

等离子体原子发射光谱 ICP - OES 分析废水

摘要

采用新型的 SPECTRO GENESIS 等离子体光谱仪可以完全满足废水分析的所有要求，具有较高的灵敏度，精度和准确度。本应用报告介绍了仪器的参数和分析谱线的选择，较低的检出限以及快速的分析速度。通过对标准参考样 BCR-714 的检测获得极佳的回收率。

1.前言

欧盟于1991年规定所有成员国必须在其所有城市建立污水处理厂，如果污水有机物负荷超过15000人口当量的城市必须在2000年12月前建立，如果超过2000人口当量的城市必须在2005年12月前建立。关于城市及工业废物管理的新法规，其主要目的就是到2002年阻止污水的直接排放，也就是规定污水必须经过再循环过程的处理。污水处理厂进水及出水的物理化学和化学特征是监控污水处理过程效率的一个有效的参数，并可证明出水的最终质量 (Directive 91/271/EEC [1])。

电感耦合原子发射光谱 (ICP-OES) 以其多元素同时检测的能力，高动态线性范围和极高的灵敏度被广泛应用于污水的分析。可同时完成对痕量，微量及主要元素的测定，确保了较低的分析成本。在美国US-EPA Methods 200.7 [2] 或 ISO 11885 [3] 中描述了具体的应用。

本文主要介绍了采用 SPECTRO GENESIS 等离子体光谱仪分析污水。该报告涵盖了分析谱线的选择、检出限，以及对精度及准确度的研究。



2.实验

2.1 仪器

所有检测都采用SPECTRO GENESIS 水平观测原子发射光谱仪（德国斯派克分析仪器公司，Kleve, 德国）进行。SPECTRO GENESIS 采用的是帕邢 - 龙格结构的最佳罗兰圆定位（ORCA）光学系统。它由两个中空的，体积进行了优化的铸件和15 块线性排列的CCD 检测器组成，能在3 秒内同时完成在175 - 777nm 谱区的全部谱线的测量。

采用SPECTRO公司专利的“智能逻辑校正系统 (ICAL)”，可使波长和强度标准化，以确保自动监控光学系统始终处于最佳的工作状态，并且分析方法可在各仪器之间互换使用。

当测量在紫外UV (波长范围小于200 nm)谱区,可用氩气或氮气吹扫光学系统。由于光室体积小，正常工作条件下吹扫速度仅需0.5 L/min 。其自激式，频率27.12 MHz的风冷型激发光源，可确保甚至快速更换样品时始终具有稳定的等离子体能量。所有相关的 ICP 运行参数均为软件控制，便于选择最佳的运行条件。

表 1: ICP 运行条件

| | |
|----------|-----------------------|
| 功率 | 1400 W |
| 冷却气流 | 13 L/min |
| 辅助气流 | 0.8 L/min |
| 雾化气流 | 0.9 L/min |
| 样品提升速率 | 1.5 ml/min |
| 等离子体石英矩管 | 内径为 2.5 mm 一体化石英矩管 |
| 雾化室 | 双筒形雾化室, Scott 型 |
| 雾化器 | 交叉雾化器 |

| | |
|------|---------------|
| 分析时间 | 45s/replicate |
|------|---------------|

2.2 校准标样

采用商用的标准溶液来进行校准。校准标样的浓度参见表2。由于样品基体可能存在的差异，加入0.5 mg/kg Sc 作为内标以及2000 mg/L Cs 作为电离缓和剂，通过Y型管和黄绿色的泵管 (内径ID 0.38 mm) 进入进样系统。方法的质量控制 (QC) 的测定是通过标准参考样 BCR-714 的检测完成的

表 2: 校准标样系列

| Elem. | Std.1 | Std.2 | Std.3 | Std.4 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ag | 0 | 0.125 | 0.5 | 1.125 |
| Al | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| As | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| B | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Ba | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Be | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Ca | 0 | 200.5 | 102 | 55 |
| Cd | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Co | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Cr | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Cu | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Fe | 0 | 20.5 | 12 | 5 |
| Hg | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| K | 0 | 2.5 | 10 | 25 |

| | | | | |
|----|---|-----|----|----|
| Li | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Mg | 0 | 0.5 | 22 | 55 |
| Mn | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Mo | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Na | 0 | 0.5 | 52 | 25 |
| Ni | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| P | 0 | 2.5 | 10 | 25 |
| Pb | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Sb | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Se | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Si | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Sn | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Sr | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Tl | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| V | 0 | 0.5 | 2 | 5 |
| Zn | 0 | 0.5 | 2 | 5 |

3.结果与讨论

表3 标明了所选择的谱线和其检出限（LOD）。检出限LODs是根据以下公式计算出来的 [4]:

$$LOD = 3 RSD_b c / SBR$$

其中:

RSD_b - 空白样本测量10次的相对标准偏差、c - 标样的浓度、SBR-信噪比

表 3: 选择的谱线及其检出限 (LOD)

| Elem. | λ | LOD (3s) |
|-------|-----------|---------------------|
| | [nm] | [$\mu\text{g/L}$] |
| Ag | 328.068 | 2.4 |
| Al | 308.215 | 18 |
| As | 189.041 | 19 |
| B | 249.773 | 1.7 |
| Ba | 455.404 | 0.3 |
| Be | 313.042 | 0.15 |
| Ca | 315.887 | 4 |
| Ca | 317.933 | 1.9 |
| Cd | 214.438 | 0.9 |
| Cd | 226.502 | 1.1 |
| Cd | 228.802 | 1.4 |
| Co | 228.615 | 3.0 |
| Cr | 205.552 | 2.0 |
| Cr | 267.716 | 1.9 |
| Cu | 324.778 | 1.9 |
| Fe | 259.940 | 1.7 |
| Hg | 184.950 | 6 |
| K | 766.490 | 120 |
| Li | 670.784 | 1.9 |
| Mg | 279.078 | 24 |
| Mg | 279.553 | 0.29 |
| Mn | 257.610 | 0.29 |
| Mo | 202.095 | 4.5 |
| Na | 589.592 | 15 |
| Ni | 231.604 | 3.9 |

| | | |
|----|---------|------|
| P | 177.495 | 15 |
| P | 178.287 | 18 |
| Pb | 220.351 | 18 |
| Sb | 206.833 | 19 |
| Se | 196.090 | 24 |
| Si | 251.612 | 4 |
| Sn | 189.991 | 11 |
| Sr | 407.771 | 0.08 |
| Tl | 190.864 | 18 |
| V | 311.071 | 1.9 |
| Zn | 213.856 | 0.95 |

3.1 准确度

方法的准确度是通过对标准参考样BCR-714 (进口污水)的分析完成测定的。如表4所示，所有元素的测定值和标样值有很好的 consistency。

表 4: SRM BCR-714 标样值和测定值对比

| El. | 标样值 [g/L] | 测定值 [g/L] | 回收率 [%] |
|-----|---------------|---------------|------------|
| As | 18.3 ± 1.6 | < IDL | |
| Cd | 19.9 ± 1.6 | 21.5 | 108 |
| Cr | 123 ± 10 | 128.6 | 104.5 |
| Cu | 309 ± 23 | 306 | 99 |
| Fe | 1030 ± 110 | 996 | 96.6 |
| Mn | 103 ± 10 | 104.6 | 101.6 |
| Ni | 108 ± 15 | 119 | 110 |
| Pb | 145 ± 11 | 149 | 102.8 |

| | | | |
|----|----------------|-------|------|
| Se | 9.8 ± 1.2 | < IDL | |
| Zn | 1000 ± 100 | 992 | 99.2 |

4. 结论

SPECTRO GENESIS 水平观测等离子体光谱仪提供了一种简单、快速、准确、精确、经济实用的分析污水的方法。在对BCR 714的标准测定中获得了极佳的回收率。另外，通过连接自动进样器 AS500，SPECTRO GENESIS 可完全自动进行废水分析。全谱分析时间不依赖于谱线和元素的选择数目，且总分析时间少于四分钟（包括3次重复预冲洗和方法漂洗）。

5. 参考文献

- [1] Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy Rev. 4.4
- [2] USEPA SW-846 Method 6010C Revision 3, November 2000
- [3] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption
- [4] P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta 46B, 431 (1991)