铊	*	
锡	*	
钛	*	
钒	50.0±0.5	100
锌	50.0±0.5	96

表14 Analysis of Continuing Calibration Verification Solutions (CCV)

元素	CCV 首次(%)	CCV 最后(%)
铝	97	96
锑	103	106
砷	100	105
钡	96	97
铍	102	103
硼	99	99
镉	105	104
钙	97	97
铬	102	105
钴	102	104
铜	100	93
铁	95	97
铅	103	106
锂	97	96
镁	99	96
锰	99	100
钼	99	99
镍	102	104
磷	100	102
钾	97	102
硒	103	105
硅	102	104
银	98	104
钠	103	97
锶	100	100
铊	105	104

锡	101	104
钛	100	100
钒	99	101
锌	102	103
钇	内标物	.

为了进一步验证该方法，消解后添加回收率的研究在1ppm浓度条件下进行，分析对象为自来水（表 15）；消解前回收率用已知浓度废水参考物 H（表 16）来检测消解过程的准确性。结果表明消解前和消解后的添加回收率均在EPA规定范围内。

表15. 自来水分析

元素	Avg. Conc. (mg/L)	尖峰回收率 (%)
铝	BDL	100
铈	BDL	106
砷	BDL	103
钡	BDL	101
铍	0.00	102
硼	0.03	100
镉	BDL	104
钙	9.8	95
铬	BDL	103
钴	BDL	102
铜	BDL	106
铁	BDL	100
铅	0.01	105
锂	BDL	103
镁	3.6	94
锰	BDL	100
钼	BDL	101
镍	BDL	103
磷	BDL	100
钾	0.54	105
硒	BDL	104
硅	18	87
银	BDL	70
钠	4.2	104
锶	0.03	105
铊	BDL	103
锡	BDL	93
钛	BDL	106
钒	BDL	101
锌	0.71	102

表16. 废水中消解前添加回收率
(Wastewater CRM H)

元素	回收率 (%)
铝	90
铈	97

砷	98
钡	107
铍	109
硼	91
镉	92
钙	*
铬	96
钴	92
铜	102
铁	91
铅	92
锂	*
镁	*
锰	94
钼	*
镍	96
磷	92
钾	*
硒	*
硅	85
银	*
钠	85
锶	*
铊	97
锡	84
钛	*
钒	*
锌	98

*Not a specific element in the CRM

废水标准参考样品均按规定程序处理以确证该方法的准确性。样品稀释10倍的检测结果表明添加回收率在EPA规定的85-115%之间。在初始仪器校正后，分析汽车工业废水（已处理过与未经处理），结果如表17与18所总结。

表17. 入口废水样品的分析

元素	入口浓度 I (mg/L)	入口浓度 II (mg/L)
铝	1.5	1.5
铈	BDL	BDL
砷	BDL	BDL
钡	0.40	0.39
铍	BDL	BDL
硼	0.16	0.17
镉	BDL	BDL
钙	48	49
铬	0.51	0.52
钴	0.01	0.01

铜	0.02	0.03
铁	7.9	8.0
铅	0.04	0.04
锂	0.01	0.01
镁	38	39
锰	6.3	6.5
钼	0.01	0.01
镍	7.4	7.5
磷	244	247
钾	4.9	4.3
硒	0.04	0.11
硅	174	176
银	BDL	BDL
钠	579	570
锶	0.23	0.23
铊	BDL	BDL
锡	BDL	BDL
钛	0.08	0.07
钒	0.01	0.01
锌	6.8	6.9

磷	60	96
钾	0.2	98
硒	0.03	96
硅	126	*
银	345	*
钠	BDL	109
锶	BDL	96
铊	BDL	108
锡	BDL	109
钛	BDL	99
钒	0.13	106
钇	内标物	

*该样品浓度过高无法检测添加回收率，BDL低于检测限。

对处理过的废水进一步的消解后添加回收率研究结果总结于表18。结果表明入口和出口间存在显著差异，废水处理过程可以出去大量的金属离子。

表18 已处理过的污水样品分析及回收率

被测物	平均浓度 (mg/L)	回收率 (%)
铝	BDL	104
铈	BDL	103
砷	BDL	99
钡	BDL	107
铍	BDL	99
硼	BDL	106
镉	BDL	103
钙	43	101
铬	BDL	104
钴	BDL	101
铜	BDL	105
铁	BDL	87
铅	0.01	103
锂	0.01	100
镁	5.8	99
锰	0.03	100
钼	BDL	103
镍	0.06	104

结论

本次研究应用 ICP-OES (Optima 7300 DV)，采用 EPA 方法 200.7/200.5 分析废水中的金属元素，具有良好的准确度，精密度，分析速度和稳定性，能够满足对复杂基质废水日常分析要求，例如汽车工业污水。仪器的长期稳定性（从质量控制回收率上明显可见）使其在进行监测分析过程中进行较少次的质量控制分析，即可确保仪器的校准和分析的重复性。对痕量金属浓度高低不同的各种废水的参照样品分析结果准确性俱佳。该 Optima 7300 DV ICP-OES 仪满足 EPA 方法 200.7 中所要求的宽范围废水参照样品的分析，以及工业废水日常样品的检测。