



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109690296 B

(45) 授权公告日 2021.10.08

(21) 申请号 201780054081.5

(22) 申请日 2017.08.31

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109690296 A

(43) 申请公布日 2019.04.26

(30) 优先权数据

62/384,799 2016.09.08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2017/051032 2017.08.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/045455 EN 2018.03.15

(73) 专利权人 阿格尼丝·奥布肖斯卡

地址 加拿大安大略省

(72) 发明人 阿格尼丝·奥布肖斯卡

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 杜诚 杨林森

(51) Int.Cl.

G01N 21/67 (2006.01)

G01N 27/00 (2006.01)

H01J 49/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102263006 A, 2011.11.30

CN 104155276 A, 2014.11.19

CN 103649743 A, 2014.03.19

CN 104335322 A, 2015.02.04

CN 104483423 A, 2015.04.01

CN 105842230 A, 2016.08.10

CN 104458872 A, 2015.03.25

US 5481110 A, 1996.01.02

EP 2513625 A1, 2012.10.24

FR 2953927 A1, 2011.06.17

US 2014218729 A1, 2014.08.07

Nahid Mashkouri Najafi et al.

“Developing electrodeposition techniques for preconcentration of ultra-traces of Ni, Cr and Pb prior to arc-atomic emission spectrometry determination”.《Microchemical Journal》.2009,159-163.

审查员 刘永

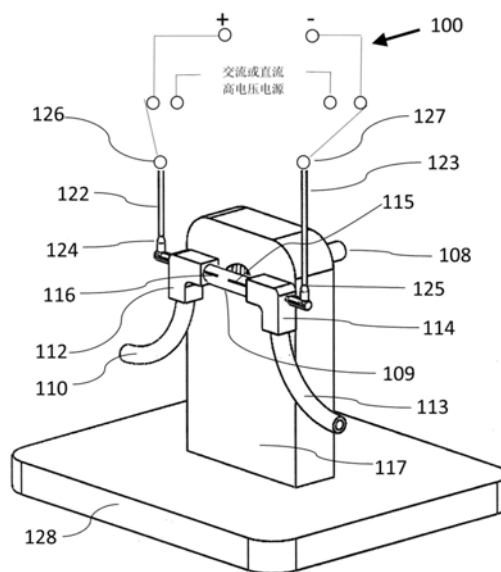
权利要求书4页 说明书8页 附图15页

(54) 发明名称

用于分析液体样品的元素组成的设备及其使用方法

(57) 摘要

描述了一种装置和方法,利用在单一装置中对分析物先进行电化学预浓缩、后进行光谱化学分析的组和方法,分析液体样品的元素组成。本装置包括:两个电极,用于通过电沉积预浓缩分析物离子;直流电源/恒电位仪/恒电流仪;能够产生放电例如如电弧、火花、辉光放电或等离子体的高压电源;能够记录在这种放电期间产生的光谱的光谱仪;以及用于抽送含分析物的溶液的泵。这种装置是自动、可现场部署的并且能够提供在线分析。



1. 一种用于分析液体样品的元素组成的装置,包括:

阳极电极和阴极电极,所述阳极电极和所述阴极电极被放置成使得两个电极的电活性端彼此面对,两个电极隔开有间隙;

泵,所述泵能够将液体抽入和抽出所述装置以允许电极浸没在所述液体中;

与所述电极电接触的直流(DC)电源或恒电位仪/恒电流仪,向电极提供直流电压以用于在一个或两个电极表面上的分析物电沉积,以及提供反极性电压以清洁电极;

高压电源,所述高压电源与所述电极电接触并且能够在电极之间产生放电,其中,在由于所述直流电源或所述恒电位仪/恒电流仪施加直流电压而引起的在所述一个或两个电极表面上的所述分析物电沉积之后,向电极施加高压;以及

光学光谱仪或质谱仪,所述光学光谱仪或质谱仪能够记录所述放电的发射或对所述放电所产生的离子进行采样。

2. 根据权利要求1所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述阳极电极和所述阴极电极放置在透明或不透明的毛细管内部。

3. 根据权利要求2所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述毛细管连接到入口管和出口管,所述液体通过所述入口管和所述出口管被所述泵抽入和抽出。

4. 根据权利要求3所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,还包括第一储液器,所述入口管和所述出口管的端部放置在所述第一储液器中。

5. 根据权利要求4所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,还包括一个或多个阀和/或另一泵,用于将所述液体添加到所述第一储液器中或从所述第一储液器中移除所述溶液。

6. 根据权利要求4至5中任一项所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,还包括第二储液器和可逆泵,用于将液体从所述第一储液器抽送到所述第二储液器以及将液体从所述第二储液器抽送到所述第一储液器。

7. 根据权利要求6所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,将液体抽入和抽出所述毛细管的所述泵包括连接到所述毛细管的出口管或所述毛细管的入口管的可逆泵。

8. 根据权利要求7所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述毛细管的入口管放置在被分析的液体中,并且所述毛细管的出口管放置在所述液体的表面上方。

9. 根据权利要求8所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述电极与直流电源、恒电位仪或恒电流仪电接触。

10. 根据权利要求9所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,施加在所述电极之间以电沉积分析物的直流电位能够根据被分析液体的组成被调节。

11. 根据权利要求10所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,施加在所述电极之间的直流电位能够被调节到0.1V至100V之间。

12. 根据权利要求11所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述电极与能够产生包括电弧、火花、辉光放电或等离子体的放电的高压电源电接触。

13. 根据权利要求12所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述光学光谱仪的入口狭缝或连接到所述光学光谱仪的光缆放置在所述毛细管和所述放电的对面。

14. 根据权利要求13所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述光谱仪的所述入口狭缝或所述光缆放置在被监测电极的正对面,而不是放置在未被监测的电极的对

面。

15. 根据权利要求13所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,光谱仪的入口狭缝或光缆放置在所述阴极电极和所述阳极电极的对面以用于同时监测两个电极。

16. 根据权利要求15所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,还包括镜,所述镜置于毛细管的一部分后面或围绕毛细管的一部分,并在光学光谱仪入口狭缝或连接所述光学光谱仪的光缆的对面。

17. 根据权利要求16所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述镜的边缘延伸超出被监测电极的表面,并且位于未被监测的电极表面之前。

18. 根据权利要求16所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述镜放置在所述阳极电极和所述阴极电极的前面以用于同时监测两个电极。

19. 根据权利要求18所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述阳极电极或所述阴极电极或两者均被非导电且惰性涂层覆盖,仅留下所述电极的末端暴露。

20. 根据权利要求19所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,用作所述阳极电极或所述阴极电极并且被监测的电极的电活性表面是平的。

21. 根据权利要求20所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,用作所述阳极电极或所述阴极电极并且不被监测的电极的电活性表面是尖的。

22. 根据权利要求21所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述阴极电极和/或所述阳极电极由包括但不限于如下材料中的任何一种材料组成:石墨、碳纳米管、石墨烯、富勒烯、金、铂、铌、钼、铯、钆或其氧化物或复合物。

23. 根据权利要求22所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,还包括上面安装有玻璃毛细管的支承件。

24. 根据权利要求23所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,毛细管是T形的,其中出口垂直于连接到质谱仪入口的电极。

25. 根据权利要求24所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,在T形毛细管与质谱仪入口之间放置有阀。

26. 根据权利要求1所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述阳极电极和所述阴极电极垂直于液体入口管放置,并且在一定距离内定位在入口管的端部上方,入口管位于两个电极之间。

27. 根据权利要求26所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述入口管放置在用于从所述入口管收集液体的容器内。

28. 根据权利要求27所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,还包括放置在所述容器内的出口管。

29. 根据权利要求28所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,能够在所述入口管或所述出口管与所述容器之间定位有泵。

30. 根据权利要求29所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述泵是可逆的。

31. 根据权利要求30所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,电极与直流电源、恒电位仪或恒电流仪电接触。

32. 根据权利要求31所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,施加在电极之

间以电沉积分析物的直流电位能够根据被分析液体的组成被调节。

33. 根据权利要求32所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,施加在电极之间的直流电位能够被调节到0.1V至100V之间。

34. 根据权利要求33所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,电极与能够产生包括电弧、火花、辉光放电或等离子体的放电的高压电源电接触。

35. 根据权利要求34所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,光学光谱仪的入口狭缝、连接到所述光学光谱仪的光缆或质谱仪的取样器孔口放置在所述电极和所述放电的对面。

36. 根据权利要求34所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,光谱仪的入口狭缝或光缆放置在被监测电极的正对面,而不是放置在未被监测的电极的对面。

37. 根据权利要求36所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,还包括平面镜或凹面镜,所述镜置于电极后面,并在光学光谱仪入口狭缝或连接所述光学光谱仪的光缆的对面。

38. 根据权利要求37所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述镜的边缘延伸超出被监测电极的表面,并且位于未被监测的电极表面之前。

39. 根据权利要求38所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述阳极电极或所述阴极电极或两者均被非导电且惰性涂层覆盖,仅留下电极的末端暴露。

40. 根据权利要求39所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,用作所述阳极电极或所述阴极电极并且被监测的电极的电活性表面是平的。

41. 根据权利要求40所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,用作所述阳极电极或所述阴极电极并且不被监测的电极的电活性表面是尖的。

42. 根据权利要求41所述的用于分析液体样品的元素组成的装置,其中,所述阴极电极和/或所述阳极电极由包括但不限于如下材料中的任何一种材料的材料组成:石墨、碳纳米管、石墨烯、富勒烯、金、铂、铟、钼、铯、钨或其氧化物或复合物。

43. 一种分析液体样品的元素组成的方法,所述方法包括以下步骤:

提供根据权利要求1所述的装置;

以预定的流量抽送含分析物的液体通过毛细管持续预定时间量;

在将液体抽送通过毛细管的同时,向电极施加直流电位持续预定时间量,引起分析物的电沉积;

终止抽送液体通过所述装置,然后将所有液体从毛细管抽出;

在将液体从毛细管抽出之前或在将液体从毛细管抽出之后,终止向电极施加电沉积直流电位;

向电极施加恒定或脉冲直流高压,引起在电极之间产生放电;

记录得到的放电的光发射或质谱;

以预定的流量抽送与前面步骤中使用的液体相同的液体或抽送新的液体通过毛细管持续预定时间量;

在将液体抽送通过毛细管的同时,施加极性与用于电沉积分析物的电位的极性相反的直流电位,引起电沉积材料的去除和电极表面的清洁;以及

将液体从毛细管抽出。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中,通过移除浸没毛细管入口或浸没入口管和出口管两者的液体,完成从毛细管中抽出液体,引起所述泵抽送空气,使得毛细管被清空。

45. 根据权利要求44所述的方法,其中,通过打开阀和/或打开另一泵来移除液体。

46. 根据权利要求43所述的方法,其中,通过反转所述泵的流动方向来完成从所述毛细管中抽出液体。

47. 根据权利要求46所述的方法,其中,在控制分析物流入质谱仪的阀处于关闭位置时执行电沉积步骤,并在该阀处于打开位置时执行质谱检测步骤。

48. 根据权利要求47所述的方法,其中,通过将液体从第二储液器抽送回第一储液器,然后将其抽送通过毛细管,并施加极性与电沉积步骤中使用的电压的极性相反的电压来执行清洁步骤,以便清洁电极。

49. 一种分析液体样品的元素组成的方法,所述方法包括以下步骤:

提供根据权利要求26至42中任一项所述的装置;

以预定的流量抽送含分析物的液体通过入口管持续预定时间量,引起所述阳极电极和所述阴极电极的一部分浸没在溢流液体中;

在将液体抽送通过所述装置的同时,将直流电位施加到电极持续预定时间量,引起分析物的电沉积;

通过终止抽送并允许液体通过重力排出或通过从所述装置中抽出液体,将液体从所述装置排空;

在终止抽送液体通过所述装置之前或终止抽送液体之后,终止向电极施加直流电位;

向电极施加恒定或脉冲直流高压,引起在电极之间产生放电;

记录得到的放电的光发射或质谱;

以预定的流量抽送与前面步骤中使用的液体相同的液体或抽送新的液体通过所述装置持续预定时间量,使得所述阳极电极和所述阴极电极的一部分浸没在溢流液体中;

在液体被抽送通过所述装置的同时,施加极性与用于电沉积分析物的电位的极性相反的直流电位,引起电沉积材料的去除和电极表面的清洁;以及

将液体从所述装置抽出。

50. 根据权利要求49所述的方法,其中,通过移除浸没所述泵的入口管或浸没入口管和出口管两者的液体来完成将液体从所述装置抽出,其中通过打开阀或通过打开所述装置的另一泵来进行所述移除。

51. 根据权利要求49所述的方法,其中,通过反转所述泵的流动方向来完成将液体从本装置抽出。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中,所有步骤都是自动化的。

53. 根据权利要求52所述的方法,其中,样品分析以及数据采集、处理和分析以设定的间隔自动进行。

54. 根据权利要求53所述的方法,其中,在样本分析期间获取的数据被传送到一个或更多个计算机。

## 用于分析液体样品的元素组成的设备及其使用方法

[0001] 本公开涉及一种用于分析液体样品的元素组成的装置,尤其涉及一种如下装置,其利用在电极表面对分析物进行电化学预浓缩,通过高能量放电或等离子体蒸发和激发沉积分析物,并根据其特有的原子发射或质谱信号对该分析物进行光谱化学检测。

### 背景技术

[0002] 样品的元素分析在许多科学学科中是关键的,并且通常在环境监测、饮用水监测和食品分析中进行。元素分析通常通过光学原子光谱技术如原子吸收(AA)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)、原子荧光光谱(AFS)或者通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行。这些方法可以提供非常好的检测限,尽管它们需要庞大且昂贵的设备以及在ICP-OES和ICP-MS的情况下使用大量气体如氩气。

[0003] Webb等人先前已经描述了基于大气压阴极辉光放电和原子发射信号检测的便携式方法(美国专利第7,929,138B1号)。在该方法中,在阳极和用作阴极的酸化分析物溶液之间产生辉光放电。该方法具有较低的功率要求,不需要气体,但却需要将分析物溶液酸化至pH 1。由于该方法需要使用强酸并产生大量酸化废物,因此在现场应用中是不实际的。

[0004] 基于金属离子的阳极或阴极电沉积的电化学方法由于金属离子在电极表面上的预浓缩而能提供非常低的检测限(单ppb或更低),尽管此类方法也容易受到干扰。为避免这些干扰,多元素检测需要使用几种不同的电极材料(March等人)。

[0005] 已在文献中报道过先电化学预浓缩然后对沉积离子进行光谱化学检测的组合。Badiei等人使用便携式电化学装置在便携式Re灯丝上预浓缩海水中的Cr(III)、Cr(III)+Cr(VI)和Pb,然后使用ICP-OES进行检测。电沉积2至3分钟后获得的检测限为2至20pg/mL,并且证明了在硬自来水中检测到Pb。Mashkouri Najafi等人在电化学电池中的石墨电极上预浓缩Ni、Cr和Pb,然后将石墨电极转移到电弧原子发射光谱仪(ED-AAES)进行分析。在30分钟预浓缩后获得的检测限约为3ppb。Komarek等人通过先在石墨探针上进行电化学预浓缩然后进行电热原子吸收光谱检测到微量的Cu、Cd、Pb、Ni和Cr。Batley和Matousek在流通池中使用管状石涂层炉通过与汞共沉积来预浓缩重金属。然后将该炉子转移到原子吸收光谱仪进行分析。该方法能够在15分钟和10分钟预浓缩后分别检测到0.02ppb的Co和Ni。该方法需要在原子吸收分析之前仔细清洗电极,以消除AA中Na离子的干扰。

[0006] 在线分析金属离子的能力,例如在饮用水净化厂中,是非常有价值的,原因是这种方式允许实时、全天候监测水质而无需将水样送到实验室。基于电化学检测的在线金属离子监测系统提供低ppb检测限,该系统可在市面上购买。然而,该设备体积大且昂贵,并且多元素监测需要使用多于一种电极材料以及不同的缓冲剂,这显著增加了系统的复杂性。此外,使用的试剂和缓冲剂易受污染。

[0007] 因此,非常需要一种简单、无试剂和可现场部署的方法,其提供高灵敏度多元素检测,元素干扰和基质效应最小,同时允许在线分析金属离子。

## 发明内容

[0008] 根据一个方面,提供了一种用于分析液体样品的元素组成的装置,包括:入口管;用于将液体抽入和抽出装置的抽送系统;连接入口管和出口管的毛细管;在该毛细管内的连接到直流电源/恒电位仪/恒电流仪或恒定或脉冲高压直流或高压交流电源的两个电极;光学光谱仪或质谱仪,能够记录来自两个电极之间的高压放电的发射光谱;镜面,位于毛细管后面或覆盖该毛细管一部分且位于光学光谱仪入口狭缝或连接光学光谱仪的光缆的对面。

[0009] 根据另一方面,提供了一种分析液体样品的元素组成的方法,该方法包括以下步骤:提供上述装置;以设定的流量将分析物溶液抽送通过装置,在此期间,在两个电极之间施加足以电沉积分析物的电位;将液体从毛细管中抽出,并在将溶液从毛细管抽出之前或之后停止施加直流电位;然后在电极之间施加高电压,引起产生诸如电弧、火花、辉光放电或等离子体的放电;记录高压放电期间产生的发射或质谱;抽送与电沉积步骤中使用的溶液相同的溶液或新溶液通过该毛细管,并施加极性与电沉积过程中使用的电位的极性相反的直流电位,去除任何残留的电沉积材料,从而清洁电极表面;并将溶液从装置抽出。

[0010] 根据又一方面,提供了一种用于分析液体样品的元素组成的装置,包括:穿过杯子或容器的底部突出的入口管;放置在该杯子或容器底部内的出口管;将液体抽入和抽出装置的抽送系统;放在入口管正上方的两个电极;电压源,例如直流电源或恒电位仪/恒电流仪和直流或交流高压电源;光学光谱仪或质谱仪,能够记录来自这两个电极之间的高压放电的发射或质谱;镜面,位于两个电极后面,且在该光学光谱仪的入口狭缝或连接该光学光谱仪的光缆的对面。

[0011] 根据本装置的又一方面,提供了一种用于分析液体样品的元素组成的方法,包括:提供上述装置;将液体抽入杯子或容器中,在此期间两个电极浸没在流动溶液的流体内;并在这两个电极之间施加电位,引起在电极表面上的分析物电沉积;随后中止抽送,这引起电极不再浸没在流动的液体流中并暴露在空气中;在这两个电极之间施加高电压,引起诸如电弧、火花、辉光放电或等离子体的放电;记录高压放电过程中产生的发射或质谱;抽送与电沉积步骤中使用的溶液相同的溶液或新溶液通过装置,并施加极性与电沉积过程中使用的电位的极性相反的直流电位,去除任何残留的电沉积材料,从而清洁电极表面;并将溶液从装置抽出。

## 附图说明

[0012] 现在将仅参考附图以示例的方描述实施方式,其中:

[0013] 图1a是利用透明毛细管和光学检测的装置的侧视图。

[0014] 图1b是利用透明毛细管和光学检测的装置的前视图。

[0015] 图1c是利用透明毛细管和光学检测的装置的顶视图。

[0016] 图1d是利用透明毛细管、光学检测和泵的装置的示意图,描绘了用于将液体抽入和/或抽出容器的阀和/或另一抽送系统,其中入口管和/或出口管浸没在液体中。装置的抽送系统连接到毛细管的入口管。

[0017] 图1e是利用透明毛细管、光学检测和泵的装置的示意图,描绘了用于将液体抽入和/或抽出容器的阀和/或另一抽送系统,其中入口管和/或出口管浸没在液体中。装置的抽

送系统连接到毛细管的出口管。

[0018] 图1f是利用透明毛细管、光学检测的装置的示意图,描绘连接到该毛细管入口的可逆抽送系统。只有入口管浸没在液体中,而出口管位于液体表面上方。

[0019] 图1g是利用透明毛细管、光学检测的装置的示意图,描绘连接到该毛细管出口的可逆抽送系统。只有入口管浸没在液体中,而出口管位于液体表面上方。

[0020] 图1h是透明毛细管的侧视图,其中光缆或光谱仪的入口狭缝以及镜子放在仅工作电极前面。

[0021] 图1i是透明毛细管的侧视图,其中光缆或光谱仪的入口狭缝以及镜子放在工作电极和对电极前面。

[0022] 图2是具有平端的工作电极的侧视图和具有尖端的对电极的侧视图,其中包括围绕电极的非导电且惰性涂层。

[0023] 图3是利用毛细管和质谱检测的装置的顶视图。

[0024] 图4a是利用盖子/容器的装置的前视图,示出了流动关闭并且没有液体流过装置的情况。

[0025] 图4b是利用杯子/容器的装置的前视图,示出了溶液流过装置的情况。

[0026] 图4c是利用盖子/容器的装置的顶视图。

[0027] 图5a是在用设备100施加放电期间获得的两个连续光谱;在12V下电沉积10分钟;将10ppb的Cd、Hg、Pb和Cr掺入130ppm(总硬度)自来水样品中(显示的光谱区域:204nm-500nm)。

[0028] 图5b是在用设备100施加放电期间获得的两个连续光谱;在12V下电沉积10分钟;将10ppb的Cd、Hg、Pb和Cr掺入130ppm(总硬度)自来水样品中(显示的光谱区域:204nm-265nm)。

[0029] 图5c是在用设备100施加放电期间获得的两个连续光谱;在12V下电沉积10分钟;将10ppb的Cd、Hg、Pb和Cr掺入130ppm(总硬度)自来水样品中(显示的光谱区域:275nm-343nm)。

[0030] 图5d是在用设备100施加放电期间获得的两个连续光谱;在12V下电沉积10分钟;将10ppb的Cd、Hg、Pb和Cr掺入130ppm(总硬度)自来水样品中(显示的光谱区域:360nm-433nm)。

## 具体实施方式

[0031] 便携式装置可以用于液体样品中的各种金属、准金属和非金属离子的检测。可以通过各种方法促进检测低浓度的分析物,包括但不限于先电沉积然后进行电化学检测。然而,电化学检测易于受到例如金属离子络合物的形成或其他物质的干扰,以及来自阳极/阴极溶出伏安法中宽峰的交叠的干扰。此外,电化学检测取决于溶液特性例如溶液pH。因此,可以期望的是,将预浓缩分析物的电沉积技术与充分解析的光谱测定检测相结合,使该方法专门用于用各种相关的分析物。还可以期望的是,该方法是自动、可现场部署的,并能够提供关于液体样品中金属离子浓度水平的在线分析且连续、无人值守的数据。

[0032] 为方便起见,描述中相同的附图标记表示附图中的相同结构。参考图1a至图1j,示出了用于分析液体样品的元素组成的装置的实施方式,并且通常由附图标记100标识。装置



100包括:能够记录放电的发射光谱的光谱仪108(图1c、图1h和图1i);由包括但不限于玻璃或石英的透明材料构成的毛细管109;可以在一端(图1d和图1f)连接到泵111且另一端通过连接器112连接到透明毛细管109的入口管110;通过连接器114连接到毛细管109且可以连接到泵111(图1e和图1g)的出口管113;两个电极——工作电极115和对电极116;上面安装有毛细管109的支承件117;支承件117中的上方安置毛细管109的孔118;放置在支承件117另一侧的孔118内的光谱仪108的光缆或者放置在孔118前面的该光谱仪108的入口狭缝;放置在毛细管后面或覆盖毛细管的一部分并且定位在光谱仪108入口狭缝或连接到该光谱仪108的光缆对面的镜面121(图1c、图1h和图1i);通过电连接器124和125连接到电极115和116的电缆122和123;将电缆122和123连接到直流电源/恒电位仪/恒电流仪或高压电源例如交流或恒定或脉冲直流高压电源的三通拨动开关126和127;内部安装支承件117的底座128。

[0033] 将溶液抽送通过本装置100持续在阳极或阴极电极的表面上沉积足够量的分析物所需的一段时间。在阴极沉积的情况下,分析物离子沉积在阴极电极的表面上。阳极沉积也是可以的。电沉积的持续时间取决于施加的电压、溶液的流量、方法的灵敏度以及溶液中分析物的浓度。较高的溶液流量、较高的电沉积电位和溶液中较高的分析物浓度将需要较少的电沉积时间。在此期间,通过恒电位仪/恒电流仪或直流电源向电极提供恒定电压或恒定电流。在此期间,高压电源断开。

[0034] 在电沉积步骤完成后,将溶液从毛细管109抽出。这可以通过从储液器129(图1d和图1e)抽出液体来实现,使得入口管110和/或出口管113不再浸没在液体中。这导致装置的抽送系统111将空气抽送到毛细管而不是液体中。如图1d和图1e所示,可以通过打开阀130、启动另一个泵130或通过其他构件来完成液体的排出。替选地,可以通过将泵的流动方向反转持续足以将所有溶液从毛细管109抽出的一段时间来将溶液从毛细管抽出。如图1f和图1g所示,可以使用可逆泵111。在此设置中,入口管110可以放在被分析的液体内部,而出口管113可以放在液体表面131上方,以便在可逆泵111的流动方向反转时排空毛细管109。该可逆泵可以连接到该毛细管的入口或出口。在将溶液抽出该毛细管之后,三通拨动开关126和127(图1a)会将电路重定向到交流或到恒定或脉冲直流高压电源。高压电源在电极115和116之间施加高电压并产生诸如电弧、火花、辉光放电或等离子体的放电。在两个电极115和116之间施加脉冲直流放电可以通过允许电极周期性地冷却来减少电极的过热,并因此减少电极的腐蚀。它还可以用于通过触发的数据采集来调制相关信号以改善信噪比。

[0035] 放电使沉积在电极表面115和/或116上的分析物蒸发、雾化和激发,并由光谱仪记录得到的原子发射光谱。光学光谱仪的入口狭缝可以放置在支承件117中的上方装有透明毛细管的孔118的正后方。替选地,连接到光学光谱仪的光缆可以放置在孔118内并且用于收集放电期间发出的光。围绕毛细管110一部分的平面镜、凹面镜或镜面121(图1c)可以放置在孔118的对面,并用于把放电发射的光反射到光缆中或直接反射到光谱仪的109入口狭缝,从而提高进入光谱仪的光通量,增加装置的灵敏度。如图1h所示,光缆或光谱仪的入口狭缝109可以放置在被监测电极(工作电极)115电活性端的正前方而不是在未被监测的电极(对电极)116的前方。而且,镜子121的边缘可以被监测电极(工作电极)115表面的正下方延伸或可以不在被监测电极(工作电极)115表面的正下方延伸,并且可以位于未被监测的电极(对电极)116的表面上方。替选地,如图1i所示,如在同时监测阳极和阴极沉积两者期

间所需的,光缆或光谱仪入口狭缝109以及镜子121可以放置在两个电极的电活性端部的前面。如图1h所示,被监测的电极115的电活性表面(工作电极)可以是平的,以提高光缆或光谱仪入口狭缝处的光收集效率。另外,对电极的电活性表面可以是尖的,以将放电引导到工作电极的整个电活性表面。

[0036] 入口管110、出口管113以及连接器112和114应该由不会浸出被检测的金属或其他离子的材料制成。

[0037] 工作电极115和对电极116可以由各种材料构成,包括但不限于石墨、石墨复合材料、碳纳米管、石墨烯、富勒烯、钨、钼、铂、铌、金、铝、铯、钇、钛、钽或其氧化物以及复合电极或由沉积在固体电极表面上的薄膜组成的电极。对电极116或工作电极115的与溶液接触的部分可以被非导电且惰性涂层覆盖或可以不被非导电且惰性涂层覆盖,非导电且惰性涂层包括但不限于特氟隆Teflon涂层或其衍生物,仅留下电活性电极末端暴露。涂层的目的是消除除电极末端之外的电极表面上的电沉积。图2描绘了由惰性涂层202覆盖的电极201,仅留下电极的末端暴露。在平端电极的情况下,只有平表面暴露,而在尖端电极的情况下,尖锐的端头可能未被涂层覆盖。

[0038] 在数据采集步骤完成之后,将新溶液或在电沉积步骤中使用的相同溶液抽送通过毛细管,并在两个电极之间施加相反极性的电压以除去任何剩余的电沉积材料从而清洁电极表面。如图1f至图1g所示,可以通过与电沉积步骤期间的相同方式抽送液体通过毛细管而使用相同的溶液。替选地,如图1j所示,这可以通过利用第二储液器133和可逆抽送系统134来完成,可逆抽送系统134用于将液体从第一储液器129抽送到第二储液器133或者将液体从第二储液器133抽送到第一储液器129。因此,在放电步骤和信号获取步骤之前,液体从第一储液器129抽送到第二储液器133。在数据采集步骤完成之后,来自第二储液器133的溶液被抽送回第一储液器129,并在清洁步骤期间抽送通过毛细管109。替选地,可以在清洁步骤期间通过在图1d和图1e所示的布置中抽送新溶液通过毛细管109来使用新的溶液。在清洁步骤完成之后,通过打开一个阀或启动图1d至图1g和图1j中的抽送系统130或135,将溶液从储液器中抽出并准备用于下一个分析循环。可以使用单个阀或抽送系统将液体抽入和抽出图1d至图1g中的储液器129,替选地,可以使用单独的阀或抽送系统将液体抽入和抽出储液器129。

[0039] 如果电极被腐蚀或者毛细管表面被溶液或放电组件污染,则可以周期性地更换垂直支承件117以及连接的毛细管109、电极115和116、连接器112和114以及入口管110和出口管113。因此,支承件117上的组件可以被认为是消耗品。

[0040] 尽管实施方式100的以上描述涉及通过光学光谱仪的检测,但是本领域技术人员将理解,质谱(MS)检测也是可以的。图3示出了与装置100类似但利用质谱检测的装置的实施方式,并且由附图标记300标识。如在装置100中一样,两个电极310和311放置在毛细管312内。在装置中,沿毛细管放置在任何位置的T形毛细管312或T形连接器312连接到质谱仪入口316。阀317放置在T形毛细管或T形连接器312与质谱仪316之间,并允许分析物溶液在关闭位置下流出出口管315,以及在打开位置下对放电期间产生的离子采样用于质谱分析。由于在该实施方式中使用质谱检测,所以毛细管或T连接器312不需要由透明材料构成。

[0041] 转到图4,示出了用于分析液体样品的元素组成的装置的替代实施方式,并且通常由附图标记400标识。装置400类似于先前描述的装置100。然而,在该实施方式中,阳极410

和阴极411电极位于入口管412的上方并与之垂直,溶液被抽送通过入口管412。入口管412和出口管413放置在杯子或容器414内。该配置相比于图1所示的配置的优点主要在于避免毛细管109任何可能的污染。

[0042] 如图4a至图4b所示,阳极410和阴极411放置在入口管412的上方并与之垂直。该入口管可以由玻璃、石英、塑料、陶瓷或任何不会浸出金属或其他离子的非导电材料制成。当液体流过该入口管时,电极410和411的尖端浸没在溢流液体中,如图4b所示。在此期间,在阴极电沉积的情况下,分析物电沉积在阴极411的尖端表面上,或者在阳极电沉积的情况下,电极沉积在阳极410的尖端上。而且,溶液通过出口管413抽出杯子/容器414。在足以在电极表面上沉积足够量的分析物的一段时间之后,中止液体流动。实现的方式可以是停止泵,并允许液体通过重力或通过反转类似于图1d描述的抽送系统中的可逆泵的流动,从杯子中排出。替选地,这可以通过打开一个阀或通过打开另一个泵,移除浸没入口管的液体来实现。然后电极410和411不再浸没在液体中。三通拨动开关415和416会将电路从直流电源或恒电位仪/恒电流仪重定向到高压交流或恒定或脉冲高压直流电源。从放电发射的光发射信号或放电组件的质谱分别由光学光谱仪或质谱仪检测。光缆、光学光谱仪的入口狭缝或质谱仪取样器孔口或入口管417距离放电一定距离放置,该距离足以记录来自放电的发射信号或对放电产生的离子进行取样。对于装置100,可以通过将液体抽送通过装置,并施加与电沉积步骤期间施加的电极极性相反的电位,从电极移除任何剩余的电沉积材料。电沉积循环之后是放电和光谱检测,然后可以以期望的频率和自动方式重复清洁步骤,用于在线检测应用。

[0043] 如图4a至图4c所示,电极410和411通过电连接器418和419以及电缆420和421连接到直流电源/恒电位仪/恒电流仪或直流或交流高压电源。

[0044] 如图4c所示,平面或凹面镜422可以放置在放电的前面并且在光缆417或光学光谱仪的入口狭缝417的对面。如在装置100中一样,镜子用于将光反射回光学光谱仪,从而提高进入光谱仪中的光通量,提高装置的灵敏度。

[0045] 如在装置100中一样,阴极410和阳极411电极可以由各种材料构成,包括但不限于石墨、石墨复合材料、碳纳米管、石墨烯、富勒烯、钨、钼、铂、铌、金、铝、铈、钕、钛、钽或其氧化物以及复合电极或由沉积在固体电极表面上的薄膜组成的电极。阴极410或阳极411电极可以被非导电且惰性涂层覆盖或可以不被非导电且惰性涂层覆盖,上述非导电且惰性涂层包括但不限于特氟隆Teflon涂层或其衍生物,仅留下电极的末端暴露,如图2所示。

[0046] 图5a至图5d示出了在使用图1中所示的设备对掺入10ppb的Cd、Hg、Pb和Cr的4L自来水样品进行10分钟电沉积之后施加高压放电期间所获得的两个连续光谱。镉、汞、铅和铬被列入世界卫生组织的对人体健康有最大忧患的有毒化学品清单。水样从当地住宅水龙头(加拿大安大略省Woodbridge)收集,总硬度为130ppm。含有超过120ppm总当量CaCO<sub>3</sub>的水被认为是硬水。用于获得图5a至图5c中的光谱的电沉积电位为12V。较硬的水样(含有较高浓度的总当量CaCO<sub>3</sub>)具有较高的电导率,因此需要较低的电沉积电压,而较软的水样需要较高的电沉积电压。从图5a至图5d中的光谱获得的对于Cd、Hg、Pb和Cr的估计检测限(3 $\sigma$ )分别是0.03ppb、0.2ppb、0.3ppb和0.2ppb。美国环境保护署(US EPA)的在饮用水中Cd、Hg、Pb和Cr的最大允许浓度分别为5ppb、2ppb、15ppb和100ppb。世界卫生组织针对饮用水制定的指标针对Cd、Hg、Pb和Cr分别为3ppb、1ppb、10ppb和50ppb。加拿大卫生部的饮用水指标允许如

下最大浓度:5ppb的Cd、10ppb的Pb、1ppb的Hg和50ppb的Cr。应注意,获得的检测限取决于电沉积时间以及样品体积,因此可以通过延长电沉积时间和/或增加样品体积来改善检测限。因此,由图1中的装置获得的检测限足以同时监测饮用水中这些重金属的浓度。应该注意的是,也可以通过该方法分析能够通过电极表面上的电沉积进行预浓缩的其他金属。

[0047] 图1至图5中描述的装置优于现有技术的装置之处在于,可以按原样分析样品,而不使用任何化学改性剂,如ICP-OES、ICP-MS或Webb等人(US 7,929,138 B1)描述的环境大气辉光放电方法所要求的强酸和浓酸。这减少了成本、废物处理问题以及将污染物引入样品的可能性。此外,光谱化学检测步骤避免了电化学检测方法遇到的干扰问题。电化学检测方法比光谱化学检测方法更容易受到干扰,原因是阳极/阴极溶出伏安法中的峰比光谱峰更宽并因此易于交叠。另外,电化学检测方法中遇到的峰值电位取决于样品组成,例如溶液pH。此外,在装置100、300和400中使用的电化学预浓缩步骤使ICP-MS和ICP-OES中遇到的基质效应问题最小化,基质效应问题是由于大量存在且易于电离的元素(例如钙和镁)抑制分析物的电离而引起的。本装置简单、便宜、易于自动化操作、可现场部署,并且可用于无人值守在线水质监测。样本和数据分析中涉及的所有步骤都可以自动化,并且在微控制器和/或计算机的控制下。如果被监测的一种或多种分析物的浓度超过设定限度,则可以将样品分析期间获得的数据转移到一个或多个计算机或云网络以进行数据记录和警报。

[0048] 尽管已经描述了实施方式,但是本领域技术人员将理解,在不脱离由所附权利要求限定的范围的情况下,可以进行变化和修改,而且应根据整体的描述给予权利要求范围最广泛的解读。

[0049] 例如,尽管装置100、300和400的上述描述包括单独的电压/电流源以用于电沉积和放电步骤,但是通过施加相同的直流高压电源供应的高压来执行电沉积和放电步骤的装置变化也是可以的。

[0050] 专利文献

[0051] US 7,929,138 B1 4/2011 Webb et al.

[0052] 非专利文献

[0053] Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis;G.March,T.Dung Nguyen,B.Piro;Biosensors,5,pp.241-275 (2015) .

[0054] Bringing part of the lab to the field:On-site chromium speciation in seawater by electrodeposition of Cr(III)/Cr(VI) on portable coiled-filament assemblies and measurement in the lab by electrothermal,near-torch vaporization sample introduction and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry;H.Badiei,J.McEnaney,V.Karanassios;Spectrochimica Acta Part B,78,pp.42-49 (2012)

[0055] Taking part of the lab to the sample:On-site electrodeposition of Pb followed by measurement in a lab using electrothermal,near-torch vaporization sample introduction and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry;H.Badiei,C.Liu,V.Karanassios;Microchemical Journal,108,pp.131-136 (2013)

[0056] Developing electrodeposition techniques for preconcentration of ultra traces of Ni,Cr and Pb prior to arc atomic emission spectrometry determination;N.Mashkouri Najafi,M.Eidizadeh,S.Seidi,E.Ghasemi,R.Alizadeh; Microchemical Journal,93,pp.159-163 (2009)

[0057] Determination of heavy metals by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite probe;J.Komarek,J.Holy; Spectrochimica Acta Part B,54,pp.733-738 (1999)

[0058] Determination of Heavy Metals in Seawater by Atomic Absorption Spectrometry after Electrodeposition on Pyrolytic Graphite-Coated Tubes; G.E.Batley and J.P.Matousek;Analytical Chemistry,49,pp.2031-2035 (1977)

[0059] United States Environmental Protection Agency,Lead and Copper Rule (LCR),and National Primary Drinking Water Regulations for Lead and Copper 40 CFR Parts 9,141 and 142,January 12 2000

[0060] In:Guidelines for drinking-water quality[electronic resource] incorporating first addendum,3rd ed.,Recommendations,vol.1,World health Organization,2006.

[0061] Guidelines for Canadian Drinking Water Quality,Health Canada, Dec.2010.

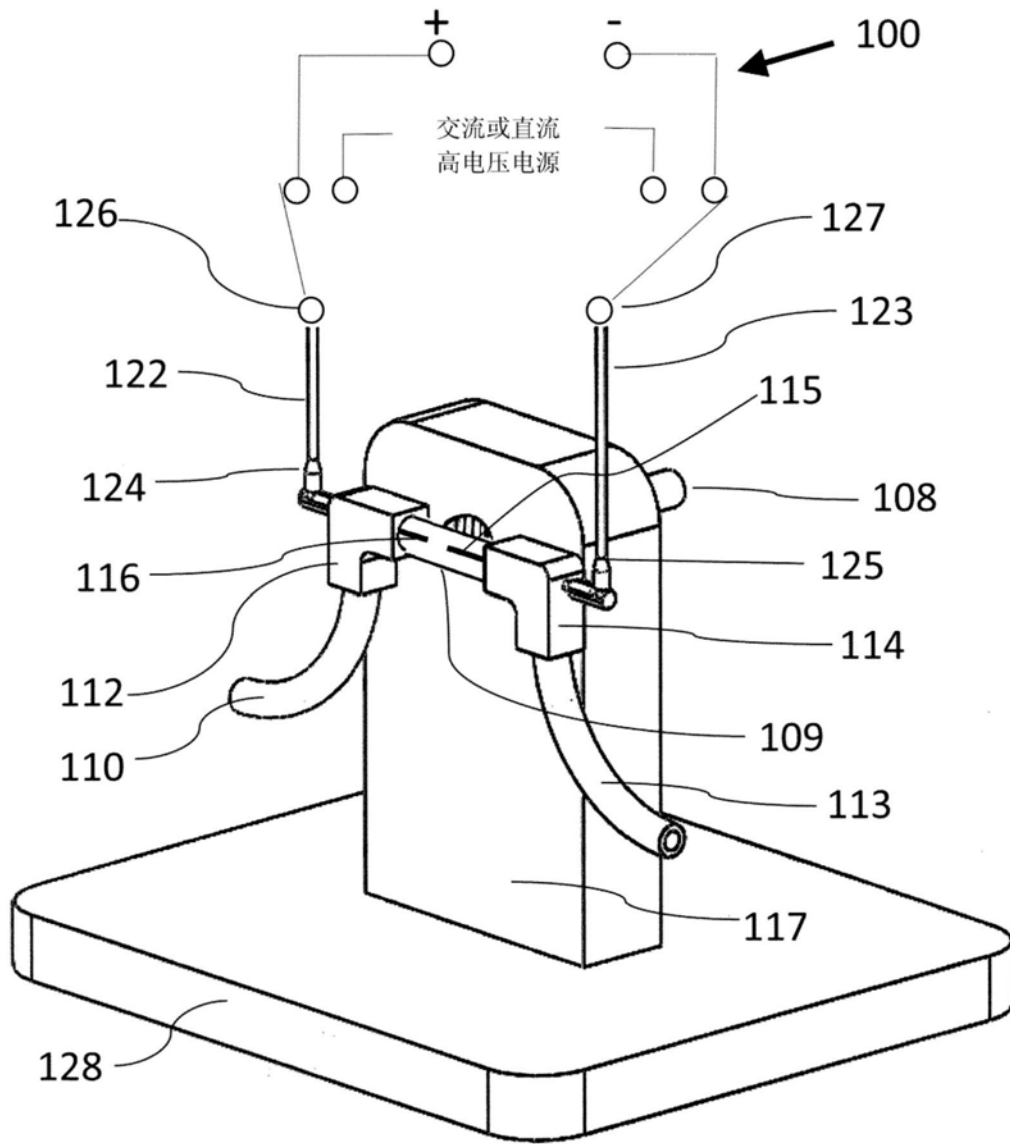


图1A

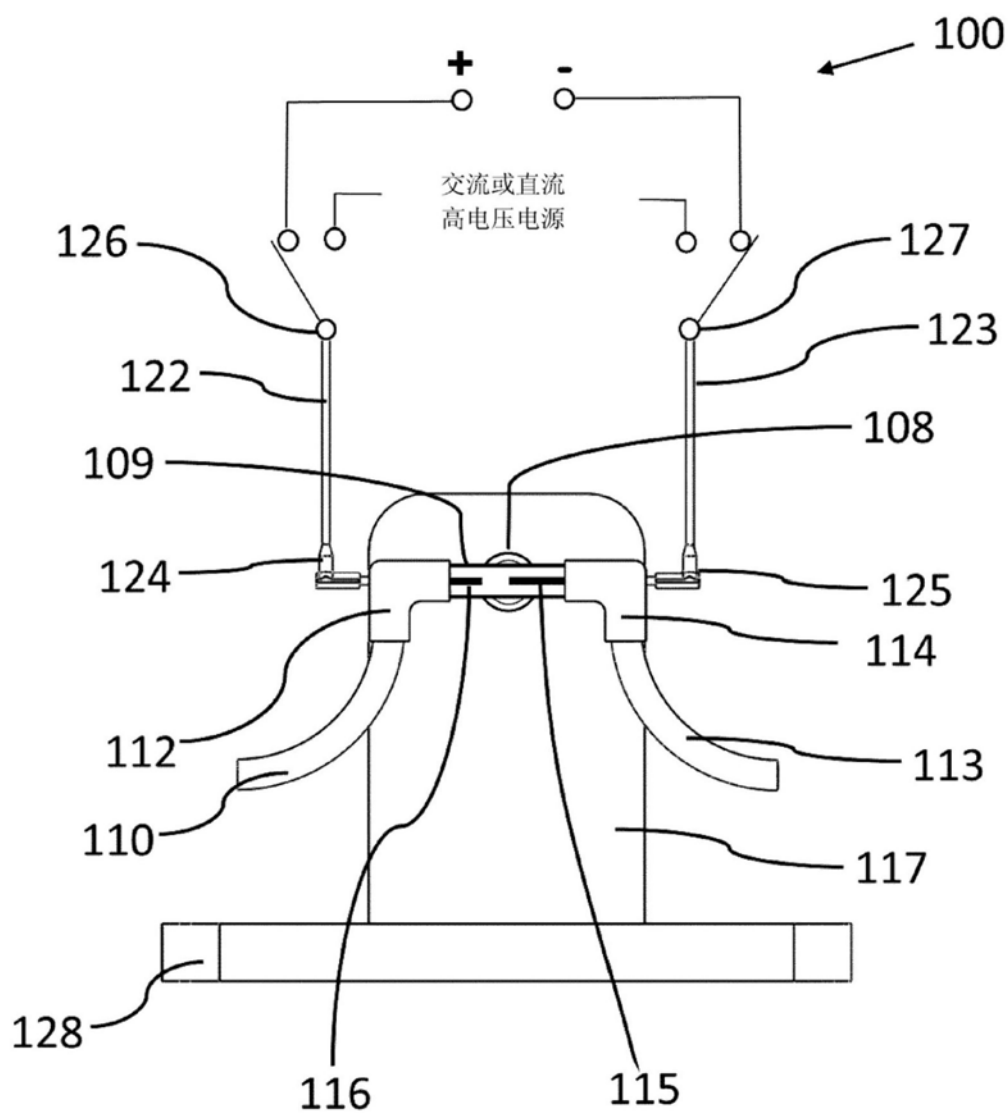


图1B

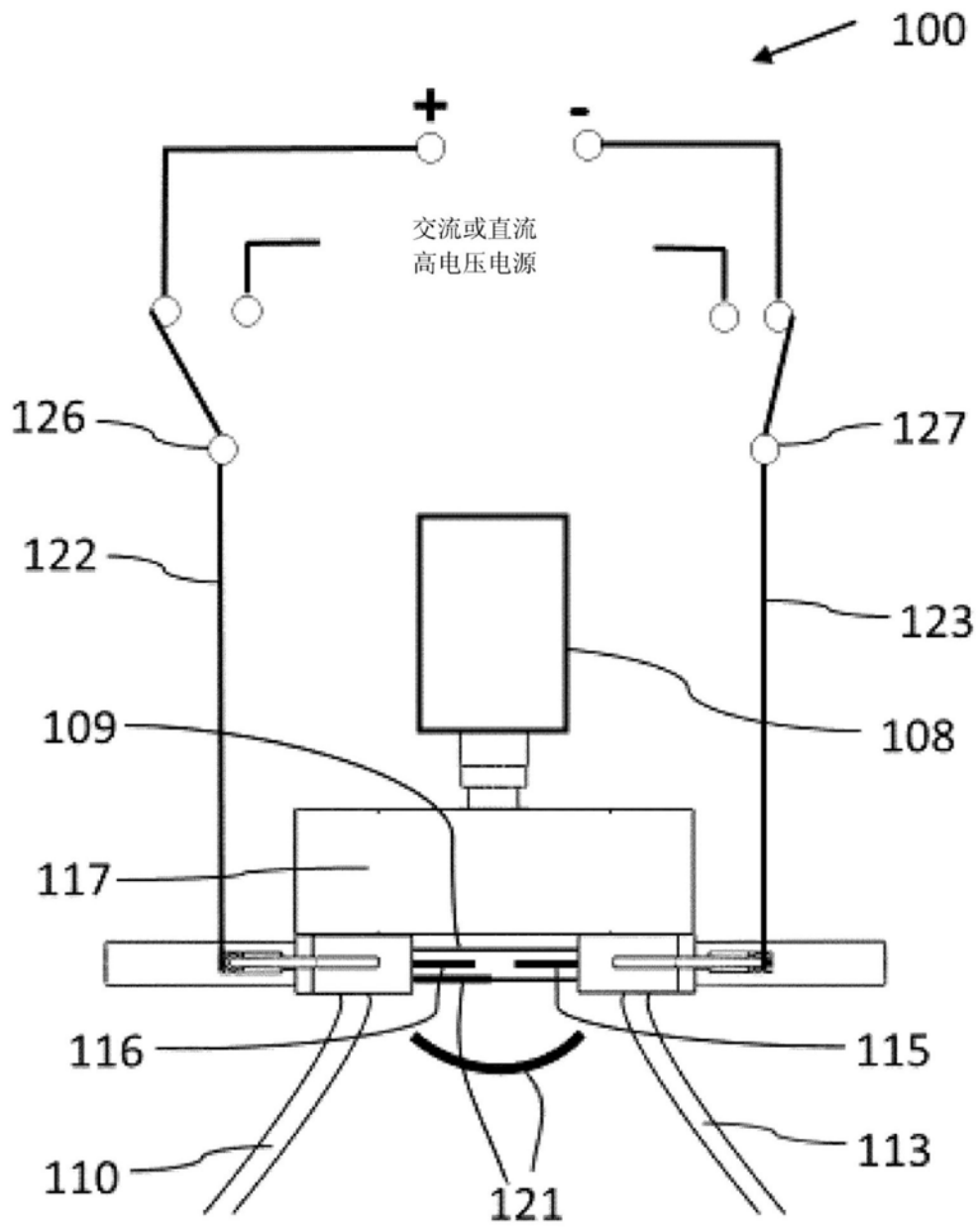


图1C



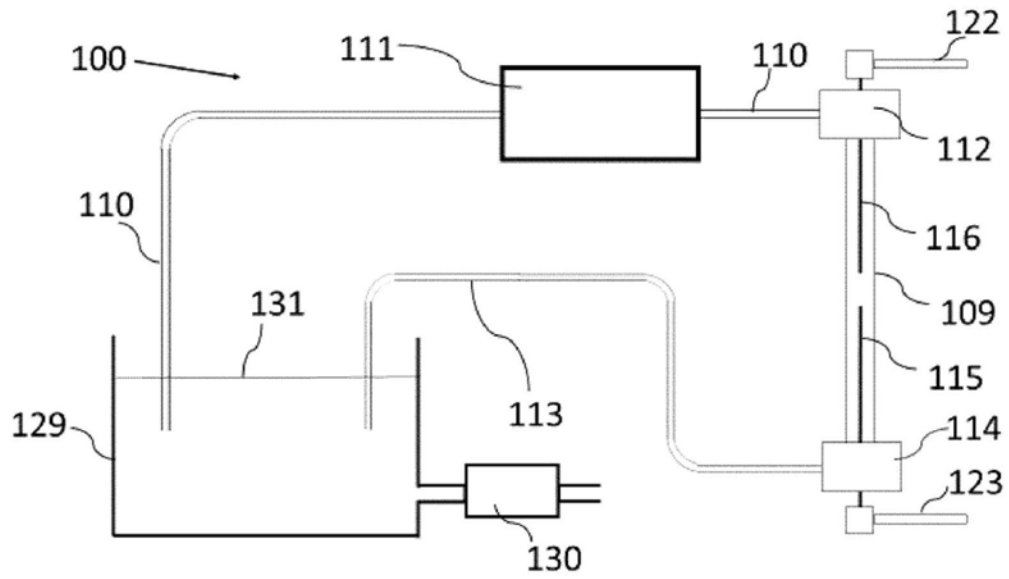


图1D

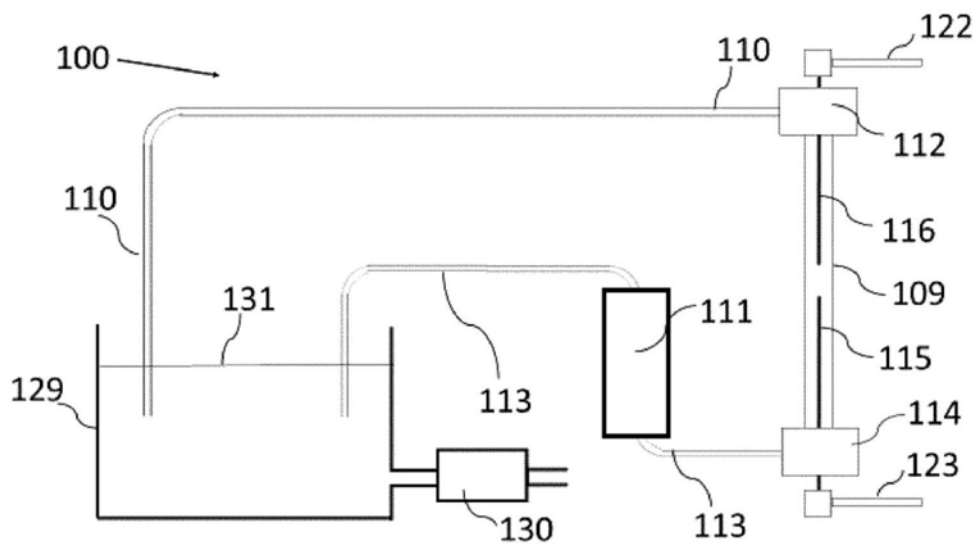


图1E

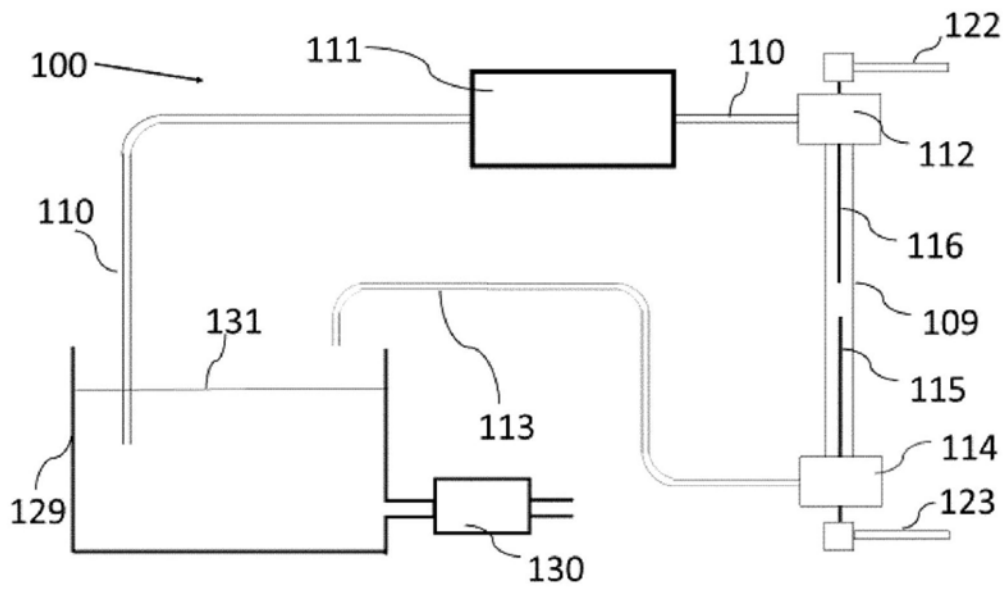


图1F

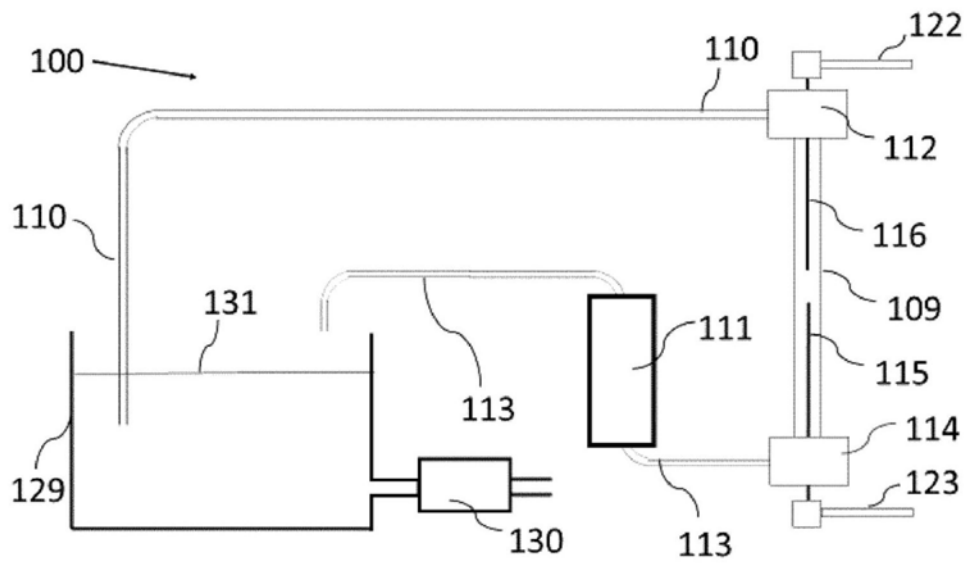


图1G

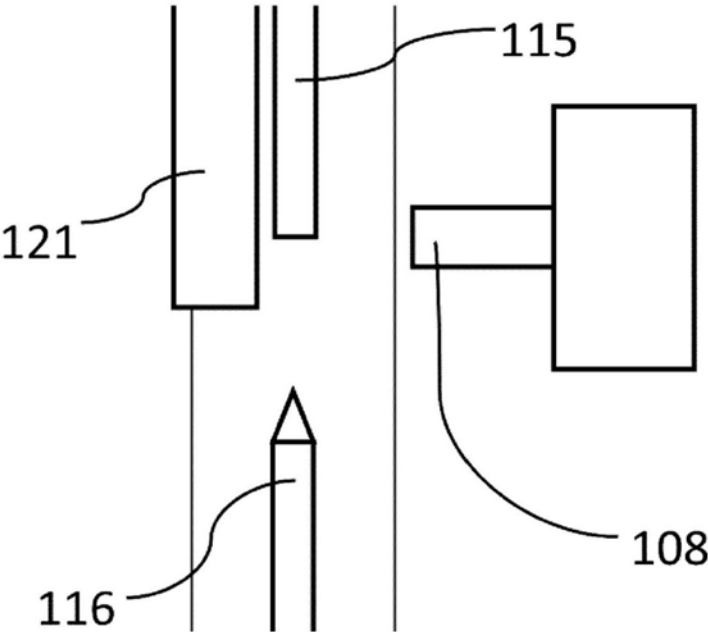


图1H

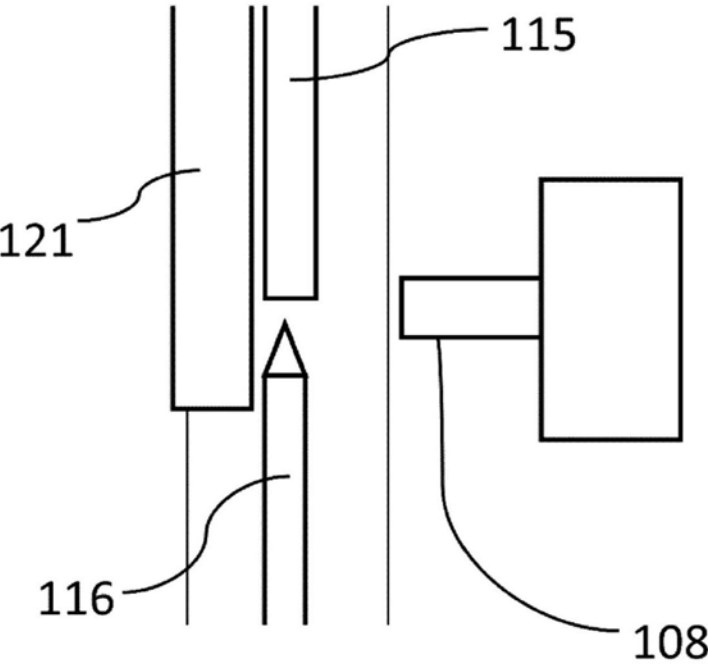


图1I

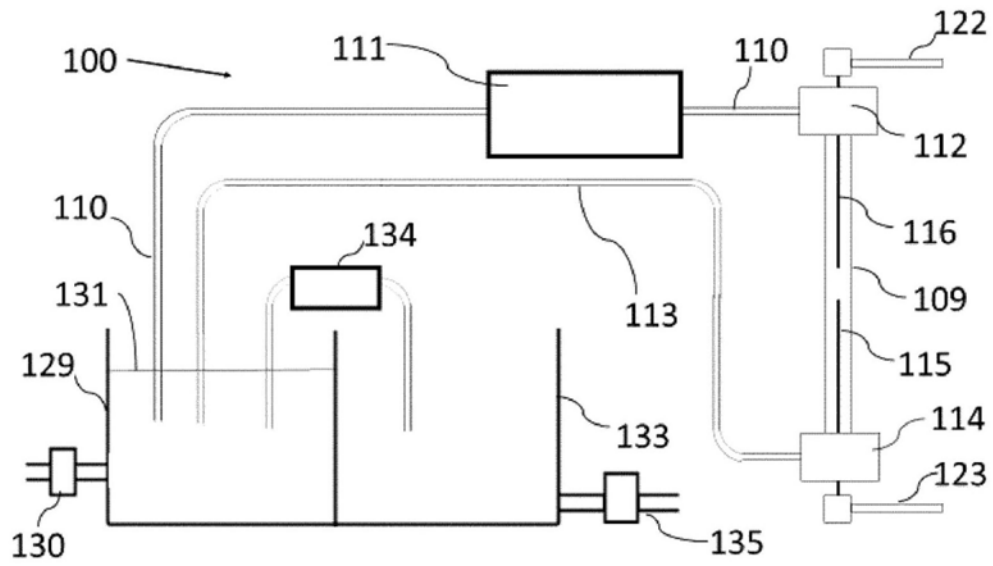


图1J

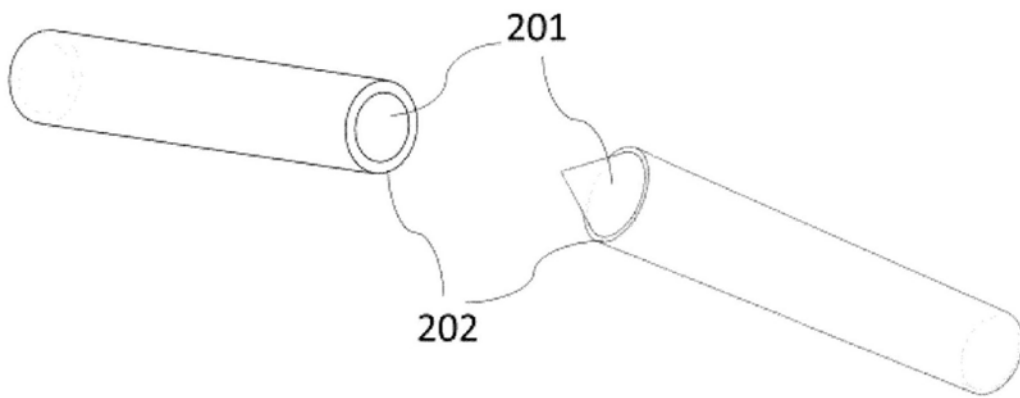


图2

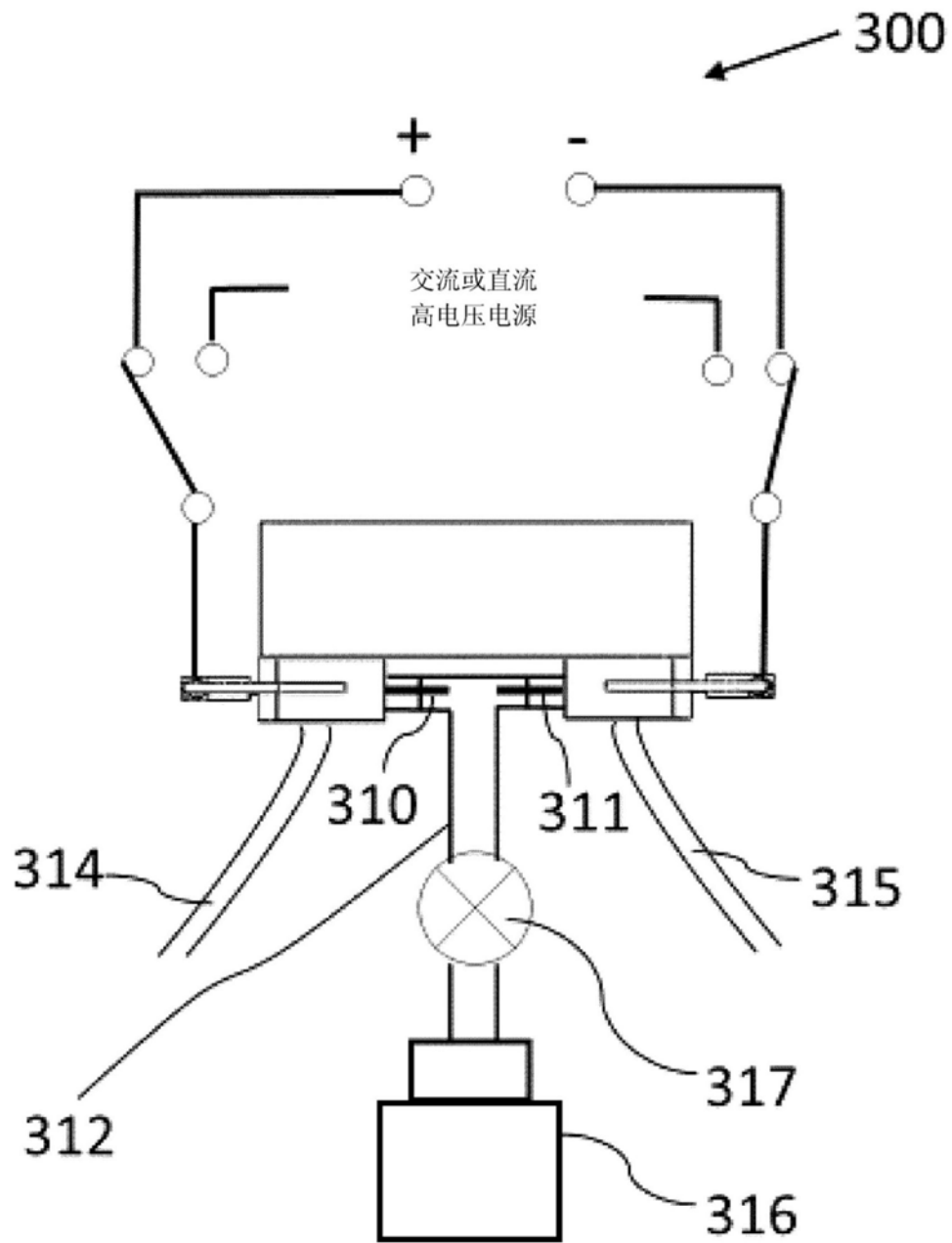


图3

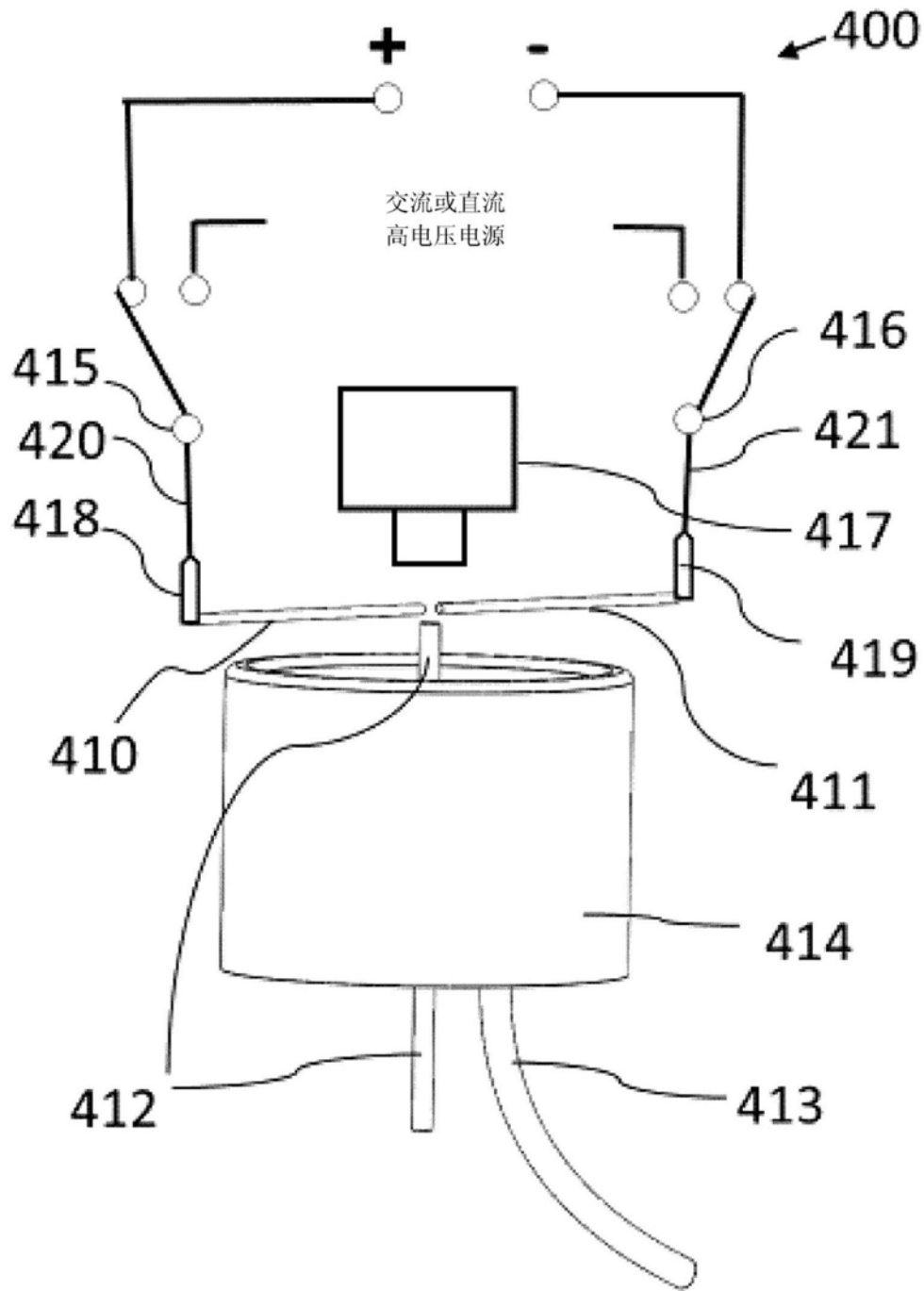


图4A

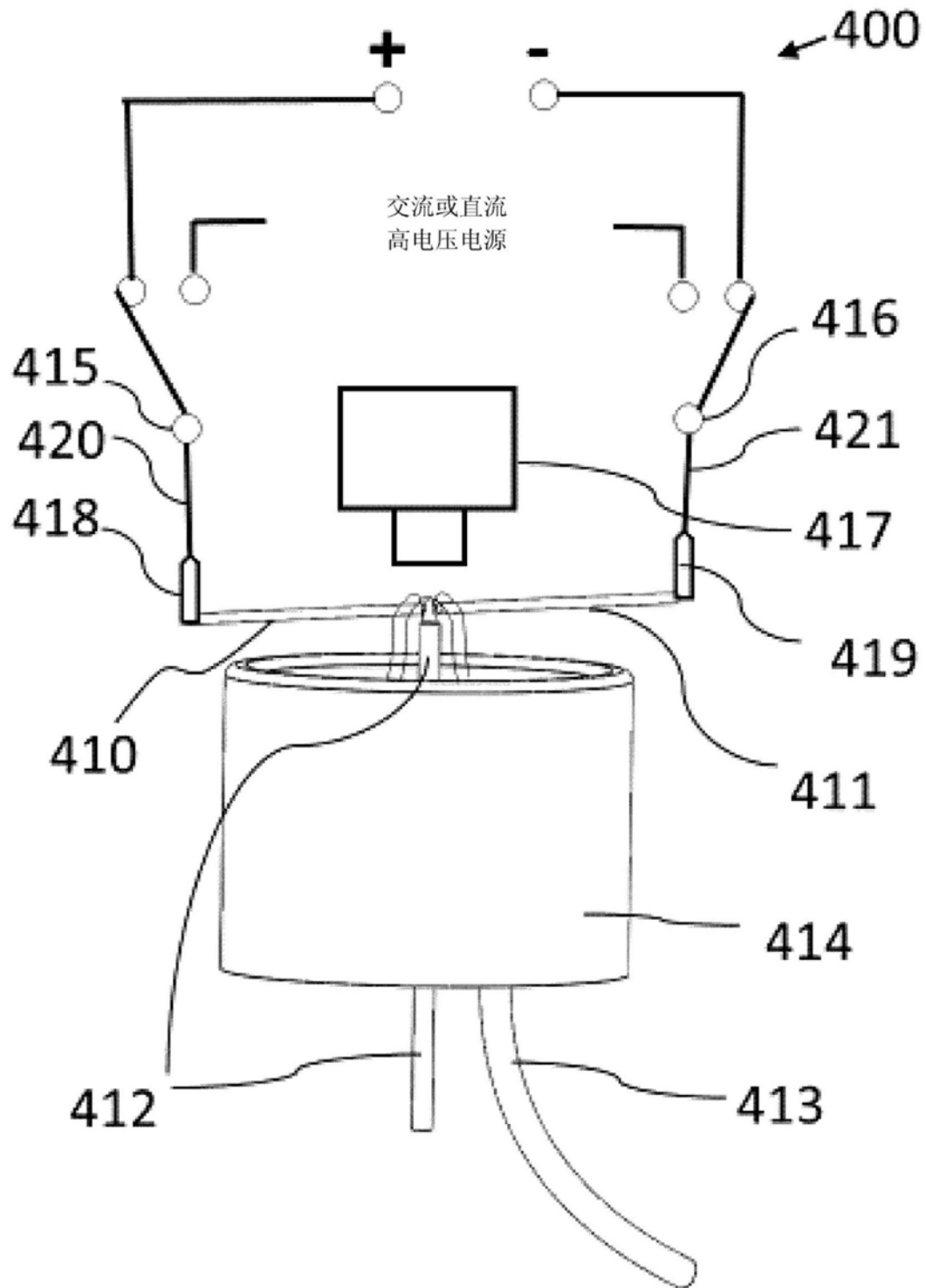


图4B

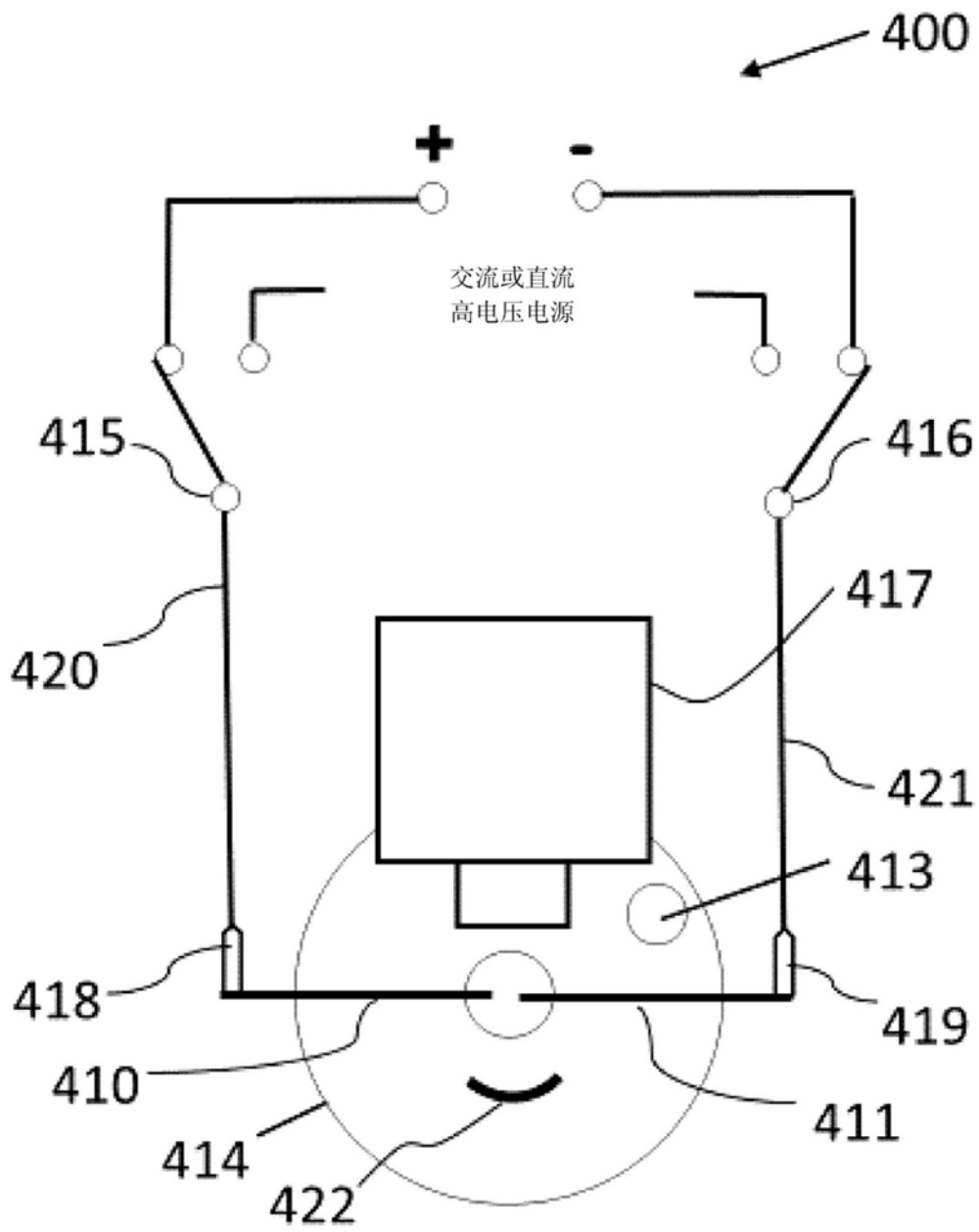


图4C



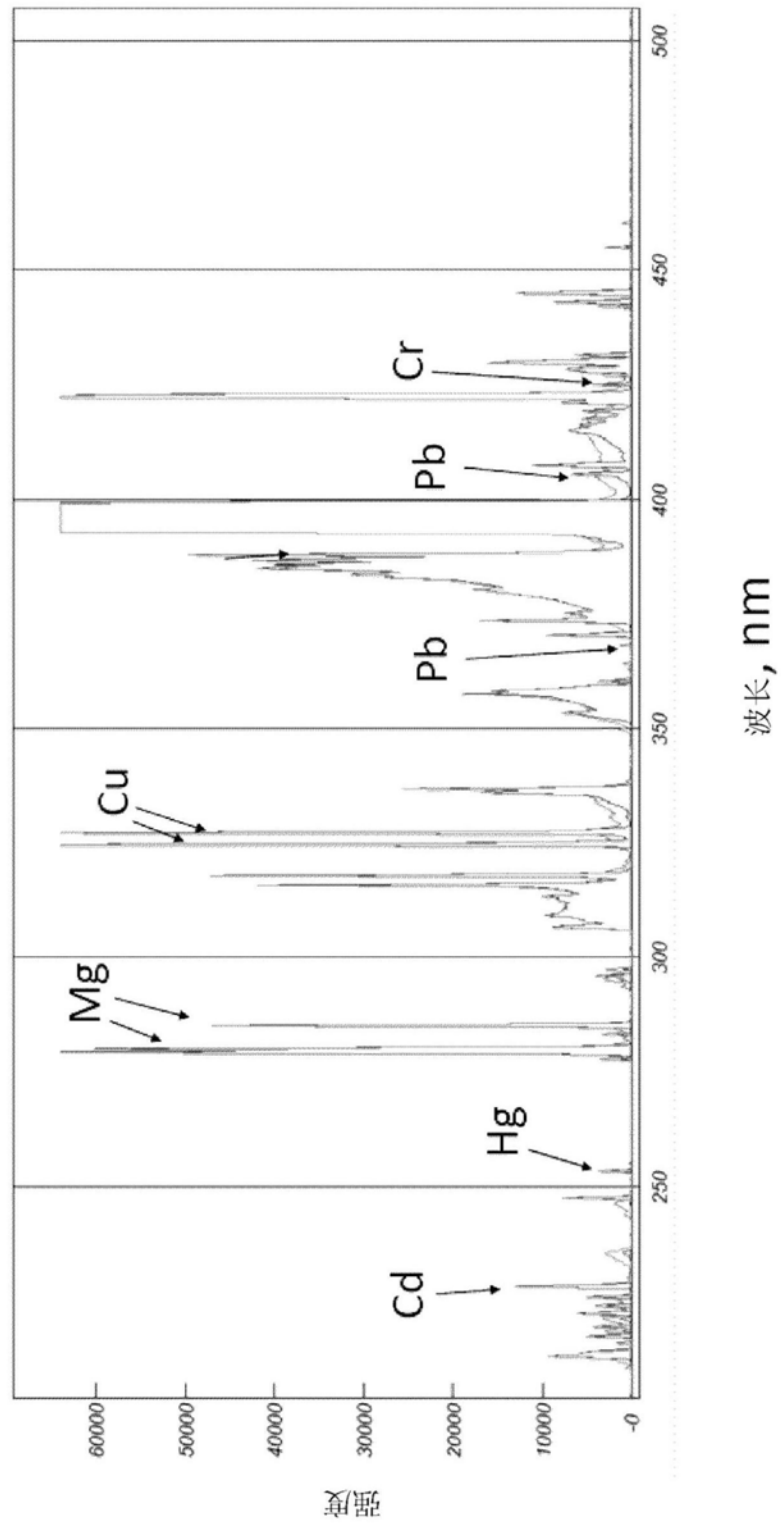


图5A

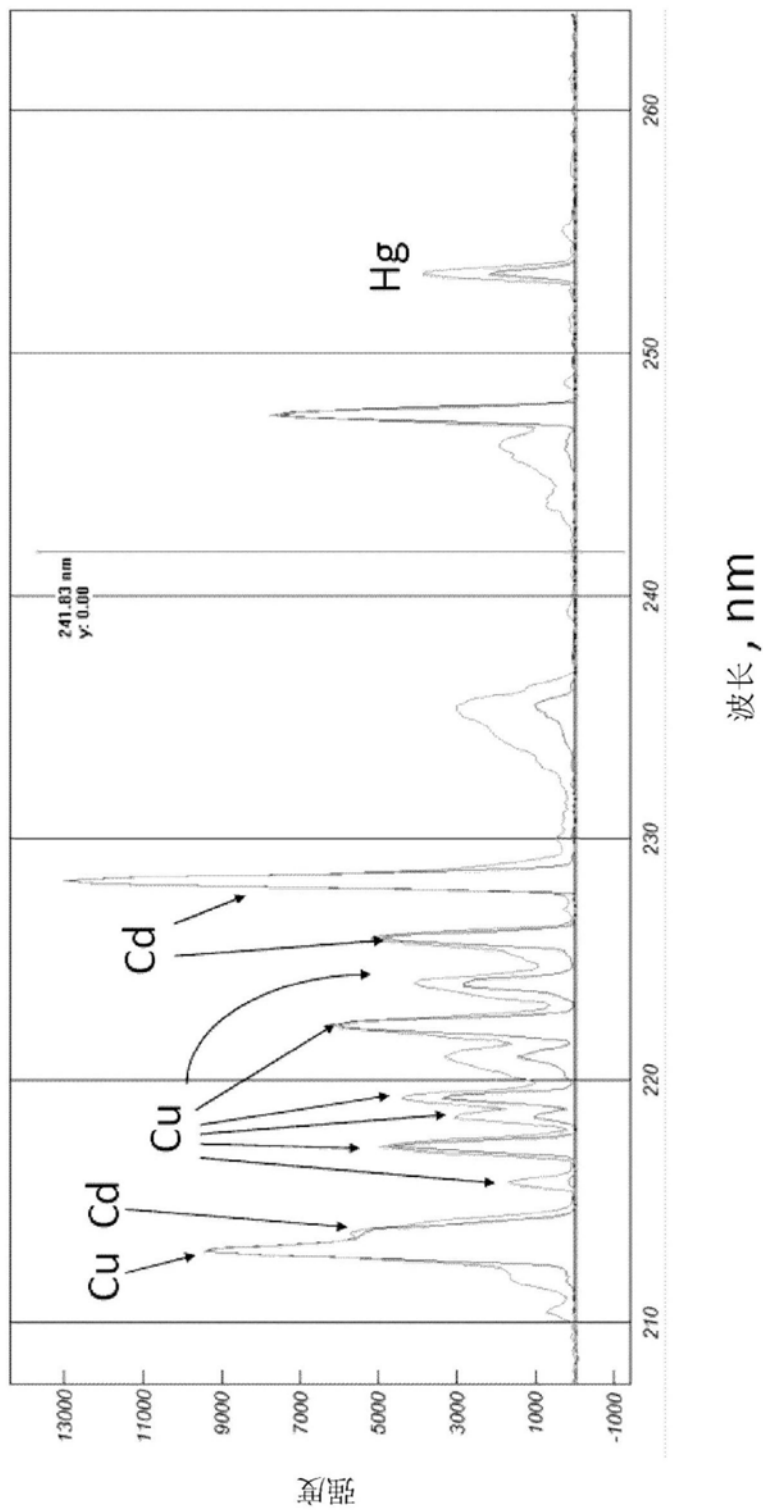


图5B

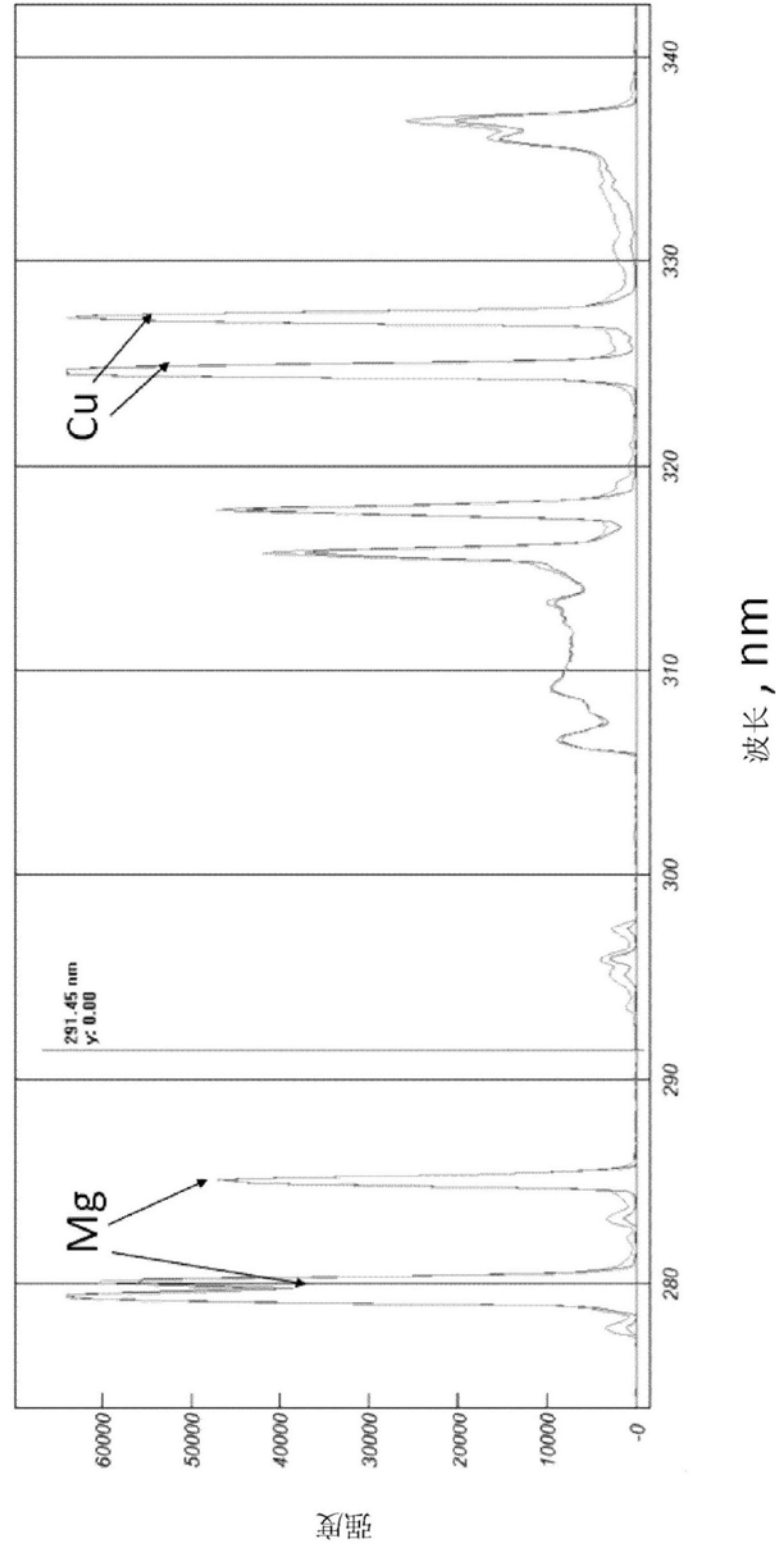


图5C

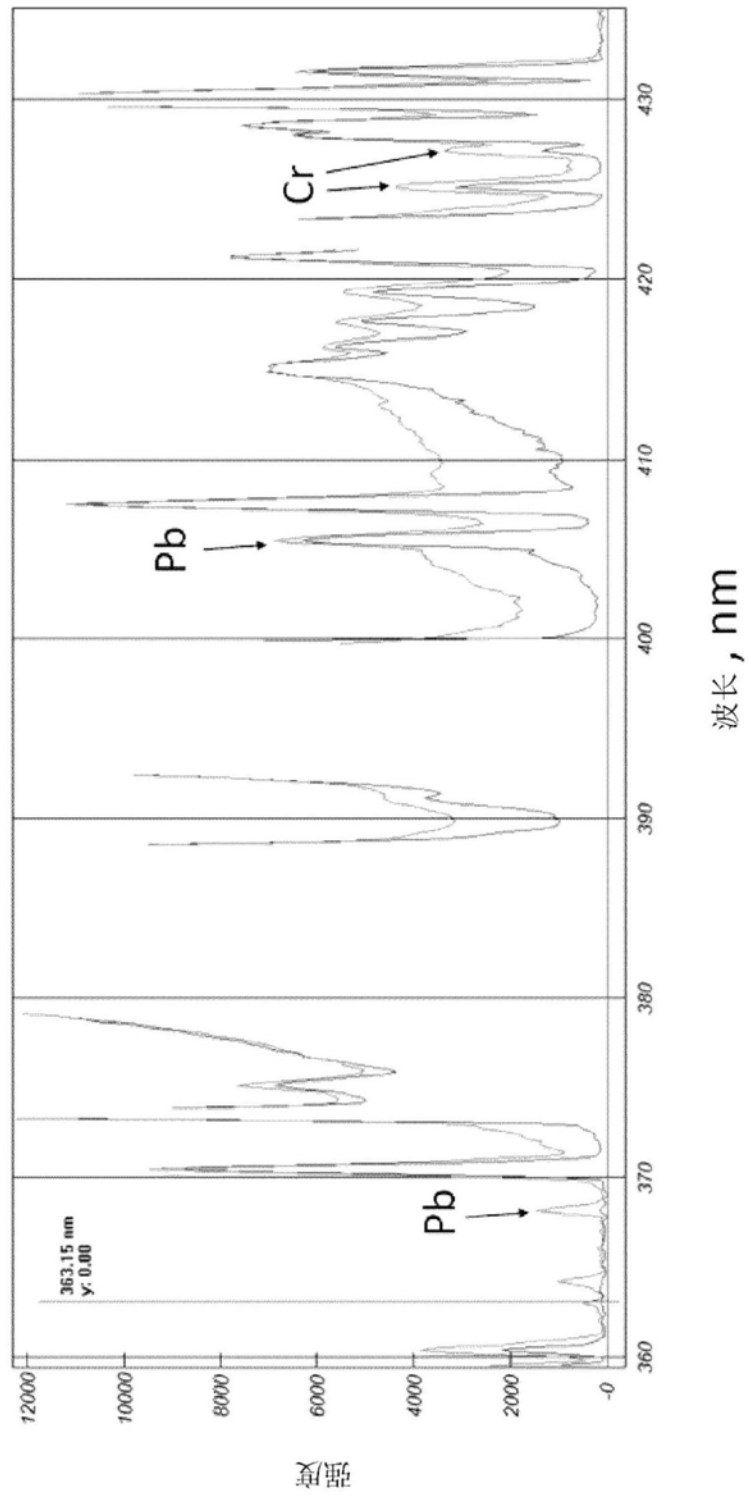


图5D