

作者：

Ken Neubauer

Angela LaCroix-Fralish

Lenny Pitts

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

Avio 500 ICP-OES 分析废水 (按照 EPA 200.7 方法)

介绍

为了保护人类与环境健康，预防和控制水体污染显得尤为重要。因此，需要对各个

不同环节的水质进行严格监测，从饮用水到污水、污水的治理再到污水的排放。根据水质中不同的污染物的监控要求，有各种各样的检测方法和仪器用于分析。

美国环境保护局 (EPA) 制定了 EPA 200.7 标准，采用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES) 测定水及废水中金属及微量元素，当前版本为 4.4.1。该方法适用各种样品类型，常用于废水的分析。

本文重点关注了利用 Avio 500 ICP-OES 按照美国 EPA 200.7 方法对于废水进行检测。

实验部分

校准溶液及样品制备

准备了 6 份标准样品，1 个高含量标品 (K、Na、Ca、Mg) (Inorganic entures™ Christiansburg, Virginia, USA) 和 1 个低含量标品 (Ag、Al 等) (High PuritStandards™, Charleston, South Carolina, USA)，2 个废水标准品 C 和 D；标准溶液和样品采用 2%(V/V) 硝酸定容，分别在校准空白，标准样品和分析样品中加入 Y 和 Sc 作为内标，标准曲线浓度及元素见表 1 所示。

仪器条件

所有分析均在 Avio 500 上完成，仪器参数见表 2，元素优选波长见表 3。分析标准溶液、低含量污水、高含量污水等离子气 (Ar) 流量都是 9 L/min。

结果及讨论

EPA 200.7 方法对仪器及样品处理和制备提出了详细要求，以下分别针对该标准要求仪器满足条件进行实验验证及讨论。其中包括：线性动态范围、质量控制参数、方法检出限 (MLD)、仪器性能检查 (IPC)、光谱干扰校正 (SIC)、准确性及稳定性。

线性动态范围

线性动态范围定义为含量范围成线性而且检测结果偏差在 10% 之内的最高浓度。表 4 给出了各元素在该方法中的线性动态范围，但并不代表该仪器的最大线性动态范围。对于多数元素而言，线性动态范围意味着可以准确测定的最大浓度。所以，其实 Avio 500 的线性动态范围是完全超过该方法要求的范围的。对于较高浓度样品，线性动态范围也可以拓展几个数量级，比方采用次灵敏线、改用不同的观测模式 (径向或轴向)、调整测量高度、更换进样系统、调整炬管高度等。

表 1. 标准溶液及浓度

元素	Standard 1 (mg/L)	Standard 2 (mg/L)	Standard 3 (mg/L)
Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn	0.5	1	5
Na, Mg, K, Ca	20.5	51	105

表 2. 仪器参数

配件	参数
雾化器	MEINHARD® Type K
雾室	Baffled glass cyclonic
进样速率	1.0 mL/min
RF 功率	1500 W
中心管	2.0 mm id 氧化铝
雾化气流量	0.70 L/min
辅助气流量	0.2 L/min
等离子体气流量	8 L/min
积分范围	1-10 sec
进样管	黑 / 黑 (0.76 mm id)
内标进样管	绿 / 橙 (0.38 mm id)
排液管	红 / 红 (1.14 mm id)
重复次数	4

表 3. 元素波长及观测方式

元素	波长 (nm)	观测方式
Ag	328.068	Radial
Al	394.401	Radial
As	188.979	Axial
B	249.677	Axial
Ba	493.408	Radial
Be	313.107	Axial
Ca	315.887	Radial
Cd	214.440	Axial
Co	228.616	Axial
Cr	267.716	Axial
Cu	324.752	Axial
Fe	238.204	Radial
K	766.490	Radial
Li	670.784	Radial
Mg	285.213	Radial
Mn	257.610	Axial
Mo	203.845	Axial
Na	589.592	Radial
Ni	231.604	Axial
P	178.221	Axial
Pb	220.353	Axial
Sb	206.836	Axial
Se	196.026	Axial
Si	251.611	Axial
Sn	189.927	Axial
Sr	421.552	Radial
Ti	334.940	Axial
Tl	190.801	Axial
V	292.402	Axial
Zn	206.200	Axial
Sc (int std)	361.383	Radial
Y (int std)	371.029	Axial

表 4. 线性动态范围

元素	线性范围 (mg/L)
Al, Be, Mn, Ti	50
Ag, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Tl, V, Zn	100*
Mg	200
Ca, K, Na	500*

* = 实验中的最高浓度

质量控制：初始性能检查及质量控制

为了验证工作曲线，通常需要在建立完校准曲线后，要进行初始性能检查（IPC）和质控样品分析（QCS），其中初始性能检查可以返测标准曲线上任一个浓度点，而质控样品必须为另行配制而且在标准曲线浓度范围的样品，其测量结果相对标准偏差应小于 $\pm 5\%$ 。本应用中低标元素（AL、As 等）质控点设置为 1 ppm，高标元素（K、Na、Ca、Mg）设置为 50 ppm。其最终初始性能检查（IPC）和质控样品分析（QCS）都达到标准要求，如下图 1 所示：

方法检出限（MLD）

根据 EPA 200.7 方法要求，方法检出限为 7 次空白标准方差，一般为 2-3 倍的仪器检出限，7 次测量的标准偏差乘以 3.14 达到 99% 置信水平。如图 2 所示，给出了最低检出限和废水最低含量之间对比图（未列出全部证书给定值），可以直观看到，方法检出限远远优于废水低标值，轻松满足该方法要求。

光谱干扰检查

为了确认光谱干扰校正方程（IECs），需要进行光谱干扰（SIC）检查，我们采用 300 mg/L Fe 和 200 mg/L Al 基体进行检测，未发现明显谱线干扰。Avio 500 优异的光路设计，优秀的分辨性能，让我们避免了复杂的光谱校准方程矫正。当然，如果我们分析复杂基体有明显的高含量元素光谱干扰时，我们可以利用软件 Syngistix™ 建立校正方程，轻松应对复杂基体光谱干扰。

测量精度

要确定方法的准确性，我们分析了 4 个准备的废水标品，表 5 给出了每个元素的证书给定浓度，图 3 给出了测量结果和证书给定值的吻合程度，其相对误差都在 $\pm 10\%$ 之内，这里只给出证书中标示的元素的对比表。

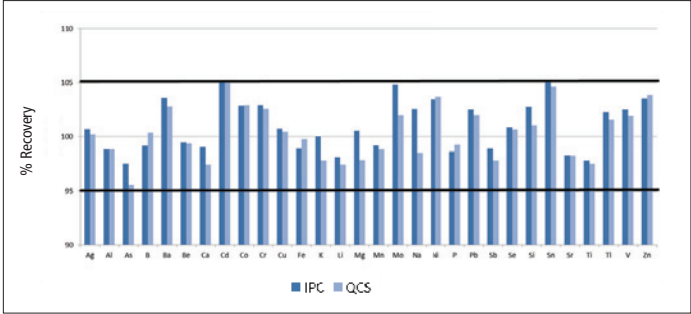


图 1. IPC 和 QCS

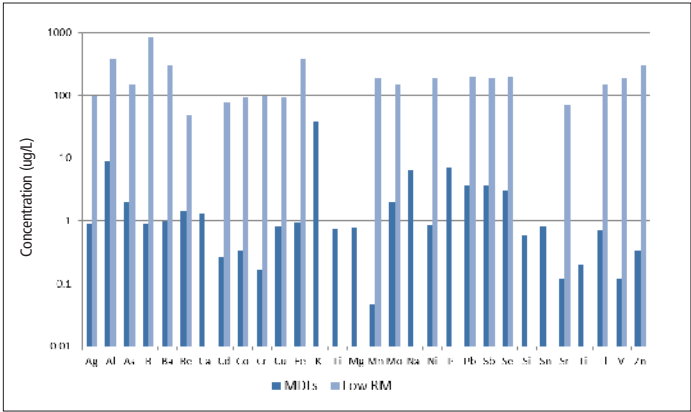


图 2. 方法检出限与低标对比图

表 5. 元素给定浓度 (mg/L)

元素	低标废水样品	高标废水样品	废水样品 C	废水样品 D
Ag	0.098	0.927	0.15	0.25
Al	0.384	3.95	0.5	1
As	0.147	0.824	0.15	0.25
B	0.864	1.87	0.5	1
Ba	0.294	2.37	0.5	1
Be	0.048	0.832	0.15	0.25
Cd	0.078	0.927	0.15	0.25
Co	0.096	0.936	0.5	1
Cr	0.098	0.927	0.5	1
Cu	0.096	0.936	0.5	1
Fe	0.392	3.91	0.5	1
Mn	0.192	3.95	0.5	1
Mo	0.147	0.515	0.5	1
Ni	0.192	2.91	0.5	1
Pb	0.196	2.88	0.5	1
Sb	0.192	0.832	0.15	0.25
Se	0.196	1.85	0.15	0.25
Sr	0.072	0.468	0.5	1
Tl	0.147	0.824	0.15	0.25
V	0.192	1.87	0.5	1
Zn	0.294	1.85	0.5	1

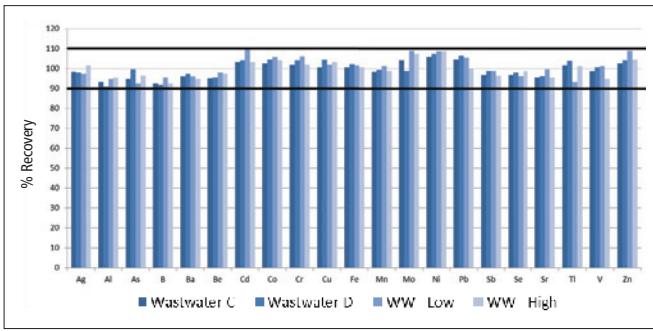


图 3. 结果与给定值

为了验证 EPA 200.7 中，该废水标品中未给定值元素的测量准确性，我们采用向该废水标品中加入已知浓度元素测定加标回收的办法验证。分别向高标和低标废水中加入如表 6 所示元素和浓度，其回收率如图 4 所示，其回收率都在 90-110% 之间，进一步证明了该方法的准确性。

表 6. 加标元素及浓度

元素	加标 (mg/L)	加标样品
Li, P, Si, Sn, Ti	0.6	Wastewater C, Wastewater Low
	1.2	Wastewater D, Wastewater High
Ca, K, Mg, Na	75	Wastewater C, Wastewater Low
	150	Wastewater D, Wastewater High

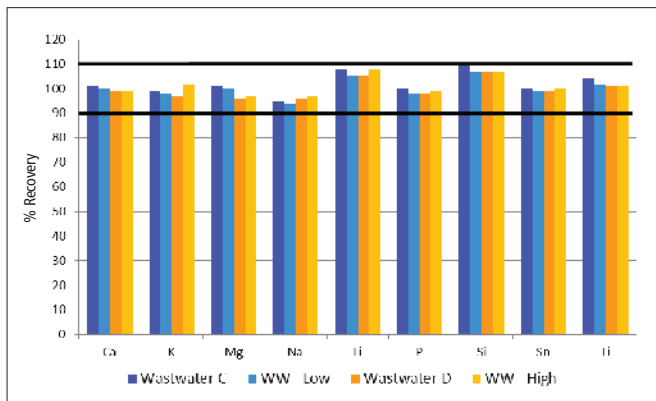


图 4. 加标回收率

稳定性

为了验证测试方法的准确性和稳定性，连续 10 小时测试废水样品，每 10 个样品加一个质控样 (IPC)，如图 5 所示，所有质控点测试标准偏差都小于 $\pm 10\%$ ；同时，内标的回收率能反应出测试过程中的波动，如图 6 所示，内标波动都小于 7%。垂直炬管、平板等离子体技术成就了它超强稳定性，同时双向观测测量方式，实现了高低含量同时测定。

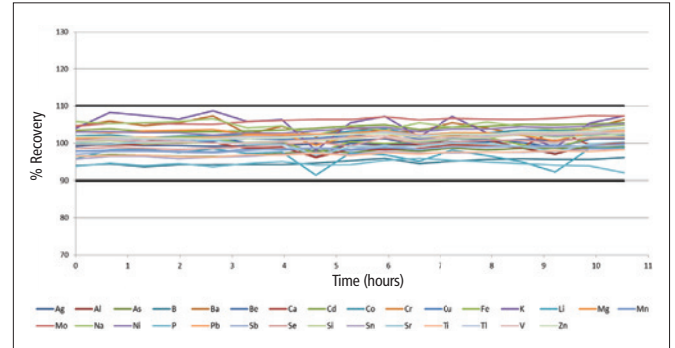


图 5. 连续 10 小时稳定性

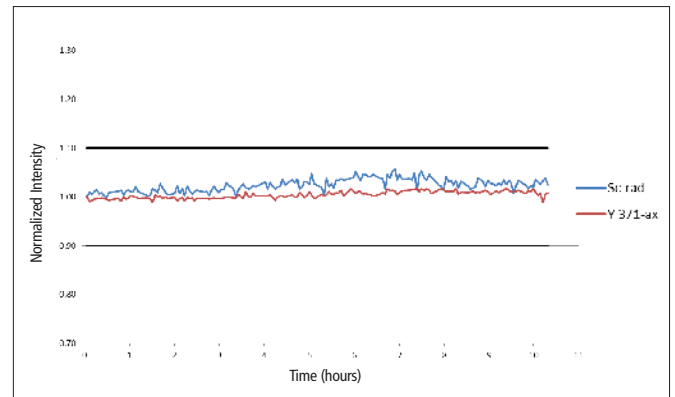


图 6. 内标回收率

结论

本文表明，Avio 500 ICP-OES 能够按照 EPA 200.7 方法进行废水的分析，完全满足该方法。具有精度高、可靠性好、基体耐受性好和稳定性出色等特点。通过分析质控样品，标准品等系统验证，可以为废水分析提供完整方案。同时，氩气消耗低，只有 9 min/L。超快的分析速度和极低的氩气消耗，可以让实验室很快收回设备及其他投资。

参考文献

1. Method 200.7, Revision 4.4: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry”, United States Environmental Protection Agency, 1994.

消耗品清单

Component	Part Number
Sample Uptake Tubing, Black/Black (0.76 mm id), PVC	N0777043 (flared) 09908587 (non-flared)
Drain Tubing, Red/Red (1.14 mm id), PVC	09908585
Internal Standard Tubing, Orange/Green (0.38 mm id), PVC	N0773111 (flared)
Instrument Calibration Standard 1: 5000 mg/L Ca, K, Mg, Na	N9300218 (125 mL)
Instrument Calibration Standard 2: 100 mg/L Ag, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn	N9301721 (125 mL)
Boron Standard, 1000 mg/L	N9300016 (125 mL) N9303760 (500 mL)
Cerium Standard, 1000 mg/L	N9303765 (125 mL) N9300110 (500 mL)
Lithium Standard, 1000 mg/L	N9303781 (125 mL) N9300129 (500 mL)
Cadmium Standard, 1000 mg/L	N9300176 (125 mL) N9300107 (500 mL)
Phosphorus Standard, 1000 mg/L	N9303788 (125 mL) N9300139 (500 mL)
Silicon Standard, 1000 mg/L	N9303799 (125 mL) N9300150 (500 mL)
Scandium Standard, 1000 mg/L	N9303798 (125 mL) N9300148 (500 mL)
Yttrium Standard, 1000 mg/L	N9303810 (125 mL) N9300167 (500 mL)
Autosampler Tubes	B0193233 (15 mL) B0193234 (50 mL)

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn

要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer。

013569_CHN_01 PKI



欲了解更多信息，
请扫描二维码关注我们的
微信公众账号