

微波消解 ICP – MS 法同时测定大气颗粒物中多种痕量元素

曹雷,任妍冰,姚远

(连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001)

摘要:采用微波消解电感耦合等离子体质谱法同时测定大气颗粒物中13种元素,选择硝酸体系消解20 min,硝酸加入体积为8 mL。Cu、Ni、Cr、Pb、Al、Mg、Mn、Ca在0 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$, Ag、Ba、Co、Cd、Sn在0 $\mu\text{g/L}$ ~ 5.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,除Al、Mg、Ca检出限较高外,其他10种元素的检出限为0.07 ng/m^3 ~ 1.82 ng/m^3 (按采样体积0.688 m^3 、定容体积50 mL计),滤膜样品平行测定3次的RSD \leq 1.2%,加标回收率在92% ~ 108%之间。

关键词:微波消解;电感耦合等离子体质谱法;大气颗粒物;元素分析

中图分类号:O657.63

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2012)04-0052-04

Simultaneous Determination of Trace Elements in Atmospheric Particulates by ICP – MS with Microwave Digestion

CAO Lei, REN Yan-bing, YAO Yuan

(Lianyungang Environmental Monitoring Center, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: 13 kinds of elements concentrations in atmospheric particulates were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion. Nitric acid digestion system was taken to digest sample 20 minutes, and 8 mL nitric acid was added. The calibration curves showed a good linearity from 0 $\mu\text{g/L}$ to 100 $\mu\text{g/L}$ for Cu, Ni, Cr, Pb, Al, Mg, Mn and Ca, and from 0 $\mu\text{g/L}$ to 5.00 $\mu\text{g/L}$ for Ag, Ba, Co, Cd and Sn. The detection limits of the elements ranged from 0.07 ng/m^3 to 1.82 ng/m^3 except Al, Mg, and Ca had higher detection limits (air sampling volume 0.688 m^3 , formulated into a volume 50 mL). Membrane samples were analyzed by duplicated tests three times, giving value of RSD \leq 1.2%. Spiked recoveries ranged from 92% to 108%.

Key words: Microwave digestion; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Atmospheric particulates; Elemental analysis

大气颗粒物是人们感官能直接感受到的大气微量成分,会妨碍视线,影响人和动物呼吸系统的健康。颗粒物粒径大小决定其最终进入人体的部位,细粒子更易沉积于细支气管和肺泡,并可能进入血液循环,导致与心肺功能障碍相关的疾病。因此,大气颗粒物中金属元素的分析与研究越来越受关注^[1]。大气颗粒物中元素分析的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)^[2-3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP – AES)^[3-6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)、仪器中子活化分析(INAA)、X射线荧光光谱(XRF)等^[7-8]。AAS法只能单元素检测;INAA法设备昂贵,分析费用较高^[8];XRF法

灵敏度较低。ICP – AES法和ICP – MS法都具有多元素同时分析、操作简便、耗样量少、准确度高等优点,而ICP – MS法比ICP – AES法灵敏度更高,且干扰较少,已多用于气溶胶中重金属的分析^[7-9]。今采用微波消解ICP – MS法^[7,10]同时测定大气颗粒物中多种元素,能满足环境空气监测的要求。

收稿日期:2011-07-21;修订日期:2012-05-16

作者简介:曹雷(1966—),男,江苏连云港人,高级工程师,本科,主要从事环境监测与管理工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

X Series II 型电感耦合等离子体质谱仪, NAN-OPURE 7144 型纯水器, 美国 ThermoFisher 公司; HP 500 型微波消解系统, 美国 CEM 公司; ECH-II 型微机控温加热板, 上海新仪微波化学科技有限公司。

单元素标准储备液, 购于国家标准物质中心; 内标元素¹⁰³Rh、²⁰⁹Bi (10.0 μg/L), 购于国家有色金属及电子材料分析测试中心; 质谱调谐溶液 1.0 μg/L Li、Co、In、U 混合溶液, 美国 ThermoFisher 公司; 试验用酸均为优级纯; 稀释用水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

剪取一定面积(1/8 滤膜)的玻璃纤维滤膜, 称量、剪碎后放入微波消解罐中。加 8 mL 硝酸浸泡 0.5 h 后, 按设定程序消解。待消解液冷却至 40 °C 以下, 转移到电热板上赶酸至剩余 1 mL ~ 2 mL, 冷却后转移至 50 mL 容量瓶中定容, 抽滤后滤液待测。制备样品的同时, 按相同步骤制备滤膜空白。

1.2.2 标准系列配制及内标元素选择

根据大气颗粒物中各元素含量高低, 将混标溶液分成两组。一组为 Cu、Ni、Cr、Pb、Al、Mg、Mn、Ca (0 μg/L、2.00 μg/L、10.0 μg/L、100 μg/L); 另一组为 Ag、Ba、Co、Cd、Sn (0 μg/L、0.100 μg/L、0.500 μg/L、5.00 μg/L)。

以¹⁰³Rh、²⁰⁹Bi (10.0 μg/L) 为内标元素, 采用“Y”型内标混合器在线加入。

1.2.3 仪器参数优化

为了获得最佳灵敏度, 样品测定前需优化仪器参数。ICP-MS 仪主要工作参数为: 雾化器压力为 0.17 MPa; 采样深度为 83 mm; 辅助气流量为 0.70 L/min; RF 功率 1 165 W; 载气流量 13.0 L/min;

雾室温度 3 °C。

1.2.4 微波消解程序

微波消解程序^[11]见表 1。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

功率 P/W	升温时间 t/min	温度 θ/°C	保持时间 t/min
1 200	2.5	120	0
1 200	3.0	180	20.0

2 结果与讨论

2.1 消解体系的选择

大气气溶胶元素测定一般采用湿法消解——酸消解^[7]。氢氟酸在分解样品的同时也会分解玻璃纤维滤膜, 导致空白值增大, 并且对雾化器、中心管和炬管有腐蚀作用; 高氯酸不仅会引起质谱干扰, 而且在高温条件下会造成 Cr 等元素的损失。在参考 EPA 有关方法^[11]的基础上, 结合 CEM HP 500 型微波消解仪的样品处理方法说明, 该试验选择硝酸体系消解大气颗粒物样品。

2.2 微波消解时间的确定

剪取 1/8 滤膜样品, 采用硝酸体系^[11-13]分别消解 10 min、15 min、20 min、25 min, 考察微波消解时间对测定的影响。结果表明, 加入 8 mL 硝酸, 经 5.5 min 微波升温至 180 °C 后, 继续消解 20 min, 各元素的定量溶出效果较好, 加标回收率在 92.4% ~ 108% 之间; 随着消解时间延长, Pb、Cr 等元素可能会有损失。

2.3 方法检出限

采用该方法连续测定 11 次 2% 硝酸空白溶液, 计算标准偏差 s, 根据 3s 确定方法检出限(按采样体积 0.688 m³、定容体积 50 mL 计), 结果见表 2。

表 2 方法检出限

Table 2 Method detection limits

元素	Cu	Pb	Cd	Co	Cr	Ni	Ag	Al	Ba	Mg	Mn	Ca	Sn
检出限	1.09	0.80	0.29	0.15	0.94	0.29	0.07	5.67	1.82	2.18	0.36	29.4	0.36

2.4 酸用量的确定

按照设定的消解程序, 分别加入 6 mL、7 mL、8 mL、9 mL、10 mL 硝酸, 考察不同用量酸的消解效果。以¹⁰³Rh、²⁰⁹Bi (10.0 μg/L) 为内标元素, 在线

加入样品消解液平行测定 3 次。试验结果表明, 加入 8 mL 硝酸, 各元素即能达到较理想的定量溶出效果, RSD ≤ 1.2%, 加标回收率在 92.4% ~ 108% 之间。酸用量试验结果见表 3。

表3 酸用量试验结果^①Table 3 Test results of acid consumption^①

元素	6 mL 硝酸			7 mL 硝酸			8 mL 硝酸		
	均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD /%	回收率 /%	均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD /%	回收率 /%	均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD /%	回收率 /%
Cu	14.3	0.8	77.0	18.6	0.7	86.3	22.9	0.7	96.8
Pb	57.4	1.2	71.9	64.3	0.8	83.7	77.8	0.8	105
Cd	2.23	1.3	78.0	3.16	1.2	91.6	3.84	1.2	96.0
Co	2.10	0.7	79.5	3.28	1.0	91.2	3.76	0.9	98.2
Cr	77.4	1.8	69.5	98.3	1.0	85.8	110	0.9	94.4
Ni	14.8	1.0	73.5	18.0	1.0	90.7	21.5	0.8	92.4
Ag	—	1.2	67.4	—	1.1	81.4	—	0.8	97.4
Al	64.3	1.3	72.4	89.2	1.0	83.6	21.1	1.0	108
Ba	—	0.8	78.9	—	1.0	85.7	—	0.8	94.4
Mg	8.90	1.1	70.1	12.8	0.9	88.9	15.7	0.8	94.8
Mn	55.2	1.2	66.8	64.3	0.9	84.9	75.8	1.0	103
Ca	15.3	0.8	72.0	17.5	0.8	80.8	19.3	0.7	102
Sn	—	1.2	65.8	—	0.9	82.0	—	1.0	96.2

元素	9 mL 硝酸			10 mL 硝酸		
	均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD /%	回收率 /%	均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD /%	回收率 /%
Cu	23.9	0.6	97.7	22.9	0.7	96.8
Pb	79.0	0.8	95.9	80.1	0.8	94.1
Cd	3.97	1.3	97.3	3.95	1.1	96.0
Co	3.81	0.8	93.8	3.83	1.0	96.8
Cr	114	1.4	95.8	116	0.7	95.2
Ni	22.2	0.8	95.6	22.6	0.8	96.6
Ag	—	0.9	96.1	—	0.9	97.0
Al	21.8	0.6	97.9	22.2	1.0	96.7
Ba	—	0.9	95.5	—	1.0	95.0
Mg	16.2	0.7	95.2	16.3	0.5	95.2
Mn	76.4	0.8	98.0	76.2	0.8	102
Ca	19.8	0.9	102	19.9	0.8	102
Sn	—	1.0	95.4	—	1.0	96.3

①Al、Mg、Ca 为稀释 100 倍后测定值。

2.5 标准曲线

采用该方法, Cu、Ni、Cr、Pb、Al、Mg、Mn、Ca 在 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内, Ag、Ba、Co、Cd、Sn 在

0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性良好, 各元素标准曲线回归方程和相关系数见表 4。

表4 各元素标准曲线回归方程和相关系数

Table 4 Calibration curve, regression equations and correlation coefficients of elements

元素	回归方程	相关系数	元素	回归方程	相关系数
Cu	$Y = 7.96 \times 10^3 X + 1.93 \times 10^3$	0.999 9	Mn	$Y = 4.11 \times 10^4 X + 4.40 \times 10^3$	0.999 9
Ni	$Y = 6.46 \times 10^3 X + 5.13 \times 10^3$	0.999 8	Ca	$Y = 729X + 5.06 \times 10^3$	0.999 5
Cr	$Y = 2.61 \times 10^4 X + 4.50 \times 10^4$	0.999 9	Ag	$Y = 2.40 \times 10^4 X - 246$	0.999 9
Al	$Y = 1.85 \times 10^4 X + 7.49 \times 10^4$	0.999 9	Cd	$Y = 5.40 \times 10^3 X + 230$	0.999 9
Pb	$Y = 4.98 \times 10^4 X + 2.00 \times 10^4$	0.999 9	Ba	$Y = 6.76 \times 10^3 X + 2.81 \times 10^3$	0.999 7
Mg	$Y = 1.51 \times 10^4 X + 2.29 \times 10^3$	0.999 7	Co	$Y = 3.05 \times 10^4 X + 604$	0.999 9
Sn	$Y = 1.37 \times 10^4 X + 4.19 \times 10^3$	0.999 9			

3 结语

采用硝酸体系微波消解 ICP-MS 法测定大气颗粒物中 13 种元素,方法操作简便,检出限低,精密度与准确度均较好,能满足环境空气监测的要求。

[参考文献]

- [1] 陈多宏,高博,毕新慧,等. 典型电子垃圾拆解区大气颗粒物中元素污染的季节变化特征[J]. 环境监测管理技术, 2010, 22(4): 19-22.
- [2] 荣伟杰,武西岳,陈运生. 微波高压络合消解石墨炉原子吸收分光光度法测定环境空气中锑[J]. 中国环境监测, 2007, 23(4): 51-54.
- [3] 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]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 209-249.
- [4] 陈德荣,康清蓉,幸梅,等. ICP-AES 测定国内大气颗粒物中金属元素[J]. 光谱实验室, 2004, 21(4): 749-751.
- [5] 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): 6-10.
- [6] 林学辉,刘昌岭. 等离子体发射光谱法同时测定大气气溶胶中多种金属元素[J]. 岩矿测试, 1998, 17(2): 143-146.
- [7] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 84-95.
- [8] 葛杨,梁淑轩,孙汉文. 大气气溶胶中重金属元素痕量分析及形态分析研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 9-14, 39.
- [9] 高瑞英,郭璇华. 应用 ICP-MS 测定大气降尘中有毒重金属的化学形态[J]. 广东化工, 2005(5): 46-48.
- [10] 李连科,栗俊. 无火焰原子吸收分光光度法测定海洋气溶胶中铜、铅、镉[J]. 重庆环境科学, 1996, 18(5): 56-61.
- [11] U. S. EPA. Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1996.
- [12] WANG C F, YANG J Y, KE C H. Multi-element analysis of air-borne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion [J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 320: 207-216.
- [13] 徐立强,沈王兴,朱锦方. 密封罐微波消化法序列 ICP-AES 测定环境试样中多元素[J]. 分析化学, 1990, 18(7): 597-601.

(上接第 47 页)

3 结语

采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定废水中 20 种元素,方法线性范围宽,检出限低,准确度与精密度良好。硝酸+过氧化氢体系消解彻底,无需赶酸,直接定容,避免了溶液转移引起的损失和沾污。一次消解处理、进样可同时测定废水中 20 种元素,适用于浑浊地表水和废水中重金属的快速、准确定量分析。

[参考文献]

- [1] 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版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [2] 甘杰,许晶,罗岳平,等. ICP-MS 法同时测定地表水中 18 种金属元素[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 36-38.
- [3] 贾维斯 K E. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997.
- [4] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 邓继,陈国海,郑晓红,等. 密闭微波消解 ICP-AES 法测定大气颗粒物中金属元素[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(1): 28-30.
- [6] 陈国友. 微波消解 ICP-MS 法同时测定蔬菜中 14 种元素[J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 742-745.
- [7] 于振花,荆森,陈登云,等. 微波消解 ICP-MS 同时测定海产品中的 15 种元素含量[J]. 海洋科学, 2009, 33(1): 8-11, 29.
- [8] 高芹,邵劲松,余云飞. 微波消解原子吸收光谱法测定土壤中铅镉铬铜[J]. 农业环境与发展, 2006, 23(3): 99-101.
- [9] U. S. EPA. EPA Method 3015 Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts[S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1994.
- [10] U. S. EPA. EPA Method 3015a Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts[S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2007.
- [11] 环境保护部. HJ 597-2011 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.