

物理·技术·应用

ICP-AES 在水样品分析中的应用*

李旭 刘茜 关丽 陈金忠 王春生 王颖

(河北省光电信息材料重点实验室, 河北大学物理科学与技术学院 河北保定 071002)

(收稿日期: 2018-10-26)

摘要:介绍了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)的工作原理以及该分析技术在检测水样品方面应用,并简要论述了提高 ICP 发射光谱强度和信背比的方法,分析了光谱增强的机理。

关键词:电感耦合等离子体 水质分析 光谱强度 信背比

1 引言

近几年,影响人类健康和生态系统的水污染问题成为社会各界和科学界共同关注的话题,这就对水体中的污染元素,尤其是重金属元素的检测提出了更高的要求. ICP-AES 因其具有准确度高、精密度高和检出限低等优点,在不同的水质检测中有着广泛的应用,相关技术发展比较成熟. 本文就 ICP-AES 法分析技术对各种水质样品中不同成分的检测以及影响检测的因素进行了综述.

2 ICP-AES 分析的原理

ICP-AES 仪器原理如图 1 所示.

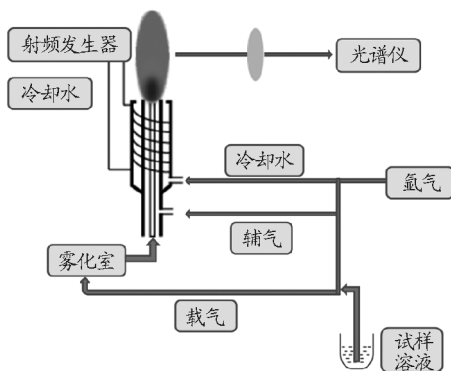


图 1 ICP-AES 测试原理图

仪器主要包括炬管、射频发生器、进样系统和光电采集系统. ICP 谱仪利用高频发生器通过感应线圈在炬管内产生交变磁场,氩气被触发后形成高速运动的带电粒子,这些带电粒子相互碰撞,产生“雪崩”放电,从而形成低电阻高电流的感应电流,产生的高温将载气带入的雾化后的样品气体加热在管口形成等离子体火焰. 各种元素的原子在被激发或电离时发射出特征光谱,根据特征光的波长可对样品进行定性分析;元素的含量不同影响特征光谱发射强度,由此可进行定量分析.

3 ICP-AES 分析在水体中的应用

电感耦合等离子体光谱分析方法具有高检测准确度和灵敏度以及较宽的线性动态范围,能够快速进行物质的定性定量分析. 因此,在饮用水、河海水体以及废水等水体中的次量和微量元素的检测中得到了广泛的应用.

(1) 生活饮用水及自来水

通过对不同引用水源中微量元素的分析,可以有效地鉴别各种水源中有害和有益的元素含量,减少不当的饮用水对人体的危害. Satapathy^[1] 等收集了 208 个地下水和 35 个地表水样品,用 ICP-AES 检测样品中的主量和微量元素,并且得出它们的浓度

* 系河北大学 2016 年实验室开放项目支持,项目编号: sy201644

空间分布. 检测结果发现, 地下水的浓度分布是 Fe(48%), Mn(12%), Zn(9%), Al(8%), Pb(7%), Cu(6%), Ni(4%), Cd(3%) 和总 Cr(3%), 而地表水的浓度分布为 Al(47.8%), Fe(42.8%), Mn(5.5%), Zn(2.3%), Pb(0.56%), Ni(0.42%), Cu(0.16%), Cr(0.16%) 和 Cd(0.10%). 这种分析有助于了解地表水和地下水的差别.

(2) 河水、湖水和海水

对河水、湖水和海水中杂质含量的连续检测, 有助于了解水体水质变化情况, 从而及时抑制水体污染的发生. Wu B^[2] 等检测了长江水域地表水中的 19 种痕量元素的含量并将其结果与国家水质标准相比较, 发现有 As, Cd, Mo, Ni, Pb, Sb 和 Se 7 种元素的含量超过了美国环保局和世界卫生组织的标准值. 贺惠等通过调节实验条件, 准确测定了水中的磷元素含量, 使得该方法更加方便地用于对湖水和河水的日常监测.

(3) 废水和污水

而对废水和污水的检测可以判别排放的污水是否对环境造成不可逆转的污染, 还可以判断这些污水中有害元素的来源. Anubhuti^[3] 等分析了某钢铁厂附近地表水中汞含量的时空变化, 推测出钢厂中的煤屑是汞的主要来源. 王东锋等利用 ICP-AES 方法对炼焦、炼钢废水中的多种元素含量进行了测试, 并得到了与原子吸收法一致的结果, 说明该方法可以推广应用于废水的综合利用^[4].

4 提高 ICP 发射光谱强度和信背比的方法

近年来, 随着科学技术的飞速发展, ICP-AES 的应用领域越来越广, 从而对其光谱质量, 降低光谱分析检出限提出了更高的要求. 因此, 研究人员采用了在水溶液中加入有机 / 无机溶剂、固体萃取分离^[5] 以及对水溶液进行磁化等手段, 有效地提高了发射光谱强度.

(1) 改变测试溶液的温度

在溶液中添加乙醇可以有效增强等离子体光源的辐射强度. 哈静、陈金忠等的实验表明, 随着含乙醇样品溶液温度的提高, 溶液中元素 Zn, Fe, Mg, Si

和 Sr 的谱线强度也明显增强. 在乙醇含量一定的条件下, 上述 5 种元素在 60℃ 的谱线强度比 20℃ 时分别高出了 55.8%, 45.4%, 48.9%, 17.7% 和 21.6%. 改变水溶液样品的温度, 提高了挥发性和原子化效率从而增强电感耦合等离子体光源的发射强度^[6].

(2) 加入有机 / 无机添加剂

陈金忠、温暖等研究了在样品中添加钾离子添加剂对光谱强度、信背比等的影响. 研究的 6 种元素谱线 Zn(213.857 nm), Ni(231.604 nm), Cr(267.716 nm), Mn(257.61 nm), Cu(327.395 nm) 和 Al(396.152 nm) 的发射强度均随着钾含量的增加而呈现先增后减的趋势, 发射强度增加量在 6.06% ~ 108.45% 之间. 适量的钾离子的加入可以提高 ICP 光源的激发温度和电子密度的, 从而有效地降低分析检出限, 提高分析准确度^[7]. 研究人员选择正丙醇等有机溶剂添加, 对检出限也有一定程度的影响.

(3) 磁力搅拌与激光辐照

使用波长 976 nm 的近红外激光和 10.6 μm 的 CO₂ 激光辐照水溶液, 将两种激光器功率密度分别调至为 0.2657 W·cm⁻², 0.2069 W·cm⁻², 对样品辐照 40 min, 水溶液的表面张力和粘度比减小了 42.13% 和 14.03%, 雾化效率也提高了 51.26%. 测试的 As, Cd, Cr, Hg 和 Pb 元素的光谱强度分别提高了 30.67% ~ 94.58%, 而信背比、等离子温度和电子密度也有一定的提高. 陈金忠、徐丽晶等通过结合磁力搅拌和激光辐照两种方法, 使液体表面张力和粘度进一步降低, 等离子体辐射增强^[8].

(4) 其他方法

利用 ICP-AES 和其他设备结合, 也可以有效提高一些特殊元素的检测灵敏度. Faraji 等建立了四氧化三铁纳米颗粒固相萃取-流动注射-ICP-AES 测定自来水样品中的重金属离子 Cd, Co, Cr, Ni, Pb 和 Zn 的方法, 是基于在外磁场的作用下, 磁性纳米颗粒很容易将水溶液中所测的元素分离出来^[9].

综上所述, ICP-AES 分析法已经成为微量元素检测的重要方法, 尤其是与其他物理和化学手段相连接预处理样品在国内外的光谱研究中得到了广泛的应用. 在目前的工作中, 如何可以检测更低浓度的

元素含量,如何最大限度地使样品溶液雾化是广大光谱工作者继续努力研究的方向.相信随着科学的不断进步,光谱工作者对电感耦合等离子体的认识和仪器设备的改进将更加深入,使其应用范围更加广泛.

参考文献

- 1 D. R. Satapathy, P. R. Salve and Y. B. Katpatal. Spatial distribution of metals in ground/surface waters in the Chandrapur district (Central India) and their plausible sources. *Environmental Geology*, 2009, 56(7):1 323 ~ 1 352
- 2 B. Wu, D. Y. Zhao, H. Y. Jia, Y. Zhang, X. X. Zhang, S. P. Cheng. Preliminary Risk Assessment of Trace Metal Pollution in Surface Water from Yangtze River in Nanjing Section, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(4):405 ~ 409
- 3 Anna Szymczycha — Madeja, Maja Welna, Pawel Pohl. Comparison and Validation of Different Alternative Sample Preparation Procedures of Tea Infusions Prior to

- Their Multi-Element Analysis by FAAS and ICP OES. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(5):1 398 ~ 1 411
- 4 白桥,任小菊. ICP-AES技术及其应用研究. *广东化工*, 2017, 44(17):97 ~ 98
 - 5 杨小刚,杜晔,姚亮. ICP-AES技术应用的研究进展. *现代科学仪器*, 2012(3):139 ~ 144
 - 6 哈静,陈金忠,魏艳红,等. 溶液样品温度对ICP光源发射强度的影响. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(5):780 ~ 782
 - 7 陈金忠,温暖,孙江,等. 钾添加剂对ICP光源辐射的增强效应. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(6):1654 ~ 1657
 - 8 陈金忠,徐丽晶,苏红新,等. 双光束激光处理水溶液对ICP发射光谱的增强作用. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(1):203 ~ 207
 - 9 Mohammad Faraji, Yadollah Yamini, Abolfazl Saleh A, et al. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. *Anal. Chim. Acta*. 2010, 659:172 ~ 177

(上接第119页)

Innovative Analysis on Physics Education Journal Paper

—Take Two Mirrors' study as an Example

Gu Jianghong

(Department of Physics and Electronics in Fuyang Normal University, Fuyang, AnHui 236037)

Li Chun mi

(Department of physics in Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: The quality of physics education paper is the index of physics teacher professional development. 34 papers of two mirrors' study were analysed with bibliometric theory. The outcomes are that the phenomenon of Repeated study often occurs, that the Innovative papers were seldom printed, and that the mistakes exist in some papers surprisingly. The reasons for this phenomenon are that some studies were not done in a standard way, and that some authors ignored the existing studies. The suggestions of the restudy of classic physics education research, of the more newly teaching material for pre-service physics teacher, of the classification of physics education journal were given.

Key words: physics education research; journal paper; bibliometric; two mirrors' study; innovation evolution graph