

密闭微波消解 ICP - AES法测定大气颗粒物中金属元素

邓继¹,陈国海²,郑晓红²,陈丰²,马微²,刘芳²

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院,上海 200237; 2 上海市环境监测中心,上海 200030)

摘要:采用过氯乙烯滤膜采集、密闭微波消解、电感耦合等离子体发射光谱法测定大气颗粒物中铅、镍、铬、铜、铁、锌、锰、钡、镉,优化了试验条件。方法线性良好,各元素的检出限在 0.001 mg/L ~ 0.01 mg/L 之间,滤膜样品测定的 RSD 为 0.6% ~ 2.9%,加标回收率为 96.0% ~ 105%。

关键词:金属元素;微波消解;ICP - AES法;大气颗粒物

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)01-0028-03

Determination of Metals in Atmospheric Particles by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Microwave Digestion

DENG Ji¹, CHEN Guo-hai², ZHENG Xiao-hong², CHEN Feng², MA Wei², LIU Fang²

(1. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Environment Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: The method was established for determining lead, nickel, chromium, copper, iron, zinc, manganese, barium and cadmium in atmospheric particulates by ICP - AES with microwave digestion and perchloroethylene filter collection of the samples. The experimental conditions were optimized to produce the following results: good linearity, the detection limits of all elements from 0.001 mg/L to 0.01 mg/L, the RSDs of the filter samples from 0.6% to 2.9%, the recoveries from 96.0% to 105%.

Key words: Metallic element; Microwave digestion; ICP - AES; Atmospheric particles

大气总悬浮颗粒物是大气中粒径 100 μm 的颗粒物,是我国大多数地区空气中的首要污染物,除对生物界产生直接的物理性伤害外,还会产生间接的化学危害,并可造成严重的二次污染。大气颗粒物组分复杂,需测定多个项目^[1],其中包括多种金属元素,目前的测定方法有 X - 射线荧光光谱法^[2]、中子活化分析法^[3]、原子吸收光谱法^[4-5]等。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽和同时测定多种金属元素等优点^[6],已在多个领域得到广泛应用。今采用过氯乙烯滤膜收集样品,密闭微波消解 ICP - AES法^[10-13]测定大气颗粒物中的铅、镍、铬、铜、铁、锌、锰、钡、镉,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

RI S 1000 型 ICP 光谱仪,美国 TJA 公司; TH - 1000C 型大流量 TSP 采样器,武汉天虹公司;微波消解仪,意大利 M LESTONE 公司。

100 mg/L 铅、镍、铬、铜、铁、锌、锰、钡、镉混合标准溶液,美国 SPEX 公司;过氯乙烯滤膜;硝酸、盐酸、高氯酸、双氧水,优级纯;试验用水为去离子水。

1.2 样品采集

用 TH - 1000C 型大流量 TSP 采样器和过氯乙烯滤膜采集样品,采样流量为 1.050 L/min,采样中应防止滤膜被冲破。从早上 9:00 开始采样,累积采集时间为 12 h,采样完毕,尘面朝里对折两次成扇形,编号保存,同时记录气温和气压。

1.3 样品预处理

收稿日期:2008 - 07 - 24;修订日期:2008 - 11 - 25

作者简介:邓继(1984—),男,湖北荆门人,硕士,主要从事大气颗粒物研究。

1.3.1 微波消解

用塑料镊子将剪下的试样滤膜放入干净的 Teflon - TFM 样品消解罐中,加入少许水润湿,再依次加入 2 mL 硝酸、6 mL 盐酸、0.25 mL 双氧水,轻轻摇动消解罐,使样品完全被酸浸没。放置一段时间后加顶盖和容器盖,置于有排气管的转子上,排气管与消解罐相连,消解罐对称放置,设置消解程序。消解完毕,待消解罐冷却,将消解液过滤并定容至 50 mL 待测。

1.3.2 电热板消解

取试样滤膜置于烧杯中,加入 50% 盐酸溶液 10 mL,盖上表面皿,在通风橱内放置过夜。次日在电热板上慢慢加热至起泡停止,冷却后加入 2 mL 高氯酸,蒸发至近干。冷却后,加入 10 mL 水和 50% 盐酸溶液 2 mL 溶解残渣,再加入 50% 硝酸溶液 10 滴,移入 50 mL 容量瓶中,用水定容待测^[14]。

1.4 微波消解条件

微波消解条件见表 1。

表 1 微波消解条件

步骤	时间 t/min	功率 P/W	温度 /
1	5	250	0
2	1	0	0
3	10	250	175
4	5	450	175

1.5 仪器工作条件

功率 1.15 kW; 频率 27.1 MHz; 雾化压力 179.27 kPa; 冷却气流量 12 L/min; 辅助气流量 0.6 L/min。

2 结果与讨论

2.1 滤膜及烘烤温度的选择

采集大气颗粒物金属样品时,滤料的选择直接影响测定结果。玻璃纤维滤膜含金属杂质,该试验选择过氯乙烯滤膜。

因滤膜含有杂质,需在不影响其结构和机械活度的前提下,烘烤除去膜内的挥发成分或其他组分。随机抽取 10 张过氯乙烯滤膜,放入烘箱内烘烤并称重,温度从 20 到 200。结果表明,当温度从 20 上升至 60,滤膜质量下降了 0.56%; 从 60 上升至 100,滤膜质量下降了 0.05%; 从 100 再升温的过程中,滤膜质量变化

<0.01%。由此说明,过氯乙烯滤膜烘至 60 后,基本处于恒重状态,且在此温度范围内滤膜结构未破坏。该试验选择滤膜烘烤温度为 60,烘烤时间为 1 h。

2.2 分析线的选择

选择特征吸收波长,一方面要保证所选的分析线具有足够高的灵敏度;另一方面应尽量避免其他谱线重叠干扰。对每个被测元素选取二三条谱线测定,综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择强度大、谱线干扰少、精密度好的分析线作为最佳分析线,并进行背景扣除。铅、镍、铬、铜、铁、锌、锰、钡、镉分析线分别为 220.353 nm、231.604 nm、267.716 nm、324.754 nm、240 nm、213.856 nm、257.610 nm、233.527 nm、226.502 nm。

2.3 元素间干扰及背景扣除

该试验采用干扰因子校正法(IEC)校正元素间的干扰。

背景校正即根据对样品光谱、标样光谱、空白光谱波长扫描图的目视检查,选择测量背景的波长位置,测量背景强度,用于校正分析线信号^[15]。经多次试验,对不同性质的样品选择适当的分析谱线,在分析过程中,根据计算机操作软件,找出背景值扣除点,进行背景扣除。

2.4 标准曲线

用该方法测定各元素标准溶液系列,以质量浓度为横坐标,发射光强度为纵坐标,绘制标准曲线,见表 2。

2.5 方法检出限

按 EPA 有关定义,在测定条件下,对试剂空白溶液连续测量 10 次,取其 3 倍标准偏差确定方法检出限,见表 2。

表 2 标准曲线与检出限

元素	回归方程	相关系数 r	线性范围 /(mg·L ⁻¹)	检出限 /(mg·L ⁻¹)
铅	y=3.66x-0.0322	0.9998	0~50.0	0.01
镍	y=45.2x-0.273	0.9999	0~10.0	0.01
铬	y=64.5x-0.276	0.9998	0~8.00	0.005
铜	y=41.9x+0.0353	0.9999	0~5.00	0.001
铁	y=87.5x-0.0191	0.9999	0~30.0	0.005
锌	y=147x+1.39	0.9968	0~6.00	0.001
锰	y=565x-0.231	0.9999	0~1.00	0.001
钡	y=204x-0.135	0.9999	0~4.00	0.001
镉	y=25.5x-0.264	0.9997	0~3.00	0.001

2.6 两种消解方法测定结果比较

取 10张样品滤膜,分别采用微波和电热板两种方法消解后测定,结果无显著差异,微波消解法测定值的 RSD相对较小。两种消解方法测定结果比较见表 3。

表 3 两种消解方法测定结果比较 (n = 10)

元素	微波消解		电热板消解	
	测定均值 /(mg · L ⁻¹)	RSD /%	测定均值 /(mg · L ⁻¹)	RSD /%
铅	1.12	2.4	1.11	4.4
镍	0.205	1.0	0.196	3.8
铬	0.026	3.3	0.020	3.0
铜	0.138	1.4	0.146	5.6
铁	25.9	0.8	26.0	5.2
锌	1.84	2.3	1.84	3.8
锰	0.528	1.6	0.521	2.7
钡	8.33	0.3	8.33	4.3
镉	0.196	1.2	0.202	3.3

2.7 精密度与加标回收试验

选取一张样品滤膜,将其准确分为两份,一份加标,另一份不加标,均采用该方法测定 10次,结果见表 4。

表 4 精密度与加标回收试验结果

元素	测定均值	加标量	加标后测定值	RSD	回收率
	/(mg · L ⁻¹)	/(mg · L ⁻¹)	/(mg · L ⁻¹)	/%	/%
铅	1.06	1.00	2.04	1.5	98.0
镍	0.155	0.200	0.347	1.4	96.0
铬	0.015	0.020	0.036	2.9	105
铜	0.163	0.200	0.365	2.9	101
铁	22.2	20.0	42.2	0.6	100
锌	1.79	2.00	3.77	1.6	99.0
锰	0.616	0.500	1.10	0.8	96.8
钡	6.14	5.00	11.0	1.5	97.2
镉	0.159	0.200	0.364	1.0	102

3 结语

采用微波消解系统处理样品,简化了前处理步骤,缩短了消化时间,节约了试剂。采用 ICP - AES

法同时测定大气颗粒物中铅、镍、铬、铜、铁、锌、锰、钡、镉,方法灵敏、快速,精密度和准确度高,能满足大气颗粒物中金属元素的测定要求。

[参考文献]

[1] 奚旦立,刘秀英,郭安然. 环境监测 [M]. 北京:高等教育出版社,1987:101 - 103.

[2] 何文权,叶伯明. 能量色散 X射线荧光光谱分析大气颗粒中多种元素 [J]. 岩矿测试,2002(12):301 - 303.

[3] 刘立坤,田伟之. 用中子活化法分析北京地区三个采样点的大气颗粒物 [J]. 同位素,2005(1):167 - 172.

[4] 王志伟,朱文. 用原子吸收法测定大气颗粒物中的金属元素 [J]. 光谱学与光谱分析,1996(6):385 - 387.

[5] 李贵峰. 氯酸体系 - 火焰原子吸收法测定 TSP中铬镍 [J]. 环境监测管理与技术,1995,7(1):37 - 38.

[6] 汤普森 M,沃尔什 J N. ICP光谱分析指南 [M]. 北京:冶金工业出版社,1991:15 - 38.

[7] HEW IFF A D, REYNOLDS C M. Microwave digestion of soils and sediments for assessing contamination by hazardous waste metals [J]. Gov Rep, Annouce Index(US), 1991, 91(7):87.

[8] BEARY E S, PAULSE P J, JASSIE L B. Detemination of environmental lead using continuous-flow microwave digestion isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1997(69):758 - 766.

[9] BRYCE D W, LZQU IERDO A, LUQUE-DE-CASTIRO M D. Use of focused microwave shortening of sample pretreatment digestion and reduction procedures prior to selenium speciation as selenium () or selenium () [J]. Analyst, 1995, 120(8):2171.

[10] 金钦汉. 微波技术在分析化学中的应用 [J]. 分析化学, 1988, 16(7):668 - 671.

[11] 邹本东,徐子优,华蕾. 密闭微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定大气颗粒物 PM₁₀中的 18种无机元素 [J]. 中国环境监测,2007,23(1):7 - 9.

[12] 陈丰,刘芳. 微波消解 / ICP - AES法测定土壤中的环境有效态金属元素 [J]. 上海环境科学,2003,22(12):967 - 970.

[13] 刘冬莲,刘会媛,刘征原. 微波消解技术在环境分析中的应用 [J]. 唐山师范学院学报,2006,28(5):43.

[14] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社,2003:247.

[15] 齐文启. 环境监测实用技术 [M]. 北京:中国环境科学出版社,2006:187.

· 简讯 ·

江苏在全国率先开征污水处理厂氮磷超标排污费

“太湖水质富营养,削减氮磷是关键”。经江苏省政府同意,近日,江苏省政府办公厅出台了由省物价局、财政厅、环保厅、经贸委共同制定的《江苏省太湖流域污水处理单位氨氮、总磷超标排污费收费办法》,确定从 2009年 1月 1日起,在南京、无锡、常州、苏州、镇江等市的太湖流域范围,全面开征污水处理单位的氨氮、总磷超标排污费。

摘自 www. tzhb. gov. cn 2009 - 01 - 08