

气动雾化进样-微波等离子体炬全谱仪测定 矿泉水中的 Na, Mg, Ca, Li, Sr

周 炜¹, 熊海龙¹, 冯国栋^{2*}, 于爱民², 陈焕文¹

1. 东华理工大学, 江西质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013

2. 吉林大学化学学院 吉林 长春 130021

摘 要 采用微波等离子体炬(MPT)作为激发光源,通过气动雾化系统进样,玻璃冷凝-浓硫酸作为去溶系统,以 Ar 为等离子体工作气体,建立了氩微波等离子体炬全谱仪检测矿泉水中 Na, Mg, Ca, Li 和 Sr 等五种元素的方法。详细探究了微波功率源功率、工作气流量及载气流量等实验参数对待测元素发射信号的影响,并且对这些参数进行了优化。在优化的实验条件下,对 11 种瓶装饮用矿泉水进行了检测,方法对 Na, Mg, Ca, Li 和 Sr 的检出限分别为 4.4, 21, 56, 11 和 84 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相对标准偏差范围为 1.30%~5.2.45%($n=6$), 加标回收率在 84.6%~98.5% 之间。实验结果表明,此装置简单便捷、分析成本低;此方法分析速度快、精确度与准确度高、能够同时测定多种元素,适用于矿泉水中元素检测,为打击非法商家提供了手段,同时也为人们的饮用水质量提供了安全保障,有望用于食品安全、药品安全、临床诊断及更多领域的分析检测。

关键词 微波等离子体炬全谱仪; 气动雾化进样; 矿泉水

中图分类号: 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2014)07-00-04

引 言

食品安全是当今人们关注的焦点,天然瓶装矿泉水在瓶装饮用水市场中占据重要地位,对天然瓶装矿泉水的质量控制是关系到保证食品安全的一个重要方面。天然瓶装矿泉水的水源一般取自于地下深层,人们可以通过饮用天然瓶装矿泉水补充对人体有益的微量元素,如 Na, K, Mg, Ca, Li, Sr 等。市场上销售的绝大多数天然矿泉水品牌的产品标签中都将矿泉水中的各种元素的含量标出,以表明其矿泉水的质量好坏。因此,检测矿泉水中微量元素的含量是保证矿泉水质量的关键。

目前,检测矿泉水中元素的方法主要有火焰原子吸收法(AAS)^[1]、火焰原子发射光谱法(FAES)^[2]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)^[3]以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]等。其中,AAS存在操作复杂、难熔元素的灵敏度差、线性范围窄以及高背景下低含量样品精密密度低等缺陷;而FAES在高浓度时准确度较差、分析费用高、需

要多台仪器联用导致分析周期长。尽管 ICP-AES 具有检出限低、线性范围宽、多元素同时测定等优点,但 ICP 消耗功率高($>1\ 000\ \text{W}$)、耗气量大($9\sim 20\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)以及成本高等缺点;不言而喻,ICP-MS的分析成本更高。1985年,金钦汉教授提出并研制微波等离子体炬(MPT),MPT是集电感耦合等离子体(ICP)和微波诱导等离子体(MIP)的各自优点而发展起来的一种激发光源,作为光源与多种光谱技术联用,已广泛应用于食品医药安全、石油化工、临床医学等领域^[5-11]。

采用微波等离子体炬全谱仪对矿泉水中 Na, Mg, Ca, Li, Sr 等元素进行检测,检测结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器

MPT全谱仪为实验室组装,由 WGY-20 型微波功率源(长春吉大·小天鹅仪器有限公司);自行研制的微波等离子体炬管;气动雾化进样系统,玻璃冷凝-浓硫酸吸水去溶系

收稿日期: 2013-12-04, 修订日期: 2014-03-03

基金项目: 国家重大仪器专项项目(2011YQ14015001, 2011YQ14015008, 2011YQ14015009)资助

作者简介: 周 炜, 东华理工大学/江西质谱科学与仪器重点实验室硕士研究生 e-mail: jophy351@163.com

通讯联系人 e-mail: fenggd@jlu.edu.cn

统,具体装置见文献^[12];紫外增强线阵 CCD 检测器组成。

1.2 试剂

纯净水:596 mL 的瓶装娃哈哈纯净水;1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Na, 10 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Mg, 20 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Ca, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Li, 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Sr 标准储备液;市售瓶装的仙池特贡苏打水(黑龙江)、昆仑山矿泉水(青海)、舒达源天然苏打水(黑龙江)、世罕泉天然苏打水(黑龙江)、水易方天然苏打水(黑龙江)、西藏 5100 冰川矿泉水(西藏)、康师傅天然矿泉水(吉林)、泉阳泉矿泉水(吉林)、可口可乐冰露矿物质水(吉林)、景田百岁山天然矿泉水(广东)、水都碱性离子水(吉林)等 11 种购买于长春本地超市。

1.3 方法

配制 Na(2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), Mg(2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), Ca(8 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), Li(2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), Sr(2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 储备液,在控制其他因素不变情况下,分别调节微波功率源的功率(60~120 W)、载气(Ar)的流量(0.3~0.7 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)以及维持气(Ar)的流量(0.3~1.2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)。通过记录各元素在其特有峰位(Na: 589.318 nm, Mg: 285.273 nm, Ca: 422.646 nm, Li: 610.012 nm, Sr: 407.746 nm)的平均强度选择最优的实验条件。

使用已知的标准溶液逐级稀释配制 Na, Mg, Ca, Li, Sr 等元素的一系列标准浓度的溶液,在各元素的最好检测条件下分别测定不同标准浓度的发射强度,取其平均值强度绘制

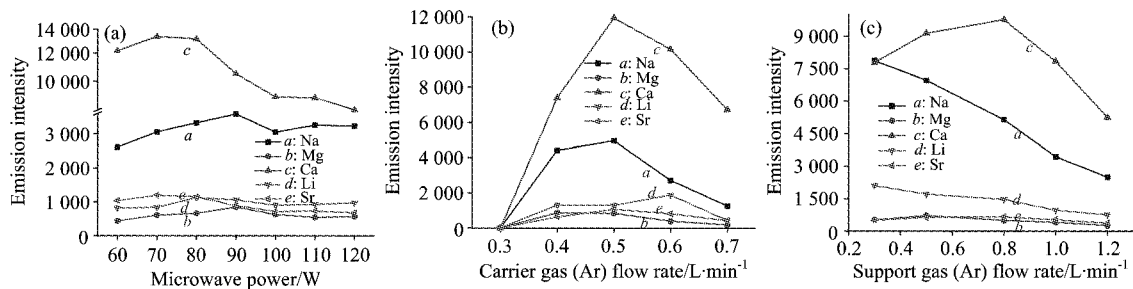


Fig. 1 Effects of the microwave power (a), carrier gas flow rate (b) and support gas flow rate (c) on the emission intensity of elements

2.1.3 维持气流量的影响

除了 Na 和 Li 两种元素外,维持气流量对其他元素峰强的影响同微波功率源的功率、载气流量一样,对 Na 和 Ca 的峰强影响较大以及各元素峰强先增后减;而 Na 和 Li 峰强则随流量增加而减小[图 1(c)],究其原因可能为:碱金属非常容易被激发,随着维持气流量的增加使得碱金属的浓度降低,进而导致了碱金属元素的峰强降低。所以确定工作气流量:分析 Ca 和 Sr 元素时工作气流量为 0.8 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,而分析 Mg, Li, Na 元素时则为 0.5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.2 标准曲线

在最佳检测条件下,测量各元素标准溶液的平均强度,使用 Origin8 软件处理数据,图 2 为各元素的标准曲线。由于 Na 和 Li 的电离能比较低,很容易被电离,若样品浓度太高可能会抑制元素的激发,以至于 Na 和 Li 的线性范围比较小。

标准曲线。

本实验检测水样均为中性或近中性,无需处理直接气动雾化进样,用拟合的标准曲线方程测定各种矿泉水样品中的 Na, Mg, Ca, Li, Sr。

由于实际样品比较多,所以对于每一种金属元素使用 1~2 水样进行加标回收。加标样品选取原则是样品的浓度与标准溶液浓度接近,具体见表 3。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 微波功率源功率的影响

通过实验发现,微波功率源的功率对于各元素峰强的影响较大,尤其是对于灵敏高的 Na 和浓度高的 Ca。各元素峰强先随微波功率源功率的增加而增强,而超过 80 或 90 W 后减弱;主要原因为随着微波功率源功率(超过 80 或 90 W)的增加微波等离子体炬的火焰变得不稳定,进而导致峰强的减弱[图 1(a)]。所以将各元素检测时的微波功率源功率定为 80 W。

2.1.2 载气流量的影响

同微波功率源的功率一样,对 Na 和 Ca 峰强影响较大,且各元素峰强先增后减[图 1(b)]。所以选择载气流量为 0.5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行后续的优化实验。

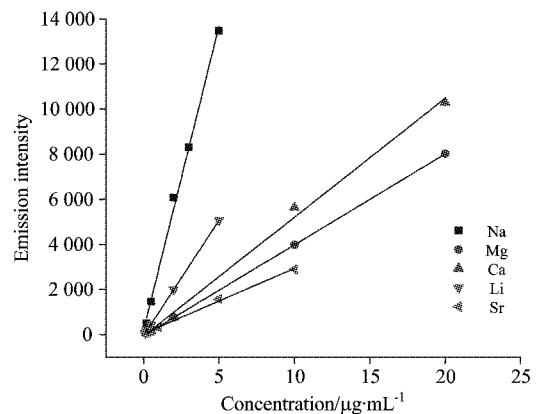


Fig. 2 Standard curves of Na, Mg, Ca, Li and Sr

表 1 为拟合标准曲线方程与相关系数(r)。

Table 1 Fitting curve equations and correlation coefficient

元素	拟合线性方程	相关系数
Na	Abs=2 693.003 94×m+195.971 57	0.998 5
Mg	Abs=403.436 85×m-54.576 97	1.000 0
Ca	Abs=527.625 57×m-69.504 57	0.998 3
Li	Abs=1 020.572 03×m-44.392 36	1.000 0
Sr	Abs=289.797 58×m+38.0427 6	0.999 0

注：表中“Abs”为峰强；“m”表示金属元素的质量浓度，单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

明显可以看出，元素特殊峰位的强度与浓度之间具有很强线性关系，其中 Mg 和 Li 的相关系数(*r*)为 1.000 0，其他各元素的相关系数(*r*)最小也有 0.998 3。

2.3 检出限和精密度

将 11 次以纯净水为空白试剂在扣完背景后各元素的峰位处的波动峰强的 3 倍与所对应元素浓度作为实验方法的检出限。表 2 中分别列出了各被检测元素的分析谱线、浓度、相应检出限以及 6 次测量值的精密度。

Table 2 Analysis spectral line, limit of detection and precision for the determination of each elements (n=6)

金属元素	峰位/nm	浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	RSD/%	LOD/ $(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$
Na	589.318	0.5	1.30	4.4
Mg	285.273	2.0	4.38	21
Ca	422.646	2.0	4.29	58
Li	610.012	2.0	2.87	11
Sr	407.746	1.0	5.45	84

2.4 样品分析

按具体最佳检测条件下测得各元素相应峰位的平均强度，运用各元素拟合的标准曲线方程算的各元素实际浓度，所得结果列于表 3。同时与矿泉水标签上所标写的浓度(以下使用“标出范围”表示)对比发现，除了 Na 都在所标的范围之外，其他元素都未达到矿泉水所标最低下限浓度，尤其像 Ca 和 Mg 等元素都明显低于所标低浓度。此外，本实验所选用瓶装矿泉水中都未检测出其他有害重金属元素。

Table 3 Determination results and the marked range for each element in mineral waters

水样	Na/mg · L ⁻¹		Mg/mg · L ⁻¹		Ca/mg · L ⁻¹		Li/mg · L ⁻¹		Sr/mg · L ⁻¹	
	标出范围	检测值	标出范围	检测值	标出范围	检测值	标出范围	检测值	标出范围	检测值
水都	3~10	8.41	3~6	1.18	11~18	1.73				
景田	1~15	4.78	0.1~10	0.39	2~15	1.64				
泉阳泉	1.7~5.8	3.30	1.6~7.1	0.52	7~20	0.972				
康师傅	3~16	5.73	6~20	2.13	7~20	2.04				
冰露		—		1.10						
昆仑山	20~80	22.48	15~70	12.91	25~100	9.38	0.005~0.25	—	0.4~1	0.33
仙池	125~200	167.87	5.5~25.5	0.58	5.5~30.5	0.69			0.05~1.5	—
西藏 5100	30~65	33.28	6~15	2.73	0~120	4.23	0.3~0.85	0.15	0.25~0.5	—
舒达源	120~220	93.13	—	0.86		2.08	0.04~0.1	—	0.05~0.3	—
水易方	198.6	133.67	0.61	—	1	—				—
世罕泉	≥115	119.77		—		0.735	0.0444	—	0.077	—

注：表中空白为原水样未标出该元素的含量范围；“—”表示可能由于浓度太低而导致未检出该元素

Table 4 Recoveries of each element

元素	加标样品	加标前浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	加标后浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	回收率/%
Na	泉阳泉	3.30	3.15	91.8
Mg	泉阳泉	0.52	0.51	87.3
Ca	康师傅	2.04	1.77	84.6
Li	昆仑山	—	0.15	99.9
	舒达源	—	0.15	95.2
	世罕泉	—	0.15	101.7
	5100	0.15	0.175	98.5
Sr	昆仑山	0.33	0.665	93.9

注：表中“—”表示可能由于浓度太低而导致未检出该元素

2.5 加标回收

按照加标回收的要求和在最佳检测条件下，采用拟合的

标准曲线方程测定加标后实际浓度，与加标前理论浓度之比计算回收率。表 4 为加标样品和加标回收率。

3 结论

采用 MPT 全谱仪检测矿泉水中 Na, Mg, Ca, Li, Sr 等元素的含量。结果表明，Ar-MPT 作为激发光源，采用紫外增强线阵 CCD 检测器，自制玻璃冷凝-浓硫酸吸水作为去溶系统，气动雾化直接进样。整体设备装置比较简单、检测速度快、样品用量少以及谱线定位容易等优点。在检测过程中，对于金属元素浓度太低而未检测出该问题值得考虑，我们将在后续工作中采用在线分离富集的方法提高 MPT 全谱仪对微量元素检测能力，故本检测技术值得进一步加以研究和发展。

References

- [1] YANG Chen, WANG Xi-ying, FANG Zhen-xin(杨 臣, 王希英, 方振兴). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2013, 30(2): 712.
- [2] Doner G, Ege A. Analytica Chimica Acta, 2005, 547(1): 14.
- [3] ZHANG Li-min, YANG Li-jun, ZHANG Ji-cai, et al(张利民, 杨丽君, 张吉才, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2005, 22(1): 142.
- [4] LIU Li-ping, ZHANG Ni-na, ZHANG Lan, et al(刘丽萍, 张妮娜, 张 岚, 等). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报), 2005(01): 27.
- [5] ZHANG Jin-sheng, LI Li-hua, JIN Qin-han(张金生, 李丽华, 金钦汉). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, (05): 690.
- [6] ZHANG Jin-sheng, LI Li-hua, ZHANG Jin-ping, et al(张金生, 李丽华, 张金平, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, (7): 1248.
- [7] ZHANG Jin-sheng, LI Li-hua, JIN Qin-han(张金生, 李丽华, 金钦汉). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2004, (7): 31.
- [8] JIANG Jie, FEI Qinag, FENG Guo-dong, et al(姜 杰, 费 强, 冯国栋, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2007, (1): 91.
- [9] Wei Linji, Li Lihua, Zhang Jinsheng, et al. Science and Technology of Food Industry, 2011, 12: 130.
- [10] Zhao Shuang, Zhang Jinsheng. Science Technology and Engineering, 2010, 6: 048.
- [11] Liu Dan, Lü Xueju, Zhang Junling, et al. Analytical Methods, 2012, 4(9): 2970.
- [12] ZHOU Jian-guang, PENG Zeng-hui, HUAN Yan-fu, et al(周建光, 彭增辉, 郇延富, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, (7): 1273.

Determination of Sodium, Magnesium, Calcium, Lithium and Strontium in Natural Mineral Drinking Water by Microwave Plasma Torch Spectrometer with Nebulization Sample Introduction System

ZHOU Wei¹, XIONG Hai-long¹, FENG Guo-dong^{2*}, YU Ai-min², CHEN Huan-wen¹

1. East China Institute of Technology/Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China
2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China

Abstract The microwave plasma torch (MPT) was used as the emission light source. Aqueous samples were introduced with a nebulizer and a desolvation system. A method for determination of Na, Mg, Ca, Li and Sr in natural mineral drinking water by argon microwave plasma torch spectrometer (ArMPT spectrometer) was established. The effects of microwave power, flow rate of carrier gas and support gas were investigated in detail and these parameters were optimized. Under the optimized condition, the experiments for determination of Na, Mg, Ca, Li and Sr in 11 kinds of bottled mineral drinking water were carried out by ArMPT spectrometer. The limit-of-detection (LOD) of Na, Mg, Ca, Li and Sr was found to be 4.4, 21, 56, 11 and 84 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, respectively. Relative standard deviation ($n=6$) was in the range of 1.30%~5.45% and standard addition recoveries were in the range of 84.6%~98.5%. MPT spectrometer was simpler, more convenient and had the lower cost when was compared to ICP unit. MPT spectrometer demonstrated its rapid analysis speed, accurate, sensitive and the simultaneous multi-element analysis during the analysis process. The results showed that MPT spectrometer was suitable for metal elements detection in natural mineral drinking water. This approach provides not only one way for resisting the illegal dealings, but also a security for the quality of drinking water. Moreover, the usability of MPT spectrometer in the field of food security; drug safety; clinical diagnostic are promised.

Keywords Microwave plasma torch spectrometer; Nebulization sample introduction system; Mineral drinking water

* Corresponding author

(Received Dec. 4, 2014; accepted Mar. 3, 2013)