

· 监测技术 ·

ICP – MS 同时快速测定环境空气中 15 种金属污染物

乐小亮,毛慧,吴晶
(江苏省泰州市环境监测中心站,江苏 泰州 225300)

摘 要:用玻璃(或石英)纤维滤膜采集环境空气样品,在氢氟酸和浓硝酸溶液中消解澄清,用电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)测定含量。结果表明,进口滤膜重金属本底值较低且均一,更适合于环境空气中重金属监测。标准品滤膜 E023 – 1125 测定值均在认定值附近,相对误差在 0.308% ~ 4.96% 之间,加标回收率在 95.7% ~ 107% 之间,检出限在 0.115 ~ 3.98 ng/m³ 之间,满足日常环境监测分析要求。

关键词:环境空气;重金属;玻璃纤维滤膜;电感耦合等离子体质谱仪;氢氟酸消解

中图分类号: O657.6;X831 **文献标志码:** B **文章编号:** 1674 – 6732(2015)04 – 0012 – 04

Rapid and Simultaneous Determination of 15 Metal Pollutants in Ambient Air by ICP-MS

YUE Xiao-liang; MAO Hui; WU Jing
(Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: The air sample was collected by a glass or quartz fiber filter, which was digested with hydrofluoric acid and concentrated nitric acid in order to dissolve the filter and adsorb particles completely. The metal concentration of resulting sample was determined using ICP-MS. The results showed that the background concentration of heavy metals in the imported filter was lower and more uniform than that in the domestic filter, and the imported filter was more suitable for measuring heavy metals in ambient air. The measurement values of the standard membrane E023-1125 were around the identified values, with a relative error range of 0.308% ~ 4.96% and a recovery range of 95.7% ~ 107%. The detection limits of the metal elements ranged from 0.115 ng/m³ to 3.98 ng/m³, which fully met the requirements of the daily environmental monitoring analysis.

Key words: Ambient air; Heavy metal; Glass fiber filter; ICP-MS; Hydrofluoric acid digestion

近些年,雾霾天气时常笼罩着我国华北和华东部分地区,对群众身体健康造成很大的威胁^[1]。国内环境空气重金属采样多以玻璃(或石英)纤维滤膜为主,该滤膜结构简单、使用方便且捕集效率较高,但不易完全消解^[2-4],需抽滤去除残渣,操作繁琐且易损耗。同时,环境空气中一些重金属(如硒、铊等)含量很低,传统光学仪器很难检测。电感耦合等离子体质谱仪(ICP – MS)检出限低,易于进行多元分析^[5-7]。采用玻璃(或石英)纤维滤膜的消解方法,结合 ICP – MS 分析环境空气中重金属的含量,实现一次采样、一张滤膜同时分析 15 种常见重金属(锑、砷、钡、铍、镉、铬、钴、铜、铅、锰、镍、硒、银、铊、锌)的含量。

LabTech EG – 20A plus 型数显控温电热板;安捷伦公司的 ICP – MS 7700;聚四氟乙烯烧杯、容量瓶和浓 HNO₃(上海安谱科学仪器有限公司),其中 HNO₃ 为优级纯,含量为 67% ~ 69%;国产玻璃纤维滤膜(青岛某企业),进口石英纤维滤膜(GE Healthcare Life Sciences);氢氟酸为优级纯(国药集团化学试剂有限公司),氢氟酸含量 ≥ 40%;固体硼酸粉末(广州光华化学厂有限公司),分析纯;实验用水是经过多级反渗透装置制备的超纯水;重金属质量控制混合标液(上海安谱科学仪器有限公司), ρ (标液)为 100 mg/L;ICP – MS 内标标准溶液(安捷伦公司),规格 5188 – 6525, ρ (内标溶液)为 100 mg/L;硼酸溶液(50 g/L):称取 50 g

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

收稿日期:2015 – 01 – 12;修订日期:2015 – 05 – 06

作者简介:乐小亮(1982—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

硼酸于 250 mL 烧杯中,加水溶解后转移至 1 L 聚四氟乙烯容量瓶中,用水稀释至标线。

1.2 滤膜消解

将采样后的滤膜取出,对折放入聚四氟乙烯烧杯底部,在烧杯外壁做记号,先加浓硝酸 8 mL,再加氢氟酸 2 mL,然后迅速放在加热板上 160 ℃ 消解,隔段时间摇晃烧杯加速溶解。待赶酸至 3 mL 左右时,用少量纯水润洗烧杯壁,并加 5 mL 硼酸溶液,赶酸至 3 mL 左右,将溶液转移至 50 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻线处,待测。

1.3 测量与分析

使用 1 μg/L 的调谐液对仪器条件进行优化。ICP-MS 主要工作参数:RF 功率为 1 500 W;载气流速为 1.0 L/min;辅助气流量为 1.0 L/min;等离子体气体流量为 15 L/min;蠕动泵转速为 0.1 r/min;重复取样次数 3 次;雾室温度 2 ℃。

配制 ρ(中间液)为 2 000 μg/L,并在 100 mL 容量瓶中依次配制质量浓度为 5.00、10.0、20.0、40.0、80.0 和 100.0 μg/L 标准系列,介质为 5% 硝酸,内标标准溶液(ρ(内标溶液)为 400 μg/L,内含⁶Li、⁴⁵Sc、⁷²Ge 和¹⁰³Rh)在样品雾化前以另一蠕动泵加入。测定并绘制标准曲线,见表 1。

表 1 各元素标准曲线、相关系数和检出限 ng/m³

元素	回归方程	相关系数	检出限	元素	回归方程	相关系数	检出限
铋	$y = 1.17 \times 10^4 x + 728$	0.999 4	0.295	铅	$y = 1.60 \times 10^4 x + 1.30 \times 10^3$	0.999 3	0.339
砷	$y = 1.84 \times 10^3 x + 52.4$	0.999 4	0.289	锰	$y = 7.86 \times 10^3 x + 251$	0.999 7	0.520
钡	$y = 3.83 \times 10^3 x + 3.81 \times 10^3$	0.999 1	0.894	镍	$y = 6.67 \times 10^3 x + 273$	0.999 6	0.400
铍	$y = 6.18 \times 10^3 x + 91.1$	1.000 0	0.152	硒	$y = 122x + 55.4$	0.999 6	0.989
镉	$y = 4.16 \times 10^3 x + 41.1$	0.999 4	0.299	银	$y = 2.46 \times 10^4 x + 386$	0.999 9	0.143
铬	$y = 1.48 \times 10^4 x + 363$	0.999 5	0.360	铊	$y = 4.76 \times 10^4 x + 110$	0.999 5	0.115
钴	$y = 2.46 \times 10^4 x + 80.2$	0.999 5	0.156	锌	$y = 2.68 \times 10^3 x + 1.02 \times 10^3$	0.999 6	3.98
铜	$y = 1.85 \times 10^4 x + 6.33 \times 10^3$	0.999 4	0.497				

2 结果与讨论

2.1 消解步骤优化

玻璃(或石英)纤维滤膜主要成分为硅酸盐,在室温条件下与氢氟酸反应产生白色刺激性烟雾(内含 SiF₄),不利于分析者自身安全。在滤膜消解时,要先用硝酸将滤膜全部浸湿,然后再加入氢氟酸,延缓滤膜与氢氟酸之间的反应。同时,由于玻璃纤维与氢氟酸反应剧烈,故不用将滤膜剪碎,只需要将其对折放入聚四氟乙烯烧杯底部即可,这样不仅节省了时间,也避免了在剪碎过程中造成的损失和交叉污染。一些玻璃(或石英)纤维滤膜中含有部分 CaO 和 MgO 等物质,它们与氢氟酸反应生成难溶的白色沉淀,影响定容的准确性,可加入硼酸溶液消除干扰。硼酸溶液还可中和未反应完全的氢氟酸,排除其对雾化器和炬管的腐蚀作用。

滤膜消解方法有电热板消解和微波消解 2 种^[8-11]。电热板消解不易将滤膜完全消解,容易造成损失或污染。通过改进传统电热板消解酸的体系,利用氢氟酸与玻璃纤维间剧烈反应消解滤膜及其附着物,消解后溶液澄清无沉淀,可几个加热板同时消解,实现样品的高通量分析。该法只适用石英或玻璃纤维滤膜,过氯乙烯等其他材质的滤膜不适用。

2.2 空白滤膜质量控制

消解方法是将滤膜完全消解,测得的重金属浓度中包含滤膜本底重金属含量,对最终结果影响很大。玻璃纤维滤膜的重金属本底主要跟材质、生产厂家、生产批次及滤膜大小有关。玻璃纤维材质的进口滤膜和国产滤膜本底重金属含量见表 2。

表 2 空白滤膜重金属本底调查^① μg/L

元素	测得量														
	铋	砷	钡	铍	镉	铬	钴	铜	铅	锰	镍	硒	银	铊	锌
进口滤膜	0.371	0.967	8.757	—	0.034	3.509	0.058	0.199	1.164	2.722	0.604	0.282	0.158	0.016	4.453
	0.322	1.144	10.266	0.034	—	3.266	0.067	0.153	1.278	2.330	0.659	0.208	0.176	—	4.198
	0.395	0.988	9.838	0.028	0.042	3.053	0.062	0.181	1.355	2.463	0.721	0.315	0.201	0.024	4.722
平均值	0.363	1.03	9.62	0.021	0.025	3.28	0.062	0.178	1.27	2.50	0.661	0.268	0.178	0.013	4.46

续表															
元素	测得量														
	铈	砷	钡	铍	镉	铬	钴	铜	铅	锰	镍	硒	银	铊	锌
国产滤膜	1.653	88.389	70.605	2.715	0.903	23.723	3.928	18.364	52.056	42.590	6.566	12.611	0.704	0.077	72.159
	3.511	92.671	83.572	6.719	1.892	24.809	8.312	35.299	87.642	46.722	10.404	27.782	1.458	0.186	93.103
	1.756	46.336	41.785	3.361	0.945	17.405	4.156	22.152	43.821	23.361	5.202	13.891	0.729	0.093	85.915
平均值	2.31	69.5	65.3	4.26	1.25	21.1	5.46	25.3	65.7	35.0	7.39	18.1	0.964	0.119	83.7
进口滤膜加标测定结果	53.757	53.060	57.453	49.924	52.200	52.972	50.419	49.995	52.663	52.733	50.931	52.353	50.022	53.471	53.442
回收率/%	107	104	95.7	99.8	104	99.4	101	99.6	103	100	101	104	99.7	107	98.0

①最终定容体积为 100 mL,测得量为定容后溶液内重金属浓度。

由表 2 可见,进口滤膜重金属空白本底值较低,且 3 个不同批次滤膜的本底含量差别不大;国产滤膜重金属本底含量不仅比进口滤膜高,个别重金属(如铅、锌等)的本底含量足以影响最终测定结果,而且不同批次的滤膜重金属本底差异也较大。因此,进口石英滤膜更适合于环境空气重金属监测使用。采样时应多准备几个空白滤膜,避免空白滤膜的污染对最终监测结果的影响。

2.3 方法准确度、精密度及检出限

玻璃纤维滤膜标准品(2013 年 ERA 国际能力验证时随样提供)编号为 E023 – 1125,认定值等参数见表 3。将该标准品滤膜连同进口空白滤膜一起按照 1.2 中方法消解,并在进口滤膜中加标 50 μg/L,消解后的溶液定容至 100 mL,用 ICP – MS 测定,计算加标回收率,结果见表 2 和表 3。连续测定 7 次空白滤膜消解液,计算标准偏差 S,以 3.143 S 确定方法检出限(按采样体积 10 m³、定容体积 50 mL 计)^[12],结果见表 1。

表 3 方法准确度和精密度检查															
元素	铈	砷	钡	铍	镉	铬	钴	铜	铅	锰	镍	硒	银	铊	锌
认定值 ^①	42.9	24.8	45.6	19.6	26.7	27.1	28.5	25.6	58.8	18.7	34.6	32.5	68.6	50.1	34.4
不确定度/%	2.44	4.03	2.92	4.98	3.58	2.25	1.91	4.02	2.74	3.60	3.37	2.62	1.64	1.06	3.49
测定值 ^①	42.3	24.5	46.6	19.9	26.2	27.5	29.4	26.3	59.3	19.5	35.4	32.6	72.0	51.7	35.7
RE/%	1.40	1.21	2.19	1.53	1.87	1.48	3.16	2.73	0.850	4.28	2.31	0.308	4.96	3.19	3.78

①认定值和测定值表示每张滤膜所含重金属的质量,单位:μg。

由表 2 可见,进口空白滤膜在扣除本底值后 15 种金属的加标回收率在 95.7% ~ 107% 之间,测定结果准确性较好;由表 3 可见,标样 E023 – 1125 滤膜 15 种金属的测定值均在认定值附近,相对误差仅在 0.308% ~ 4.96% 之间,测定结果精密度较高;15 种元素的检出限在 0.115 ~ 3.98 ng/m³ 之间,满足日常环境监测分析要求。该法通过了

2013 年 ERA 滤膜中 15 种金属检测国际能力验证,说明其符合实验室对准确度和精密度的要求。

2.4 实际样品测定

选取泰州某小区环境空气作为实际样品测试对象,连续采集 3 个平行样,每个样品采集体积 ≥ 2 m³,结果见表 4。

表 4 实际样品测试结果 ^①															
元素	铈	砷	钡	铍	镉	铬	钴	铜	铅	锰	镍	硒	银	铊	锌
测定值/(ng · m ⁻³)	A1	—	—	13.6	—	—	9.32	—	56.9	103	40.6	7.87	—	—	126
	A2	—	—	12.8	—	—	8.88	—	62.4	98.7	38.7	7.63	—	—	132
	A3	—	—	13.1	—	—	9.03	—	60.7	108	40.2	7.78	—	—	143

①A1—A3 标况采样体积分别为 3.2、2.9 和 3.0 m³;采样时段气象参数:晴,湿度 50%,西北风,风速 1.2 m/s,气温 8 ℃,气压 103.6 kPa。

3 结语

联用 ICP – MS 消解方法操作简单快捷,所用

试剂均为实验室常见,消解时间短,可高通量消解滤膜样品,实现一次采样同时分析空气中 15 种重

金属的含量,准确度、精密度等完全满足日常环境监测要求^[13-14]。在环评中,能为环境监测者节省大量的采样和分析时间。但是,该法对空白滤膜重金属本底要求较高,材质必须为玻璃纤维或石英纤维,过氯乙烯等材质的滤膜不适用该方法。

[参考文献]

[1] Committee on Measuring Lead in Critical Populations. Measuring Lead exposure in infants, children and other sensitive population [M]. Washington D C: National Academy Press, 1993: 1-72.

[2] 环境保护总局. 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, 2007.

[3] 环境保护部. HJ 539-2009 环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(暂行) [S]. 北京: 环境标准出版社, 2009.

[4] 环境保护部. HJ 657-2013 空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 [S]. 北京: 环境标准出版社, 2013.

[5] 汪尔康. 21 世纪的分析化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.

[6] JUVONEN R, LAKOMAA T, SOIKKELI L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered

with different types of geological samples [J]. Talanta, 2002, 58 (3): 595-603.

[7] HIMRI M E, PASTOR A, GUARDIA M D L. Determination of uranium in tap water by ICP-MS [J]. Fresenius' journal of analytical chemistry, 2000, 367 (2): 151-156.

[8] 廖可兵, 刘爱群, 聂西度, 等. 大气颗粒物中微量金属元素的质谱分析 [J]. 武汉理工大学学报: 自然科学版, 2006, 28 (12): 52-55.

[9] 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.

[10] 王燕萍, 陈丰, 刘芳, 等. 大气颗粒物滤膜样品的消解方法优化 [J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2009, 45 (S1): 23-25.

[11] 曹雷, 任妍冰, 姚远. 微波消解 ICP-MS 法同时测定大气颗粒物中多种痕量元素 [J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24 (4): 52-55.

[12] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订 技术导则 [S]. 北京: 环境标准出版社, 2010.

[13] 徐亮, 钟声, 魏宏农. 环境污染事故中重金属优先快速监测方法研究 [J]. 环境监控与预警, 2014, 6 (3): 20-23.

[14] 陈纯, 刘丹, 路新燕, 等. ASD-ICP-AES 联用快速测定土壤中部分重金属 [J]. 环境监控与预警, 2011, 3 (2): 16-20.

(上接第 11 页)

表 3 7 月份和 8 月份管控废气重点污染源和环境空气质量对比

管控类别	SO ₂			NO _x		
	7 月份总排放量/kg	8 月份总排放量/kg	降低百分率/%	7 月份总排放量/kg	8 月份总排放量/kg	降低百分率/%
停产企业	49 421	683	98.6	367 215	582	99.8
限产企业	533 244	347 260	34.9	1 148 227	929 960	19.0
燃煤电厂	634 640	220 114	65.3	587 487	477 699	18.7
合计	1 217 305	568 057	53.3	2 102 929	1 408 241	33.0
ρ (环境空气) ^①	16	13	18.8	40	34	15.0

①单位: mg/m³。

通过对比分析,青奥会期间南京市管控废气重点污染源的 SO₂ 和 NO_x 排放量虽有个别企业出现增加,整体排放量均有所降低,环境空气中 SO₂ 和 NO_x 的平均质量浓度也有所降低^[8]。

4 结语

在青奥会期间,南京市利用烟气 CEMS,对部分废气重点污染源采取了临时管控措施,对环境空气质量改善取得了一定成效,为环境空气质量保障和赛事的顺利进行发挥了重要作用。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局. HJ/T 75-2007 固定污染源烟气排放

连续监测技术规范(试行) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

[2] 杨威. 烟气在线监测系统 (CEMS) 在环境管理中的应用研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013: 3-8.

[3] 李铁军, 李卫东, 王群. 多组分固定污染源红外烟气在线自动监测系统 [J]. 辽宁工业大学学报: 自然科学版, 2011, 31 (5): 307-309.

[4] 张云刚. 二氧化硫和氮氧化物吸收光谱分析与在线监测方法 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 3-11.

[5] 朱卫东, 朱建平, 徐淮明, 等. 烟气排放连续监测系统的烟气参数在线监测技术 [J]. 分析仪器, 2011 (1): 83-88.

[7] 潘良宝, 汤浩, 刘晓蕾. 南京青奥会空气质量保障工作的回顾与启示 [J]. 环境监控与预警, 2015, 7 (3): 1-3.

[8] 喻义勇, 陆晓波, 丁峰, 等. 南京青奥会空气质量保障监测工作体系研究 [J]. 环境监控与预警, 2015, 7 (2): 1-3.