

# X 射线荧光光谱分析空气滤膜颗粒物中多种元素

刘少玉,包艳英,王伟

(大连市环境监测中心,辽宁 大连 116023)

**摘要:** 采用 X 射线荧光光谱分析空气滤膜采集悬浮颗粒物中的多种元素。样品不需要前处理,不使用试剂,测量 1 个样品中 40 余种元素约耗时 1 h。重复测量 10 次 NIST SRM 2783 空气滤膜标准样品,多数元素的测量值与标准值基本一致,测量值的标准偏差较小;测量 20 个空气滤膜实际样品,并与 ICP-MS 法作比对,大多数元素两种方法测量结果的相对偏差较小,测量值基本一致。

**关键词:** X 射线荧光光谱;空气滤膜;悬浮颗粒物;元素分析

中图分类号: O657.34 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)03-0064-05

## Determination of Many Elements in Particulate Matters on Air Filter Membrane by X-ray Fluorescence Spectrum

LIU Shao-yu, BAO Yan-ying, WANG Wei

(Dalian Environmental Monitoring Center, Dalian, Liaoning 116023, China)

**Abstract:** Elements of suspension particles on air filter membrane were detected by using X-ray fluorescence spectrum analysis instrument. The membrane sample did not need reagent and treatment. An hour was spent to detected one sample for more than 40 kinds of element contents. Standard samples of NIST SRM 2783 air filter membrane were repeatedly detected 10 times to find that measured values of most elements same as the standard values, and standard deviation of measured values was small. Detected results of 20 air filter membrane samples by the analysis Instrument were similar to results detected by ICP-MS, and both standard deviation of measured values by the two methods were small.

**Key words:** X-ray fluorescence spectrum; Air filter membrane; Suspended particle; Element analysis

空气中悬浮颗粒物污染问题近年来受到人们越来越多的关注,尤其是大气中的细小颗粒物,体积小、质量轻,长期飘浮在空气中,能通过呼吸系统进入人体肺部,其承载或吸附的毒性重金属和有机污染物会对人类健康构成严重威胁。测量悬浮颗粒物的元素组成,是了解颗粒物污染对健康长期影响的一个重要环节<sup>[1-6]</sup>。悬浮颗粒物采样的典型方法是用大体积空气采样器将其浓缩并收集到滤膜上,测定其元素组成主要采用原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。采用这几种方法分析各种元素时,样品前处理操作不尽相同,既复杂又费时,而且需要使用硝酸、硫酸、高氯酸等强酸。今采用 X 射线荧光光谱(XRF)分析空

气滤膜采集悬浮颗粒物中的多种元素,样品不需要前处理,也不使用任何试剂,具有测量快速、准确、简便、高效等优点<sup>[7-9]</sup>。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器及测量条件

Epsilon 5 能量色散型 X 射线荧光光谱仪,由荷兰帕纳科公司生产。X 射线管为 600 W 侧窗钨窗厚 300  $\mu\text{m}$  钨阳极 X 射线管;探测器为高分辨率锗探测器,液氮冷却,选用 10 种二次靶(Al、Ti、Fe、Zn、Ge、KBr、Zr、Ag、CsI 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );在真空条件下

收稿日期: 2011-06-14; 修订日期: 2012-04-18

作者简介: 刘少玉(1980—),男,黑龙江安达人,工程师,硕士,从事环境监测工作。

可测量 40 余种元素,每个样品全程测量约需 1 h。

1.2 谱线重叠干扰及基体效应校正

扣除 Zn 对 Na、Br 对 Al 等谱线重叠干扰,并用康普顿内标法校正 Fe、Zn、Ge、Br、Zr、Ag、I 和 Cs,经验系数法校正基体效应,综合数学表达式为:

$$C_i = D_i - \sum_{m=1}^n L_{im} Z_m + E_i I_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} Z_j)$$

式中:  $C_i$  为未知样品中待测元素  $i$  的含量;  $D_i$  为待测元素  $i$  的校准曲线截距;  $L_{im}$  为谱线重叠干扰校正因子;  $Z_m$  为干扰元素  $m$  的含量;  $E_i$  为待测元素  $i$  的校准曲线斜率;  $I_i$  为待测元素  $i$  的强度;  $\alpha_{ij}$  为

基体效应校正因子;  $Z_j$  为共存元素  $j$  的含量;  $n$  为共存元素的数目;  $i、j$  和  $m$  分别为待测元素、共存元素和干扰元素。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

采用 43 个 XRF 校准标准膜 (MICROMAT-TERTM 编号 30256 - 30298),按上述测量条件和谱线重叠干扰及基体效应校正,建立校准曲线,经计算得到方法检出限,结果见表 1。

表 1 方法检出限  
Table 1 Method detection limits

元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限
Na	0.13	Mg	0.06	Al	0.05	Si	0.03
P	0.01	S	0.01	Cl	0.01	K	0.01
Ca	0.01	Sc	0.01	Ti	0.01	V	0.01
Cr	0.01	Mn	0.01	Fe	0.01	Co	0.01
Ni	0.01	Cu	0.01	Zn	0.01	Ga	0.01
Ge	0.02	As	0.01	Se	0.02	Br	0.01
Rb	0.01	Sr	0.01	Y	0.01	Mo	0.01
Rh	0.02	Pd	0.02	Ag	0.02	Cd	0.01
Sn	0.03	Sb	0.03	Te	0.04	I	0.03
Cs	0.04	Ba	0.05	La	0.05	W	0.02
Au	0.03	Hg	0.02	Pb	0.02		

2.2 精密度与准确度试验

用上述方法重复测量 10 次 NIST SRM 2783 空气滤膜标准样品,计算平均值和标准偏差,结果见表 2。由表 2 可见,除 As、Co、Ni、Sb、V 等 5 种元素

标准值低于方法检出限, Mg 和 Na 测量值低于标准值外,其他元素的测量值均符合要求,表明该方法准确度较高;测量值的标准偏差较小,表明该方法精密度较好。

表 2 空气滤膜标准样品测量结果  
Table 2 Test results of standard air filter membrane sample

元素	标准值	标准值不确定度	测量均值	测量值标准偏差
Al	2.330 32	0.053 21	2.338 6	0.045 51
As	0.001 18	0.000 12	—	
Ba	0.033 63	0.005 02	0.038 5	0.004 44
Ca	1.325 30	0.170 68	1.364 6	0.005 50
Co	0.000 77	0.000 12	—	
Cr	0.013 55	0.002 51	0.013 4	0.001 22
Cu	0.040 56	0.004 22	0.041 1	0.002 01
Fe	2.660 64	0.160 64	2.646 4	0.009 26
K	0.530 12	0.052 21	0.530 4	0.004 92
Mg	0.865 46	0.052 21	0.671 4	0.045 68
Mn	0.032 13	0.001 20	0.032 7	0.002 27

续表

元素	标准值	标准值不确定度	测量均值	测量值标准偏差
Na	0.186 75	0.010 04	0.128 3	0.065 13
Ni	0.006 83	0.001 20	—	
Pb	0.031 83	0.005 42	0.031 6	0.004 57
Sb	0.007 21	0.000 26	—	
Ti	0.149 60	0.024 10	0.146 6	0.003 02
V	0.004 87	0.000 60	—	
Zn	0.179 72	0.013 05	0.187 5	0.002 26

使用石英微纤维滤膜,分别于非供暖期和供暖期在大连市 10 个空气自动监测子站采集总悬浮颗粒物样品,采用上述方法测量其元素组成,并与 ICP-MS 法作比对,计算两种方法测量结果的相对偏差,结果见表 3 和表 4。除部分元素测量值低于方法检出限外,大多数元素两种方法测量结果的相对偏差较小,表明两种方法的测量结果基本一

致。Ti、Fe、Ba 等元素测量值的相对偏差较大,其原因可能是 ICP-MS 法为破坏性分析方法,受空白滤膜元素含量的影响较大,导致测量结果偏差较大。而该方法为非破坏性分析方法,在采样前分别测量空白滤膜的元素含量,测定样品时相应扣除,从而消除了空白滤膜元素含量不同引入的误差,测量数据更加准确。

表 3 非供暖期两种方法测量结果的相对偏差<sup>①</sup>

%

Table 3 Relative deviation of test results by two methods during un-heating period<sup>①</sup>

%

监测点	甘井子	周水子	星海三站	青泥洼桥	傅家庄	高新园区	旅顺	金州	开发区	双 D 港
Al	24.7	0.2	19.2	-1.0	4.7	3.9	0	16.8	-76.2	2.9
Sc	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti	65.4	66.4	69.1	64.1	66.0	40.8	66.4	69.5	60.3	58.3
V	1.7	0	0	-9.3	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	-11.3	8.2	11.2	-1.8	21.0	-1.8	6.7	11.5	2.5	-2.7
Fe	29.9	76.2	96.1	0	53.3	-8.1	0	48.2	0	0
Co	45.3	0	0	91.6	0	11.2	0	0	0	0
Ni	2.5	0	0	7.8	8.6	0	0	0	0	0
Cu	6.4	29.9	55.8	7.2	19.1	27.4	16.2	21.4	10.3	12.9
Zn	4.3	-7.1	1.8	-7.4	9.4	-20.8	-0.1	9.3	-5.9	-17.7
Ga	-51.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ge	42.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	-8.7	0	-14.6	0	-7.2	0	0	-5.8	0	0
Se	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rb	-2.5	9.7	4.5	-46.1	9.3	42.5	0	0	0	0
Sr	16.8	13.5	17.3	-6.8	7.2	14.4	13.0	16.6	1.9	43.7
Y	0	0	0	0	0	75.6	0	0	0	0
Mo	-3.1	0	54.8	0	0	0	0	0	0	0
Rh	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	5.7	0

续表

监测点	甘井子	周水子	星海三站	青泥洼桥	傅家庄	高新园区	旅顺	金州	开发区	双 D 港
Te	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93.0
Cs	0	0	0	0	0	0	99.3	0	0	0
Ba	32.1	39.4	40.0	23.2	18.2	-92.1	43.8	26.6	0	48.5
La	0	88.4	89.6	83.1	86.8	70.2	0	82.9	0	95.0
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Au	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	-27.3	-10.6	-2.9	-8.3	4.8	-1.7	-1.7	5.1	-9.9	-17.1

①表中数值 0 为绝对偏差 表明两种方法均未检出。

表 4 供暖期两种方法测量结果的相对偏差<sup>①</sup>

%

Table 4 Relative deviation of test results by two methods during heating period<sup>①</sup>

%

监测点	甘井子	周水子	星海三站	青泥洼桥	傅家庄	高新园区	旅顺	金州	开发区	双 D 港
Al	-29.3	0	-36.6	-90.2	-56.0	6.7	-84.8	0	0	0
Sc	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti	62.8	89.7	64.9	58.0	73.4	69.7	57.9	54.5	66.6	-0.7
V	-44.3	34.8	0	0	-4.3	-0.1	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	8.4	64.9	10.5	-0.2	5.3	-2.5	-8.4	-8.3	27.3	-56.3
Fe	34.6	0	27.9	26.4	54.8	38.6	40.3	4.3	68.5	-50.4
Co	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni	2.8	72.5	39.4	-14.0	83.2	0	-0.2	-32.3	0	0
Cu	3.0	-36.1	9.7	-34.6	-4.1	-2.5	-1.5	-5.8	33.8	84.4
Zn	-37.6	43.9	-36.1	-24.7	-28.9	-17.9	-23.8	-23.6	2.1	-71.1
Ga	-43.9	33.5	-9.7	-29.9	0	-39.7	-42.8	-42.5	-34.2	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	-35.6	13.6	-13.0	-8.0	4.6	-27.8	-14.9	-4.8	-41.1	0
Se	0	0	0	0	0	0	-2.9	0	0	0
Rb	-11.2	0	0	-1.8	19.5	-12.3	-23.9	-19.1	0	0
Sr	-21.1	72.0	3.4	-25.6	-14.2	-8.0	-45.8	-28.7	12.5	-43.8
Y	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mo	5.7	44.8	-0.5	-31.9	-12.3	-2.7	-34.7	0	17.2	0
Rh	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	-17.0	0	0	0
Sn	26.8	75.1	47.9	0	0	0	37.8	63.4	0	0
Sb	0	88.5	33.2	10.5	53.6	31.5	42.6	0	0	52.4
Te	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cs	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	-6.6	73.5	18.2	-24.8	-0.4	6.1	3.9	0.5	42.2	-8.3
La	0	0	0	0	0	83.0	0	88.9	89.5	0
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Au	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	-41.6	50.5	-43.0	-30.0	2.9	-46.9	-53.2	-10.4	-32.2	-66.8

①表中数值 0 为绝对偏差 表明两种方法均未检出。

## 3 结语

(1) 采用 XRF 法分析空气滤膜采集悬浮颗粒

物中的多种元素, 计算了方法检出限。传统的原子吸收分光光度法、ICP-AES 法和 ICP-MS 法分析

各种元素的样品前处理消解方法不尽相同,测量 40 余种元素至少使用 5 种以上消解方法,即使几组样品前处理消解同时进行,也至少需要 1 d,而且需使用硝酸、硫酸、高氯酸等强酸。XRF 法不需要样品前处理过程,也不使用任何试剂,可在约 1 h 内测量 1 个样品中 40 余种元素,缩短了测量时间。

(2) 采用 XRF 法重复测量 10 次 NIST SRM 2783 空气滤膜标准样品,多数元素的测量值与标准值基本一致,测量值的标准偏差较小。采用 XRF 法测量 20 个空气滤膜实际样品,并与 ICP-MS 法作比对,大多数元素两种方法测量结果的相对偏差较小,测量值基本一致。

(3) 传统方法受空白滤膜元素含量不同的影响较大,导致测定结果偏差较大。XRF 法在采样前分别测量空白滤膜的元素含量,测定样品时相应扣除,从根本上消除了空白滤膜元素含量不同引入的误差,数据更加准确。

(4) 传统方法均为破坏性分析方法,样品一旦测定即遭到破坏,无法再用于其他项目的分析。XRF 法为非破坏性分析方法,样品测定后还可用

于其他项目分析。

#### [参考文献]

- [1] 李锦菊,沈亦钦.中美两国环境空气质量标准比较[J].环境监测管理和技术,2003,15(6):24-26.
- [2] 丘红梅,刘桂华,谢建滨.空气中镍、镉等元素及其化合物的微波消解/ICP-AES 法测定研究[J].中国工业医学杂志,2006,19(4):232-233.
- [3] 赵厚银,邵龙义,姚强.北京市冬季部分住宅室内 PM<sub>10</sub> 中化学元素研究[J].环境与健康杂志,2006,23(1):14-17.
- [4] 张志刚.鞍山市环境空气颗粒物中重金属元素分布特征[J].中国环境监测,2009,25(5):103-106.
- [5] 陈波,冯永明,刘洪青.空气滤膜采集大气浮尘样品中多元素的测定[J].岩矿测试,2009,28(5):435-438.
- [6] 郭瑞娣.空气中锂及其化合物超声提取火焰原子吸收测定方法[J].环境监测管理和技术,2010,22(5):70-71.
- [7] 黄辉军,刘红年,蒋维楣,等.南京市主城区大气颗粒物来源探讨[J].气象科学,2007,27(2):162-168.
- [8] 李金香,董树屏,虞统,等.北京夏季典型天气 TSP 组成和来源对比[J].环境科学研究,2007,20(6):87-93.
- [9] 郑南,吉昂,王河锦,等.北京市冬季霾天气可吸入颗粒物的矿物学研究[J].北京大学学报(自然科学版),2009,45(5):825-832.

(上接第 63 页)

### 3 结语

使用 Oasis HLB 固相萃取柱,以正己烷/丙酮混合溶剂(体积比为 3:1)为洗脱溶剂,采用气相色谱法测定水中 15 种硝基苯类化合物。方法干扰小,萃取效率高,精密度好,检出限低,溶剂毒性小,操作简便,适用于地下水、饮用水、地表水、海水及低背景废水样品中硝基苯类化合物的检测。

#### [参考文献]

- [1] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室,化工部北京化工研究院环境保护研究所.化学品毒性、法规、环境数据手册[M].北京:中国环境科学出版社,1992:389-399.
- [2] 国家环境保护局.GB 13194-91 水质 硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定 气相色谱法[S].北京:中国标准出版社,1991.
- [3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5750-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4 版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [5] 中华人民共和国水利部.SL/T 273.1-2001 水中有机物分析方法 痕量硝基苯类化合物的测定 树脂吸附/气相色谱法[S].北京:中国水利水电出版社,2001.
- [6] 国家环境保护局,国家技术监督局.GB/T 13904-1992 水质 梯恩梯、黑索金、地恩梯的测定 气相色谱法[S].北京:中国标准出版社,1992.
- [7] 王芳,陆梅,梁卫清.固相萃取-气相色谱法测定地表水和底泥中硝基苯类化合物[J].环境监测管理和技术,2009,21(6):50-52.
- [8] 张蓓蓓,章勇,赵永刚.SPE-GC-ECD 法测定水体中五种硝基苯类化合物[J].环境监控与预警,2010,2(2):18-20.
- [9] 张春雷,曹秋,颜慧.毛细管柱气相色谱法测定水中 12 种硝基苯类化合物[J].环境科学与管理,2010,35(4):149-151.
- [10] 龙素群,钟志京,林涛,等.对水中硝基苯类固相萃取效率的研究[J].环境化学,2009,28(5):764-765.
- [11] 苏晓燕.固相萃取-毛细管气相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物[J].环境监测管理和技术,2008,20(2):30-34.
- [12] 刘薇,刘侨博.环境样品中硝基苯类化合物测定的预处理方法概述[J].环境科学与管理,2008,33(9):124-126,137.
- [13] 王爽,邓天龙.环境样品中硝基苯类化合物的分析方法研究进展[J].广东微量元素科学,2008,15(2):10-12.