

饮用水安全大揭秘—水平观测 ICP-OES 显真招

摘要

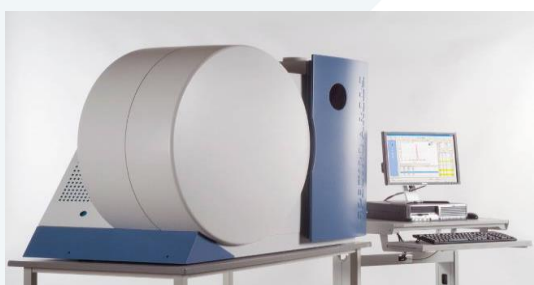
对水样品多种元素的检测是电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）最重要的应用之一。本文证明，采用新型的 SPECTRO ARCOS 等离子体光谱仪完全可以满足对纯净水中金属和微量元素分析的所有要求，具有较高的灵敏度，精度和准确度。本文叙述了仪器的参数和分析谱线的选择。通过对标准参考样 NIST SRM 1640 的测定获得极佳的回收率。

前言

水是生命之源。然而由于工业改革，航道和沿海水域在这一过程中都受到不同程度的污染，并且危害着人体的健康。在过去几十年中，由于在污泥和工厂废水处理技术上取得了显著的提高，因此大部分污染物已减少，并在水质上也取得了一个可衡量的改善。为了保护人类免于由饮用水的污染而引起的对健康的不利影响，世界卫生组织在《饮用水水质准则》^[1]中制定了饮用水的最低标准。对于欧盟国家，《欧洲饮用水水质指令 98/83/EC》^[2]已通过了欧洲理事会以确定必要的质量标准。美国饮用水质量是通过《安全饮用水法》^[3]和《国家饮用水基本规则》^[4]来制定的，其中规定了饮用水中最大污染物的浓度^[5]。

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已经被广泛应用于纯净水的分析。在等离子体原子发射光谱仪的标准步骤中描述了其具体的应用，例如美国 US-EPA Methods 200.7^[6]或 ISO 11885^[7]。

本文主要介绍了采用 SPECTRO ARCOS 等离子体光谱仪分析纯净水。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。



天美创科仪器(北京)有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651
f 010-64060202
e til_ai@techcomp.cn
w www.techcomp.cn

1. 实验

1.1. 仪器

所有检测都采用 SPECTRO ARCOS EOP 水平观测原子发射光谱仪（斯派克分析仪器公司，Kleve, 德国）进行。SPECTRO ARCOS 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 32 块线性排列的 CCD 检测器组成，能在 2 秒内同时完成 130—777nm 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。光在真空紫外光区（VUV）内的高传输效率，确保了对非金属元素的测定以及对其光区内特征谱线和非干扰谱线的应用。

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	1450 W
冷却气流	13 L/min
辅助气流	0.7 L/min
雾化气流	0.8 L/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	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	50 秒/次

1.2. 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) 是通过对 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 校准标样

Elem.	Std.1[mg/L]	Std.2[mg/L]	Std.3[mg/L]	Std.4[mg/L]
Ag	0	0.025	0.125	0.250
Al	0	0.1	0.5	1
As	0	0.1	0.5	1
B	0	0.1	0.5	1
Ba	0	0.1	0.5	1
Be	0	0.1	0.5	1
Ca	0	0.1	0.5	1
Cd	0	0.1	0.5	1
Co	0	0.1	0.5	1
Cr	0	0.1	0.5	1
Cu	0	0.1	0.5	1
Fe	0	0.1	0.5	1

Elem.	Std.1[mg/L]	Std.2[mg/L]	Std.3[mg/L]	Std.4[mg/L]
Hg	0	0.1	0.5	1
K	0	0.5	2.5	5
Li	0	0.1	0.5	1
Mg	0	0.1	0.5	1
Mn	0	0.1	0.5	1
Mo	0	0.1	0.5	1
Na	0	0.1	0.5	1
Ni	0	0.1	0.5	1
P	0	0.5	2.5	5
Pb	0	0.1	0.5	1
Sb	0	0.1	0.5	1
Se	0	0.1	0.5	1
Si	0	0.1	0.5	1
Sn	0	0.1	0.5	1
Sr	0	0.1	0.5	1
Tl	0	0.1	0.5	1
V	0	0.1	0.5	1
Zn	0	0.1	0.5	1

2. 结果与讨论

表 3 列出了所选择的谱线和由该方法检测的检出限 (LOD)。检出限 LODs 是根据以下公式计算出来的[8]:

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

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)

Elem.	λ [nm]	LOD (3 σ)[$\mu\text{g/L}$]
Ag	328.068	0.2
Al	167.078	0.03
As	189.042	1.2
As	193.759	1.6
B	249.773	0.25
Ba	455.404	0.03
Be	313.042	0.06
Ca	396.847	0.02
Ca	315.887	1
Cd	214.438	0.06
Cd	226.502	0.1
Cd	228.802	0.15
Co	228.615	0.18
Cr	205.552	0.16
Cr	267.716	0.24
Cu	324.778	0.23
Fe	259.940	0.19
Hg	184.950	0.6
Hg	194.227	0.8
K	766.490	0.6
Li	670.784	0.02
Mg	279.078	3.4
Mg	279.553	0.009
Mn	257.610	0.02
Mo	202.030	0.35
Na	589.592	0.08
Ni	221.648	0.2
Ni	231.604	0.32

P	177.495	0.9
P	178.287	1.6
Pb	168.215	1.1
Pb	220.351	0.95
Sb	206.833	1.4
Se	196.090	1.9
Si	251.612	1.7
Sn	147.515	1.2
Sn	189.991	0.44
Sr	407.771	0.01
Tl	190.864	0.95
Ti	334.941	0.15
V	311.071	0.29
Zn	206.191	0.16
Zn	213.856	0.06

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—致性。

表 4 NIST SRM 1640 标样值和测定值对比

Elem.	Certified Conc.[$\mu\text{g/L}$]	Confidence Range[$\mu\text{g/L}$]	Meas. Conc.[$\mu\text{g/L}$]	Recovery[%]
Al	52	± 1.5	53.4	102.7
Ag	7.62	± 0.25	7.71	101.2
As	26.67	± 0.41	26.43	99.1
B	301.1	± 6.1	302.5	100.5
Ba	148.0	± 2.2	150.4	101.6
Be	34.94	± 0.41	36.0	103
Cd	22.792	± 0.96	22.9	100.5
Co	20.28	± 0.31	20.6	101.6
Cr	38.6	± 1.6	36.7	95.1
Cu	85.2	± 1.2	86.5	101.5
Fe	34.3	± 1.6	32.6	95.0
K	994	± 27	1099	110.6
Li	50.7	± 1.4	52.6	103.7
Mn	121.5	± 1.1	118.3	97.4
Mo	46.75	± 0.26	45.8	98.0
Ni	27.4	± 0.8	30.1	109.8
Pb	27.89	± 0.14	27.3	97.9
Sb	13.79	± 0.42	13.3	96.4
Se	21.96	± 0.51	23.1	105.2

Sr	124.2	± 0.7	128.9	103.8
V	12.99	± 0.97	13.3	102.4
Zn	53.2	± 1.1	54.1	101.7

3. 结论

SPECTRO ARCOS 水平观测原子发射光谱仪提供了一种简单、快速、准确、精确、经济实用的分析饮用水的方法。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 可完全自动进行水分析。全谱分析时间不依靠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）。

参考文献

- [1] World Health Organization 1998, Guidelines for drinking water quality, Second Edition
- [2] Council Directive 98/83/EC of 3rd November 1998 on the quality of water for human consumption
- [3] Safe Drinking Water Act, 42 USC Sec. 300f
- [4] 40 CFR 141 National Primary Drinking Water Regulations
- [5] EPA 816-F-03-016 - List of Contaminants and their Maximum Contaminant Levels (MCL)
- [6] Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy Rev. 4.4
- [7] ISO 11885 (1998)
- [8] P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta 46B, 431 (1991)