

岛津应用数据集

●光谱分析

No. ICPE-9000

ICP-AES法测定空气细颗粒物中的有害元素

摘要: 参考GB/T 11739方法标准, 使用ICP-AES法分别测定了细颗粒物样品中重金属和硫元素含量。实验结果表明, 各元素回收率和重复性良好; 质控样品铅、镉、锰、锌线性关系及重复性良好, 质控滤膜测定结果与标定值吻合, 各元素的方法检出限良好。该方法快速高效, 定量准确, 适用于空气中细颗粒物无机元素的检测。

关键词: 环境 空气 污染 细颗粒物 滤膜 $PM_{2.5}$

空气中的颗粒物里, 粒径小于 2.5 微米的细粒子, 被称为细颗粒物 (俗称为 $PM_{2.5}$)。2011 年 11 月, 《环境空气质量标准》将 $PM_{2.5}$ 纳入常规空气质量评价, $PM_{2.5}$ 年和 24 小时平均浓度限值被定为分别定为每立方米 0.035 毫克和每立方米 0.075 毫克。细颗粒物中, 铅、锰、镉、锑、砷、镍、硫酸盐、多环芳烃等含量较高, 有害物质且在大气中的停留时间长、输送距离远。细颗粒物被吸入人体后会直接深入到肺部的气体交换器官, 干扰肺部的气

体交换, 引发包括哮喘、支气管炎和心血管病等方面的疾病, 对人健康危害极大。对于 $PM_{2.5}$ 的重金属进行检测, 一方面可以了解其有毒重金属的含量, 有针对性的对可能对健康造成的危害进行防治, 另一方面更重要的意义在于, 重金属含量的变化对于 $PM_{2.5}$ 的来源分析是非常有意义的提示。本文参考 GB/T 11739, 使用 ICP-AES 法测定了空气细颗粒物样品中重金属和硫元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 等离子体发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验中所用水为超纯去离子水; 玻璃器皿于硝酸溶液浸泡 24 小时; 质控滤膜标准品 GBW(E) 080212 (中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所)。

1.3 样品采集和样品的前处理

在建筑物顶层, 使用中流量颗粒采样器及相应切割器和 Waterman 公司 90 mm 石英滤膜, 以 $0.1 \text{ m}^3/\text{min}$ 的流量采气 $288 \text{ m}^3(48 \text{ h})$, 收集细颗粒物样品。大气压和温度数据用采样器记录均值。测定前滤膜干燥恒温 24 小时, 称重并记录。采样完成后, 样品滤膜密封送回实验室干燥器恒温干燥 24 小时后, 取出称重记录。

取细颗粒物采样滤膜置于 50 mL 刻度离心管底部, 加入 5% 硝酸溶液 20 mL 浸没截取的滤膜, 拧紧离心管的螺旋盖, 于通风橱里 70°C 水浴超声浸提 3 h。浸提后取出放至室温, 浸提液

用 0.45 μm 滤头过滤，向离心管中加入少量去离子水清洗内壁并过滤，合并滤液转移至 50 mL 容量瓶中，以去离子水定容，振荡混匀，备用。同时取未采样滤膜同时制备样品空白，并另取空白滤膜做加标回收实验。

1.4 仪器参数和分析线的选择

按照表 1，制备各元素的混合标准溶液，含 5%硝酸（与样品中酸度一致）。

表 1 不同元素标准曲线浓度

元素	浓度 (mg/L)			
As	0.00	0.05	0.10	0.50
Pb	0.00	0.05	0.10	0.50
Co	0.00	0.05	0.10	0.50
Cd	0.00	0.05	0.10	0.10
Cr	0.00	0.05	0.10	0.50
Cu	0.00	0.50	1.00	5.00
Fe	0.00	0.50	1.00	5.00
Mg	0.00	0.50	1.00	5.00
Mn	0.00	0.50	1.00	5.00
Zn	0.00	0.50	1.00	5.00
Al	0.00	0.50	1.00	5.00
V	0.00	0.05	0.10	0.50
Sr	0.00	0.10	0.50	1.00
Ca	0.00	2.00	10.0	20.0
Ni	0.00	0.10	0.50	1.00
S	0.00	25.0	100	200

根据不同的元素的灵敏度和在样品中的含量，确定各元素选用观测方式等仪器参数。Zn, Fe, Mg, Mn, Ca, Sr 等 6 个元素灵敏度较高，或在样品中含量较高，使用纵向观测条件；其它金属元素在样品中含量较低，使用灵敏度较高的轴向观测条件。岛津 ICPE-9000 可以轴向、纵向两种方式同时采集数据。按表 2 仪器工作条件，使用标准曲线法计算结果。

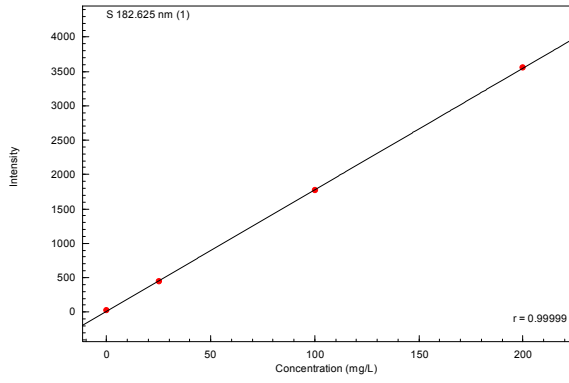
表 2 仪器工作条件

观测方向	等离子体气 (L/min)	辅助气 (L/min)	载气 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)	矩管类型	雾化器	雾化室
轴向/纵向	10	0.6	0.7	27.12	1.2	Mini	同心	旋流

2. 结果与讨论

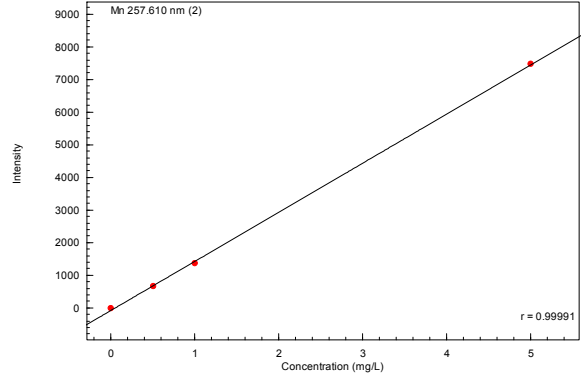
2.1 标准曲线与轮廓图

各元素的标准曲线如下：



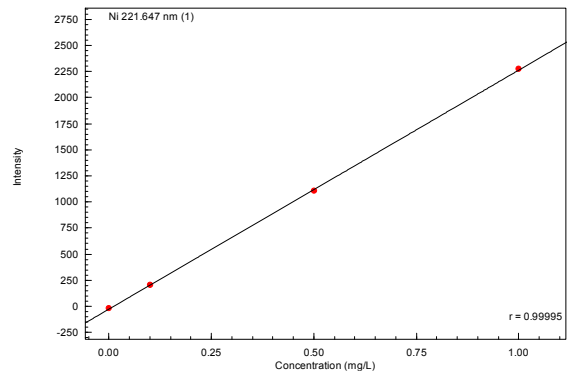
R=0.99999

图1 硫的标准曲线



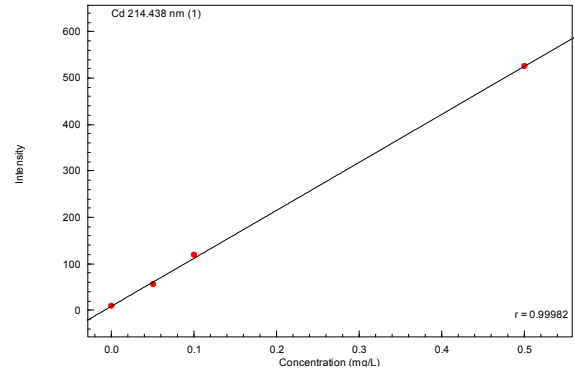
R=0.99991

图2 锰的标准曲线



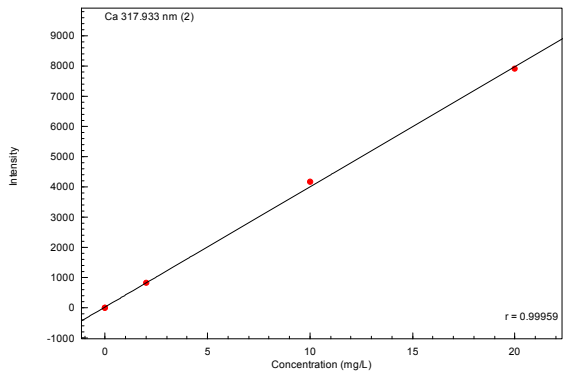
R=0.99995

图3 镍的标准曲线



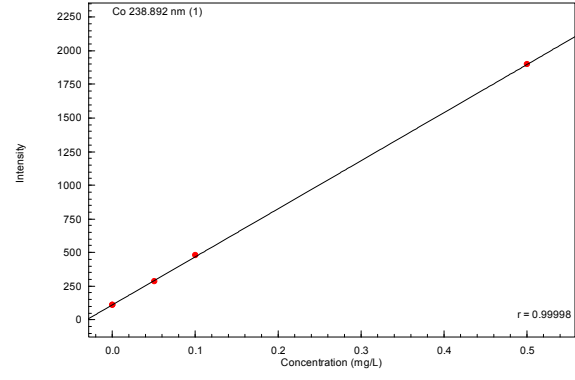
R=0.99982

图4 镉的标准曲线



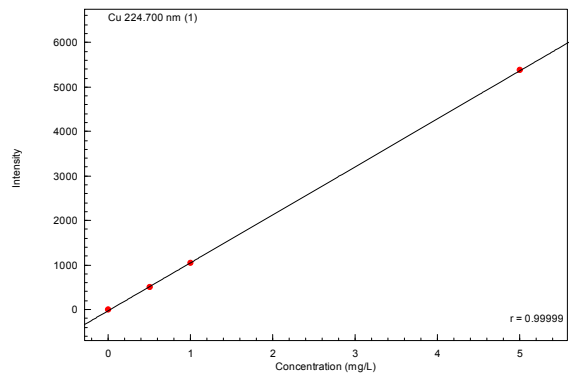
R=0.99959

图5 钙的标准曲线



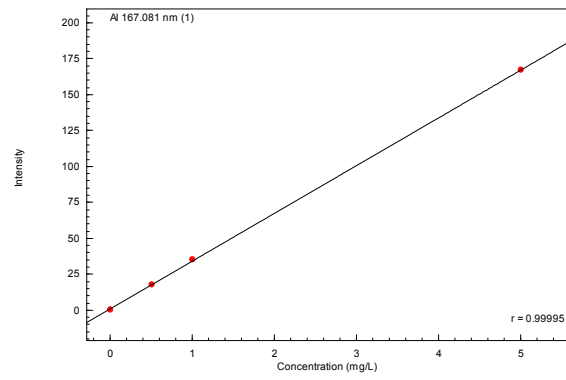
R=0.99998

图6 钴的标准曲线



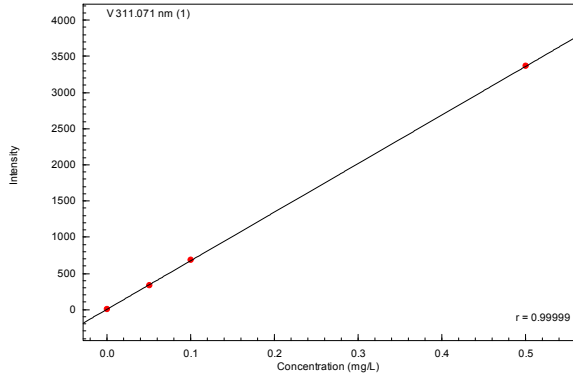
R=0.99999

图7 铜的标准曲线



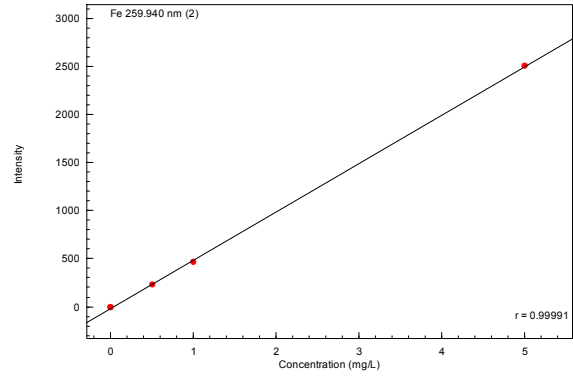
R=0.99995

图8 铝的标准曲线



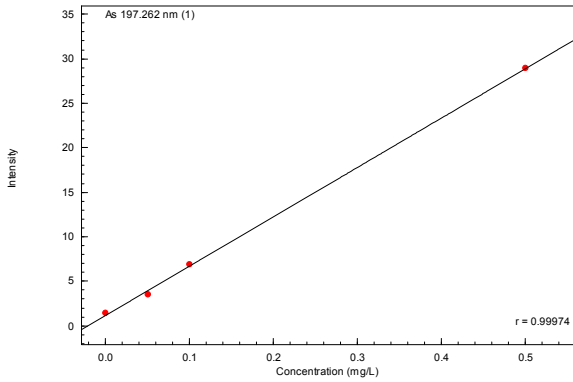
R=0.99999

图 9 钒的标准曲线



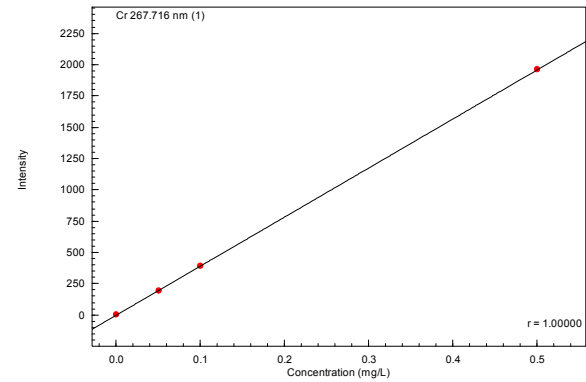
R=0.99991

图 10 铁的标准曲线



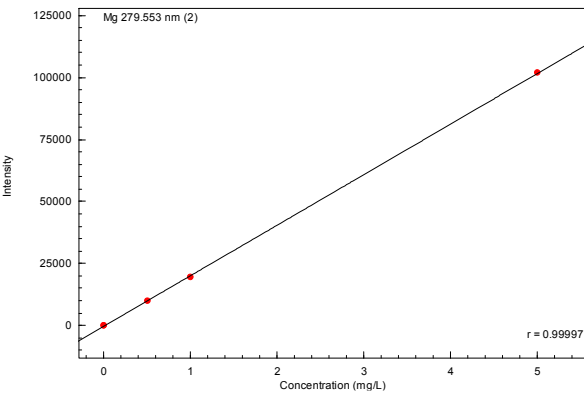
R=0.99974

图 11 砷的标准曲线



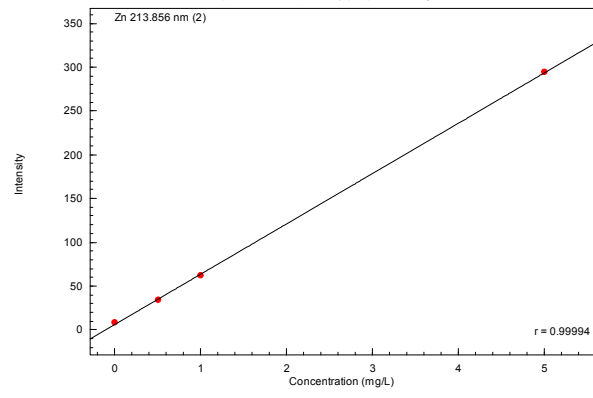
R=1.00000

图 12 铬的标准曲线



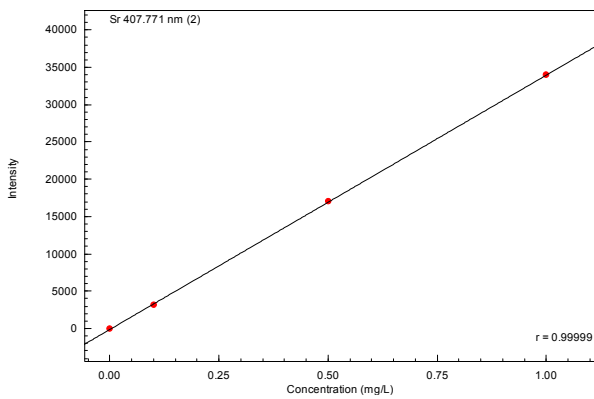
R=0.99997

图 13 镁的标准曲线



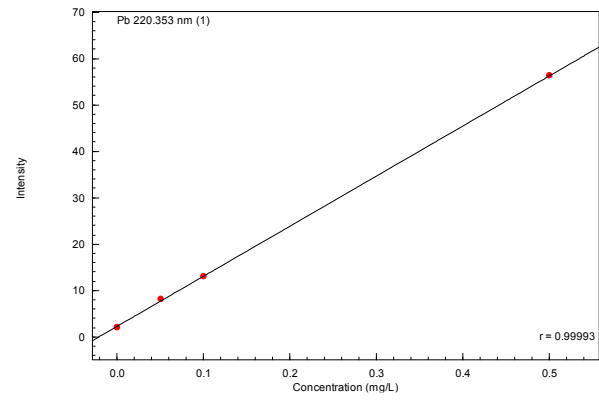
R=0.99994

图 14 锌的标准曲线



R=0.99999

图 15 锶的标准曲线



R=0.99993

图 16 铅的标准曲线

2.2 各元素谱峰轮廓图

部分元素的轮廓图如下：

Mn 257.610 Best
条件2

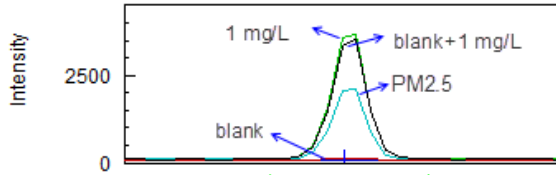


图 17 锰的谱峰轮廓图

Cd 214.438 Best
条件1

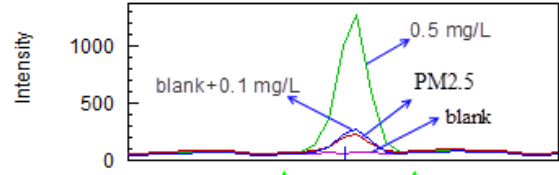


图 18 镉的谱峰轮廓图

S 182.625 Best
条件1

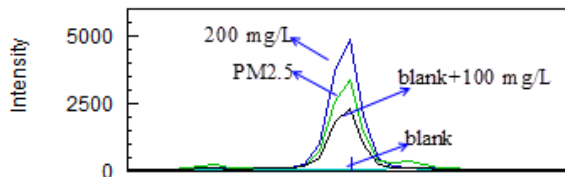


图 19 硫的谱峰轮廓图

As 197.262 Best
条件1

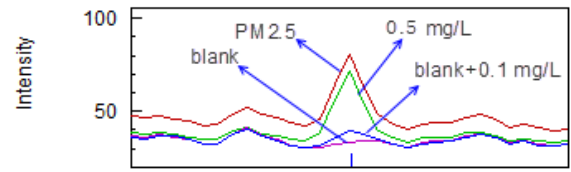


图 20 砷的谱峰轮廓图

2.3 方法的检出限

对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差除以标准曲线斜率即为各元素的检出限，其结果见表 3。

表 3 各元素的检出限

元素	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Co	Fe	Zn
检出限 (mg/L)	0.0085	0.0043	0.00060	0.00052	0.0011	0.00045	0.00090	0.00029
元素	Mn	Mg	Ca	Ni	Al	Sr	V	S
检出限 (mg/L)	0.0032	0.00080	0.00030	0.00094	0.0016	0.00023	0.00011	0.010

2.4 样品测定结果

按实验方法对细颗粒物 (PM_{2.5}) 样品以及 GBW(E) 080212 质控滤膜样品进行分析。PM_{2.5} 样品分析结果见表 4，质控滤膜样品分析结果见表 5。

表 4 PM_{2.5} 中无机元素含量的测定

元素	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Co	Fe	Zn
PM _{2.5} 测定浓度 (mg/L)	0.51	3.29	0.065	0.0716	2.00	0.0083	5.61	4.80
样品含量(μg/m ³)	0.089	0.57	0.0115	0.0035	0.35	0.0014	0.97	0.85
RSD%	0.23	0.53	2.76	0.36	0.33	3.08	4.26	6.02
元素	Mn	Mg	Ca	Ni	Al	Sr	V	S
PM _{2.5} 测定浓度 (mg/L)	0.49	1.37	4.43	0.070	1.88	0.082	0.040	134
样品含量(μg/m ³)	0.085	0.24	0.77	0.012	0.32	0.014	0.0069	23.3
RSD%	4.39	4.46	4.99	1.11	0.02	2.49	0.41	0.45

表 5 质控滤膜 GBW(E) 080212 测定结果及标准值

元素	Cd	Mn	Pb	Zn
测定结果 (μg/张)	16.93	68.34	15.45	293.0
GBW(E) 080212 标准值 (μg/张)	17.7±1.0	72±4	14.5±0.8	295±11
RSD (%)	0.75	0.31	0.33	1.65

2.5 样品回收率结果

按实验方法处理空白滤膜，并另作滤膜加标实验。回收率结果请见表 6。

表 6 回收率试验结果

元素	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Co	Fe	Zn
空白测定值(mg/L)	0.0046	0.0021	-0.0029	0.0202	0.080	0.001	0.17	0.005
添加浓度(mg/L)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	1.00
添加后浓度(mg/L)	0.0978	0.0929	0.0933	0.116	0.172	0.0917	0.272	1.05
回收率 (%)	93.2	90.8	95.1	95.8	91.7	90.6	102.0	99.5
元素	Mn	Mg	Ca	Ni	Al	Sr	V	S
空白测定值(mg/L)	0.030	0.353	2.74	0.013	0.13	0.018	0.008	0.7
添加浓度(mg/L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.10	0.10	100
添加后浓度(mg/L)	0.939	1.28	3.74	0.921	1.06	0.11	0.0973	94.6
回收率 (%)	90.9	92.7	100.0	90.8	93.0	92.1	96.5	93.9

3. 结论

本文参考 GB/T 11739 方法标准，使用 ICP-AES 法分别测定了细颗粒物样品中重金属元素已经硫元素的含量。实验结果表明，各元素线性关系及重复性良好，质控滤膜测定结果与标定值吻合，各元素的方法检出限良好。该方法快速高效，定量准确，适用于快速评价细颗粒物无机元素的含量。