

微波消解 ICP - AES 法测定废气中铅镉砷

李志华^{1,2} 蔡欣² 廖源²

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 来宾市环境保护监测站, 广西 来宾 546100)

摘要: 采用微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定废气中的铅、镉、砷, 在优化的试验条件下, 方法在 0 mg/L ~ 5.00 mg/L 范围内线性良好, 铅、镉、砷的检出限分别为 0.250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.375 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (按采样体积 400 L、定容体积 50 mL 计), 空白滤筒平行测定 6 次的 RSD 为 2.3% ~ 10.5%, 加标回收率为 83% ~ 112%, 与标准方法的测定结果无显著差异。

关键词: 铅; 镉; 砷; 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 废气

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006 - 2009(2013)01 - 0040 - 03

Determination of Lead, Cadmium and Arsenic in Exhaust Gas by using Microwave Digestion and ICP-AES

LI Zhi-hua^{1,2}, CAI Xin², LIAO Yuan²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China;

2. Laibin Environmental Protection Monitoring Station, Laibin, Guangxi 546100, China)

Abstract: In this paper, microwave digestion and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry were used to determine lead, cadmium and arsenic in exhaust gas. Under the optimum conditions, the method has a good linearity in the range from 0 mg/L to 5.00 mg/L. The detection limits of lead, cadmium, arsenic were 0.250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.375 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively (in the conditions of 400 L sample volume and 50 mL constant volume). The RSD, which was parallelly determined by blank cartridge for 6 times, is between 2.3% and 10.5%. The spike recovery is 83% ~ 112%. There was no significant difference between the current method and the standard method.

Key words: Lead; Cadmium; Arsenic; Microwave digestion; Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; Exhaust gas

铅、镉、砷广泛存在于水、土壤和空气中, 是典型的累积富集型有毒元素。铅能够与人体内多种酶配合, 扰乱机体多项生理功能。镉会积累在肾脏和骨骼中, 引起功能失调及自然骨折等难以治愈的疾病。砷是生物体必需的微量元素之一, 微量砷有抑制氧化、促进同化的作用, 但摄入过量会导致中毒, 毒性主要表现在通过与细胞内 -SH 结合而抑制酶的活性。砷会导致维生素 B 缺乏, 引起广泛的神经系统病变^[1], 甚至增加致癌风险^[2]。近年来, 重金属污染事故频发, 引起了有关部门的重视, 各种污染源监测得到了加强。固定废气污染源中的铅、镉、砷监测, 因采用不同的分析方法^[3-5], 需

采集不同的样品, 费时耗力。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES) 是一种多元素同时快速测定的方法, 在大气颗粒物、植物、土壤、食品^[6-8]等的重金属测定方面得到了广泛应用。今用微波消解处理废气样品, 采用 ICP - AES 法同时测定铅、镉、砷, 取得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

收稿日期: 2012 - 03 - 13; 修订日期: 2012 - 11 - 05

作者简介: 李志华(1977—), 男, 广西桂林人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; TH - 880F 型微电脑烟尘平行采样仪, 武汉天虹公司; Xpress 型微波消解仪, 美国 CEM 公司。

500 mg/L 铅标准储备液、100 mg/L 镉标准储备液、500 mg/L 砷标准储备液, 国家环境保护部标准样品研究所; 玻璃纤维滤筒, 天津市东绿环保科技有限公司; 硝酸、盐酸、氢氟酸, 优级纯; 试验用水为去离子水。

1.2 滤筒处理

选取同一批滤筒, 用 50% 热硝酸溶液浸泡约 3 h (不能煮沸, 以免破坏滤筒), 再在水中浸泡 10 min, 取出用水淋洗至近中性, 于 60 °C 烘干后即可使用。

1.3 废气样品采集

按文献 [9] 恒流采集废气样品约 400 L。将采样后的滤筒封口向内折叠, 竖直放回原采样盒内, 置于干燥器中保存。同一批处理的滤筒需抽取全程序空白, 并采集平行样, 采用不同的方法分析后进行结果比较。

1.4 样品预处理

用塑料剪刀 (处理每个滤筒前, 必须用滤纸彻底清洁剪刀) 将滤筒样品剪碎, 置于微波消解罐中。加少量水润湿浸泡后, 加入 9 mL 浓硝酸、3 mL 浓盐酸、5 mL 氢氟酸, 轻轻摇匀, 使样品完全被酸浸没, 放置一段时间, 按表 1 中设置的升温程序消解。消解完成, 待消解液冷却后, 转移至聚四

氟乙烯坩埚内, 加热赶酸至近干, 冷却后用 5% 硝酸溶液溶解, 定容至 50 mL 容量瓶中待测。采集铅、镉、砷平行样品, 按文献 [3 - 5] 前处理。

表 1 微波消解程序

Table 1 The parameters for microwave digestion

步骤	功率 P/W	效率 /%	升温时 间 t/min	温度 θ/°C	保持时间 t/min
1	1 600	85	5	120	5
2	1 600	100	3	150	3
3	1 600	90	4	190	15

1.5 仪器工作条件

RF 功率 1 100 W; 雾化压力 0.2 MPa; 辅助气流量 0.5 L/min; 样品冲洗时间 30 s; 积分时间 30 s; 水平观测。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

取 6 个 50 mL 容量瓶, 用 5% 硝酸溶液将铅、镉、砷标准储备液配制成铅 0 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L, 镉 0 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L, 砷 0 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L 混合标准溶液系列。用上述方法测定, 以谱线强度对应质量浓度绘制标准曲线, 回归方程与相关系数见表 2。

表 2 标准曲线与方法检出限

Table 2 Regression equation and method detection limit

元素	铅	镉	砷
回归方程	$Y = 4.86 \times 10^3 X - 32.7$	$Y = 2.61 \times 10^4 X - 65.2$	$Y = 1.17 \times 10^3 X - 2.49$
相关系数 r	0.999 9	0.999 6	0.999 7
最低检出质量浓度 ρ/(mg · L ⁻¹)	0.002	0.001	0.003
检出限 ρ/(μg · m ⁻³)	0.250	0.125	0.375
标准方法检出限 ρ/(μg · m ⁻³)	13	0.05	0.9

2.2 方法检出限

在仪器稳定的情况下, 选择灵敏度适宜、背景低且其他元素干扰小的谱线作为待测元素的分析谱线。经优化, 分别选择 220.3 nm、228.8 nm、189.0 nm 作为铅、镉、砷的分析谱线。参照文献 [10] 对空白试液连续测定 10 次, 以 3 倍标准偏

差 (s) 确定方法检出限, 结果见表 2。当采样体积为 400 L, 定容体积为 50 mL 时, 铅、镉、砷的检出限能达到标准分析方法 [3 - 5] 的水平。

2.3 加标回收试验

选取 6 个处理过的空白滤筒, 准确分为两份, 其中一份做加标试验, 结果见表 3。

表3 加标回收试验结果 (n=6)
Table 3 Spike recovery test results (n=6)

元素	测定均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标后测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 / %
铅	1.95	0.500	2.37 ~ 2.49	84.2 ~ 110
镉	0.143	0.500	0.558 ~ 0.705	83.0 ~ 112
砷	0.028	0.500	0.517 ~ 0.583	89.2 ~ 111

2.4 不同分析方法测定结果比较

选取6个处理过的空白滤筒,准确分为两份,分别采用该方法与标准方法^[3-5]测定,结果无显著差异,见表4。

表4 不同分析方法测定结果比较 (n=6)
Table 4 Comparison of measurement results of the different analytical methods (n=6)

元素	铅	镉	砷
该方法测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.49	0.558	0.538
	2.46	0.677	0.552
	2.39	0.567	0.517
	2.37	0.698	0.583
	2.49	0.705	0.528
测定均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.45	0.650	0.547
	RSD / %	2.3	10.5
标准方法测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.39	0.561	0.556
	2.32	0.689	0.487
	2.35	0.662	0.521
	2.48	0.641	0.528
	2.43	0.618	0.482
测定均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.41	0.621	0.509
	RSD / %	2.8	8.6

3 结语

采用微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定废气中的铅、镉、砷,方法操作简便,灵敏度高,节约了试剂与分析时间,与标准方法的分析

结果无显著差异。

[参考文献]

- [1] 周济桂,魏春山,喇万英. 临床微量元素学[M]. 石家庄:河北科学技术出版社,1994:296-307.
- [2] USEPA. EPA 816-F-02-013 List of contaminants & their MCLs [S]. Washington DC: USEPA, 2002.
- [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版增补版. 北京:中国环境科学出版社,2003:376-379,387-388.
- [4] 环境保护部. HJ 538-2009 固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法(暂行) [S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.
- [5] 环境保护部. HJ 540-2009 环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行) [S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.
- [6] 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.
- [7] 张玉玲,王松君,王璞瑒,等. 微波消解植物灰分与环境土壤中微量元素的 ICP-AES 方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009(8):2240-2243.
- [8] 李晖,赵青,王红,等. 微波消解-ICP-AES 法测定乌梅中铁、锰、铜、锌[J]. 化学研究与应用,2004,16(5):715-716.
- [9] 国家环境保护局. GB/T 16157-1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 768-2005 发射光谱仪检定规程[S]. 北京:中国计量出版社,2005.

• 简讯 •

俄罗斯: 空气质量监测信息公开透明

新华网消息 俄罗斯自上世纪90年代起开始监测空气质量,并发布监测详细结果。此外,俄罗斯每年还发布包括空气质量在内的环境质量综述。

截至2012年年初,俄罗斯全国252个城市共设立了683个空气质量监测站点。其中,重点监测区域首都莫斯科市目前共有30个监测点分布在全市各个区,既包括公园、绿地等空气质量较好区域,也有工厂和主要干道等污染严重区域。

这些监测站点对20多种污染物进行监测,包括CO、NO_x、SO₂等无机物,甲烷、苯酚等有机物,以及PM₁₀。自2005年起,O₂和CO₂也被纳入监测范围。各监测站点24h不间断工作,每20min收集一次数据以及风速、风向、温度、压力、湿度等气象参数,以确定污染物将如何扩散。

摘自 www.jshb.gov.cn 2013-01-25