

Agilent 4100 MP-AES 测定工业废水中的金属元素

应用简报

环境

作者

Terrance Hettipathirana

安捷伦科技
墨尔本，澳大利亚



引言

环境中金属和重金属污染水平的升高对人类的健康构成了危害，并且对农业、畜牧业和水产行业影响更为重大。工业废水是这些污染的主要来源，由于金属和重金属不会随着时间发生降解，它们可以无限期地存在于环境中，不仅会污染农场和城市的土地，还会污染用于农业和生活饮用的地表水和地下水。因此，废水中的金属监测是环境监控的一个重要方面。

本文介绍了一种创新、简单、低运行成本的光谱技术，使用微波等离子体原子发射光谱仪 Agilent 4100 MP-AES 对工业废水中的金属和重金属进行分析。这种创新的原子发射光谱方法基于磁耦合微波能量来产生稳定的氮气等离子体。安捷伦 4100 MP-AES 能够分析水溶液或具有挑战性的有机样品，该系统对水性和有机溶剂的具有良好耐受性。参考文献 [1] 获得更多关于 MP-AES 操作特性的详细信息。



Agilent Technologies

实验

样品制备

对一系列未经过滤的矿场废水样品在收集后进行酸化消解。对金属总量测定的样品采用如下消解步骤：将 0.5 毫升浓盐酸和 0.2 毫升浓硝酸加入到已经量取 10 毫升样品的 16×125 毫米的聚丙烯管中，并在沙浴加热板上于 90-100 °C 下消化，直至最终的消化液体积为 10 毫升。如果样品体积小于 10 毫升，加入 Milli-Q 高纯水以补足样品体积至 10 毫升。在合适的条件下，对所有的水样和 QC 样品进行同样的消化。本方法中还将采用 Agilent 4100 MP-AES 的测定结果同送检结果进行了对比。

仪器

采用安捷伦 4100 MP-AES 测定废水中 Al, B, Co, Cu, Mg, Mn, Ni 和 Zn 的金属含量。使用安捷伦 MP 专家软件对观察位置和雾化器压力进行自动优化。表 1 列出了用于样品分析的仪器参数。使用手动进样模式。

表 1. 安捷伦 4100 MP-AES 的操作条件

分析元素	波长 (nm)	读数时间 (s)	雾化器	背景校正
Al	396.152	3	240	Auto
B	249.773	3	160	FLIC
Co	340.511	3	220	Auto
Cu	223.009	3	220	Auto
Fe	373.486	3	220	Auto
Mg	383.829	3	240	Auto
Mn	259.372	3	160	Auto
Ni	341.476	3	240	Auto
Zn	472.215	3	160	Auto

分析校准

表 2 列出了分析元素的波长、校准拟合方式和元素可分析的最高浓度。波长选择的标准为 (a) 提供宽动态范围 (b) 且避免光谱干扰。因此，绝大多数用于最终分析的分析物谱线并非 MP 专家软件列出的最灵敏谱线。采用 MP 专家软件的自动背景校正功能进行背景校正。对于存在潜在光谱干扰的分析元素谱线，可采用快速线性干扰校正 (FLIC) — 安捷伦专利的光谱干扰校正方法实现光谱干扰的有效消除。例如，使用 249.773 nm 的主波长测定 B 时，样品中高浓度的 Fe 会对 B 产生光谱干扰，使用 FLIC 功能可以轻松地校正此类光谱干扰。

新合理拟合是一种形为 $y = (a + bx) / (1 + cx)$ 的非线性曲线拟合。这种非线性曲线拟合具有拓展的动态范围，因此对于给定分析物的样品分析能够使用单一的波长进行，而无需耗时稀释样品。对于分析物浓度超过表 2 中给出的最大浓度的样品进行相应的稀释并重新分析。校正曲线相关系数的可接受标准是 0.999。至少四个校正标样（不包括校准空白）用于校准。图 1 和图 2 给出了线性和非线性校准曲线的典型校准曲线。

表 2. 用于样品分析的校正参数

分析元素	波长 (nm)	校正拟合	加权拟合	空白对照
Al	396.152	新合理	开	开
B	249.773	线性	开	开
Co	340.511	线性	开	开
Cu	223.009	新合理	开	开
Fe	373.486	线性	开	开
Mg	383.829	新合理	开	开
Mn	259.372	线性	开	开
Ni	341.476	线性	开	开
Zn	472.215	新合理	开	开

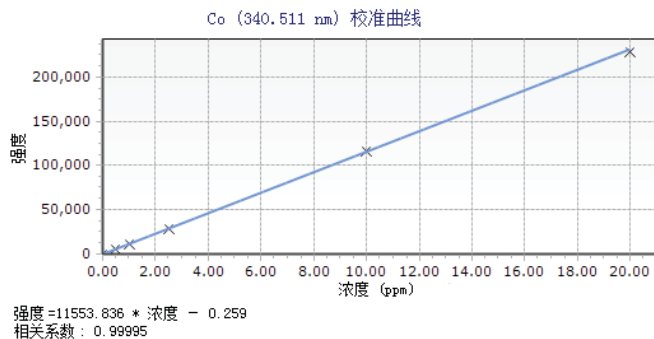


图 1. 340.511 nm 波长处 Co 的典型线性校准曲线

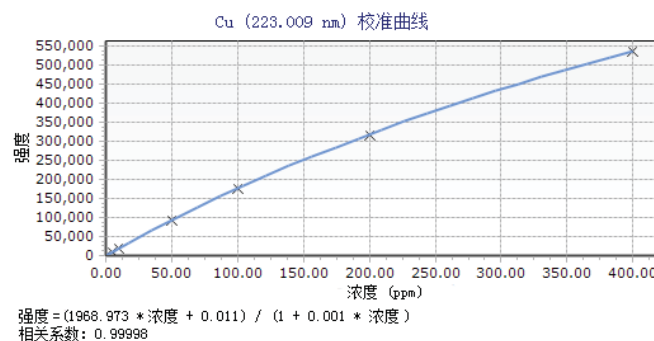


图 2. 223.009 nm 波长处 Cu 的典型非线性校准曲线。注意拓展的浓度范围

质量控制

本方法采用了常规分析实验室使用的通用质量控制标准。包括初始校准验证 (ICV) 溶液、方法空白 (MB)、实验室控制样品 (LCS)、重复样品 (DUP)、基质加标样品 (MS)，以及持续校准验证溶液 (CCV) 的分析。对于每 20 个样品的质量控制批次, 分析一个方法空白和一个实验室控制样品、至少两套重复样品、一套基质加标样品, 以及一个持续校准验证溶液。使用不同来源制备的初始校准验证溶液以验证分析校准的完整性。持续校准验证溶液用来测量仪器在样品分析过程中的漂移。这些 QC 样品, 在合适的条件下, 根据样品制备部分给出的消解程序进行消解。仪器检出限 (IDL) 通过将七个空白溶液分析结果的标准偏差乘以 3.14 倍进行确定。测定下限 (LOR) 设定为 10 倍的 IDL。

结果与讨论

QC 标样 (ICV 和 CCV) 的验收标准为 $\pm 10\%$ 的偏差, 除非另有说明。对于 QC 样品, 验收标准各不相同。LCS 的可接受限度为 $\pm 10\%$, 而 MS 回收率标准为 $\pm 25\%$ 。测定 MS 回收率的加标浓度是 10 ppm, 且如果某个样品含有的分析物浓度高于加标浓度的 4 倍, MS 回收率不进行测定 (ND)。基质加标回收率的测定只用于杂质元素回收, 例如, Mg 的 MS 回收率不进行测定, 因为 Mg 被认为是基质的一部分。重复样品分析的验收标准如下:

结果 < 10xLOR, 无 %RPD 标准

10xLOR < 结果 < 20xLOR, %RPD < 50%

结果 > 20xLOR, %RPD < 20%

其中 %RPD 是相对差异百分比, 方法空白值应该小于 LOR。

表 3 至表 5 给出的结果表明, 除少数情况外, 所有质量控制分析结果均在可接受的限度内。而 Zn ICV 的回收率约为 78%, CCV 标样的回收率偏差在 $\pm 10\%$ 内, 且使用 4100 MP-AES 获得的测量结果与标称值有很好的 consistency。对于 MS 回收率, 仅加标样品 3 的 Zn MS 回收率在可接受限度之外。然而, 受基体影响较大的样品具有低 MS 回收率的情况并不少见。在这个特定的样品中, 硫酸盐的浓度大约为 1500 ppm。还应该注意的, 从第一次测量 (校准空白) 起四个半小时之后, 测定了最终 CCV 标样, 其回收率仍旧在 $\pm 5\%$ 偏差的验收标准范围内。这显示了仪器极佳的硬件

性能, 表明 4100 MP-AES 在长时间的分析运行中能够保持稳定而无需耗时的重新校准。

图 3a 至 3g 是使用 4100 MP-AES 获得的结果与标称值的相关性图示。从这些图中很明显可以看出两组结果之间有很好的 consistency。对硼的结果没有作图是因为这些值低于 B 的 LOR。因此, 两组结果中任何明显的差异很可能是由于消解前的样品基体差异性所导致, 因为这些未过滤的样品中含有沉淀物。

表 3. 测定分析物的测定下限和方法空白、初始校准验证溶液和连续校准验证溶液的结果

分析元素	波长 (nm)	LOR (ppm)	MB (ppm)	ICV 回收率 (%)	CCV-1 回收率 (%)	CCV-2 回收率 (%)	CCV-3 回收率 (%)
Al	396.152	0.02	<LOR	102.48	103.58	104.85	-
B	249.773	0.02	<LOR	ND	ND	ND	98.48
Co	340.511	0.06	<LOR	95.55	99.15	101.84	-
Cu	223.009	0.25	<LOR	97.11	99.72	101.73	-
Fe	373.486	0.10	<LOR	ND	100.06	102.61	-
Mg	383.829	0.10	<LOR	ND	ND	ND	93.52
Mn	259.372	0.02	<LOR	103.02	100.98	101.28	-
Ni	341.476	0.02	<LOR	97.96	105.71	105.65	-
Zn	472.215	0.20	<LOR	77.96	99.79	101.15	-

表 4. LCS 回收率结果和重复分析的 %RPD

分析元素	波长 (nm)	LCS-1 回收率 (%)	LCS-2 回收率 (%)	样品 -1 (ppm)	%RPD	样品 -2 (ppm)	%RPD	样品 -3 (ppm)	%RPD
Al	396.152	94.99	100.26	28.18	4.17	117.76	2.03	68.01	2.07
B	249.773	ND	ND	0.02	66.67	0.06	18.18	0.02	22.22
Co	340.511	93.54	89.94	3.57	0.28	1.63	1.22	1.04	0.19
Cu	223.009	96.15	96.76	1520.84	3.82	63.03	0.02	83.72	1.56
Fe	373.486	96.99	95.64	40.99	3.40	100.72	1.77	291.20	5.13
Mg	383.829	ND	ND	64.58	0.23	266.85	0.75	47.88	1.29
Mn	259.372	99.15	92.75	56.40	1.02	88.63	0.19	24.39	0.40
Ni	341.476	97.68	98.77	0.26	12.24	0.21	4.65	0.18	0.55
Zn	472.215	96.75	94.92	2784.74	0.69	28.16	1.02	15.62	0.92

表 5. 加标回收率结果

元素	波长 (nm)	样品 -1 (ppm)	加标回收率 (%)	样品 -2 (ppm)	加标回收率 (%)	样品 -3* (ppm)	加标回收率 (%)
Al	396.152	7.91	107.74	245.6	ND	†	ND
B	249.773	0.01	ND	0.14	ND	0.788	ND
Co	340.511	-0.03	92.06	4.04	97.20	14.865	113.19
Cu	223.009	6.076	85.41	145.22	100.20	26.855	76.27
Fe	373.486	90.90	ND	54.46	97.60	†	ND
Mg	383.829	1.23	ND	476.32	ND	165.378 †	ND
Mn	259.372	0.18	97.7	164.72	119.60	15.205	76.89
Ni	341.476	0.00	95.99	0.6	107.60	2.416	109.1
Zn	472.215	2.81	88.93	88.1	123.20	32.806	67.28

* 样品 -3 因为含高浓度的 Al 和 Fe, 随后进行了稀释再分析

† 超范围结果

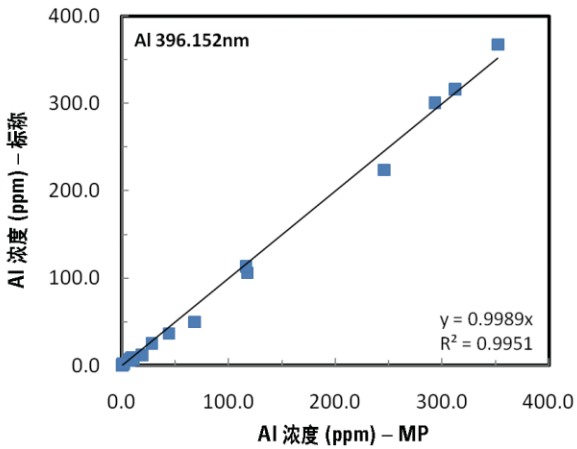


图 3a. Al 的 MP-AES 测定结果与标称值之间的相关性

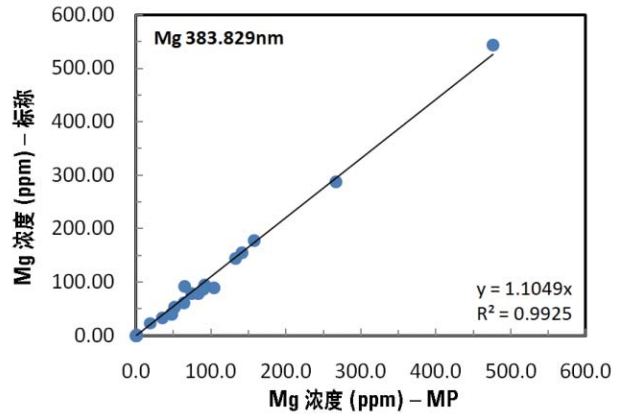


图 3c. Mg 的 MP-AES 测定结果与标称值之间的相关性

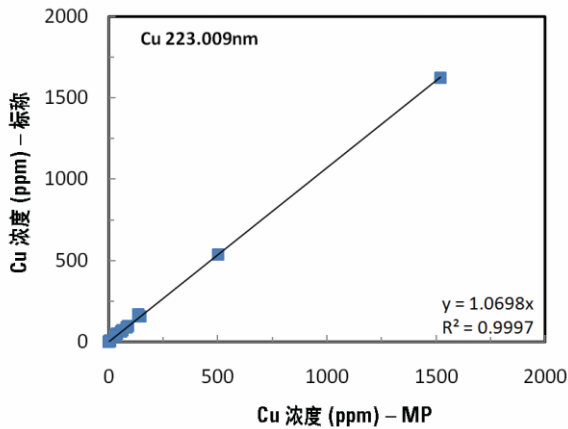


图 3b. Cu 的 MP-AES 测定结果与标称值之间的相关性

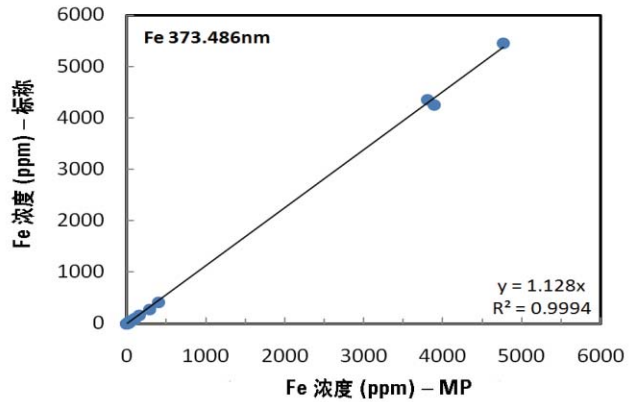


图 3d. Fe 的 MP-AES 测定结果与标称值之间的相关性

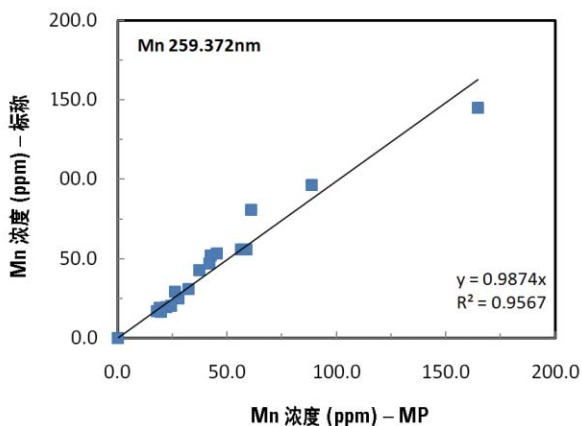


图 3e. Mn 的 MP-AES 测定结果与标称值之间的相关性

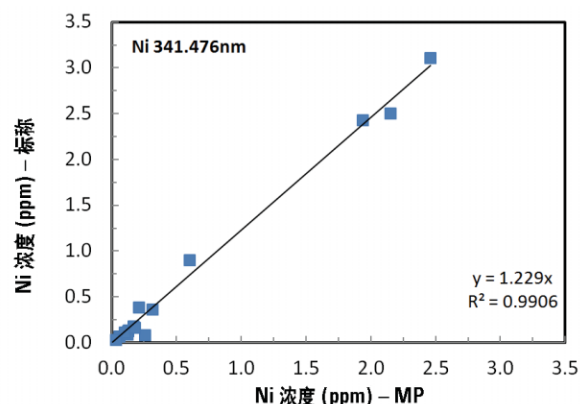


图 3f. Ni 的 MP-AES 测定结果与标称值之间的相关性

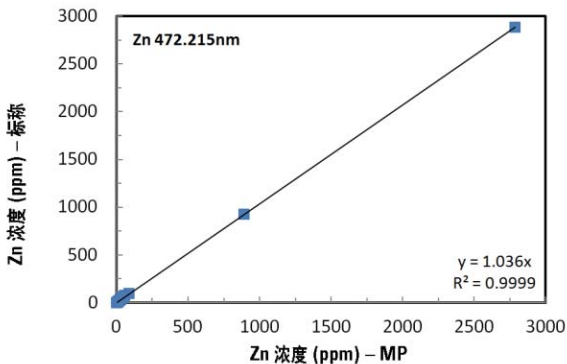


图 3g. Zn 的 MP-AES 测定结果与标称值之间的相关性

结论

使用安捷伦 4100 MP-AES 分析基体复杂的废水样品，包括 QC 标样 (ICV 和 CCV) 和 QC 样品 (MB, LCS, DUP 和 MS)，测定结果清楚地表明 MP-AES 是测定水中金属污染物合适的原子发射光谱技术。使用直观的 MP 专家软件能够简单地开发方法、优化仪器参数和进行样品分析。使用非线性新合理曲线拟合可轻松拓展分析范围，适合单一波长分析，从而避免了多波长测定或样品稀释的惯用做法。使用安捷伦专利的校正方法 (FLIC) 能够轻松地校正光谱干扰。样品加标回收率在可接受的数据质量目标范围内，表明微波等离子体能够最大程度消除潜在的样品基质效应。CCV 结果显示在连续 5 小时操作之后无明显的仪器漂移。高度稳定、自持的常压氦气等离子体确保了 MP-AES 的低成本运行 — 这对于样品通量大的商业实验室是一个关键优势。操作简单的仪器和易于使用的 MP 专家软件同样适合新手分析人员，只需最低限度的培训即可进行常规样品分析。

致谢

作者感谢墨尔本 ALS 环境实验室的 Steven McGrath 提供工业废水样品。

参考文献

1. M. R. Hammer, A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma, *Spectrochimica Acta*, 456-464, 63B, 2008.

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2011

2011年10月1日，中国印刷

5990-8673CHCN



Agilent Technologies