

垂直观测等离子体原子发射光谱仪分析水样品

1. 前言

所有实验都用 SPECTRO ARCOS 垂直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 ARCOS 采用的是帕那—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32块线性排列的CCD 检测器组成，能在2 秒内同时完成130—770nm谱区的全部谱线的测量。另外由于系统独特的数据重处理功能，即使在以后的数据处理中需添加更多的元素或谱线时，也不需要再建立新方法。

其光学系统密封在充以氩气的光室中，氩气用连续循环并通过过滤器去除氧气，水气和其他吸收真空紫外光的气体。以上的条件确保了光在真空紫外光区（VUV）内的高传输效率，对非金属元素的测定以及对其光区内主要谱线和非干扰谱线的应用。

2. 测试

采用SPECTRO公司专利的“智能逻辑校正系统(ICAL)”，可使波长标准化，可实现自动监控光学系统的工作状态。

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。样品导入系统采用改进型的Lichte 雾化器和旋流雾化室。ICP 工作参数列于表1

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	0.8 L/min
等离子体石英矩管	内径为 1.8 mm 一体化石英矩管
雾化室	旋风雾化室
雾化器	改进型 Lichte
样品提升速率	2.0 mL/min
分析时间	49 秒/次

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。方法的质量控制（QC）是通过 NIST 标准参考样1640“天然水中存在的微量元素”的检测测定的。所有标准样品都用浓度为1%的高纯硝酸酸化。

表 2: 标准校样浓度

Elem.	Std. 1 [mg/L]	Std. 2 [mg/L]	Std. 3 [mg/L]	Std. 4 [mg/L]
Ag	0	0.025	0.125	0.5
Al	0	0.1	0.5	2
As	0	0.1	0.5	2
B	0	0.1	0.5	2
Ba	0	0.1	0.5	2
Be	0	0.1	0.5	2
Ca	0	0.1	0.5	2
Cd	0	0.1	0.5	2
Co	0	0.1	0.5	2
Cr	0	0.1	0.5	2
Cu	0	0.1	0.5	2
Fe	0	0.1	0.5	2
Hg	0	0.1	0.5	2
K	0	0.5	2.5	10
Li	0	0.1	0.5	2
Mg	0	0.1	0.5	2
Mn	0	0.1	0.5	2
Mo	0	0.1	0.5	2
Na	0	0.1	0.5	2
Ni	0	0.1	0.5	2
P	0	0.5	2.5	10
Pb	0	0.1	0.5	2
Sb	0	0.1	0.5	2
Se	0	0.1	0.5	2
Si	0	0.1	0.5	2
Sn	0	0.1	0.5	2
Sr	0	0.1	0.5	2
Tl	0	0.1	0.5	2
V	0	0.1	0.5	2
Zn	0	0.1	0.5	2
		Std. 5 [mg/L]	Std. 6 [mg/L]	Std. 7 [mg/L]
Br	0	5	20	100
Cl	0	5	20	100
I	0	1	4	20

3. 结果与讨论

表3 标明了所选的分析谱线和其检出限（LOD）。检出限 LODs 是根据以下公式计算出来的 [1]:

$$\text{LOD} = 3 \text{RSD}_b \text{ c/SBR}$$

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: 分析谱线和其检出限 (LOD)

Element	Line (nm)	LOD 3σ [$\mu\text{g/L}$]
Ag	328.068	1.1
Al	167.078	0.08
As	189.042	3.1
B	249.773	0.7
Ba	455.404	0.14
Be	313.042	0.05
Br	154.065	40
Ca	393.366	0.04
Cd	214.438	0.21
Cd	226.502	0.29
Cd	228.802	0.32
Co	228.616	0.68
Cl	134.724	60
Cr	267.716	0.6
Cu	324.754	1.0
Fe	259.940	0.4
Hg	184.950	1.2
Hg	194.227	1.5
K	766.491	29
Li	670.780	1.1
Mg	279.553	0.01
Mg	279.079	5.0
Mn	257.610	0.08
Mo	202.030	0.95
Na	589.592	5.1
Ni	221.648	0.65
Ni	231.604	0.95
P	177.495	3.3
P	178.287	4.9
Pb	168.215	5.2
Pb	220.351	3.4
Sb	206.833	4.4
Se	196.090	7.7
Si	251.612	2.3
Sn	189.991	1.7
Sn	147.516	5.9
Sr	407.771	0.05
Tl	190.864	4.2
V	311.071	1.2
Zn	213.856	0.18

注解：在冷等离子体工作条件下分析样品，碱金属的检出限可提高 5 倍。

准确度

方法的准确度和精度是通过对标准参考样SRM 1640 (天然水存在的微量元素) 的分析来测定的。如表4所示，所有元素的测定值和标样值有很好的 consistency。

表 4: NIST SRM 1640 标样值和测定值对比

Element	Certified Conc. [µg/L]	Meas. Conc. [µg/L]	Recovery [%]
Al	52 ± 1.5	50.3	96.73
Ag	7.62 ± 0.25	7.28	95.54
As	26.67 ± 0.41	25.91	97.15
B	301.1 ± 6.1	300.6	99.83
Ba	148.0 ± 2.2	144.6	97.70
Be	34.94 ± 0.41	35.6	101.89
Ca*	7054 ± 89	7085	99.56
Cd	22.792 ± 0.96	22.3	97.84
Co	20.28 ± 0.31	21.2	104.54
Cr	38.6 ± 1.6	37.7	97.67
Cu*	85.2 ± 1.2	87.3	102.46
Fe	34.3 ± 1.6	31.2	90.96
K*	994 ± 27	957.8	96.36
Li*	50.7 ± 1.4	49.7	98.03
Mg*	5819 ± 56	5912	98.43
Mn	121.5 ± 1.1	119.6	98.44
Mo	46.75 ± 0.26	47.4	101.39
Ni*	27.4 ± 0.8	28.1	102.55
Pb	27.89 ± 0.14	28.8	103.26
Sb	13.79	12.5	90.65
Se	21.96 ± 0.51	23.4	106.56
Si*	4073 ± 120	4085	99.71

*非标样浓度（仅用于参考）

4. 结论

SPECTRO ARCOS 垂直观测等离子体光谱仪提供了一种简单、快速、准确、精确、经济实用的分析水样的方法。在对NIST SRM 1640 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，SPECTRO ARCOS 可全自动进行水分析。全谱分析时间不依赖于谱线和元素的选择，且总分析时间可少于三分钟（包括3次重复预冲洗和方法漂洗）。

5. 参考文献

[1] P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta 46B, 431 (1991)