

电感耦合等离子发射光谱检测水，污水，废水，底泥和土壤中微量元素

张杨

(珀金埃尔默仪器上海有限公司，北京，100022)

摘要: 使用 PerkinElmer 公司 Optima 7000DV 电感耦合等离子发射光谱仪，对环境样品中常见的水（地表水，地下水，自来水）以及污水，废水，底泥，土壤中的微量元素进行探索，尤其针对含量较低的 Pb, As, P, Cr, Cd, Se, Tl, Cu, Zn, Ni, Fe, Mn 等多种元素，本法灵敏度高，检出限低，分析快速准确。

关键词: 电感耦合等离子发射光谱，微量元素，环境样品，水，土壤

前言

随着社会的发展，国家对环保工作更加重视，各行各业对环保分析提出了更高的要求，对样品都有相应的标准对其分析做出了详细的规定，《水和废水监测分析方法》（第四版），《地表水和污水监测技术规范》，《土壤环境监测技术规范》中规定的测定金属元素及其化合物的标准方法有分光光度法，火焰原子吸收法，石墨炉原子吸收法等。其中分光光度法分析流程长，应用试剂多，操做繁琐；火焰原子吸收法存在线性范围窄，检出限高，石墨炉原子吸收存在分析速度慢等缺点。这些规定方法中虽然也有提及用电感耦合等离子发射光谱仪进行检测，但是对于微量元素的分析，通常由于电感耦合等离子仪的灵敏度不够高，检出限达不到分析的要求等原因造成其仅作为第二，第三方法。

Optima7000DV 电感耦合等离子发射光谱仪本身具有双向观测模式，即拥有传统的垂直方向的检测，以进行常规含量的检测，同时拥有更高灵敏度的水平方向观测，1ppm 浓度的 Mn 灵敏度高达 850 万 cps 以上。解决了低含量甚至微含量的检测难题。可以在一次进样中完成高低含量的同时检测，线性范围宽。同时仪器所谓的“即开即用”功能，避免了传统 ICP 在点火工作前漫长的预热时间。此仪器越来越多地被应用于环保、制药、冶金、地矿、食品等行业的微量元素的检测。

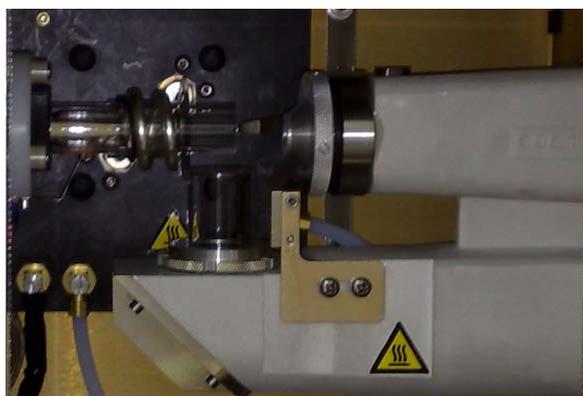


图 1：双向观测

实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器：Optima 7000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪；中阶梯光栅+棱镜二维光谱色散系统，背投 CCD 检测器，具有水平和垂直两种观测方式；动态波长校正；使用 Mira Mist 同心雾化器和 Baffled Glass Cyclonic 旋流雾室。工作条件见表 1。

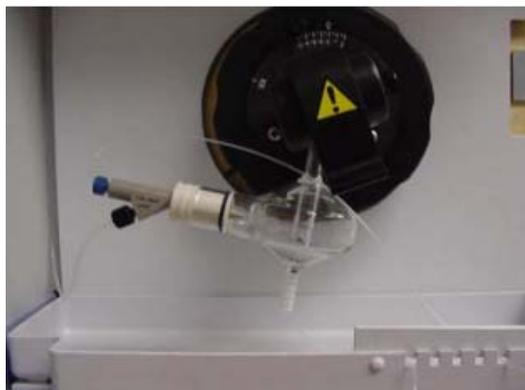


图 2：Optima7000DV 使用的进样系统

表一：仪器工作条件

参数	Optima7000 DV
功率	1400 瓦
雾化气流量	0.7 L/min
辅助气流量	0.2 L/min
等离子气流量	15.0 L/min
蠕动泵流速	1.5 mL/min
观测模式	水平（轴向）
峰处理方式	峰面积积分
自动积分	2 秒- 10 秒自动积分
读数延迟	20 秒
冲洗时间	10 秒
重复次数	2 次

所有玻璃器皿均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用重蒸水冲洗，干燥备用。

1.1.2 试剂：所有试剂为优级纯，所用水均为 Millipore 超纯水

浓硝酸（HNO₃），浓硝酸（HCL），浓氢氟酸（HF），浓高氯酸（HClO₄），双氧水（H₂O₂）

标准贮备溶液 1000mg/L 国家标准试样中心购买，使用前稀释

氩气：钢瓶气，纯度 99.999%

1.2 样品制备

1.2.1 样品的采集

根据国家标准《地表水和污水监测技术规范》以及《土壤环境监测技术规范》相关要求采样。

1.2.2.样品前处理

1.2.2.1 地表水，地下水，自来水：将所取水样过 0.45um 膜之后收集待测。

1.2.2.2 污水，废水：取废水样 50~100 ml 于 250 ml 烧杯中，加 3 ml 浓 HNO₃，加热消解 8~10 min，冷却后用定量滤纸过滤除去沉淀物，滤液收集于 100 ml 容量瓶中，滤纸及悬浮物用 1% HNO₃ 洗涤 3-5 次，用水定容，摇匀备用；并按上述手续操作，制备试剂空白溶液。

1.2.2.3 底泥和土壤：取 0.25 g 左右样品置于消解罐中，用几滴水润湿后，加入 2mL 浓 HF，8 mL 王水，1ml 双氧水，放置 5-10 分钟后，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中按照设定程序消解。消解结束后冷却，取出，加入 2ml 饱和硼酸络合氟离子。并将其定容 50 mL，用水定容，摇匀备用；并按上述手续操作，制备试剂空白溶液。

实验结果与讨论

2.1 谱线及其方法检出限：

Optima7000DV 仪器软件谱库包含了待测元素 5 万多条的谱线，根据其谱线库可以查看谱线的灵敏程度，以及 BEC（背景等效浓度）的大小，还可以了解到谱线可能受到的干扰情况。从中选择合适的谱线作为待测谱线；并选择适当的背景校正点去除试样中的其他干扰。相关信息列举在表 2 之中。

表二：相关分析谱线，检出限，背景扣除方式

元素及谱线	检出限/ppb	背景扣除方式	备注
Al 396.153	0.21	左右 2 点扣除	
As 188.979	0.90	左右 2 点扣除	
B 249.677	0.15	左右 2 点扣除	
Ba 455.403	0.12	左右 2 点扣除	
Cd 228.802	0.05	左右 2 点扣除	土壤分析中采用 MSF
Co 228.616	0.15	左右 2 点扣除	土壤分析中采用 MSF
Cr 267.716	0.07	左右 2 点扣除	
Cu 324.752	0.05	左右 2 点扣除	
Fe 259.939	0.04	左右 2 点扣除	
Fe 238.204	0.05	左右 2 点扣除	
Hg 253.652	0.58	左右 2 点扣除	
Mn 257.610	0.02	左右 2 点扣除	
Mo 202.031	0.37	左右 2 点扣除	土壤分析中采用 MSF
Ni 231.604	0.21	左右 2 点扣除	土壤分析中采用 MSF
P 178.221	0.87	左右 2 点扣除	
P 213.617	0.99	左右 2 点扣除	土壤分析中采用 MSF
Pb 220.353	0.34	左右 2 点扣除	土壤分析中采用 MSF

元素及谱线	检出限/ppb	背景扣除方式	备注
S 181.975	4.65	左右 2 点扣除	
Se 196.026	1.19	左右 2 点扣除	
Sn 189.927	0.88	左右 2 点扣除	
Tl 190.801	0.68	左右 2 点扣除	
Zn 206.200	0.11	左右 2 点扣除	

2.2 样品检测结果

表三：样品检测结果

元素及谱线	样品 1 自来水/ppm	样品 2 污水/ppm	样品 3 废水/ppm	样品 4 底泥 / mg/kg	样品 5 土壤 GSS-5 / mg/kg
Al 396.153	0.013	0.782	0.249	-	-
As 188.979	0.005	0.002	0.004	11.8	-
B 249.677	0.082	0.245	0.211	-	-
Ba 455.403	0.12	-	-	-	-
Cd 228.802	0.0007	0.002	0.001	-	0.48
Co 228.616	0.012	0.045	0.088	15.6	11.9
Cr 267.716	0.0003	0.008	0.028	36.9	-
Cu 324.752	0.051	0.044	0.123	35.3	-
Fe 259.939	-	0.218	0.785	-	-
Fe 238.204	0.114	-	-	-	-
Hg 253.652	0.0005	0.001	0.011	-	-
Mn 257.610	0.072	0.061	0.053	-	-
Mo 202.031	0.011	0.021	0.018	-	4.81
Ni 231.604	0.018	0.079	0.005	32.5	38.2
P 178.221	-	5.02	11.68	-	-
P 213.617	0.0067	4.97	11.73	-	-
Pb 220.353	0.002	0.019	0.005	18.2	-
S 181.975	-	13.7	21.8	-	-
Se 196.026	0.004	0.008	0.010	-	1.53
Sn 189.927	0.008	0.055	0.297	-	16.6
Tl 190.801	-	0.0007	0.001	1.55	1.48
Zn 206.200	0.204	0.581	0.115	-	-

样品 1 为北京市某城区自来水样,样品 2 为某一生活污水样,样品 3 为北京某一工厂废水样,样品 4 为北京市某公园湖水底泥样,样品 5 为标准土壤样 (GSS-4)

2.3 仪器稳定性测试

表四：稳定性测试数据 单位：mg/L

元素/时间	2:39 PM	3:00 PM	3:19 PM	3:41 PM	3:59 PM	4:04 PM	4:19 PM	RSD %
As	0.4504	0.4537	0.4473	0.4495	0.4542	0.4547	0.4539	0.64
Ba	0.0098	0.0098	0.0100	0.0099	0.0099	0.0100	0.0101	1.12
Mn	0.0084	0.0084	0.0086	0.0088	0.0085	0.0086	0.0089	2.23

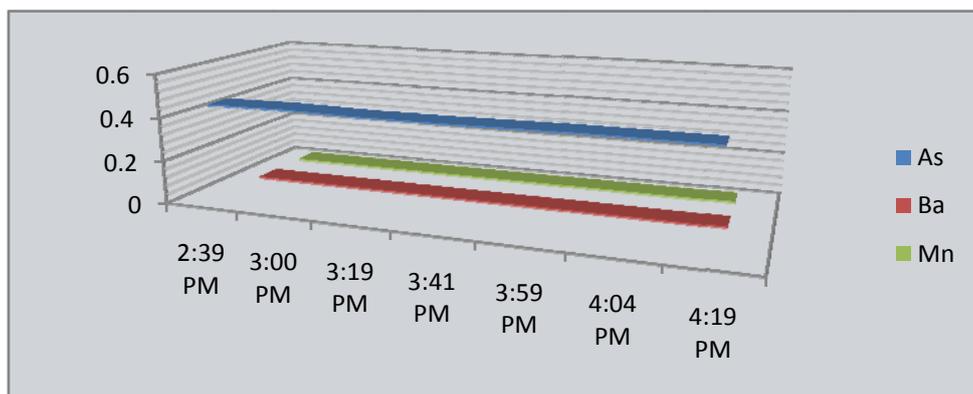


图 3: 稳定性测试图

从数据可见仪器具有很好的稳定性。

2.4 结果加标回收

为了验证分析结果的准确性，通过样品加标回收以及标准土壤分析对次方法进行验证。从表五中数据可以看出，水样加标回收率在 95%-108%之间，土壤样品结果与标准值接近，可见分析结果可信。

表五: 加标回收数据

元素及谱线	样品 1 自来水/ppm	加标浓度 /ppm	加标后浓度 /ppm	回收率 %	样品 5 土壤 GSS-5 / mg/kg	标准值 mg/kg
Al 396.153	0.013	0.05	0.065	104	-	-
As 188.979	0.005	0.05	0.056	102	-	-
B 249.677	0.082	0.05	0.136	108	-	-
Ba 455.403	0.12	0.05	0.171	102	-	-
Cd 228.802	0.0007	0.05	0.0504	99.4	0.48	0.45±0.06
Co 228.616	0.012	0.05	0.062	100	11.9	12±0.2
Cr 267.716	0.0003	0.05	0.0501	99.6	-	-
Cu 324.752	0.051	0.05	0.1	98	-	-
Fe 259.939	-	-	-	-	-	-
Fe 238.204	0.114	0.05	0.165	102	-	-
Hg 253.652	0.0005	0.05	0.0508	100.6	-	-
Mn 257.610	0.072	0.05	0.121	98	-	-
Mo 202.031	0.011	0.05	0.06	98	4.81	4.6±0.4
Ni 231.604	0.018	0.05	0.072	108	38.2	40±4
P 178.221	-	-	-	-	-	-
P 213.617	0.0067	0.05	0.0542	95	-	-
Pb 220.353	0.002	0.05	0.051	98	-	-
S 181.975	-	-	-	-	-	-
Se 196.026	0.004	0.05	0.055	102	1.53	1.6±0.2
Sn 189.927	0.008	0.05	0.059	102	16.6	18±3
Tl 190.801	-	-	-	-	1.48	1.6±0.3
Zn 206.200	0.204	0.05	0.2532	98.4	-	-

结论

本案通过使用具有高灵敏度的 Perkinelmer 公司 Optima 7000DV 电感耦合等离子发射光谱，针对环境水样，土壤样品等中的微量元素进行分析。具有较低的检出限，能达到石墨炉的部分检出水平，能在今后的工作中一次分析中完成高中低微量元素的测定，从而提高了样品的产出率。

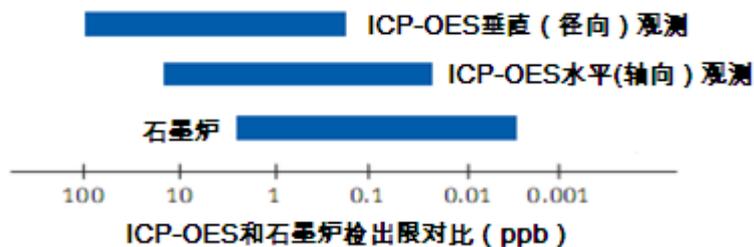


图 5: 检出限对照图

参考文献

1. 《水和废水监测分析方法》(第四版) / 北京: 中国环境科学出版社, 2002 年
2. 《HJ/T 166 -2004 —土壤环境监测技术规范》/国家环境保护总局发布, 2004 年
3. 《GB/8978-1996 —污水综合排放标准》/国家环境保护总局发布, 1996 年