

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

岳太星 李晓晶 李红莉 赵燕芳
(山东省环境监测中心站, 山东 济南 250101)

摘要:采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法,同时测定了废水中Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb、Th、U等20种元素,比较了5种不同消解体系对废水样品的加标回收结果,确定采用硝酸+过氧化氢消解体系。Hg在0.050 μg/L~2.00 μg/L,其他元素在5.00 μg/L~500 μg/L范围内线性良好,检出限为0.01 μg/L~0.2 μg/L,国家有证标准物质的测定结果符合要求,废水样品平行测定的RSD为2.6%~6.5%,加标回收率为84%~110%。

关键词:元素;微波消解;电感耦合等离子体质谱法;废水

中图分类号:O657.63

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2012)04-0044-04

Simultaneous Determination of Twenty Elements in Wastewater by ICP-MS with Microwave Digestion

YUE Tai-xing, LI Xiao-jing, LI Hong-li, ZHAO Yan-fang

(Shandong Province Environmental Monitoring Center, Jinan, Shandong 250101, China)

Abstract: Twenty kinds of elements such as Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, Th and U in wastewater were simultaneously determined by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion. After test results comparison of 5 digestion systems for the wastewater, HNO₃ + H₂O₂ system was finally taken for the determination. The calibration curves showed a good linearity from 5.00 μg/L to 500 μg/L for Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th and U, and from 0.050 μg/L to 2.00 μg/L for Hg. Detection limits ranged from 0.01 μg/L to 0.2 μg/L. Test results of national standard material meet the requirements. RSD of duplicated wastewater samples test ranged from 2.6% to 6.5%. Spiked recoveries ranged from 84% to 110%.

Key words: Element; Microwave digestion; Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Wastewater

重金属难以被生物降解,会在食物链中富集,危害人类健康,引起了社会广泛关注。近年来关于重金属污染的环境事件频频发生,如湖南浏阳镉污染、韶关北江镉污染、浙江台州血铅超标、临沂砷污染、广西柳州镉污染等。在环保部门对重金属污染加强管理的同时,对于环境中金属元素快速、准确性定量的要求也越来越高。鉴于地表水和废水样品的多样性和复杂性,建立一个快速、准确的对多种金属元素具有普遍适应性的前处理和分析方

法,对于环境监管中不明样品的分析,以及快速查找污染源头具有重要意义。

目前,废水中金属元素的测定多使用分光光度法、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光法(AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[1]。分光光度法和火焰原子吸收光谱法灵敏度较低;分

收稿日期:2012-02-03;修订日期:2012-05-09

作者简介:岳太星(1976—)男,山东高密人,工程师,硕士,主要从事重金属监测分析工作。

光光度法、AAS法和AFS法只能单元素(或两个元素)逐一测定,且不同元素的前处理方法各不相同,测定多个元素耗时较长,工作效率较低;ICP-AES法可以同时测定多种元素,但谱线干扰多,灵敏度略低,难以满足痕量分析的要求^[2]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有检出限低、线性范围宽、多元素同时测定等优点,近年来已经广泛应用于环境领域^[3-4]。微波消解因酸用量少、消解速度快、消解彻底、不易挥发损失等优点,得到了广大分析工作者的青睐^[5-8]。今以硝酸+过氧化氢为消解体系,采用微波消解-ICP-MS法同时测定废水中Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb、Th、U等20种元素,方法操作简便,分析快速、准确。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7500a型电感耦合等离子体质谱仪,美国Agilent公司;CEM MARS XPRESS微波消解仪,美国培安公司;Millipore Advantage A10型超纯水机,美国Millipore公司。

10.0 mg/L Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Tl、Pb、Th、U标准贮备液,美国Agilent公司;100 mg/L Hg标准贮备液,国家环境保护部标准样品研究所;质谱调谐液(Li、Y、Ce、Tl、Co, 10.0 μg/L),美国Agilent公司;内标贮备液(Li、Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu、Bi, 100 mg/L),美国Agilent公司,用前用5%硝酸溶液稀释至1.00 mg/L;硝酸、盐酸、过氧化氢、高氯酸,均为优级纯;氩气(99.999%)。

1.2 样品前处理

准确量取20 mL废水样品(取样体积视污染程度而定),置于消解罐中,加入一定体积消解液,摇匀,拧紧,放入微波消解仪中,按程序(见表1)消解。若有机物质含量较高,应静置1 h~2 h,待反应平缓后再消解。消解结束,冷却至室温后,取出消解罐,小心缓缓拧开,用水冲洗盖子及内壁,定容至50 mL,摇匀待测。消解样品的同时,以纯水代替样品制备实验室全程序空白(不少于2个)。

1.3 样品测定

将电感耦合等离子体质谱仪开机,抽真空达到要求后,用质谱调谐液调节仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标,以达到测定要求。调谐P/A

因子,在线加入内标,编辑方法,待仪器稳定后将标准系列、全程序空白和样品溶液引入仪器,根据标准曲线线性回归方程计算样品中各待测元素含量。

表1 微波消解程序

Table 1 Procedure for microwave digestion

步骤	升温时间 <i>t</i> /min	控制温度 θ /°C	保持时间 <i>t</i> /min
1	5	120	1
2	5	150	5
3	5	175	10

仪器主要工作参数为: Babington 高盐雾化器;样品锥为镍锥;蠕动泵转速为0.1 r/s; S/C温度2 °C;在线加入内标; RF功率1 300 W;采样深度8.1 mm;载气流量1.04 L/min;采集模式为Spectrum;重复次数3次;积分时间Se、Cd、Hg为2 s, As为1 s,其他元素为0.3 s。

2 结果与讨论

2.1 消解体系的选择与加标回收试验

污水处理厂废水主要由生活废水、工业园区化工废水等组成,具有一定的代表性。该试验以4个不同污水处理厂进口废水和1个浑浊地表水为代表性水样,分别采用硝酸^[9]、硝酸+盐酸^[10-11]、硝酸+过氧化氢、硝酸+高氯酸等常用消解体系,用上述方法做加标回收试验,结果见表2。

由表2可见,采用4 mL硝酸+1 mL盐酸、2.5 mL硝酸+2.5 mL盐酸和4 mL硝酸+1 mL高氯酸3种体系,Cr的加标回收率分别为65.5%、59.0%和122%,可能是由于沾污或者Cl⁻带来的质谱干扰造成;其他元素的加标回收率分别为82.9%~118%、82.5%~108%和75.5%~115%。采用4 mL硝酸和4 mL硝酸+1 mL过氧化氢两种消解体系,20种元素的加标回收率分别为76.0%~115%和84.1%~110%。

相比于4 mL硝酸消解体系,4 mL硝酸+1 mL过氧化氢消解体系可产生高能态活性氧,消解废水更加彻底;相比于4 mL硝酸+1 mL高氯酸消解体系中高氯酸在微波密闭消解时存在的安全隐患,4 mL硝酸+1 mL过氧化氢消解体系更加安全,且基本不引入对ICP-MS测定产生干扰的物质。因此,该试验选择4 mL硝酸+1 mL过氧化氢消解体系。

表2 实际水样加标回收试验结果^①(n=3)
Table 2 Spiked recovery test results of water sample^①(n=3)

元素	加标量	4 mL 硝酸		4 mL 硝酸+1 mL 盐酸		4 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢		4 mL 硝酸+1 mL 高氯酸		2.5 mL 硝酸+2.5 mL 盐酸	
		样品测定值	回收率	样品测定值	回收率	样品测定值	回收率	样品测定值	回收率	样品测定值	回收率
Be	20.0	0.060	92.7	0.020	95.9	0.030	97.4	0.050	102	0.010	105
V	20.0	56.0	76.0	—	107	—	93.0	0.520	102	8.43	92.8
Cr	20.0	8.69	100	4.90	65.5	8.28	84.1	3.30	122	—	59.0
Mn	20.0	72.0	84.0	21.5	94.0	131	100	55.3	93.5	28.7	91.5
Co	20.0	1.74	96.8	0.890	97.6	5.12	99.9	1.19	98.0	0.210	91.0
Ni	20.0	18.2	90.5	0.710	92.4	2.19	94.0	10.3	92.0	1.17	88.2
Cu	20.0	22.4	105	13.0	118	13.8	101	45.3	75.5	4.13	91.8
Zn	20.0	25.8	79.0	5.25	85.2	41.4	87.5	22.7	80.5	2.90	88.5
As	20.0	9.92	79.9	3.40	116	—	91.5	10.0	97.0	14.7	100
Se	20.0	0.040	89.8	3.93	105	—	90.5	0.080	86.6	0.490	96.6
Mo	20.0	2.08	105	10.6	100	0.740	102	1.96	104	2.26	108
Ag	20.0	0.150	90.2	—	92.5	0.010	95.0	—	88.5	0.035	92.8
Cd	20.0	0.050	83.2	0.022	86.4	0.028	87.9	0.046	82.8	0.017	86.9
Sb	20.0	7.66	82.7	0.120	82.9	2.25	84.8	2.57	82.2	—	82.5
Ba	20.0	864	115	11.5	88.5	29.2	95.0	1.02 × 10 ³	100	15.0	91.0
Hg	0.200	0.110	105	0.61	105	0.100	110	0.120	115	0.100	100
Tl	20.0	0.030	91.4	1.01	84.0	0.190	92.0	1.63	84.8	0.520	93.4
Pb	20.0	1.06	103	0.650	102	0.860	102	0.750	104	0.180	102
Th	20.0	0.020	101	1.11	89.4	0.510	93.4	0.930	98.4	0.330	99.8
U	20.0	2.81	109	3.58	105	1.32	101	2.24	110	1.31	102

①回收率单位为%。

2.2 线性范围、回归方程与方法检出限

ICP-MS 具有极宽的线性范围。综合考虑废水中各元素的含量水平,以及环境监测工作的实际需求,该试验选择 5.00 μg/L ~ 500 μg/L 范围的 Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Tl、Pb、Th、U 开展研究。Hg 常因易损失、记忆效应比较强而难以准确定量,该试验选择 0.050 μg/L ~ 2.00 μg/L 范围的 Hg 开展研究,并

加入 100 μg/L Au 密封保存,防止 Hg 的损失。

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)附录 A “方法特性指标确定方法”的要求,重复测定 7 次全程序空白,计算标准偏差 s,按 MDL = $t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限(当 n=7、置信度为 99%时 t 值取 3.143)。20 种元素的线性方程与方法检出限见表 3。

表3 20种元素的线性方程与方法检出限

Table 3 Linear equations and method detection limits for 20 kinds of elements

元素	质量数	回归方程	相关系数	检出限 ρ/(μg · L ⁻¹)
Be	9	$Y = 6.37 \times 10^{-3}X - 1.57 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.01
V	51	$Y = 4.46 \times 10^{-2}X - 8.09 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.07
Cr	53	$Y = 4.70 \times 10^{-3}X + 2.05 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.1
Mn	55	$Y = 5.34 \times 10^{-2}X + 2.83 \times 10^{-2}$	1.000 0	0.05
Co	59	$Y = 5.96 \times 10^{-2}X + 2.34 \times 10^{-2}$	1.000 0	0.01
Ni	60	$Y = 1.40 \times 10^{-2}X + 8.12 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.05
Cu	63	$Y = 3.84 \times 10^{-2}X + 5.09 \times 10^{-2}$	1.000 0	0.05
Zn	66	$Y = 8.90 \times 10^{-3}X + 3.16 \times 10^{-2}$	1.000 0	0.2
As	75	$Y = 1.20 \times 10^{-2}X + 4.95 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.1

续表

元素	质量数	回归方程	相关系数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Se	82	$Y = 5.26 \times 10^{-4}X + 2.94 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.08
Mo	95	$Y = 7.60 \times 10^{-3}X - 1.57 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.01
Ag	107	$Y = 1.58 \times 10^{-2}X - 2.10 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.02
Cd	111	$Y = 2.76 \times 10^{-3}X - 2.36 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.06
Sb	121	$Y = 9.21 \times 10^{-3}X + 1.54 \times 10^{-2}$	0.999 5	0.07
Ba	137	$Y = 4.05 \times 10^{-3}X + 3.47 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.04
Hg	202	$Y = 3.24 \times 10^{-3}X + 2.06 \times 10^{-4}$	1.000 0	0.02
Tl	205	$Y = 3.23 \times 10^{-2}X - 6.77 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.01
Pb	208	$Y = 2.38 \times 10^{-2}X + 1.35 \times 10^{-3}$	1.000 0	0.05
Th	232	$Y = 4.83 \times 10^{-2}X - 3.24 \times 10^{-2}$	0.999 9	0.06
U	238	$Y = 4.92 \times 10^{-2}X - 2.18 \times 10^{-2}$	1.000 0	0.01

2.3 干扰与消除

ICP - MS 测定中存在的干扰一般分为质谱干扰和非质谱干扰^[6]。该试验采用优化仪器条件、干扰校正方程来消除质谱干扰,采用在线加入内标来消除基体干扰。选用的 EPA 6020 干扰校正方程见表 4。

表 4 干扰校正方程

Table 4 Interference correction equations

元素	质量数	校正方程
V	51	$(51) \times 1 - (53) \times 3.127 + (52) \times 0.353$
As	75	$(75) \times 1 - (77) \times 3.127 + (82) \times 2.736 - (83) \times 2.76$
Se	82	$(82) \times 1 - (83) \times 1.009$
Cd	111	$(111) \times 1 - (108) \times 1.073 + (106) \times 0.764$
In	115	$(115) \times 1 - (118) \times 0.016$
Pb	208	$(208) \times 1 + (206) \times 1 + (207) \times 1$

2.4 有证标准物质测定

测定了国家环境保护部标准样品研究所的 3 种标准样品(共 8 种金属元素),测定值均在保证值范围内,结果见表 5。

表 5 有证标准物质测定结果^① mg/L

Table 5 Test results of standard materials^① mg/L

标准样品编号	元素	标准值	测定值
GSBZ 50009 - 88	Cu	1.10 ± 0.04	1.12
	Pb	1.21 ± 0.05	1.22
	Zn	0.305 ± 0.014	0.310
	Cd	0.113 ± 0.005	0.111
	Ni	0.599 ± 0.027	0.613
	Cr	0.496 ± 0.025	0.488

续表

标准样品编号	元素	标准值	测定值
GSBZ 50016 - 90	Hg	11.4 ± 1.1	11.2
GSBZ 50004 - 88	As	50.3 ± 3.4	49.6

①Hg 和 As 的单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.5 精密度试验

选取两个污水处理厂进口废水样品,按上述方法消解后平行测定 5 次,结果见表 6。

表 6 精密度试验结果

Table 6 Test results of accuracy

元素	废水样品 1		废水样品 2	
	平均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	平均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
Be	—	—	0.510	4.5
V	10.0	2.7	23.8	3.1
Cr	30.9	3.5	18.0	2.9
Mn	28.8	2.6	42.6	3.9
Co	—	—	10.5	4.2
Ni	11.2	3.3	19.3	2.8
Cu	34.1	3.4	37.7	3.8
Zn	32.9	3.9	62.3	4.6
As	15.8	3.3	26.5	2.9
Se	—	—	10.4	5.4
Mo	2.20	3.9	3.46	5.5
Ag	—	—	2.46	4.9
Cd	0.120	6.5	3.34	3.8
Sb	—	—	6.74	4.1
Ba	15.2	3.5	59.2	3.7
Hg	2.24	3.1	0.250	4.3
Tl	—	—	—	—
Pb	15.2	4.7	30.9	3.8
Th	—	—	0.460	5.6
U	1.31	3.8	1.57	4.4

(下转第 55 页)

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]. 环境监测管理和技术, 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]. 环境监测管理和技术, 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]. 环境监测管理和技术, 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.