

水泥窑协同处置固体废物检测解决方案



序言

据生态环境部于 2019 年底发布的《2019 年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报》统计，2018 年 200 个大中城市共产生生活垃圾 2.1 亿吨，危险废物 0.46 亿吨，工业固废 16 亿吨，总计产废量超过 18 亿吨，对体量如此庞大的固体废物的处置是保护生态环境面临的巨大挑战。

党中央、国务院高度重视固体废物污染环境防治工作。《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》自实施以来已进行多次修订。2020 年 1 月 26 日，《中华人民共和国固体废物污染环境防治法（修订草案二次审议稿）》刚刚结束公开征求意见，体现了国家一贯以来治理环境污染的决心。

固体废物污染环境防治坚持减量化、资源化和无害化的原则。对固体废物的处置以焚烧和填埋为主。水泥窑协同处置固废是焚烧法的一种，指将满足或经过预处理后满足入窑要求的固体废物投入水泥窑，在进行水泥熟料生产的同时实现对固体废物的无害化处置过程。由于许多种类的固废可以作为水泥原料，固废燃烧后的灰渣也直接进入水泥中，无二次污染，因此，这一新兴固废处理技术兼具“减量化、资源化、无害化”的特点，具有独特优势。

近年来，国家相继出台了一系列政策支持水泥窑协同处置固废的发展。2014 年，《关于促进生产过程协同资源化处理城市及产业废弃物工作的意见》充分肯定了水泥窑焚烧垃圾的重要意义；2016 年，工信部在《建材工业发展规划(2016~2020 年)》中，明确提出支持利用现有新型干法水泥窑协同处置生活垃圾、城市污泥、污染土壤及危废；2017 年，《水泥窑协同处置危险废物经营许可证审查指南（试行）》正式发布；2018 年全国工业和信息化工作会议更明确要求推进水泥窑协同处置城市垃圾和产业废物，着力提升绿色发展水平。2020 年，在全国众志成城抗击新冠疫情过程中，在工信部的协调下，水泥企业积极开展协同窑处置医疗垃圾，解决了疫情期间有毒有害垃圾和大量城市垃圾的处理难题。

随着水泥窑协同处置技术的逐步推广，为了防治水泥窑协同处置固废过程的二次污染，规范和促进技术进步，《GB 30485-2013 水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》、《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》和《GB 30760-2014 水泥窑协同处置固体废物技术规范》等标准相继出台，对设施技术要求、入窑废物特性要求、运行技术要求、污染物排放限值、水泥产品的污染物控制、检测方法和监督管理要求给出了明确的规定。检测方法中涉及的各种光谱法、质谱法和色谱法，可以对分析物质进行定量和快速定性分析，为保证水泥产品质量，维护协同处置的正常运转提供重要依据。

岛津公司自 1875 年创业以来，始终秉承“以科学技术向社会做贡献”的创业宗旨。此次岛津分析中心充分发挥机种全面的优势，综合在水泥窑协同处置固废领域积累的分析经验，精心汇编了这本《水泥窑协同处置固体废物检测解决方案》，希望能对该领域的检测工作有所帮助。愿我们一同携手，共拥绿水青山。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

水泥分析概述	3
第一章 入窑限制污染成分的分析	10
EDX 在污泥等固废分析中的应用.....	11
水泥窑协同处置中油液类废物残留元素的荧光分析	16
能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析化工废弃物成分	20
EDX-7000 真空条件分析砷渣.....	23
固体废物的波长色散 X 荧光分析.....	27
X 荧光在铜渣回收再利用过程中的应用.....	32
X 荧光在水泥窑协同处置砷渣中的应用.....	36
ICPMS-2030 测定矿渣类固体废弃物中的金属元素含量	40
ICP- AES 法测定固体废物中 22 种金属元素的含量.....	45
ICPMS-2030 在线稀释法测定飞灰中多种金属元素的含量	50
原子吸收分光光度法测定固定废弃物铬渣中的总铬含量.....	55
微波消解 ICP-AES 法测定飞灰中的多种金属元素.....	58
火焰原子吸收法测定飞灰中的镍、铜、铅、锌、镉含量.....	62
ICP-OES 测定铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴、含量	66
ICPMS-2030 测定地表水中 65 种元素含量	70
第二章 排放污染物分析	77
ICP-AES 法测定空气细颗粒物中的有害元素.....	78
ICPMS-2030 测定空气细颗粒物中铅等多种金属元素的含量.....	85
火焰原子吸收法测定固定污染源废气中的铅含量.....	90
原子吸收分光光度法测定大气颗粒物中的铅.....	93
石墨炉原子吸收法测定环境空气中的铅含量.....	96
GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测.....	99
气相色谱/三重四极杆质谱法测定环境样品中二噁英	107
烟气连续在线监测装置.....	113
挥发性有机物在线监测系统.....	117
离子色谱法检测空气细颗粒物中六种阴离子	120

水泥分析概述

一、水泥质控分析

水泥的生产是一项复杂的工艺，其生产全过程一般分为四个阶段：

- 1) 矿山开采：即通过对石灰石矿进行开采、破碎，并通过各种方法运输至石灰石库的过程。
- 2) 生料制备：即石灰石原料与少量粘土质原料、校正原料经破碎后，按一定比例配合、磨细并调配为成分合适、质量均匀的生料的过程。
- 3) 熟料煅烧：即生料经过高温煅烧发生一系列物理、化学变化最后形成以硅酸钙为主要成份的硅酸盐水泥熟料的过程。熟料的性质决定着水泥的主要性质，因此熟料的形成过程是水泥生产工艺控制中的最重要的工作。
- 4) 水泥制成及出厂：即熟料加适量石膏、混合材料共同磨细成粉状的水泥，并包装或散装出厂的过程。

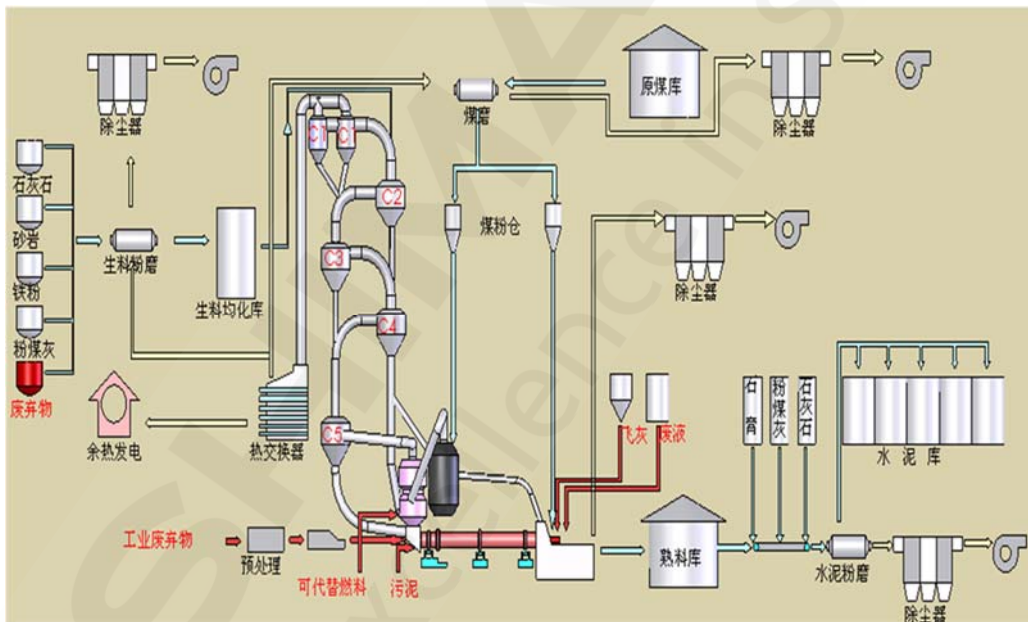


图 1 水泥生产工艺流程图

熟料的烧制是水泥生产的中中之重；生料制备的主要工序是生料粉磨；水泥制成及出厂的主要工序是水泥的粉磨；所以可以将水泥生产过程概括为“两磨一烧”。经过这些复杂而关键的工艺，才能完成水泥的生产。

随着我国基础设施建设项目不断扩大，对水泥的需求也在不断增加。水泥的品质直接影响着项目的施工质量。在水泥行业，为确保水泥生产过程中产品质量，国家先后推出包括《GBT19140 水泥 X 射线荧光分析方法通则》、《GBT-176 水泥化学分析方法》、《GB175 通用普通硅酸盐水泥》、《JCT 1073 水泥中氯离子化学分析方法》等标准，以此来规范水泥生产企业的生产行为，确保水泥产品质量符合相关标准要求。

表 1 常用水泥分析国家标准

水泥分析	标准名称
GB 175-2007	通用硅酸盐水泥
GB 175-2007/XG2-2014	《通用硅酸盐水泥》国家标准第 2 号修改单
GB/T 176-2017	水泥化学分析方法
GB/T 12573-2008	水泥取样方法
GB/T 1345-2005	水泥细度检验方法 筛析法
GB/T 12960-2019	水泥组分的定量测定
GB/T17671-1999	水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)
GB/T 21372-2008	硅酸盐水泥熟料
GB/T 5484-2012	石膏化学分析方法
JC/T 1073-2008	水泥中氯离子的化学分析方法
GB/T31893-2015	水泥中水溶性铬 (VI) 的限量及测定方法
GB/T5762-2012	建材用石灰石化学分析方法
JC/T 874-2009	水泥用硅质原料化学分析方法
JC/T 850-2009	水泥用铁质原料化学分析方法
JC/T420-2006	水泥原料中氯离子的化学分析方法
GB/T 214-2007	煤的全硫测定方法

水泥生产工艺是连续性很强的过程，无论哪一道工序出现问题，都将影响产品的质量。因此，水泥生产中的质量管理，包括从原料进厂，一直到成品出厂以前整个生产过程中的质量把关和质量控制工作，每个环节都需要进行严格的质量控制。表 1 中各项标准的要求落实到各工艺流程中，将水泥生产的质量控制分为原燃材料、石膏、生料、熟料和水泥制成的质控与管理，检测项目涉及石灰石、硅质和铁质等原料的化学成分，石膏中的含水量和 SO_3 含量，生料入磨前后和入窑前的化学成分、细度和水分，熟料的全化学成分、物相、游离氧化钙，以及出磨水泥中的三氧化硫和氧化镁等。

二、水泥窑协同处置固废的发展

固体废物，指在生产、生活或其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态或置于容器中的气态的物品、物质，以及法律、行政法规规定应纳入固体废物管理的物品、物质。固体废物大致可以分为如下几类：

- 1) 一般固废：在工业、交通等活动中产生的采矿废石，选矿尾矿、燃料废渣、化工生产及冶炼废渣等固体废物，也包括环境治理工业产生的固体和半固体废物。在我国年产生量超过 20 亿吨，是固废的主要组成。
- 2) 城镇生活垃圾：城镇人口在日常生活中产生或为城镇日常生活提供服务的活动产生的固体废物，以及法律、行政法规规定，视为城镇生活垃圾的固体废物，年产生量约 2 亿吨。
- 3) 危险废物：列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的废物。年产生量约 0.46 亿吨，因其性质特殊、危害性强，是固废处置的

一大难点。

- 4) 医疗废物：医疗卫生机构在医疗、预防、保健以及其他相关活动中产生的具有直接或者间接感染性、毒性以及其他危害性的废物，年产生量约 80 万吨。

对固体废物的处置以焚烧和填埋为主。焚烧法处理量大，减容性好，无害化彻底，是普遍采用的固废处理技术。水泥窑协同处置固废属于焚烧法的一种，它指将满足或经过预处理后满足入窑要求的固体废物投入水泥窑，在进行水泥熟料生产的同时实现对固体废物的无害化处置过程。相比较传统的土地填埋和焚烧处置方式，利用水泥窑处置固废不仅节省了土地资源，在继承传统焚烧炉的优点的同时，有机地将自身高温、循环等优势发挥出来。既能充分利用废物中的有机成分的热值实现节能，又能完全利用废物中的无机成分作为原料生产水泥熟料；既能使废物中的有机物在新型回转式焚烧炉的高温环境中完全焚毁，又能使废物中的重金属固化到熟料中。

水泥窑协同处置固体废物，始于 20 世纪 70 年代，加拿大 Lawrence 水泥厂首次开展了水泥窑协同处置废物试验，随后美国和德国等地十多家水泥厂先后进行了试验，在替代燃料研究和生态水泥生产方面积累了丰富的经验。上世纪 90 年代，上海万安水泥厂在国内首创水泥窑协同处置危险废物的实践，1995 年北京水泥厂开始水泥窑处置危险废物的试烧实践，研发了全国第一条协同处置工业（危险）废物的环保示范线。2005 年 11 月，北京水泥厂首次实现了水泥窑大规模协同处置固体废弃物，建成了年处理 10 万吨工业废弃物的示范线。2012 年，国内首条飞灰工业化处置示范线在北京金隅琉璃河水泥有限公司厂区竣工投产，设计最大年处理量达 1 万吨，有效解决了北京市垃圾焚烧飞灰处置难题。经过多年的摸索，我国目前在水泥窑系统处置固体废物技术、装备、标准、污染控制水平等方面已基本成熟和完善，具备推广应用的条件。

自 2014 年，国家发改委联合七部委发布《关于促进生产过程协同资源化处理城市及产业废弃物工作的意见》，充分肯定水泥窑焚烧垃圾的重要意义以来，水泥窑协同处置固废技术得到了大力推广和发展。2015 年，工信部联合六部委联合印发《关于开展水泥窑协同处置生活垃圾试点工作的通知》；2016 年 10 月，工信部在《建材工业发展规划(2016~2020 年)》中，明确提出支持利用现有新型干法水泥窑协同处置生活垃圾、城市污泥、污染土壤及危废，并将其列入重点推广工程；2017 年 5 月，《水泥窑协同处置危险废物经营许可证审查指南（试行）》正式发布；2018 年召开的全国工业和信息化工作会议中也明确指出，要推进水泥窑协同处置城市垃圾和产业废物，着力提升绿色发展水平。2020 年，在全国众志成城抗击新冠疫情过程中，在工信部的支持下，水泥窑协同处置企业发挥出重要的作用——协同处置城市垃圾和医疗废弃物，关键时刻冒着疫情风险，安全处置了大量被病毒污染的城市垃圾和高危险性的医疗垃圾，充分表现出水泥窑协同处置技术的优越性和安全性。

三、水泥窑协同处置固废技术要求

在水泥窑协同处置固废时，为了适应水泥窑的要求，可在生产处置厂区内对固体废物进行预处理，包括化学处理，如酸碱中和；物理处理，如分选、水洗、破碎、粉磨、烘干等。预处

理过程要有防扬尘、防异味发散、防泄漏等技术措施。水泥窑协同处置固体废物的投料点可以设在生料制备系统、分解炉和回转窑系统（不包括篦冷机），图一给出了新型干法水泥窑固废投加点示意图。

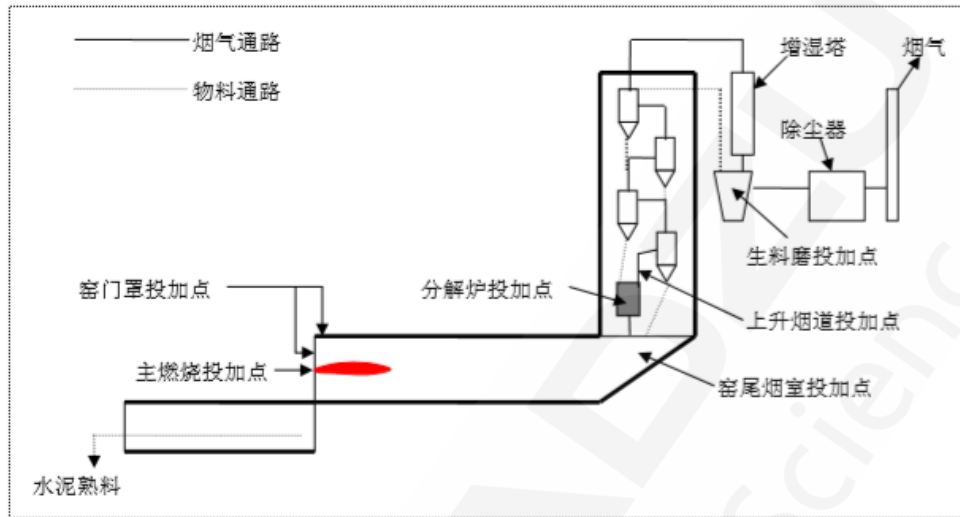


图 1 新型干法水泥窑固废投加点示意图

在水泥窑协同处置固废的工艺中，首先需根据特性对固废进行分类，再确定投加方式，主要可分为三类：

- 1) 符合水泥原料成分且含量高的固废——可作替代原料，经预处理后进入生料配料系统；
- 2) 热值高且稳定的固废——可作替代燃料，经预处理后进入窑头高温段主要燃烧系统；
- 3) 不可替代原燃料类固废——考虑到固废可能存在固态、半固态、液态三种形态，其预处理方式不尽相同。其中：固态预处理主要是破碎、筛分、混合，使不规则、杂乱的危废变得相对规则与整齐；液态预处理与存储一体，主要是沉淀、过滤、去杂质以实现固液分离；半固态预处理是使不同物料在独立预处理或入窑都不合适的前提下，进行合理配伍混合以制成相对稳定，便于管道输送的污泥状浆体，再视其特性判断从分解炉或回转窑系统中添加。

因其成分的复杂性，固废的加入也会对水泥窑的生产造成一定影响。例如生活垃圾中的氯离子如果直接投入水泥窑，进入水泥产品，就会腐蚀钢筋结构，对建筑的整体硬度造成伤害。山东某水泥厂 2017 年接收的需处置污泥中氯离子含量达 0.4%，造成预热器及下料管堵塞，降低了水泥窑和水泥磨的运转率。固废中的重金属元素含量高时，也会成为影响水泥产品及设施尾气排放的不利因素。德国水泥研究所研究了微量元素在水泥回转窑系统的挥发特性，结果显示易挥发元素 Tl 入窑后一般不进入熟料和烟气中，但烟气中 Tl 的排放浓度会逐渐增加。有研究者探索在水泥窑处置危险废物时的 Cr、As 和 Pb 等重金属流向分布规律，发现重金属在煅烧熟料、颗粒物和尾气中的残留率有较大差别。因此进入水泥窑内的各种无机成分、重金属种类及投加量、有机物类型等都要进行严格控制。

《水泥工业“十三五”发展规划》指出，截至 2017 年，我国依托新型干法水泥窑技改建成或正在建设协同处置生活垃圾、城市污泥、产业危险废弃物的水泥熟料生产线有 100 多条；虽然到 2020 年末我国将压减水泥熟料产能 20%，但水泥窑协同处置生产线占比将由 2015 年的

3%提高至 15%。随着水泥窑协同处置技术的逐步推广，为了防治水泥窑协同处置固体废物过程的污染，规范和促进生产工艺和污染治理技术发展的进步，环境保护部联合国家质量监督检验检疫总局相继出台了《GB 30485-2013 水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》、《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》和《GB 30760-2014 水泥窑协同处置固体废物技术规范》等技术标准，对协同处置固体废物水泥窑的设施技术要求、入窑废物特性要求、运行技术要求、污染物排放限值、生产的水泥产品污染物控制要求、检测方法、监测和监督管理要求给出了明确的规定。标准信息及要求的检测项目如表 2~5，针对这些检测项目的测试方法标准列举如表 6。

表 2 水泥窑协同处置固体废物环境污染控制标准列表

标准号	标准名称
GB 30760-2014	水泥窑协同处置固体废物技术规范
GB 4915	水泥工业大气污染物排放标准
HJ 662-2013	水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范
GB 30485-2013	水泥窑协同处置固体废物污染控制标准

表 3 水泥生料和水泥熟料中重金属限值（GB30760-2014）

重金属元素	入窑生料中参考限值 (mg/kg)	水泥熟料中含量限值 (mg/kg)	水泥熟料中可浸出重金属含量限值(mg/kg)
As	28	40	0.1
Pb	67	100	0.3
Cd	1.0	1.5	0.03
Cr	98	150	0.2
Cu	65	100	1.0
Ni	66	100	0.2
Zn	361	500	1.0
Mn	384	600	1.0

表 4 固体废物的化学成分和重金属元素分析项目（GB30760-2014）

种类	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	S	F
生活污水类	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
生活垃圾类	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
污染土	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
固态、半固态工业废物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
液态工业废物						√	√	√	√	√

表 5 重金属最大允许投加量限值 (HJ662-2013)

重金属	单位	重金属的最大允许投加量
汞 (Hg)	mg/kg-cli	0.23
铊+镉+铅+15×砷 (Tl+Cd+Pb+15×As)	mg/kg-cli	230
铍+铬+10×锡+50×锑+铜+锰+镍+钒 (Be+Cr+10Sn+50Sb+Cu+Mn+Ni+V)	mg/kg-cli	1150
总铬 (Cr)	mg/kg-cem	320
六价铬 (Cr6+)	mg/kg-cem	10 ^[1]
锌 (Zn)	mg/kg-cem	37760
锰 (Mn)	mg/kg-cem	3350
镍 (Ni)	mg/kg-cem	640
钼 (Mo)	mg/kg-cem	310
砷 (As)	mg/kg-cem	4280
镉 (Cd)	mg/kg-cem	40
铅 (Pb)	mg/kg-cem	1590
铜 (Cu)	mg/kg-cem	7920
汞 (Hg)	mg/kg-cem	4 ^[2]

注 (1): 计入窑物料中的总铬和混合材中的六价铬

注 (2): 仅计混合材中的汞。

表 6 协同处置固体废物水泥窑大气污染物最高允许排放浓度 (HJ662-2013/GB30485-2013)

序号	污染物	最高允许排放浓度限值
1	颗粒物 (mg/m ³)	20
2	氨 (mg/m ³)	8 ^[1]
3	氮氧化物 (以 NO ₂ 计, mg/m ³)	320
4	二氧化硫 (mg/m ³)	100
5	氟化氢 (mg/m ³)	1
6	氯化氢 (mg/m ³)	10
7	汞及其化合物 (以 Hg 计, mg/m ³)	0.05
8	铊、镉、铅、砷及其化合物 (以 Tl+Cd+Pb+As 计, mg/m ³)	1.0
9	铍、铬、锡、锑、铜、钴、锰、镍、钒及其化合物 (以 Be+Cr+Sn+Sb+Cu+Co+Mn+Ni+V 计, mg/m ³)	0.5
10	二噁英类 (ng TEQ/m ³)	0.1

注: 适用于使用氨水、尿素等含氮物质作为还原剂, 去除烟气中氮氧化物。

表 7 水泥窑协同处置固体废物的检测标准

入窑污染控制成分检测	标准名称
GB/T 15555.1-1995	固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
GB/T 15555.11-1995	固体废物 氯化物的测定 离子选择性电极法
GB/T 15555.12-1995	固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法
GB 30760-2014	水泥窑协同处置固体废物技术规范
GB/T 30810-2014	水泥胶砂中可浸出重金属的测定方法
GB/T 27978-2011	水泥生产原料中废渣用量的测定方法
CJ/T 96-2013	生活垃圾化学特性通用检测方法
GB 31893-2015	水泥中水溶性铬 (VI) 的限量及测定方法
HJ/T 298-2007	危险废物鉴别技术规范
HJ/T 20-1998	工业固体废物采样制样技术规范
GBT214-2007	煤中全硫的测定方法
污染排放检测	标准名称
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
HJ 548-2016	固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法
HJ 549-2016	环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法
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
HJ/T 42-1999	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法
HJ 692-2014	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法
HJ 693-2014	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法
HJ/T 56-2000	固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法
HJ 57-2017	固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法
HJ 629-2011	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法

通过对水泥窑协同处置固废过程中的污染限制成分进行控制，能够最大限度地降低处置过程中可能带来的环境风险。在水泥窑稳定运行的前提下，保证水泥产、质量和污染物达标排放，实现危险废物的资源化、无害化处理，既能解决危险废物日益增长的压力，同时具有良好的环境、经济效益，为实现可持续发展奠定基础。

环境污染的严格控制使得检测项目和数量增加，也会给企业带来压力。根据工业和信息化部起草的《建材工业智能制造数字转型三年行动计划（2020-2022年）》，水泥行业将重点形成矿山智能钻爆、窑炉优化控制、设备巡检运维、智能质量控制、能耗水耗管理、清洁包装发运、安全环保管理、固废协同处置等集成系统解决方案。岛津在仪器分析领域也已结合人工智能开发了众多自动化检测系统，与水泥行业的智能制造转型同步，助力行业分析检测迈入新阶段。

第一章 入窑限制污染成分的分析



近年来，水泥窑协同处置固体废物发展势头迅猛，在固废处理难点——危险废物的处理中更后来居上。截至 2019 年 6 月 30 日，全国已发展有 77 家水泥厂开展协同处置危险废物，核发危废经营许可资质的处置能力为 476 万吨/年，水泥窑协同在三大处置方式（焚烧、填埋、协同处置）中占比约 28.1%。相比较传统的土地填埋和焚烧处置方式，水泥窑处置固废既能充分利用废物中的有机成分的热值实现节能、又能完全利用废物中的无机成分作为原料生产水泥熟料；既能使废物中的有机物在新型回转式焚烧炉的高温环境中完全焚毁，又能使废物中的重金属固化到熟料中，有机地发挥了自身高温、循环等优势。

水泥窑协同处置过程中，虽然炉温高有利于有机物和二噁英等物质的分解，但也会造成热力型的 NO_x 产生量急剧变大，同时伴随着硫氧化物、氮氧化物等大气污染物的增加；在处置重金属含量较高的危废时，产生的飞灰中携带的 Hg、Pb 等重金属，以及进入到水泥产品中的重金属，都极大地威胁着环境安全。因此，对入窑物料中有害成分的严格控制，才能确保工艺过程、水泥产品、以及设施的排放整体符合环保的要求，促进行业的绿色循环低碳发展。各项国家标准中以多种形式对入窑的污染成分进行了限制。例如《GB30760 水泥窑协同处置固体废物技术规范》中限定了水泥生料、熟料中重金属含量，以及水泥熟料中可浸出重金属的浓度，也提出了对入窑固废中有机物进行分析的要求；而《HJ662 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》则给出了入窑物料中重金属的最大允许投加量。

入窑限制污染成分以重金属为主，根据标准的要求，固废中其他无机成分，以及有机成分，例如多氯联苯也需要进行检测，涉及等离子体发射光谱法、X 射线荧光法以及气相色谱法等。在本章中，我们收录了使用各种检测方法对固废、生料、熟料等入窑物料中重金属、无机和有机成分的应用案例。

EDX 在污泥等固废分析中的应用

摘要：由于水泥窑协同处置的独特优势，污水处理厂的污泥和污染土壤等固废常通过水泥窑同窑进行无害化处理。为了避免环境污染，《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》与《GB 30760-2014 水泥窑协同处置固体废物技术规范》中对入窑固废中的重金属等无机元素含量进行了限定。在众多的元素分析方法中，EDX 独具快速方便和无损的特点，是快速获知固废中无机成分的最佳检测方式。本文使用能量色散型 X 射线荧光光谱（EDX）建立了污泥、污染土壤等固废中重金属及其他无机元素的分析方法。

关键词：固体废物 重金属分析 无机元素 能量色散型 X 射线荧光光谱

水泥窑协同处置是水泥工业提出的一种新的废弃物处置手段。它将满足或经过预处理后满足入窑要求的固体废物投入水泥窑，利用水泥回转窑内的高温、气体长时间停留、热容量大、热稳定性好、碱性环境、无废渣排放等特点，在生产水泥熟料的同时，实现对固体废物的无害化处置。水泥窑协同处置工艺作为“资源化、无害化”处置固废的典范，得到越来越多的应用，其中污水处理厂产生的污泥，工业化产生的污染土壤，尤其适合以该方式进行处理。

在经过水泥窑协同处置后，固废中的有机污染物转化为无机化合物，重金属等无机污染物则被固化到水泥熟料中。为了规范水泥窑协同无害化处理过程，控制污染物的影响，《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》与《GB 30760-2014 水泥窑协同处置固体废物技术规范》标准中对入窑物料中重金属含量进行了限定，以达到减量化、无害化和资源化目的。

水泥窑协同处置固废一般有两种方式，一是从生料磨配料添加，另一种为从预热器分解炉添加，均需要对入窑固废中重金属及其它影响水泥性能的元素进行控制。部分固废的组成特性甚至需要适当的前处理后才能入窑，因此对水泥企业而言，还需要全面了解所处置固废的组成。常用的等离子体发射光谱法(ICP)虽然精确度高，但固废样品前处理繁琐，相比之下，能量色散 X 射线荧光光谱法(EDX)独具快速、无损、且能给出整体元素成分结果的特点，是快速获知固废中重金属和各种其它无机元素含量的最佳检测方式。本文使用能量色散型 X 射线荧光光谱 (EDX) 建立了污泥和污染土壤中重金属以及其他无机元素的分析方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 分析条件

靶材: Rh

氛围: 大气/真空

电压: 15kV/50kV

滤光片: 1#/2#/4#/none

积分时间: 60s

定量类型: 定量基本参数法

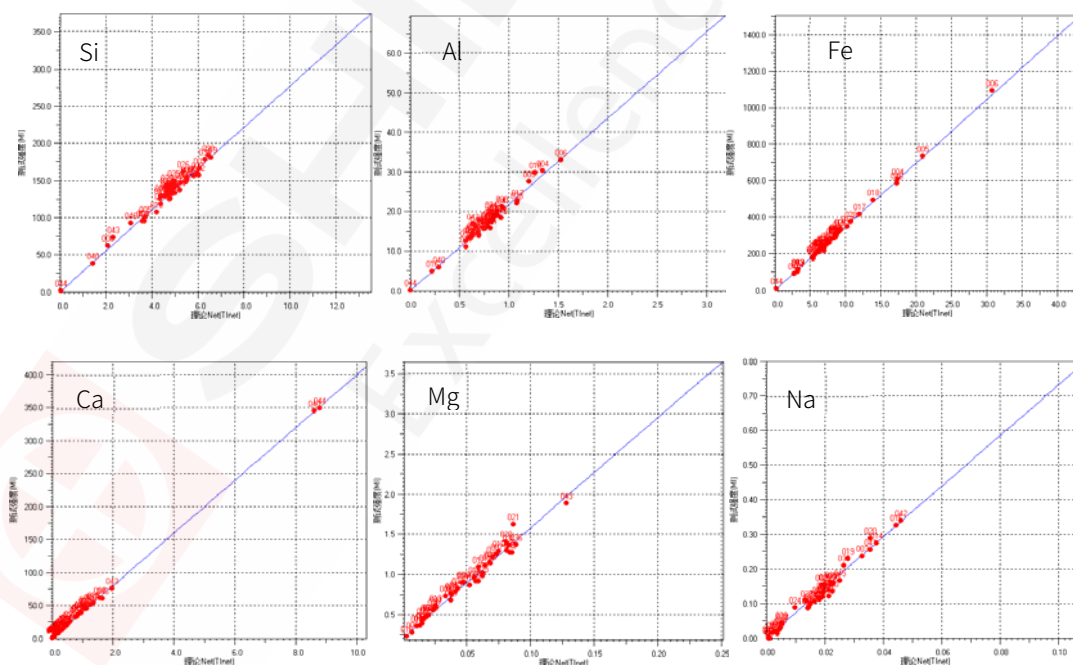
2. 样品前处理

粉末样品经压片机制成片状后分析, 未处理的含水或糊状原样装至带有迈拉膜的样杯中直接进行分析。使用土壤GSS01~35、岩矿GSR01~12和水系沉积物GSD07~12系列粉末标准样品压片, 与部分配制样压片共同建立校准曲线。

3. 结果与讨论

3.1 校准曲线

使用 GSS 等系列标样以及配制样在 EDX-7000 上建立了各元素的校准曲线, 涵盖绝大多数入窑限制元素和主量元素, 各元素校准曲线如图 1. 使用该方法对各种样品进行系列验证。首先验证了经过干燥和研磨处理各类水泥原料、生熟料、土壤和污泥样品中主要无机元素的分析, 以压片进行测试, 将 EDX 测试值与标准值或化学测试值比对, 准确度如表 1. 测试中, 对样品可能含有的烧失部分, 以软件自动平衡进行处理。这些验证样品包含标样和试样, 样品以及化学分析值均由天津水泥工业设计研究院有限公司提供。



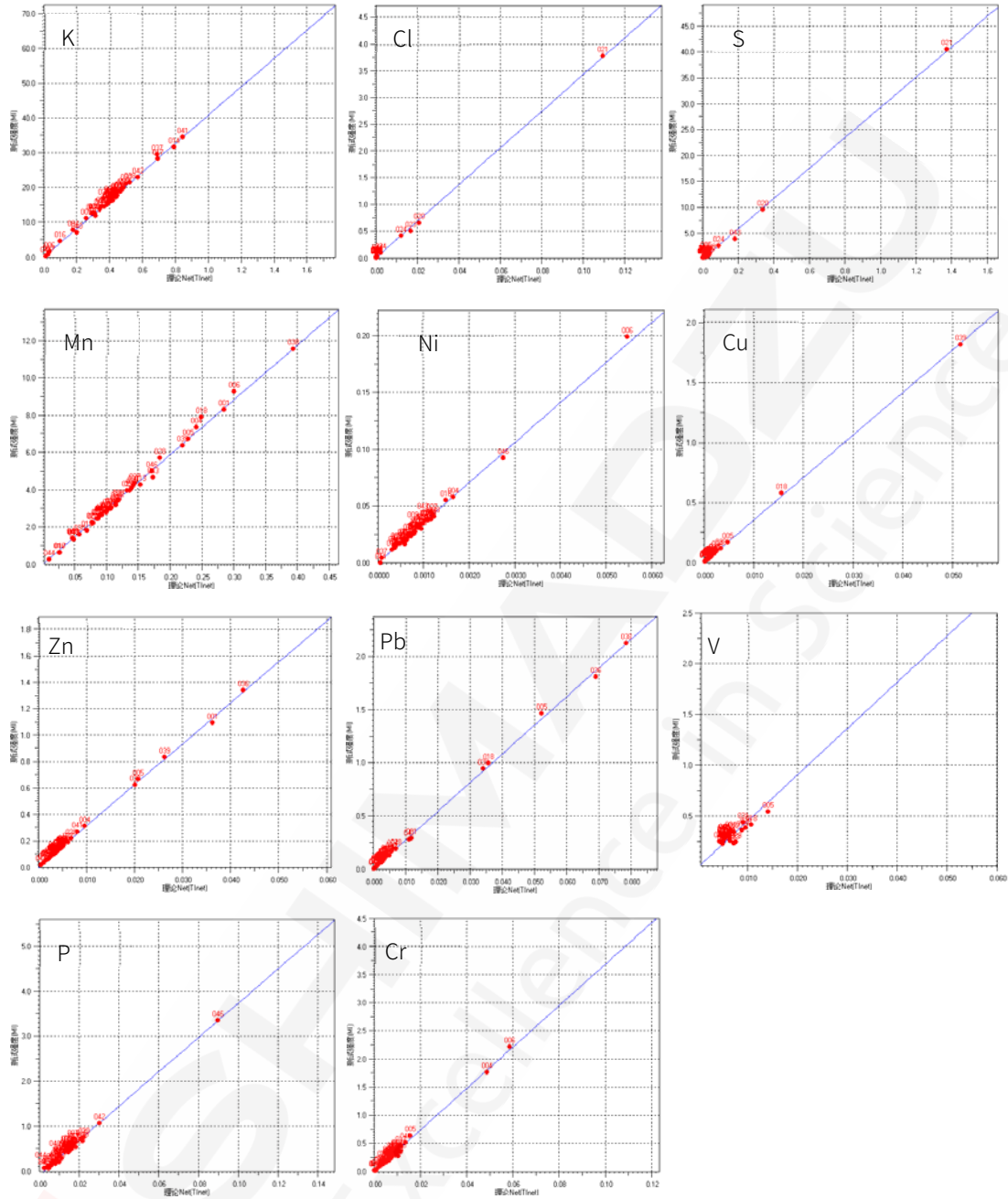


图 1 各元素校准曲线

表1中样品基本涵盖了水泥原料的各个种类，以及入窑土壤、污泥等固废，对主要无机成分的分析有良好的准确度，展示了该方法对各类样品中的主成分分析有很好的适用性。针对重金属元素的验证结果如表2，以粉末状态直接测试，以实测烧失量归一，得到测试结果。表2中样品和化学测试值由葛洲坝中材洁新(武汉)科技有限公司提供。

表 1 水泥原料及污泥土壤等的无机元素分析准确度

样 品		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO	Cl
		%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm
GSB08-1345-2009 石灰石	标准值	6.61	1.74	0.81	49.36	0.71	0.84	0.06	0.08	400	-	-
	测试值	6.86	1.71	0.85	48.77	0.59	0.84	0.02	0.08	327	230	121
GBW03114 砂岩	标准值	89.59	5.48	0.48	0.34	0.16	2.07	1.09	0.10	-	100	-
	测试值	89.69	5.89	0.45	0.38	0.16	1.98	1.22	1.09	1175	91	18.6
GSB08-1346-2013 铁矿石	标准值	42.15	5.37	43.41	1.11	0.76	0.85	0.10	0.33	4500	-	-
	测试值	39.56	6.64	45.30	0.95	0.56	0.98	0.03	0.38	4537	5138	69
GBW07320 土壤	标准值	63.07	14.18	5.84	3.69	1.55	1.39	1.11	0.65	-	1270	114
	测试值	63.04	15.39	5.95	3.86	1.63	2.68	0.82	0.68	698	1314	98
页岩	标准值	64.90	17.44	6.80	0.38	1.26	2.86	0.08	0.40	1500	-	-
	测试值	63.72	20.33	6.77	0.41	1.23	2.91	0.03	0.99	1081	1033	45
GSB08-1353-2010 生料	标准值	11.82	4.12	2.26	42.55	1.70	1.04	0.14	0.20	1500	-	-
	测试值	12.46	4.93	2.42	43.79	1.61	1.11	0.06	0.22	1419	277	787
GBW03204a 熟料	标准值	21.66	4.76	3.83	64.35	1.73	1.11	0.13	0.28	5100	-	-
	测试值	20.47	3.92	3.60	60.27	1.60	1.33	0.05	0.29	4460	1894	221
草海污泥	化学值	42.62	16.36	5.04	6.76	2.54	2.46	0.14	0.72	14500	-	40
	测试值	42.80	16.01	4.99	7.55	1.56	2.21	0.02	1.50	9798	191	41
城市脱水污泥	化学值	30.46	14.69	10.04	3.55	2.42	1.67	0.21	0.74	1250	-	360
	测试值	28.32	13.70	9.95	3.42	1.61	1.53	0.25	1.44	1051	1478	414
城市污泥	化学值	21.88	14.24	5.66	3.12	1.62	1.16	0.14	0.36	13800	-	420
	测试值	18.18	13.80	5.32	2.88	1.10	1.08	0.17	0.71	10369	859	503

表 2 水泥原料及污染土壤中部分重金属元素的验证结果

样 品		L.O.I	As	Cr	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
		%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
污染土 1	化学值	6.5	7.1	77	599	44	24	82	84
	测试值		7	115	650	44	30	95	90
污染土 2	化学值	6.8	143	85	583	188	40	154	278
	测试值		199	120	701	214	43	175	264
污染土 3	化学值	7.4	340	77	2010	493	53	346	633
	测试值		495	101	2179	590	56	451	738
生料	化学值	35.9	/	82	272	15	19	7	81
	测试值		23	101	275	20	58	11	78
熟料	化学值	0.4	/	124	326	38	29	24	221
	测试值		39	141	349	42	38	33	224

考虑到所处置污泥或污染土壤也可能直接以未处理状态进行测试，同时也考察了该方法对原样中重金属元素分析的适用性。分别以仅在105℃干燥和未经任何处理的样品进行分析验证，均得到了良好的准确度。其中Co元素受到Fe的重叠，低含量时测试较困难。

表 3 105°C干燥的污泥固废中重金属元素分析准确度

样 品(ppm)		Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
污泥-1	化学值	189	264	46	88	222	926	73	24	31	5	14	626
	测试值	151	237	45	109	355	1316	105	15	21	ND	28	633
污泥-2	化学值	154	542	13	76	95	252	18	1	2	5	2	55
	测试值	118	557	27	60	84	213	24	ND	ND	2	ND	51
污泥-3	化学值	141	1114	22	51	38	497	22	1	3	6	ND	27
	测试值	79	812	ND	34	24	348	38	ND	ND	4	ND	20
污泥-4	化学值	279	233	4	84	967	8923	7	1	1	15	ND	14
	测试值	249	218	ND	73	856	7681	16	ND	ND	10	ND	10



图 2 样品测试状态，105°C干燥后(左)，未经处理的原样(右)

表 4 污泥原样中重金属元素的分析准确度

样 品	污泥	干基化学值	干基值换算为原样值	原样的 EDX 测试值
污泥-5	Cr (ppm)	483	123	100
	Ni (ppm)	39	10	9
	Pb (ppm)	43	11	13
	Zn (ppm)	946	241	244
	Mn (ppm)	3902	995	995
	平衡(%)	—	—	88
	含水量(%)	—	75	—

4. 结论

使用能量色散X射线荧光建立了污泥、污染土壤等固体废物中重金属及无机元素的分析方法，并以各种标样和实际样品进行了准确度评估。考虑到固废样品种类和形态的复杂性，该方法可兼顾各种形态样品的分析，对烘干后的粉末、含水原样等实际样品的分析验证表明，可用于污泥等固废中重金属及无机元素的快速筛选分析。

水泥窑协同处置中油液类废物残留元素的荧光分析

摘要：根据《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》与《GB 30760-2014水泥窑协同处置固体废物技术规范》中对于用作燃料投入的油液类废物的残留重金属等元素进行限定，而岛津EDX-7000/8100 能量色散型X射线荧光光谱仪能够进行快速定性或定量分析油液类废物的残留元素，方便快捷、无需化学前处理。

关键词：能量色散型 X 射线荧光光谱 水泥窑协同处置 油液类废物

在水泥窑协同处置中油液类废物主要包括两类：油、烃含量高的物质以及以水为主体的油水混合物。因此处理方法也分为为两种，含油量多的高热值废物可当作燃料直接投入使用，而含水量高的废物则需要先进行处理后才能作为燃料。油液类废物因其包含重金属、燃烧副产物和其他初始用途物质（如多氯联苯）。在将油液类废物投入到水泥窑协同处置过程中燃烧后残留元素尤其一些重金属元素的量是必须控制的。故分析油液类废物残留元素尤其重金属元素至关重要，而能量色散型X射线荧光光谱仪最适用于油液类废物残留元素尤其重金属元素的定性或定量分析。

岛津EDX-7000/8100 能量色散型X射线荧光光谱仪，采用新型硅漂移检测器（SDD），实现了高灵敏度、高分辨率的分析要求，能够快速无损分析油液类废物元素尤其金属元素，方便快捷、无需化学前处理。

1. 实验部分

1.1 仪器：

岛津 EDX-7000/8100 能量色散型 X 射线荧光光谱



1.2 分析条件

靶 材：Rh

电 压：15kV/50kV

积分时间：100s

氛 围：氦气

滤 光 片：5#/none

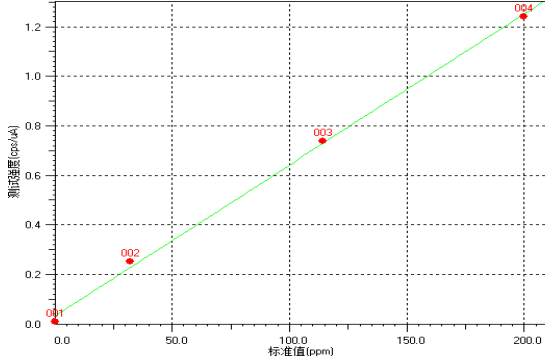
定量类型：工作曲线法

2. 样品前处理

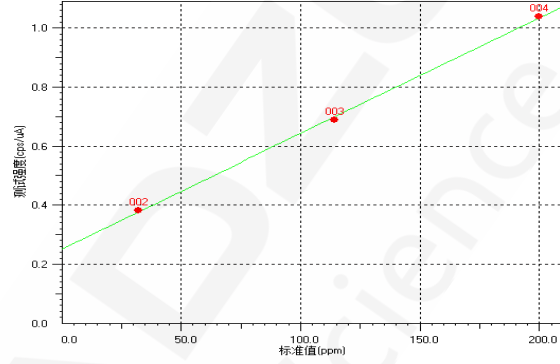
样品直接装样品杯中进行分析，无须样品前处理。

3. 结果与讨论

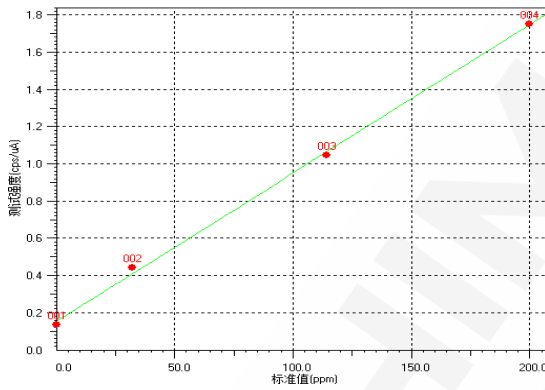
3.1 校准曲线



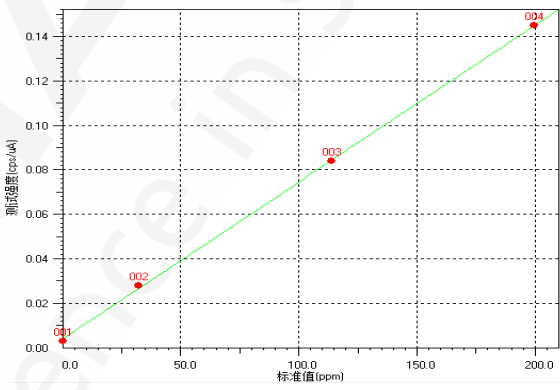
(Zn)



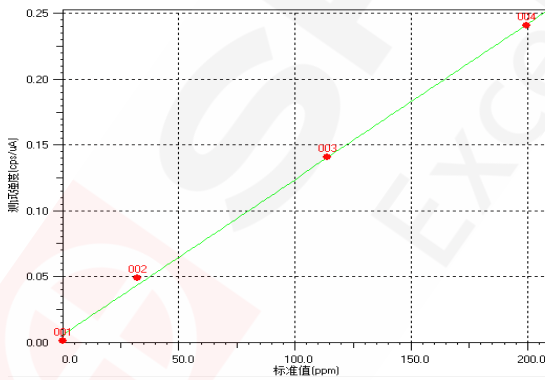
(K)



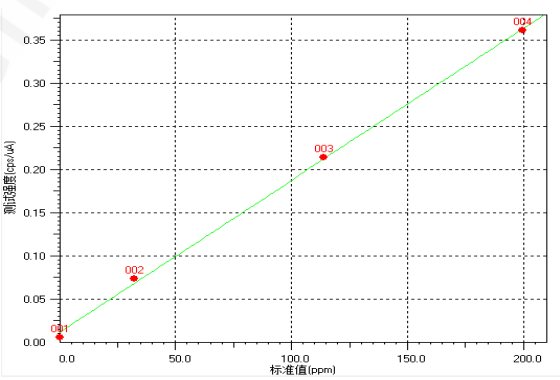
(Ca)



(Cr)



(Mn)



(Fe)

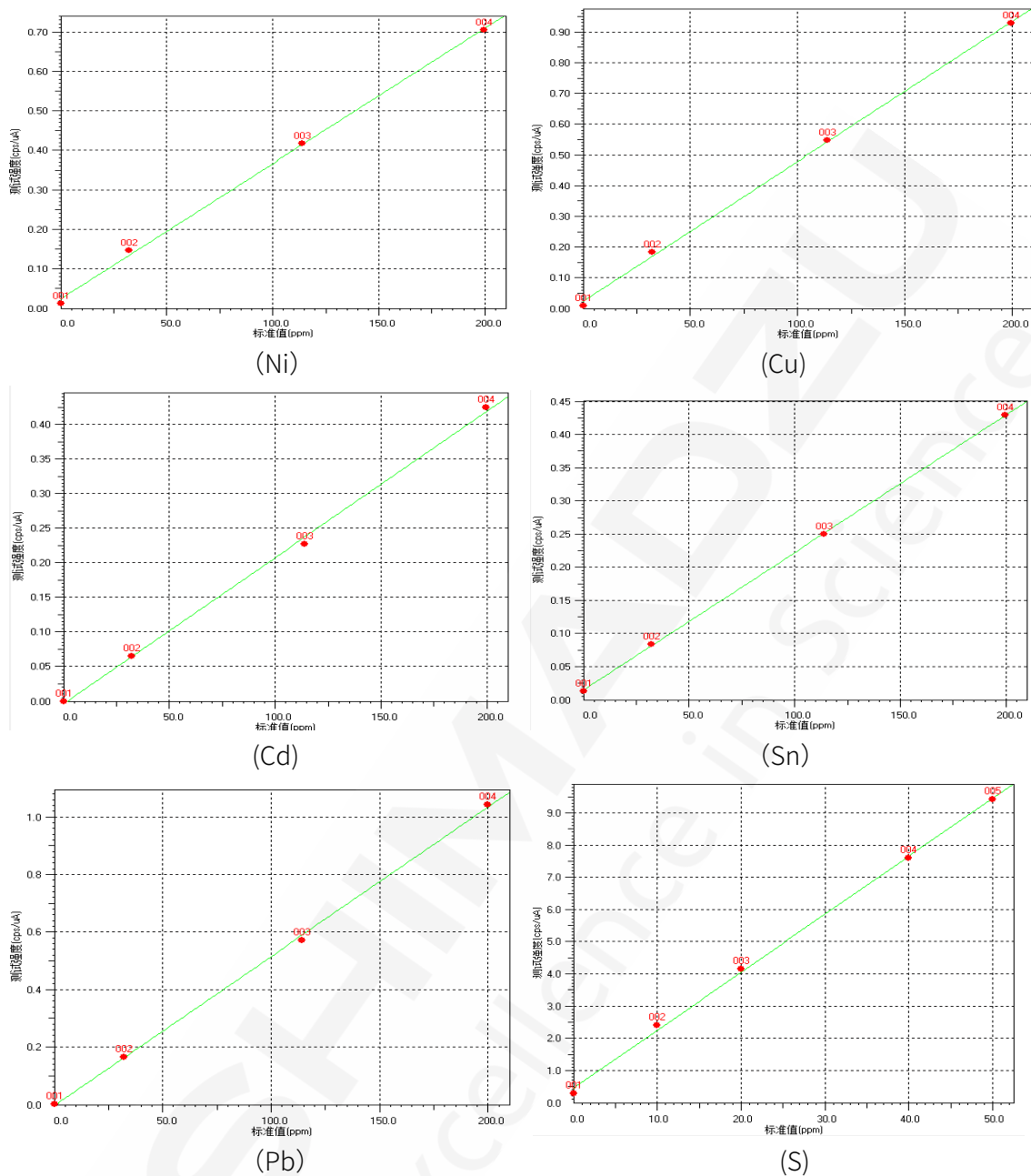


图 1. 部分元素工作曲线

3.2 元素检出限

连续 10 次分析空白样品，空白样品的 3 倍标准偏差即为检出限。

表 1. 元素的检出限

单位: ppm

元素	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
检出限	7.2	16.5	15	4.2	8.7	5.4	3.6	2.4	1.2
元素	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb	S
检出限	0.6	0.6	0.3	1.5	1.2	4.8	9.3	1.2	6.3

3.3. 复重性和精确度分析:

连续10次分析样品的准确度和重复性。

表 2. 准确度和重复性

单位: ppm

元 素	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
平均值	159	289	184	189	195	201	219	205	212
RSD(%)	50.6	23.2	7.0	5.1	2.8	1.2	3.8	3.4	1.8
参考值	200	200	200	200	200	200	200	200	200
元 素	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb	S
平均值	214	216	217	226	226	236	220	222	101
RSD(%)	0.6	0.7	0.4	1.5	0.6	1.4	2.7	0.7	1.6
参考值	200	200	200	200	200	200	200	200	100

4. 结论

EDX能量色散X射线荧光光谱仪对油类废物中多种元素的X射线荧光分析, 简单快捷, 操作方便, 无需化学前处理, 是一种行之有效的快速分析方法。

参考文献

- 1) 姜迪 《谈油类废物的回收利用》;
- 2) 《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》(HJ662-2013), 2013-12-27正式发布, 2014-03-01正式实施;
- 3) 《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB 30760-2014), 2014-06-09 正式发, 2015-04-01 正式实施。

能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析化工废弃物成分

摘要: 化学工业是基础工业之一，在国民经济生活中具有很重要的地位，经济的快速发展带动了化学工业的发展壮大。化学工业生产过程可能同时产生大量的化工废弃物，这些化工废弃物如处理不当就可能对环境产生危害。环境关系到国计民生，在国家出台的环境法规中，对废弃物的管理越来越严格，并逐渐开始规范废弃物的处理方法与途径。岛津 EDX 系列能量色散型 X 射线荧光光谱仪，可以快速无损分析出样品的组成成分，为化工废弃物的筛选分类和规范处理提供科学的依据。

关键词: 化工废弃物 成分分析 能量色散型X射线荧光分析仪

化工行业生产过程产生了大量的化工废弃物，按物理形态化工废弃物分为废液、废气、废渣等种类，多属于固体废弃物。化工废弃物具有来源多样性、种类繁多、成分复杂、多含有有毒有害物质，若未经处理堆放和排放，都会对环境存在潜在或者直接的危险。化工废弃物的可能来源：废催化剂、废吸（脱）附剂、三泥（污泥、油泥、残渣）、废酸碱液、其它废物（如有机废液、废树脂、精蒸馏残渣、锅炉灰渣等）。三酸二碱是化工行业的基础，酸碱生产过程副产大量的化工废弃物，如硫酸工业的残渣为硫铁矿焙烧渣产生量为 0.60-0.75t/t；纯碱工业的化工残渣（白泥）产生量为 300-350kg/t。

为保护环境和保持可持续性发展的目的，国家出台了多部环境法规和标准，其中，《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》提高了对危害环境的行为的处罚力度。同时国家鼓励和支持采取有利于保护环境的集中处置固体废物的措施，促进固体废物污染环境防治产业发展。

化工废弃物可以作为一种再利用资源，在解决污染难题的同时又做到资源化处理。如铬盐生产中产生的副产物铬渣，其中的 Cr^{6+} 对环境具有极大的危害性，铬渣的主要成分为 CaO 31.27%、 MgO 25.38%、 Al_2O_3 6.08%、 SiO_2 6.25%、 Fe_2O_3 10.60%、 Cr_2O_3 4.36%。采用水泥固化处理法，利用 FeSO_4 还原铬渣中的 Cr^{6+} ，然后将水泥固化制成水泥制品，有不错的 Cr^{6+} 封固效果。

科学方法处理化工废弃物，最终要达成无害化、减量化、资源化处理的目的。目前固废的处理包含填埋、焚烧、固化、生物处理、综合资源再利用等方法。岛津 EDX 可以快速分析化工废弃物的成分含量，为固废分类和处理提供科学的依据。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-8000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



1.2 分析条件

靶材: Rh
准直器: 10mm
电流: Auto
分析时间: 100s

滤光片: 1-5#
电压: 15kV/50kV
气氛: 氦气, 大气

1.3 实验样品

实验用到的样品 1#~6#都来自化工厂的化工过程的副产物, 表 1 列出了实验样品信息, 样品的形态包含有液体, 半固体、固体, 有蒸馏残液、废酸渣、废盐、活性炭吸附剂等。化工废弃物样品多具有强烈气味、有毒有害性, 样品处置时注意做好个人防护。

表 1 实验样品信息

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
样品图片						
样品描述	废液	废渣	废活性炭	废酸渣	废盐	蒸馏残渣

1.4 样品前处理

实验化工废弃物样品为无定型或不规则形态, 样品分析需要装在预装有聚酯膜的样品杯中, 置于仪器的样品室进行分析, 样品放置如图 1 所示, 从左至右放置的样品杯中分别装有 1#~6#样品, 为防止化工废弃物异味散出, 杯子上方再加盖膜隔离。样品 1#~3#分析气氛为氦气, 样品 4#~6#分析气氛为大气。

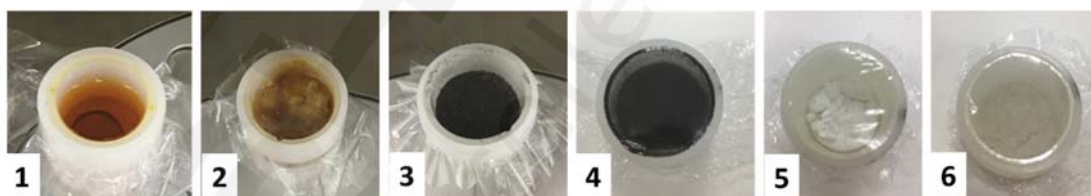


图 1. 实验样品图片

2. 结果与讨论

2.1 分析结果

化工废弃物的来源途径不一, 物质所含元素组分不同且材质差异大, 难以建立统一的工作曲线条件进行分析。岛津 EDX 系列仪器, 分析软件中预装有无标样的 FP 法, 可以实现未知样品的定性定量分析, 软件还可以修正样品形状和元素间的影响。给出修正后有用的筛选分析结果。化工废弃物样品中可能含有水、有机成分, 水和有机成分的主要组成元素 C、H、O 不在 EDX 的测试范围内。分析条件中统一使用 CH₂O 做平衡。表 2~表 4 中列出了实验样品的分析结果。从结果可以看出, 不论是液态半液态还是浆状样品或者是含有活性炭的样品, 都能给出很好的筛选效果。特别是对 Cl、S、Br、As 及重金属元素的分析具有很好的预警意义。

表 2 样品定性定量分析结果 (1)

单位: %

样品	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Zn	Br	Fe	Cu	CH ₂ O
1#	1.38	—	0.14	7.98	—	0.07	4.43	0.006	—	0.04	0.02	—	—	85.93
2#	2.56	0.04	0.18	0.02	—	0.57	3.09	0.21	—	0.36	0.61	—	0.02	92.34
3#	3.10	0.31	2.35	0.11	0.23	4.80	0.77	0.01	0.031	0.003	6.47	0.06	0.05	81.70

表 3 样品定性定量分析结果 (2)

单位: %

样品	Si	S	K	Ca	Zn	Br	Fe	Cu	As	Mn	Pb	CH ₂ O
4#	1.37	4.48	0.09	5.78	0.45	—	39.02	0.07	0.20	0.08	0.07	48.35
5#	—	—	30.51	—	—	23.34	—	—	—	—	—	46.12

表 4 样品定性定量分析结果 (3)

单位: %

样品	Al	Si	Cl	Ca	Cr	Br	Fe	Cu	As	Mn	Pb	Sn	CH ₂ O
6#	23.56	0.30	0.09	0.48	0.01	—	0.20	—	—	0.05	—	0.11	71.09

化工废弃物中多含有有害元素成分, 科学处理化工废弃物, 需要考虑有害物质的存在带来的影响。利用 EDX 可以快速定量分析化工废弃物中的有害元素等微量成分, 表 5 列举了部分样品的 EDX 与化学分析结果比较 (仅部分元素获得了化学分析结果)。

表 5 样品微量元素分析结果

单位: ppm

样品名称	分析方法	Pb	Hg	Cd	As	Cu	Zn	Ni	Mn
硫酸渣	EDX	935	—	40	3252	1067	6759	15	763
	化学	1080	0.1	57	—	1060	5360	24.8	646

2.2 结果讨论

利用 EDX 定性定量的分析条件, 可以快速分析得出物质的主量组成元素和微量元素、有害元素含量信息, 为化工残渣等废弃物的分类、制订处置方案提供科学依据。受到样品形状、含量组成等多种因素的影响, 筛选分析可能存在分析误差。参考土壤污泥类样品的分析过程方法, 对样品进行烘干、粉碎、压片、高温焙烧得到烧失量等前处理过程方法, 可以提高分析结果的准确度。

3. 结论

利用岛津 EDX 系列仪器, 分析化工废弃物的元素成分, 适用于化工废弃物的多种形态 (固体、液体、粉末) 的分析, 具有分析过程简单, 分析速度快, 无环境负担的优点, 适合实验室或现场的快速筛查分析, 检测判断重金属的含有量, 也可结合其他项目得检测数据, 快速判断化工废弃物归属种类, 为合理制订化工废弃物的处理方案提供科学的参考依据。

EDX-7000 真空条件分析砷渣

摘要：在有色冶炼行业中，废弃物大都含有有毒有害的元素。随着环保要求，对废渣的检测要求日益严格。我们以砷渣为试验对象进行了测试试验，使用岛津能量色散 X 射线荧光（EDX）建立了砷渣中各种重金属的分析方法。

关键词：一般固废 砷渣 成分分析 重金属分析 能量色散型 X 射线荧光光谱

有色行业的冶炼废渣、高炉矿渣等一般固废常以原料形式掺入水泥生料中，通过水泥窑协同处置，可实现“资源化”与“无害化”处理一般工业固废的目的。但废弃物大都含有有毒有害的元素，为了防止过多的引入重金属等有害元素，水泥生料、熟料中重金属含量需要满足国标《GBT 30760-2014 水泥窑协同处置技术规范》与《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》的要求，各种原料成分因此也需要进行监控。我们以砷渣为试验对象进行了试验，使用岛津能量色散 X 射线荧光（EDX）建立了砷渣中各种重金属及其它无机元素的分析方法，主要分析元素为 As、Pb、Zn、Cu、Ti、Si、Al、Fe、Ca、Mg、S、K 等，EDX 操作简单，使用方便快捷，适用于砷渣等各种一般工业固废的成分分析和重金属含量控制。

1. 实验部分

1.1 仪器

EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 分析条件

靶材：Rh

电压：15kV/50kV

积分时间：60s

氛围：真空

滤光片：1#/2#/4#/none

定量类型：定量工作曲线法

2. 样品前处理

使用压片法，样品经压片机制成片状后分析。

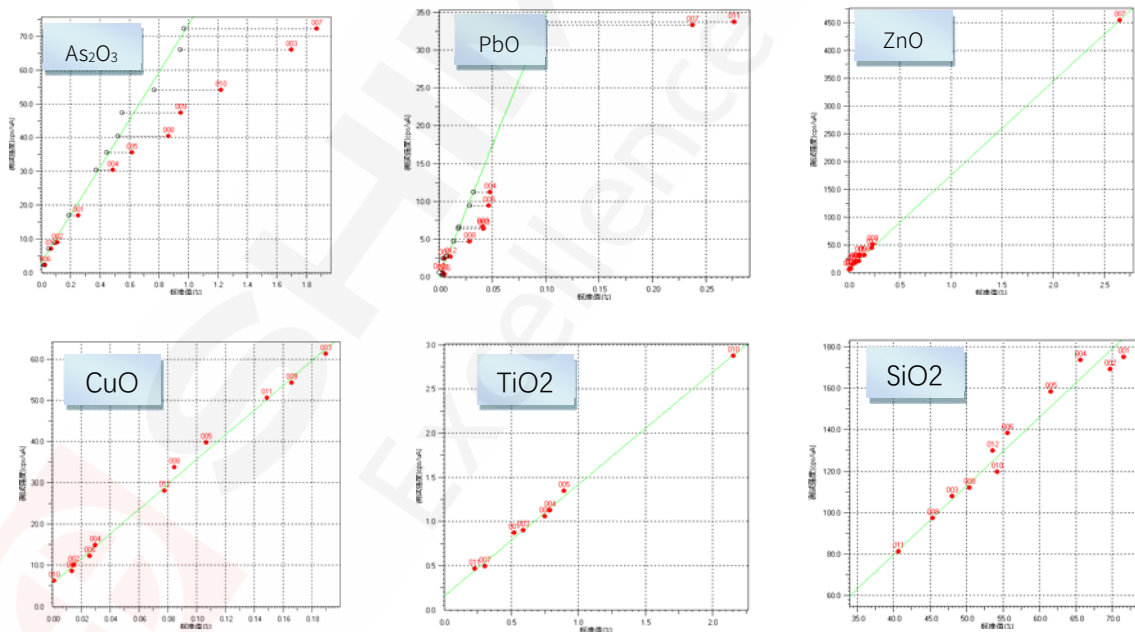
3. 结果与讨论

3.1 校准曲线

再取工艺流程样，选取和砷渣成分相近的土壤标样 GSS-5，考虑到其中含有砷 0.06%，再添加亚砷酸钠 (NaAsO_2) 固体至砷最高含量达 2.32%，配制成系列校准样品，再以 (6+1+1) 的比例熔融，采用定量 FP 法进行定值，获得内部控制样。(控制样浓度值如表 1 所示)。

表 1 控制样浓度值[%]

	As_2O_3	PbO	ZnO	CuO	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O
As-1	0.253	0.004	0.024	0.014	0.526	71.63	9.18	8.27	0.153	0.655	0.089	2.47
As-2	0.113	0.005	0.022	0.015	0.796	69.76	13.72	4.74	0.215	0.942	0.274	3.24
As-3	1.700	0.042	0.100	0.190	0.589	48.07	11.33	19.72	0.819	0.644	3.331	1.97
As-4	0.489	0.048	0.062	0.030	0.791	65.64	14.02	7.36	0.781	0.893	0.649	2.34
As-5	0.617	0.047	0.114	0.107	0.893	61.58	15.00	9.42	0.755	0.758	1.029	2.17
As-6	0.029	0.005	0.067	0.026	0.777	55.67	17.54	7.35	4.042	4.012	0.654	3.53
As-7	1.872	0.238	2.650	0.223	0.305	51.69	5.87	22.94	3.329	0.462	2.455	1.25
As-8	0.864	0.029	0.156	0.085	0.752	50.39	13.73	16.05	1.177	1.156	2.221	2.31
As-9	0.951	0.041	0.234	0.166	0.684	45.38	15.15	17.79	1.720	1.049	3.023	2.77
As-10	1.223	—	—	0.002	2.155	54.20	15.32	14.58	2.152	1.246	1.094	1.65
As-11	2.452	0.277	0.040	0.149	0.231	40.65	6.31	28.04	0.098	0.147	7.939	2.27
As-12	0.070	0.011	0.227	0.078	1.080	53.60	14.13	8.67	9.340	3.207	1.168	2.34



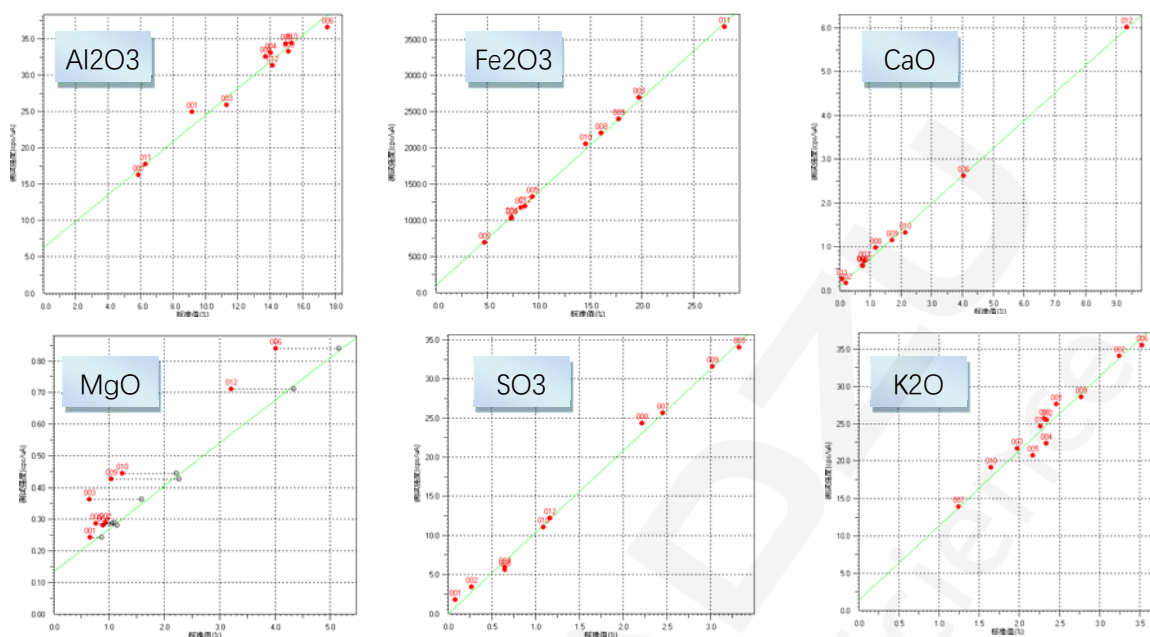


图 1.各元素的校准曲线

3.2 精密度

使用上述校准曲线对 As-9 样品进行 10 次重复分析，结果如表 2.

表 2 砷渣样品重复分析数据 (%)

样 品	As ₂ O ₃	PbO	ZnO	CuO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O
平均值	0.989	0.042	0.257	0.166	0.671	45.14	14.68	17.96	1.759	1.088	3.168	2.720
标准偏差	0.012	0.001	0.003	0.001	0.007	0.045	0.053	0.017	0.036	0.020	0.011	0.007
RSD	1.17	3.00	1.00	0.59	0.98	0.10	0.36	0.09	2.06	1.79	0.36	0.24

各样品中分析元素的 X 射线荧光谱图如图 2 所示。个别样品中 As 含量较高，AsL 线谱峰与 Mg 重叠，在校准曲线中进行了修正。

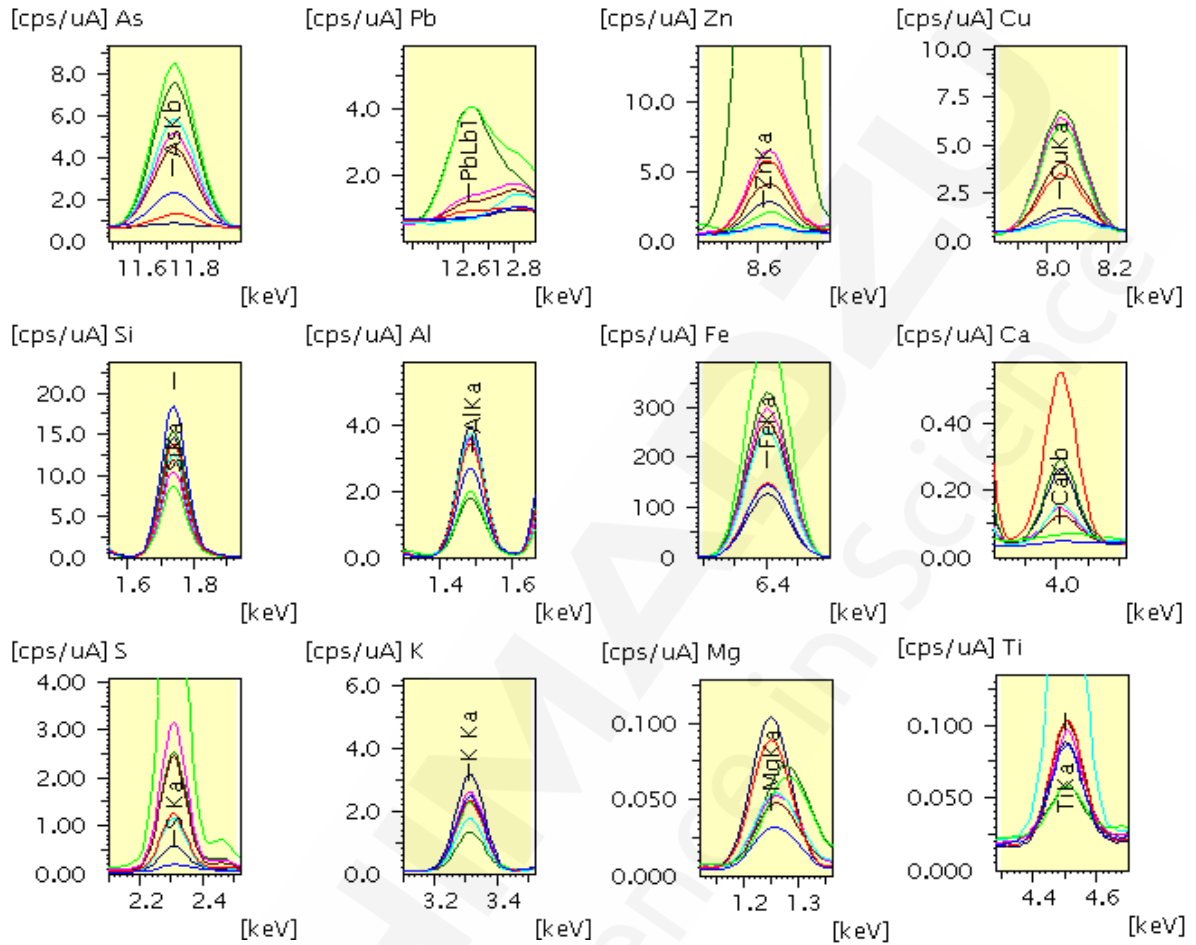


图 2 分析元素的 X 射线荧光谱图

4. 结论

使用能量色散X射线荧光光谱法建立了砷渣中主成分和重金属元素的分析方法，该方法使用压片法制样，操作简单，测试方便快捷，可用于水泥企业对砷渣固废的分析，并可推广用于其它矿渣等一般固废的分析。

固体废物的波长色散 X 荧光分析

摘要：水泥窑协同处置固体废物是新兴的固废焚烧处理技术，因其处置效率高、无二次污染、安全性高等特点，近年来得到大力推广，也成为水泥行业发展新的关注点。为了避免固废入窑对水泥产品的影响，需要从无机成分和重金属含量上对固废进行监测。X 射线荧光可以对废弃物进行定性和定量分析，从而了解废弃物的构成，为废弃物的再利用提供指导性依据。我们使用波长色散型 X 射线荧光光谱对固废中的主要成分以及重金属建立了定量分析方法。

关键词：X 荧光、固体废物、重金属、成分分析

水泥窑协同处置工艺作为“资源化、无害化”处置固废的典范，得到越来越多的应用，固废产生量最大的尾矿、废渣等大宗工业固废，以及污泥，工业化产生的污染土壤，因其主要含有元素与水泥相似，尤其适合以该方式进行处理。

为了规范化水泥窑协同无害化处理过程，控制污染物的影响，《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》与《GB 30760-2014 水泥窑协同处置固体废物技术规范》标准中对入窑物料中重金属含量进行了限定，以达到减量化、无害化和资源化目的。同时为了避免入窑固废对水泥成分的影响，GB30760中还要求对固废的无机成分，例如Ca、Si、Al、Fe等元素的氧化物，以及碱金属和Cl等元素进行分析。

主量的无机成分分析以化学分析法为主，微量重金属使用ICP或AAS等原子光谱法分析灵敏度高，精密度好。这些方法均需要消解处理，但固废成分复杂，消解过程繁琐，当测试量大时往往效率不足。X射线荧光分析法可兼顾常量以及微量元素的分析，而且可以同时满足定性与定量分析的需求，非常适合对固废的分析，是快速获知固废中重金属和各种其它无机元素含量的最佳检测方式。在X射线荧光分析法中，按检测方式又分为波长色散型和能量色散型，波长色散型较能量色散型具有更高的灵敏度、分辨率和稳定性，本文使用波长型X射线荧光光谱（WDXRF）建立了固废中重金属以及其他无机元素的分析方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光分析仪

全自动压样机，型号 MP-50，使用压力 12.5MPa



1.2 分析条件

表 1 测量条件

元素	谱线	电压 (kV)	电流 (mA)	滤光片	光阑 (mm)	分光晶体	峰位 (2 θ)	背景 (2 θ)	探测器	峰位测量时间 (s)	背景测量时间 (s)	PHA (%)
As	K α	40	90	无	30	LiF	33.900	35.000	SC	14	8	20-82
Ba	L α	40	90	无	30	LiF	87.100	88.200	SC	14	8	20-80
Cl	K α	30	120	无	30	Ge	92.760	95.000	FPC	20	10	16-78
Co	K α	40	90	无	30	LiF	52.800	53.300	SC	14	8	24-86
Cr	K α	40	90	无	30	LiF	69.350	70.500	SC	14	8	22-84
Cu	K α	40	90	无	30	LiF	45.000	45.700	SC	14	8	16-88
Mn	K α	40	90	无	30	LiF	62.950	63.700	SC	12	6	20-90
Ni	K α	40	90	无	30	LiF	48.600	50.000	SC	14	8	20-86
P	K α	30	120	无	30	Ge	141.030	143.000	FPC	15	8	20-86
Pb	L β	40	90	无	30	LiF	28.200	28.700	SC	14	10	30-82
S	K α	30	120	无	30	Ge	110.600	113.000	FPC	15	8	18-70
Sr	K α	40	90	无	30	LiF	25.100	25.700	SC	14	6	20-80
Ti	K α	40	90	无	30	LiF	86.100	84.500	FPC	10	6	26-68
V	K α	40	90	无	30	LiF	76.900	78.100	SC	14	8	18-98
Zn	K α	40	90	无	30	LiF	41.700	42.500	SC	14	8	20-86
Zr	K α	60	60	无	30	LiF	22.500	23.150	SC	14	6	34-74
SiO ₂	K α	30	20	无	30	PET	108.900	111.750	FPC	10	5	12-76
Al ₂ O ₃	K α	30	90	无	30	PET	144.500	147.500	FPC	10	8	12-80
Fe ₂ O ₃	K β	40	50	无	30	LiF	51.700	52.400	SC	10	6	16-94
K ₂ O	K α	30	120	无	30	LiF	136.700	140.000	FPC	10	10	18-70
Na ₂ O	K α	30	120	无	30	TAP	55.050	52.400	FPC	20	8	20-86
CaO	K α	30	30	无	30	LiF	113.100	115.000	FPC	10	6	20-74
MgO	K α	30	120	无	30	TAP	45.100	47.400	FPC	20	8	20-82

2. 样品前处理

将样品干燥后研磨成粉，填入塑料环内，在 12.5MPa 压力下压制成型。

3. 结果与讨论

3.1 校准曲线

使用 GSS 和 GSD 系列标准物质，以压片法制样建立校准曲线，对部分元素使用 L-T 修正，以及内标校正。部分元素校准曲线如图 1。

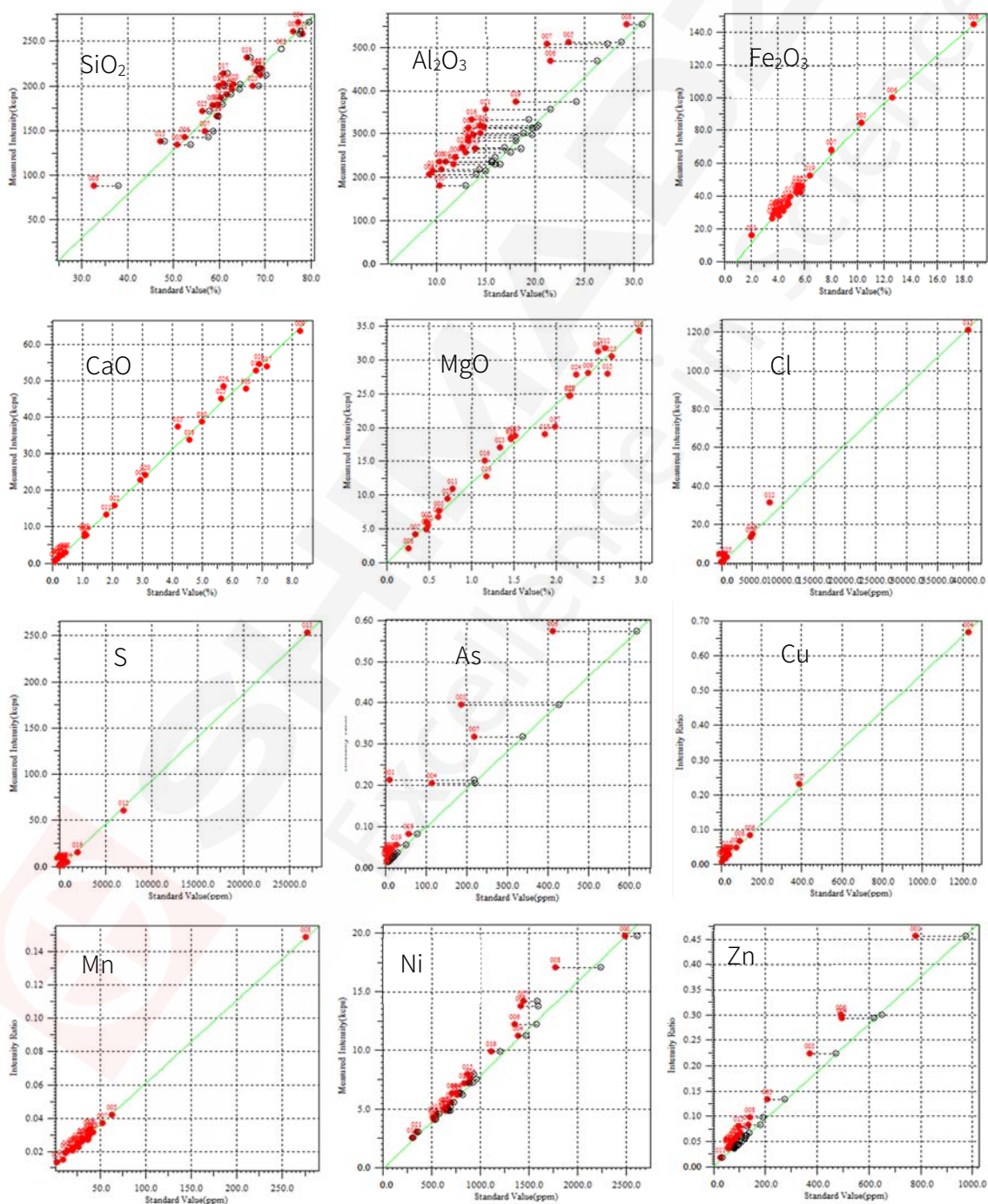


图 1 部分元素校准曲线

3.2 准确度实验

使用污染土标准样品 GSB 07-3272-2015 作为验证样, 评估方法准确度, 结果如表 2。除部分元素因缺少标准值信息, 未能进行准确度对照, 各元素分析准确度良好, 相对误差基本在 10% 以内。

表 2 准确度结果

元素	As	Ba	Cl	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	S	Sr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Ppm
测试平均值	269	368	22.4	13.5	70.3	63.8	2511	26	1018	886	380	32.7
有证标准物质浓度	297	326	-	11.2	63.6	71.8	2460	29.7	-	975	-	-
相对误差	-9.5	12.9	-	20.2	10.5	-11.1	2.1	-12.3	-	-9.1	-	-

元素	Ti	V	Zn	Zr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%
测试平均值	4257	94.9	487	218	63.1	14.4	6.97	2.04	0.4	0.388	2.71
有证标准物质浓度	3970	87.7	523	-	-	13.6	6.76	-	-	-	-
相对误差	7.2	8.2	-6.8	-	-	5.9	3.1	-	-	-	-

3.3 精密度实验

使用污染土壤标准样品进行了精密度试验, 对该样品连续测定 6 次, 各元素精度列于表 3, 数据表明方法精密度良好。

表 3-1 重金属元素精密度结果

元素	As	Ba	Cl	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Zn	Pb	Sr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
平均值	268	368	21.3	13.4	71.0	64.0	2511	25.8	1017	487	886	32.5
标准偏差	9.09	8.59	5.33	0.606	4.27	2.93	6.75	1.91	7.11	15.9	28.3	1.32
RSD(%)	3.4	2.3	25.0	4.5	6.0	4.6	0.3	7.4	0.7	3.2	3.2	4.1

表 3-2 其它无机成分精密度结果

元素	Ti	V	Zr	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%
平均值	4258	94.9	218	380	63.1	14.4	6.97	2.04	0.402	0.388	2.70
标准偏差	10.3	2.70	8.96	4.21	0.186	0.110	0.013	0.010	0.001	0.004	0.014
RSD(%)	0.2	2.8	4.1	1.1	0.3	0.8	0.2	0.5	0.3	1.1	5.3

3.4 定性分析实验

由于固废种类繁多, 成分复杂, 当其成分与校准样品差异较大时, 需要使用 X 荧光的定性 FP 法给出定性半定量分析结果, 以供生产工艺参考。因此, 我们以 GSB 07-3272-2015 验证了定性 FP 法半定量分析的准确度, 如表 4。该结果有很好的参考意义。在已知样品烧失量时, 通过设定烧失量数据, 还可以进一步提高定性 FP 法的准确度。

表 4-1 重金属元素定性 FP 法分析准确度

元素	As	Ba	Cl	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	S	Sr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
校准曲线测试值	269	368	22.4	13.5	70.3	63.8	2511	26	1018	886	380	32.7
定性半定量测试值	250	450	-	-	101	76	2210	46	1310	879	440	33
有证标准物质浓度	297	326	-	11.2	63.6	71.8	2460	29.7	-	975	-	-

表 4-2 其它无机成分定性 FP 法分析准确度

元素	Ti	V	Zn	Zr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%
校准曲线测试值	4257	94.9	487	218	63.1	14.4	6.97	2.04	0.40	0.39	2.71
定性半定量测试值	3905	-	486	305	67.9	18.8	5.60	2.19	0.12	0.36	3.29
有证标准物质浓度	3970	87.7	523	-	-	13.6	6.76	-	-	-	-

4. 结论

固体废物种类多，成分杂。为了控制处置过程中的污染，需要对其重金属，以及成分有全面的了解，X荧光法快读、方便，且可以同时得到样品的全面成分信息，方法使用灵活，非常适合用于固废的分析，是处置固废过程中的实用方法。

X 荧光在铜渣回收再利用过程中的应用

摘要：近年来随着国家对环保的重视，工业废弃物的处理成为重要的环保工作之一，能够将废弃物变废为宝是各企业努力的方向。在废弃物的处理回收利用过程中，X 荧光有着不可或缺的作用，可以对废弃物进行定性和定量分析，从而了解废弃物的构成，为废弃物的再利用提供指导性依据。在铜渣回收再利用过程中，我们对原料铜渣及过程产物以及产品进行了定性分析，在确认主要成分及信息后，对关注的有效成分及有害杂质元素进行了定量分析，从而有效指导了生产过程。

关键词：X 荧光、铜渣、铁粉、锌粉

铜渣是铜冶炼厂的废弃物，由于日积月累，大量铜渣堆积在冶炼厂附近，对环境造成严重污染。铜渣的主要成分为铁、硅、铝、锌等，其中对铁的回收可以用于钢铁冶炼，这就对铜渣的回收再利用提供了渠道。科研人员根据铜渣的性质研究了一套回收利用方案，通过一系列工艺可以将铁与硅、铝等杂质分离，从而回收其中的铁，在回收铁的过程中产生副产品氧化锌粉，废弃物为尾矿。该方案的工艺流程为：铜渣配石灰石、膨润土、煤粉等，充分研磨混匀，制作成一厘米直径的小球，经烘干、高温缺氧状态下加热等过程，利用碳的还原作用将氧化铁还原成金属铁，然后将矿球粉磨利用磁选的方法将金属铁选出，此产品可以直接用于炼钢。加热过程中氧化锌挥发后在烟道里遇冷凝结成氧化锌粉，氧化锌粉可以回收利用。根据用户提供的工艺过程可以确认需要分析的试样品种有铜渣、石灰石、膨润土、煤粉、混合料、铁粉、氧化锌、尾矿等。

1. 实验部分

1.1 仪器

XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光分析仪

全自动压样机，型号 MP-50，使用压力 12.5MPa



1.2 分析条件

射线管：端窗 Rh 靶
电 压：40kV
电 流：70mA
检 测 器：SC/FPC

晶 体：TAP、Ge、LiF、PET
照射直径：30mm
积分时间：40s

2. 样品前处理

将一定量的样品填入塑料环内，用设定好的程序压制成型即可。压样需要的试样量与试样品种有关，通常不需要称量，试样压实填平即可。锌粉需要预处理后再压片，处理方法为先用少量蒸馏水将样品润湿，然后再烘干，这样可以增加锌粉密度，有利于压制成型。

3. 结果与讨论

3.1 确认分析元素的设定

根据定性分析结果及工艺需要设定测量元素，具体内容见下表：

表 1 样品测量元素

样品名称	测 定 成 分
石灰石	CaO、SiO ₂ 、MgO、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃
锌粉	Zn、Pb、Fe、S、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、As
铜渣	Fe、Cu、CaO、MgO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Pb、Zn、S、P、K ₂ O、Na ₂ O、As
铁粉	Fe、Cu、CaO、MgO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Pb、Zn、S、P、K ₂ O、Na ₂ O、As
尾矿	Fe、Cu、CaO、MgO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Pb、Zn、S、P、K ₂ O、Na ₂ O、As

3.2 校准曲线

采用少量国标样结合企业自制控样建立校准曲线。由于锌对铅有严重吸收效应，采用了共存元素校正，采用 L-T 校正方法，校正方程为：

$$W_i = X_i(1 + d_{ij}W_j + \dots) - (l_j W_j + \dots), \text{ 其中 } j \neq i.$$

采用粉末压片法测定样品时，受到试样矿物结构、密度、粒度等影响，曲线线性会受到严重影响，这是正常现象。锌粉中铅受到锌的吸收影响，需要用锌做共存校正，除此之外，均不做共存元素校正。此方法仅用于生产过程控制，准确度可以满足用户需求。

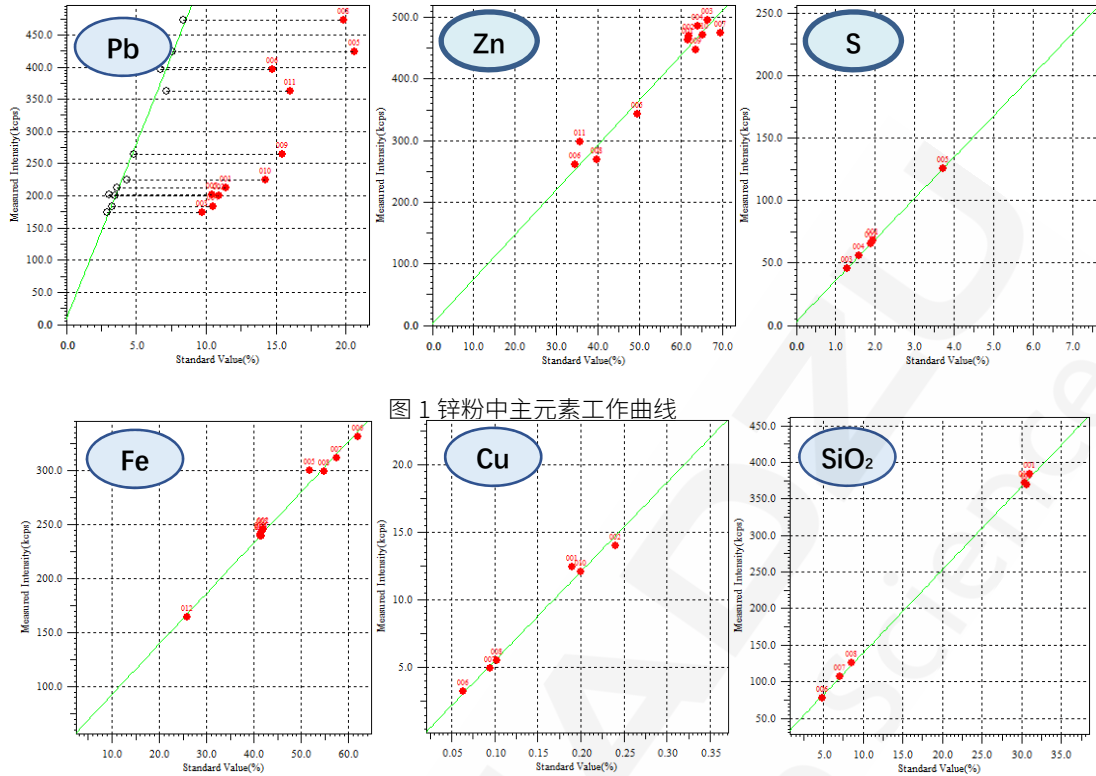


图 1 锌粉中主元素工作曲线

图 2 铜渣工作曲线

3.3 精密度实验

对锌粉和铜渣进行了精密度实验，分别选取一个样品连续测定 10 次，各元素精度列于下表，数据表明方法精密度良好。

表 2 锌粉精密度结果 (%)

样品编号	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Pb	Zn	S	As
平均值	0.18	0.46	0.07	11.40	61.58	1.92	1.05
标准偏差	0.008	0.015	0.005	0.028	0.043	0.016	0.024
RSD(%)	4.43	3.30	6.80	0.24	0.07	0.81	2.30

表 3 铜渣精密度结果 (%)

样品编号	Fe	Cu	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Pb	Zn	S
平均值	41.40	0.19	2.24	1.17	27.71	0.69	2.42	0.22	0.27
标准偏差	0.048	0.008	0.013	0.016	8.52	0.018	0.014	0.007	0.008
RSD(%)	0.12	4.11	0.56	1.40	30.76	2.65	0.59	3.37	2.90

3.3 准确度实验

选取试样与化学分析方法进行比对，个别元素分析结果存在较大偏差，主要是因为试样矿物结构不同造成的影响，该结果用于生产工艺控制，可满足用户企业内部的分析要求。

表 9 荧光与化学数据对照 (%)

试样	方法	Fe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Pb	Zn	S	As
铜渣 1	荧光	41.21	2.14	1.18	30.19	2.73	0.68	2.20	0.21	0.29
	化学	41.62	2.27	1.26	30.63	2.58	0.70	2.12	0.22	0.28
铜渣 2	荧光	41.53	2.11	1.21	31.45	2.99	0.55	1.85	0.21	0.28
	化学	41.34	1.89	1.22	31.30	2.92	0.51	1.96	0.24	0.27
铜渣 3	荧光	41.26	2.25	1.18	30.40	2.67	0.68	2.21	0.20	0.28
	化学	41.43	2.16	1.17	30.44	2.55	0.7	2.10	0.22	0.28
锌粉 1	荧光	0.25	--	--	0.43	0.044	10.32	66.43	1.60	0.85
	化学	0.26	--	--	0.51	0.045	10.48	64.13	1.59	0.83
锌粉 2	荧光	0.29	--	--	0.56	0.11	11.03	62.47	1.88	1.57
	化学	0.19	--	--	0.51	0.070	10.93	61.97	1.89	1.57
锌粉 3	荧光	0.23	--	--	0.46	0.042	10.03	65.84	1.28	0.70
	化学	0.22	--	--	0.49	0.070	9.70	66.32	1.30	0.72

4. 结论

固体废弃物的范围很宽，铜渣只是固废矿渣中的一种，目前固废处理方法正在逐步完善中。X荧光光谱法作为一种快速检测手段，可以在处理工艺中对有效及有害成分进行检测，合理指导生产工艺。

X 荧光在水泥窑协同处置砷渣中的应用

摘要：X 荧光光谱仪是一种快速成分分析仪器，在冶炼、窑业、汽车、化工等现代企业的生产管理中被广泛应用。X 荧光具有分析速度快、操作简单等优点，现代化的水泥生产企业，从原材料检测到过程控制及最终产品检测都会用到 X 荧光。水泥窑协同处置砷渣的生产工艺需要控制水泥主量元素及有害杂质元素，需要对砷渣、生料、熟料、水泥等物料的主量元素及有害杂质元素进行定量分析，生产中我们搜集生产过程中合适的样品，进行定值，获得系列内控样，用这些控样建立压片法工作曲线用于生产控制，获得了满意的结果。

关键词：X 荧光 砷渣 水泥窑协同处置 固体废物 重金属

砷是一种对人体及其他生物具有很强毒害的物质，能形成一系列高毒化合物，可通过呼吸道、皮肤、消化道被人体吸收，会引起神经衰弱综合征、多发性神经病和皮肤黏膜痉挛等。砷的无机化合物可引起肺癌和皮肤癌。自然界中砷多数与有色金属矿伴生，有色金属矿选矿之后的矿渣以及有色冶炼产生的废弃物常含有大量的砷，由于缺乏合适的处理方法，大量的含砷废弃物随意堆存或丢弃，这些含砷废渣构成了有色金属企业最主要的环境污染源，对企业的周边环境及人类健康造成了十分恶劣的影响。目前国内外对有毒废渣的处理普遍采用固化稳定处理技术，水泥窑协同处置砷渣也是一种固化处理技术，这种处理方式在处理有毒物质的同时还利用了其中水泥生产的有效成分，开辟了一条新的处理砷渣的有效途径。

砷渣用于水泥生产需要在不影响水泥生产质量的前提下按一定比例合理配入，需要对物料成分进行准确检测，根据所有物料的元素浓度计算配入量。另外，为了验证有害元素的固化效果，需要对各物料有害元素进行检测，通过物料平衡来计算固化效果。本文研究了砷渣协同处置过程中各物料化学成分的检测方法，X 荧光可以快速准确定量各物料化学成分，为生产工艺提供准确的数据依据。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 MXF-2400 多道同时型 X 荧光光谱仪

洛阳特耐 TNRV-01A 高温熔样炉

众合 MP-50 压片机



1.2 试剂

混合熔剂（四硼酸锂+偏硼酸锂=67+33）、碘化胺（配制 30%水溶液）、砷标液等。

1.3 分析条件

射线管：端窗 Rh 靶

照射直径：30mm

电 压：40kV

晶 体：TAP、Ge、LiF、PET

电 流：70mA

积分时间：40s

检 测 器：封闭正比检测器

2. 样品前处理

1.1 熔样法

称取混合熔剂 6.000 克、试样 0.6000 克于 50ml 瓷坩锅中，用玻璃棒搅拌混合均匀，转移到熔样专用铂黄坩锅中，加入 30% 碘化胺水溶液 5-8 滴，放入预先升温到 1050℃ 的高温熔样炉中，执行自动熔样程序，熔融 15 分钟，取出坩锅，平放于耐热板上，自然冷却至室温，倒出样片备测。

1.2 压片法

将塑料环置于压片机下压头中间部位，小心加入试样至试样与塑料环上缘平齐，将压头放置于压样机上，开启压片机，压样动作自动完成后，取下样片备测。

3. 结果与讨论

3.1 内控样定值

根据砷渣等物料的成分选取 GSS 系列土壤标准样品为参考标样，考虑到其中含砷仅有 0.0x%，无法满足测定需求，根据需要再添加砷标液至砷含量 2% 以上，按 1.3 制备一系列标准样片，用标准样片建熔片工作曲线。取砷渣、生料、熟料工艺流程样若干，用同样的制样方法制备流程样玻璃片，使用标准工作曲线法进行测量定值，获得内部控制样。其中，砷渣控制样浓度值如表 1 所示。

表 1 砷渣控样定值浓度(%)

样 品	As ₂ O ₃	PbO	ZnO	TiO ₂	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃
砷渣-1	0.25	0.004	0.024	0.526	0.0042	0.251	0.027
砷渣-2	0.11	0.005	0.022	0.796	0.0040	0.020	0.013
砷渣-3	1.70	0.042	0.100	0.589	0.0037	0.043	0.012
砷渣-4	0.48	0.048	0.062	0.791	0.0048	0.044	0.013
砷渣-5	0.61	0.047	0.114	0.893	0.0045	0.034	0.015
砷渣-6	0.029	0.005	0.067	0.777	0.0052	0.109	0.017
砷渣-7	1.87	0.238	2.650	0.305	0.0039	0.071	0.010
砷渣-8	0.86	0.029	0.156	0.752	0.0050	0.073	0.013
砷渣-9	0.95	0.040	0.234	0.683	0.0041	0.064	0.014
砷渣-10	1.22	--	--	2.155	0.0051	0.048	0.016
砷渣-11	2.45	0.277	0.0403	0.23	0.0032	0.026	0.012
砷渣-12	0.07	0.011	0.226	1.08	0.0049	0.173	0.014

3.2 压片法工作曲线

采用 2.1 备好的控制样，按 1.4 提供的方法制备粉末压片，建立相应的压片法工作曲线，重点关注元素 As、Pb 以及其他重金属的工作曲线如下：

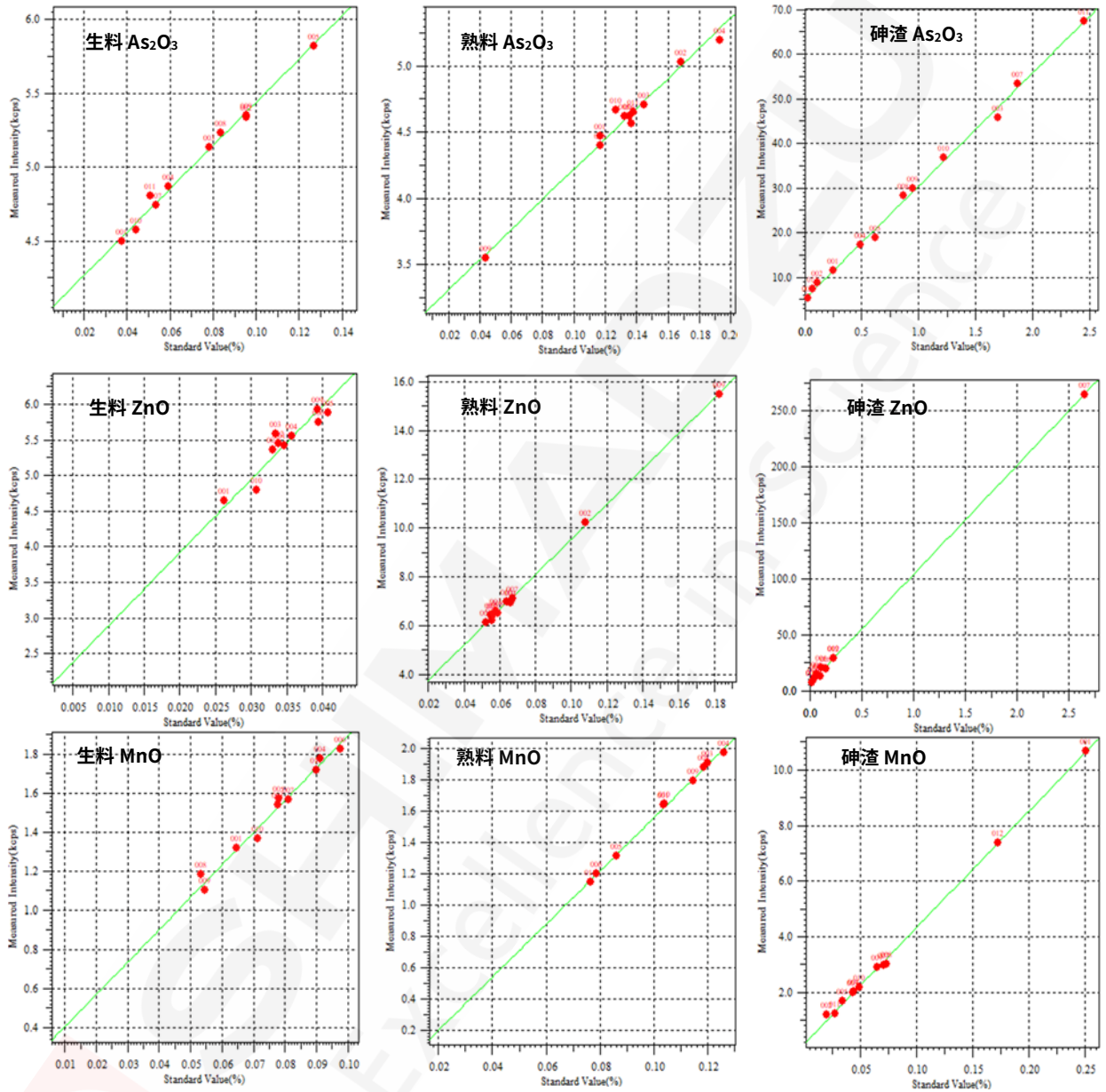


图 1 生料、熟料和砷渣中部分元素校准曲线

3.3 数据比对

选取生产样品做数据比对，结果在分析误差可满足企业内部生产要求。

表 4 重金属元素分析准确度 (%)

Sample		As ₂ O ₃	PbO	ZnO	CuO	TiO ₂	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃
砷渣	化学	0.936	0.0395	0.238	0.173	0.69	0.0049	0.061	0.0136
	荧光	0.951	0.0405	0.234	0.166	0.684	0.0041	0.065	0.0142
生料	化学	0.092	0.0042	0.035	0.012	0.151	0.0026	0.049	0.0086
	荧光	0.096	0.0039	0.039	0.018	0.157	0.0031	0.055	0.0077
熟料	化学	0.109	0.0055	0.061	0.02	0.598	0.005	0.111	0.0155
	荧光	0.117	0.0061	0.055	0.025	0.591	0.0044	0.104	0.0142

表 5 无机成分分析准确度 (%)

Sample		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
砷渣	化学	45.25	15.23	17.82	1.70	1.03	3.035	2.776	0.236
	荧光	45.38	15.15	17.79	1.72	1.05	3.023	2.769	0.229
生料	化学	11.76	2.66	2.52	46.88	0.90	0.296	0.245	0.045
	荧光	11.88	2.71	2.57	46.84	0.92	0.316	0.233	0.039
熟料	化学	22.45	5.46	4.69	65.80	1.50	0.805	0.275	0.046
	荧光	22.33	5.52	4.72	65.82	1.46	0.798	0.289	0.056

通过分析快速分析原料、生料、熟料中As的含量，能够为生产工艺提供配料依据，这样可以在保证水泥产品质量的前提下合理利用废料，达到保护环境的目的。另外，通过分别统计计算原料及水泥产品中As的总量，可以预知As的固化效果，以确保固化工艺的有效性。通常经过高温处理后As的溶出比率会降低，一般需要检测总As量来监测固化效果，当某些情况下需要对水泥溶出量进行检测时，必须采用化学法。

4. 结论

X荧光光谱仪做为水泥厂过程控制分析仪器，能够快速检测多个元素成分，分析结果稳定可靠，在工艺控制过程中能够快速反映物料元素含量变化，从而合理指导配料，是现代化水泥生产企业工艺控制必备的分析仪器。在X荧光光谱分析中经常会遇到通过搜集生产试样制备控样的方法，本文中利用搜集到的原料、生料、熟料，采用准确方法定值制备控样，解决了生产中的标样问题，为生产工艺提供了可靠的分析数据。

ICPMS-2030 测定矿渣类固体废弃物中的金属元素含量

摘要：参考标准《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015)，使用岛津ICPMS-2030电感耦合等离子体质谱仪测定了矿渣类固体废弃物样品中的金属元素含量，并进行加标回收率验证。实验结果表明，该方法线性范围宽，灵敏度高，定量准确，可满足固体废物类样品中多种金属元素含量的测定要求。

关键词：矿渣 固体废弃物 ICPMS-2030 金属元素

固体废弃物是伴随着人类的生产生活过程而产生的，俗称“垃圾”。随着人类社会的不断发展进步，固体废弃物所带来的社会问题越来越突出。固体废弃物处理不当会对土壤、水体和空气造成严重污染，特别是固废中的重金属成分，可在环境中累积，严重威胁生物健康。因此，对固体废弃物中的金属元素进行准确测定对于掌握和评价废弃物成分和采取妥善的处理措施具有重要意义。环境保护部颁布了标准《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015)，为有效测定固体废弃物中的金属元素含量提供了有力依据。

本文参考标准的方法，采用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定矿渣废弃物样品中的金属元素含量，具有线性范围宽，灵敏度高，可实现元素同时测定等优点。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥后备用；实验所用的HNO₃、HCl、HF和H₂O₂均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取 0.1 g (精确至 0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，依次加入 1 mL HCl、4 mL HNO₃、1 mL HF 和 1 mL H₂O₂，盖上消解罐盖，放入微波消解仪消解。按标准推荐的升温程序进行消解后冷却至室温，打开消解罐，将消解罐置于电热板上加热赶酸至溶液近干，用 1% HNO₃ 溶液将消解液转移至 50 mL 容量瓶中，并定容至刻线，摇匀，待测。

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

矩管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5°C

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO₃ 的各种元素系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 1 所示。
 内标元素为 ⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹⁰³Rh 和 ¹⁶⁵Ho, 浓度均为 50 μg/L。

表 1 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Ag	107	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Ba	137	0.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0
Be*	9	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0
Cd	111	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Cr	53	0.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0
Cu	63	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0
Mo	98	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Pb	208	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Rb	85	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Sb	121	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Se	82	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	—
Sn	118	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Sr	88	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Ti	47	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Tl	205	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
U	238	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
V	51	0.0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Zn	68	0.0	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0

注: *为不使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下:

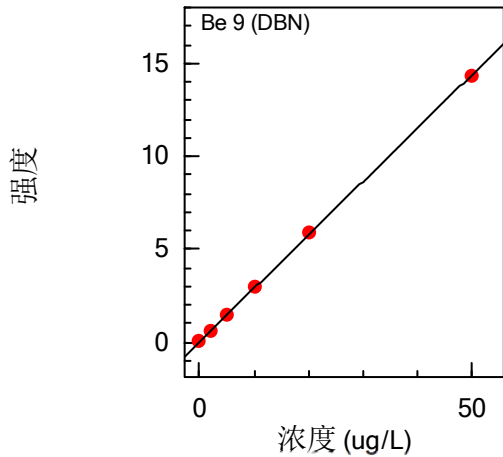


图 1 Be 元素的标准曲线 $r=1.0000$

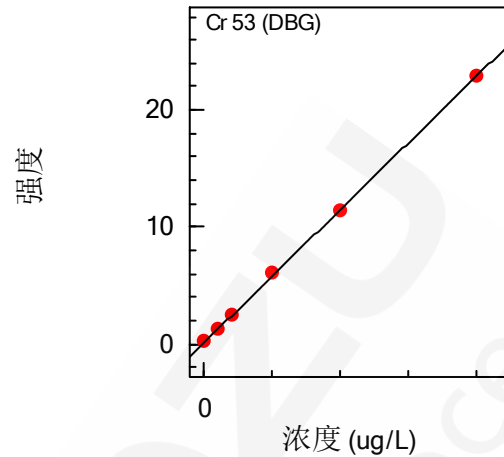


图 2 Cr 元素的标准曲线 $r=0.99992$

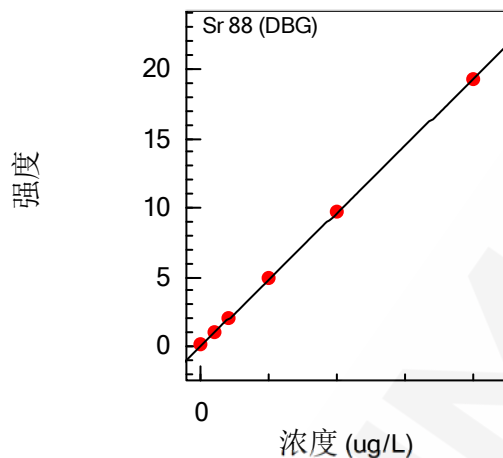


图 3 Sr 元素的标准曲线 $r=0.99999$

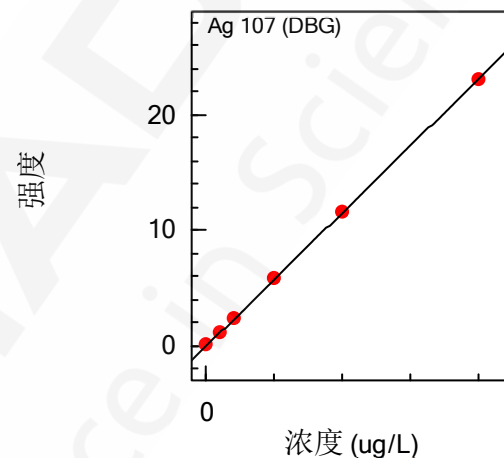


图 4 Ag 元素的标准曲线 $r=1.0000$

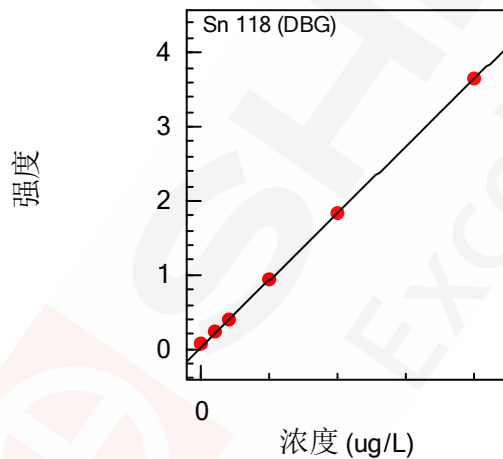


图 5 Sn 元素的标准曲线 $r=0.99997$

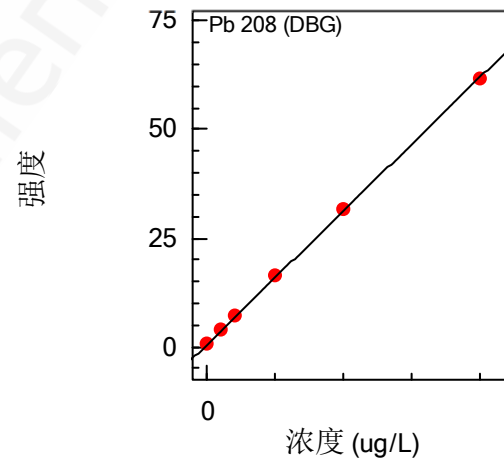


图 6 Pb 元素的标准曲线 $r=0.99990$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等。ICPMS-2030的八极杆碰撞池可通过引入氦气碰撞来有效地消除干扰。另外，岛津 LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素进行综合判断，可提高分析效率并保证结果的准确性。

2.4 方法检出限

按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定，依据标准《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)}*S$ ，并根据样品处理方法计算方法检出限，结果列于表 2。

表 2 方法检出限

元素	仪器检出限(μg/L)	方法检出限(ppm)
Ag	0.007	0.0035
Ba	0.06	0.03
Be*	0.006	0.003
Cd	0.005	0.0025
Cr	0.26	0.13
Cu	0.66	0.33
Mo	0.02	0.01
Pb	0.009	0.0045
Rb	0.009	0.0045
Sb	0.008	0.004
Se	1.5	0.75
Sn	0.04	0.02
Sr	0.03	0.015
Ti	0.38	0.19
Tl	0.001	0.0005
U	0.002	0.001
V	0.04	0.02
Zn	0.17	0.09

注：*为不使用氦气碰撞模式

2.5 样品分析及加标回收率

使用 ICPMS-2030 直接测定固废样品中的金属元素含量，并进行加标回收实验。实验结果见表 3。

表 3. 固废分析结果

元素	校正内标	测定结果 (μg/L)	样品含量 (μg/g)	加标浓度 (μg/L)	测定结果 (μg/L)	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
Ag*	¹⁰³ Rh	0.40	0.20	5	5.18	0.40	95.6
Ba	¹⁰³ Rh	95.6	47.8	50	153	1.80	114
Be*	⁴⁵ Sc	ND	ND	10	8.1	—	81.0
Cd	¹⁰³ Rh	0.11	0.06	5	5.34	1.87	105

Cr	⁸⁹ Y	49.1	25.6	50	105	1.35	112
Cu	¹⁰³ Rh	18.3	9.2	10	27.4	2.14	91.0
Mo	¹⁰³ Rh	32.7	16.4	50	89.3	1.09	113
Pb	¹⁰³ Rh	5.16	2.6	5	14.3	0.45	91.4
Rb	⁸⁹ Y	0.14	0.07	5	5.19	1.82	101
Sb	¹⁰³ Rh	0.22	0.11	5	5.48	0.53	105
Se	¹⁰³ Rh	6.33	3.2	10	15.7	1.05	93.7
Sn	¹⁰³ Rh	6.19	3.1	5	11.1	1.46	98.2
Sr	⁸⁹ Y	1.66	0.83	5	6.38	0.80	94.4
Ti	⁸⁹ Y	44.0	22.0	50	92.3	2.98	96.6
Tl	¹⁰³ Rh	ND	ND	5	5.04	—	101
U	¹⁶⁵ Ho	0.11	0.06	5	4.61	1.79	90.0
V	⁸⁹ Y	7.86	3.9	5	13.4	0.98	111
Zn	¹⁰³ Rh	429	214	50	482	0.73	106

注：1、*为不使用氦气碰撞模式；2、ND表示未检出。

3. 结论

使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了固体废弃物中的 18 种金属元素含量。实验结果表明，本方法线性范围宽，灵敏度高，样品加标回收率好（81.0%~114%），分析精密度高（RSD<3.0%），结果可靠，完全满足固体废弃物中金属元素的定量分析要求。

ICP-AES 法测定固体废物中 22 种金属元素的含量

摘要：参考环境标准HJ 781-2016《固体废物 22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，使用岛津公司ICPE-9820全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定固体废物尾矿渣中Cu、Fe、Mg、Ti等多种金属元素含量，并通过加标回收率实验对方法进行验证。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，可满足固体废物中22种元素的含量分析。

关键词：固体废物 ICP-AES 金属元素

随着人类工业和社会的发展，越来越多的重金属被释放到环境中，造成污染事故频发。其中，电子废弃物、冶金废物、城市生活垃圾、受污染的土壤和沉积物等固体废物是环境中重要的重金属污染源。因此，准确测定固体废物中的金属元素含量，对固体废物的处置方式选择及土壤环境的再修复有着重要的实际意义。国家卫生部和环境保护部不断发布新标准持续完善和规范固体废物中重金属的检测方法。ICP-AES用于金属元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考 2016 年 3 月 1 日实施的环境标准 HJ 781-2016《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》采用岛津全新全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820，测定了固体废物尾矿渣中的 22 种金属元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的HCl、HNO₃和H₂O₂等试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

样品：实验样品由湖南省郴州市环境监测站提供

称取 0.25 g 试样置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 9 mL 浓硝酸、2 mL 浓盐酸及 2 mL 过氧化氢，预消解 15 min 后，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中按照设定程序消解。消解结束后冷却，取出。置于电热板上 200℃加热赶酸至溶液约剩 2~3 mL，取下冷却后将消解液转移至 25 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。同法进行加标回收率实验。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1. 仪器工作条件

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

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO_3 的 Ag、Al、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Ti、V、Tl、Sb 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 2 所示。

表 2. 多元素标准溶液浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)				
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4
Ag	328.068	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ba	455.403	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Be	234.861	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ca*	393.366	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cd	228.802	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cr	267.716	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Cu	324.754	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Fe	259.940	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00
K	769.896	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Mg*	279.553	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Na	588.995	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Pb	216.999	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00
Sr	421.552	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Ti	334.941	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
V	311.071	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Tl	190.864	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
Sb	206.833	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)				
		Blank	STD5	STD6	STD7	STD8
Al*	396.153	0.0	10.0	25.0	50.0	100.0
Co*	238.892	0.0	10.0	25.0	50.0	100.0
Mn*	260.569	0.0	10.0	25.0	50.0	100.0
Ni*	341.476	0.0	10.0	25.0	50.0	100.0
Zn*	213.856	0.0	10.0	25.0	50.0	100.0

注：*为径向观测

2.2 部分元素标准曲线如下:

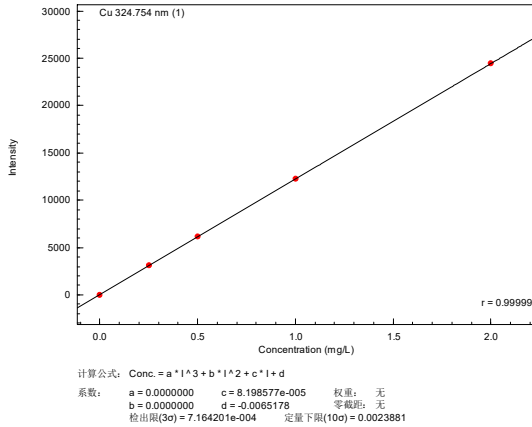


图 1 Cu 元素的标准曲线

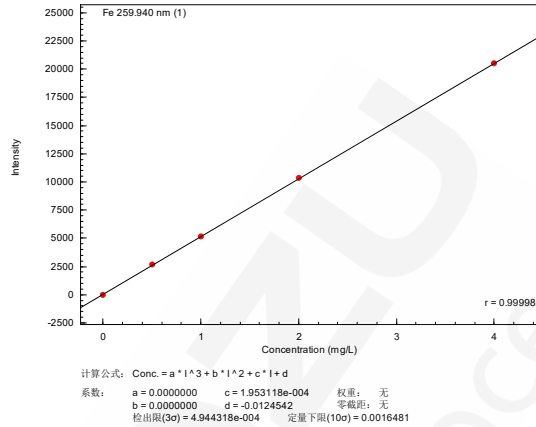


图 2 Fe 元素的标准曲线

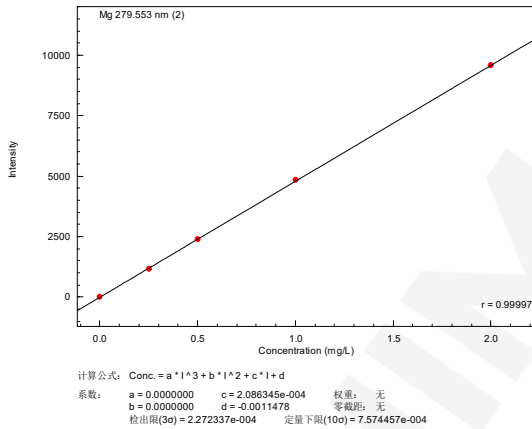


图 3 Mg 元素的标准曲线

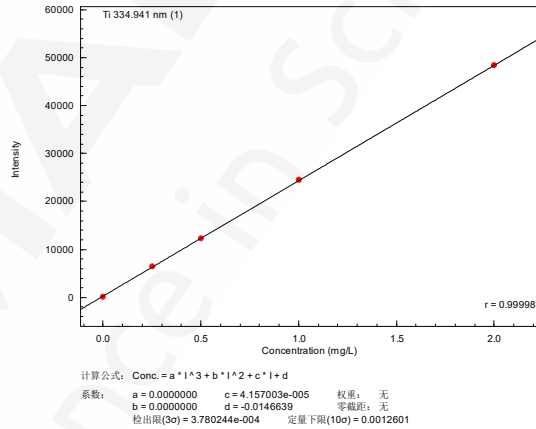


图 4 Ti 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓

多元素同时分析时,因为发出的谱线数量非常多,所以谱线可能存在重叠(称为光谱干扰)。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时,岛津ICPEsolution软件具有独特的“最佳波长优化”功能,可根据各元素波长灵敏度和信噪比以及谱线间相互干扰情况,自动选择最佳波长。

Cu 324.754 Best

条件1

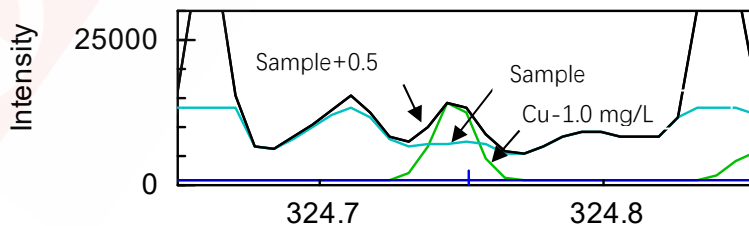


图 5 Cu 元素谱峰轮廓图

Fe 259.940 Best

条件1

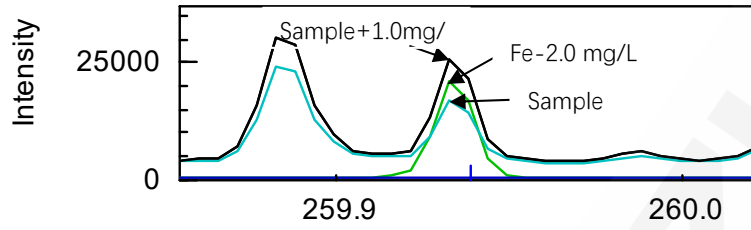


图 6 Fe 元素谱峰轮廓图

Mg 279.553 Best

条件2

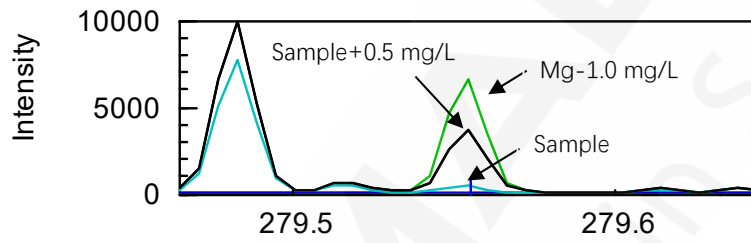


图 7 Mg 元素谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best

条件1

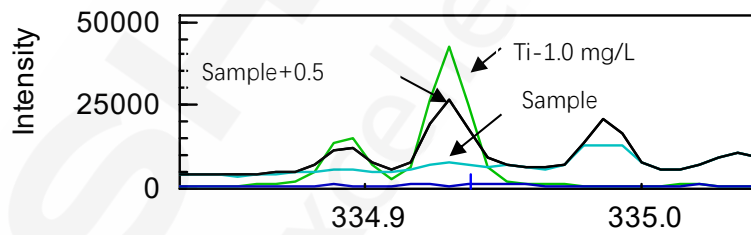


图 8 Ti 元素谱峰轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPE-9820 直接测定固体废物尾矿渣中 22 种金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3. 固体废物分析及加标回收率实验

元素	方法检出限 (mg/L)	测定结果 (mg/L)	样品含量 (ppm)	加标值 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)	回收率 (%)
Ag	0.0009	0.11	11	0.50	0.68	114
Al	1.6	30.4	3040	50.0	76.9	93
Ba	0.0001	0.03	3	0.50	0.46	86
Be	0.00006	0.01	1	0.50	0.44	86
Ca	0.0052	1.02	102	0.50	1.53	102
Cd	0.0005	0.03	3	0.50	0.47	88
Co	0.004	312	31200	50.0	355	86
Cr	0.0004	0.10	10	0.50	0.57	94
Cu	0.0007	0.15	15	0.50	0.66	102
Fe	0.0005	1.31	131	1.00	2.16	85
K	0.036	ND	ND	0.50	0.51	102
Mg	0.0003	0.05	5	0.50	0.54	98
Mn	0.0012	162	16200	50.0	206	88
Na	0.015	ND	ND	0.50	0.53	106
Ni	0.53	1670	167000	50.0	1720	100
Pb	0.018	3.90	390	1.00	4.86	96
Sr	0.00006	0.36	36	0.50	0.82	92
Ti	0.0004	0.02	2	0.50	0.49	94
V	0.0004	0.03	3	0.50	0.51	96
Zn	0.0024	9.14	914	50.0	55.8	93
Tl	0.0056	0.88	88	0.50	1.33	90
Sb	0.011	0.35	35	0.50	0.81	92

注：ND 表示未检出

3. 结论

使用岛津公司 ICPE-9820 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定了固体废物尾矿渣中 Cu、Fe、Mg、Ti 等 22 种金属元素含量，分析结果加标回收率良好。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，可满足固体废物中高低含量多种金属元素同时分析的要求。

ICPMS-2030 在线稀释法测定飞灰中多种金属元素的含量

摘要: 参考环境标准HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定飞灰标准物质BCR-176R中的10种金属元素含量，利用ICPMS-2030四通道蠕动泵的扩展功能，对部分高含量元素在线稀释测定。通过与标准值比对的方式对方法进行了验证。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，样品无需手动稀释即可准确测定，可满足飞灰样品中10种金属元素高低含量的同时分析。

关键词: 飞灰 固体废弃物 ICPMS-2030 金属元素

飞灰又称粉煤灰或烟灰，是燃料燃烧所产生烟气灰分中的细微固体颗粒物，因为其富集重金属和二噁英而被列入到由环境保护部联合国家发展和改革委员会、公安部修订发布的《国家危险废物名录》中，属于危险固体废物。燃煤形成的飞灰还是大气颗粒物的主要来源之一，特别是粒径小于 2.5 μm 的可吸入颗粒物中，重金属元素的富集程度更高，对人体的健康危害更大。研究飞灰中重金属元素的组成和含量的准确测定，对飞灰中重金属的迁移特性以及评价飞灰颗粒物对环境的影响是非常有意义的。ICP-MS 用于金属元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》方法标准，使用 ICP-MS 法建立了在线稀释测定飞灰中的多种金属元素含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的HCl、H₂O₂、HF和HNO₃为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 0.1g（精确至 0.0001g）试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，依次加入 1 mL HCl、4 mL HNO₃、2 mL HF 和 1 mL H₂O₂，静置 10 min 后盖上消解罐盖，放入微波消解仪中在 175°C 下消解 20 min。消解结束后打开密闭消解罐，将消解罐置于电热板上加热赶酸至溶液近干，用 2% HNO₃ 溶液将消解液转移至 100 mL 容量瓶中，并定容至刻线，摇匀，待测。

1.4 进样系统

利用 ICPMS-2030 具备四通道蠕动泵的特点，设置 3 路溶液进样通道，如下图所示，不稀释进样时，进样管①和②同时进标准溶液或待测样品；采用在线稀释法测定高浓度元素时，

进样管①进标准溶液或待测样品，进样管②进稀释剂溶液。

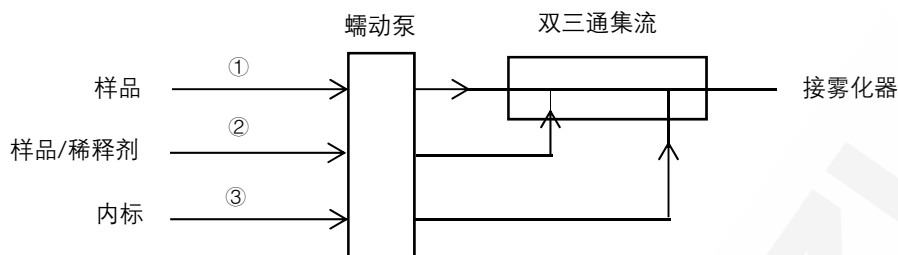


图1 在线稀释流路图

1.5 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

矩管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5°C

高频频率：27.12 MHz

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 2% HNO₃ 的 As、Cd、Cu、Mn、Ni、Sb 和 V 混合系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制介质为 2% HNO₃ 的 Fe、Pb 和 Zn 元素混合系列标准溶液于另外 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 和表 2 所示。内标元素 ⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹⁰³Rh 和 ¹⁶⁵Ho 在线添加，浓度均为 50 μg/L。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数（低含量）

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
As	75	0.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0
Cd	111	0.0	50.0	100.0	250.0	500.0	1000.0
Cu	63	0.0	100.0	200.0	500.0	1000.0	2000.0
Mn	55	0.0	50.0	100.0	250.0	500.0	1000.0
Ni	58	0.0	50.0	100.0	250.0	500.0	1000.0
Sb	121	0.0	50.0	100.0	250.0	500.0	1000.0
V	51	0.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数（高含量）

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(mg/L)					
		Blank	STD6	STD7	STD8	STD9	STD10
Fe ⁺	54	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0	20.0
Pb ⁺	208	0.0	0.25	0.5	2.5	5.0	10.0
Zn ⁺	68	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0	20.0

注：*使用在线稀释方式测定

2.2 部分元素标准曲线如下：

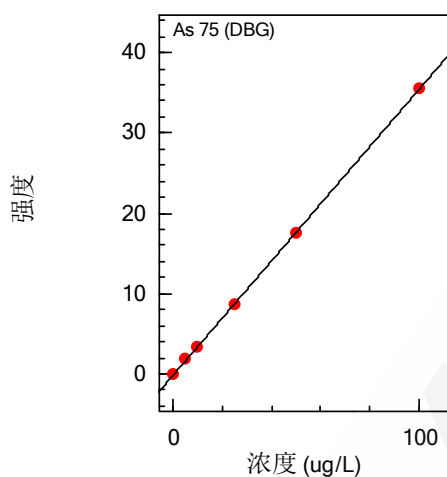


图 2 As 元素的标准曲线 $r=0.99996$

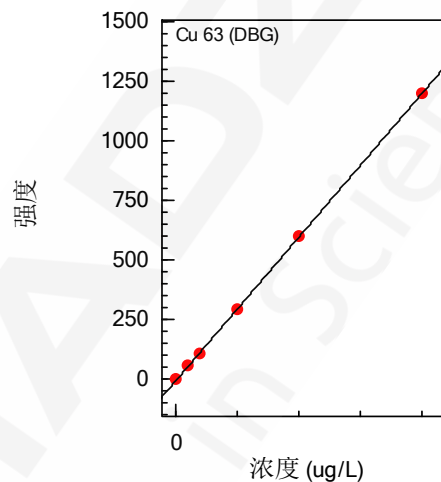


图 3 Cu 元素的标准曲线 $r=0.99995$

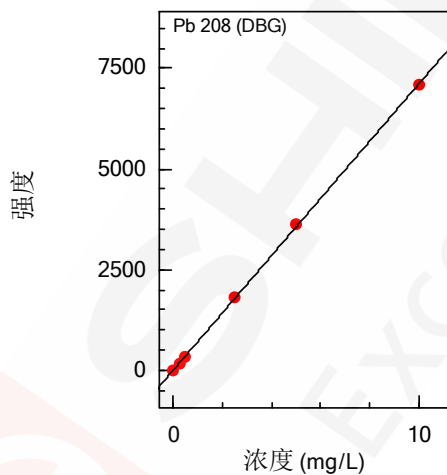


图 4 Pb 元素的标准曲线 $r=0.99992$

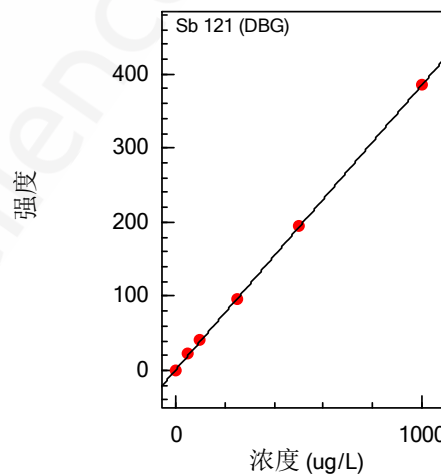


图 5 Sb 元素的标准曲线 $r=0.99997$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析

效率并保证分析结果的准确性。

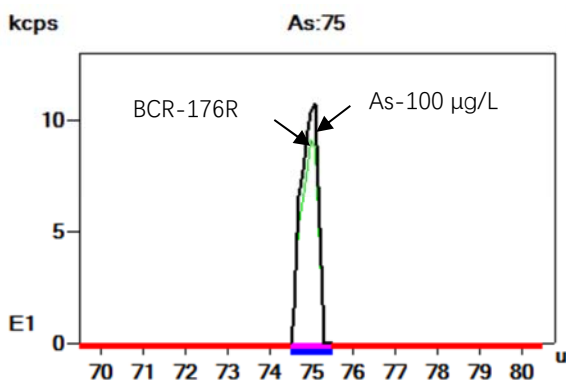


图 6 As 元素质量轮廓图

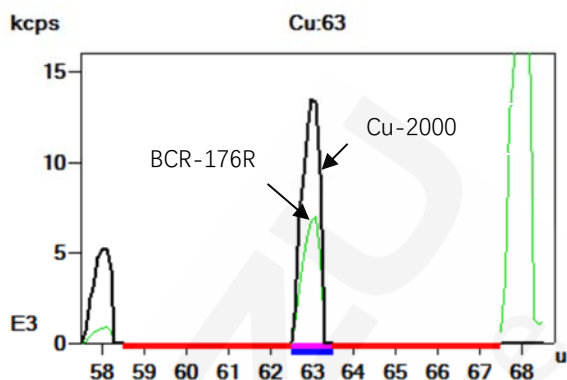


图 7 Cu 元素质量轮廓图

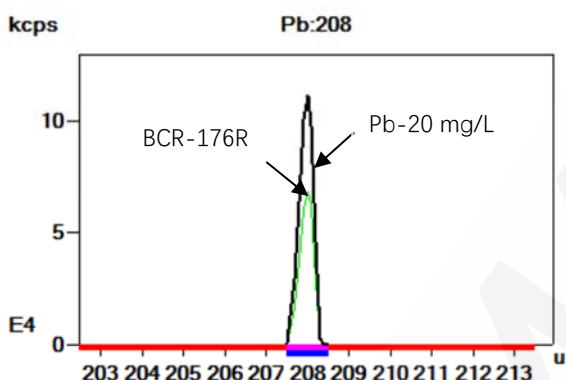


图 8 Pb 元素质量轮廓图

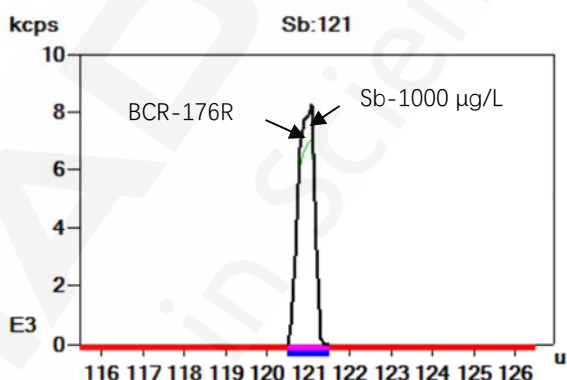


图 9 Sb 元素质量轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 碰撞模式测定了飞灰标准物质 BCR-176R 中的 10 种金属元素的含量，含量较高的 Fe、Pb 和 Zn 元素采用在线稀释的方式直接测定。对样品空白进行 10 次测定，依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t(n-1,0.99)*S$ 计算各元素的方法检出限，并根据样品处理方法计算方法检出限，实验结果见表 3。

表 3. BCR-176R 飞灰分析结果

元素	校正内标	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (ppm)	BCR-176R 标准 值(ppm)	测定结果 (ppm)	RSD(%) (n=3)
As	⁸⁹ Y	0.018	0.018	54±5	59	0.24
Cd	¹⁰³ Rh	0.038	0.038	226±19	232	1.42
Cu	¹⁰³ Rh	0.24	0.24	1050±70	1070	1.11
Fe*	⁸⁹ Y	0.12	0.12	13100±500	12900	1.39
Mn	¹⁰³ Rh	0.08	0.08	730±50	750	2.15
Ni	⁸⁹ Y	0.08	0.08	117±6	121	1.30
Pb*	¹⁶⁵ Ho	0.024	0.024	5000±500	4880	1.99
Sb	¹⁶⁵ Ho	0.043	0.043	850±50	888	1.98
V	⁴⁵ Sc	0.013	0.013	35±6	30	0.18
Zn*	⁸⁹ Y	0.056	0.056	16800±400	16700	0.80

注：*为使用在线稀释方式测定

3. 结论

本文参考“十二五”环境标准，采用微波消解前处理飞灰样品，ICP-MS 在线稀释法测定了欧洲标准物质 BCR-176R (European Reference Materials (ERM)) 飞灰中的 10 种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好 $r > 0.999$ ，精密度高，RSD 小于 2.15%，方法线性范围宽，检出限低，测定结果准确，分析结果与标准值吻合，样品无需手动稀释即可准确测定飞灰中的多种金属元素。

原子吸收分光光度法测定固定废弃物铬渣中的总铬含量

摘要: 参考“十二五”环境《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准（替代 GB/T15555.6-1995），测定了GSB07-1019-1999铬渣标准样品中的总铬含量。实验结果表明，在0.00~5.00 mg/L范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9997$ ，称样量为0.2 g时，方法检出限为3.75 ppm，加标回收率在99.52%~100.00%之间，该方法可准确快速的测定固体废弃物铬渣样品中的总铬含量。

关键词: 十二五 环境 固体废弃物 铬渣 原子吸收

铬渣属于重金属危险废物，其中含有的六价铬(Cr^{6+})易溶且不稳定，具有强氧化毒性，可以对人体、农作物机体造成损伤。研究表明，铬渣中含有的铬酸钙(属六价铬)还具有较强的致癌和致突变特性。据国家环保部 2011 年 6 月发布的《2010 年中国环境状况公报》统计，截至 2010 年底，全国累计处置铬渣超过 300 万吨。列入整治方案的 19 个省(自治区、直辖市)中，河北、江苏、浙江、山东、湖北、重庆和陕西等 7 个省(直辖市)的铬渣已全部处置完毕。但尚有 12 个省市自治区(天津、山西、内蒙古、辽宁、吉林、河南、湖南、四川、云南、甘肃、青海、新疆)堆存着铬渣，数量大约 100 万吨。重金属造成的环境污染危害日益凸显，是当前亟待妥善解决的突出环境问题。2012 年年初，国务院就已正式批复《重金属污染综合防治“十二五”规划》(简称《规划》)，这是我国出台的第一个“十二五”专项规划，充分体现了党中央、国务院对重金属污染防治的高度重视。本方法使用 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品，验证了十二五最新《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品(30% 硝酸浸泡 24 小时);实验所用酸均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取0.2 g (精确至0.0002g) 固体废弃物样品于微波消解罐种，用少量水润湿后加入3 mL浓 HNO_3 、1 mL浓 HCl 和1 mL $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($w=5\%$) 进行微波消解(表1: 微波消解条件)，冷却后将试液转移至50 mL聚四氟乙烯烧杯中，控制电热板稳定，使样品保持微沸，驱赶白烟，取下烧杯稍冷，加入2 mL去离子水、2 mL H_2O_2 ，然后再电热板上继续加热，持续分次加热1 mL H_2O_2 ，至沸腾现象不再产生或反应稳定，持续加热至内容物呈粘稠状。取下烧杯，加入 HCl 溶液3 mL (1+2)，温热解可溶性残渣，全量移至50 mL容量瓶中，加入5 mL NH_4Cl ($w=10\%$) 溶液，去离子水定容，待测。同法制备空白。

表 1 微波消解条件

程序	升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
第一步	10	室温~160	5
第二步	10	165~160	5

2. 结果与讨论

2.1 仪器工作参数

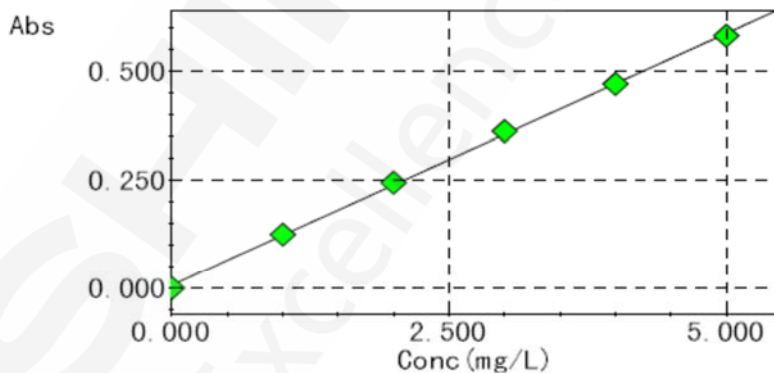
实验测定参数，请见表 2：

表 2 实验测定参数

元素	Cr
测定波长	357.90 nm
狭缝宽度	0.7 nm
灯电流	10 mA
电灯方式	BGC-D2
燃气流量	3.2 L/min
助燃气流量	15 L/min

2.2 标准曲线及检出限

配制0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00和5.00 mg/L铬的标准溶液，得到元素铬的工作曲线，如图1。



$$\text{Abs} = 0.11623\text{Conc} + 0.0070857$$

$$r = 0.9997$$

图 1 铬元素标准曲线

在 0.00~5.00 mg/L 浓度范围内，铬的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9997$ 。按照实验方法，称样量 0.2 g 时，该方法检出限为 3.75 ppm。

2.3 样品测定结果

分别称取 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品 2 份，微波消解定容到 50 mL 后，稀释 40 倍后分别测定试样中的铬含量，其结果见表 3。

表 3 铬渣标准样品中铬元素的分析结果

样品名称	称样量 (g)	测定结果 (mg/L)	样品含量 (%)	标准含量 (%)	RSD (%)
铬渣标准样品	0.2012	3.21	3.21	3.21	0.88
铬渣标准样品	0.2018	3.21	3.21	3.21	0.76

该实验方法测定结果与 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品的标准含量值相同。

2.4 加标回收实验

以同样的方法对铬渣样品进行前处理，样品前处理前，对 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品进行了加标（加入 Cr 标准溶液 40 mg/L）回收率实验，其结果见表 4。

表 4 铬渣标准样品的回收率

样品名称	加标前 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后 (mg/L)	回收率 (%)
铬渣标准样品	3.21	1.00	4.22	100.0
铬渣标准样品	3.21	1.00	4.19	99.5

3. 结论

本文参考“十二五”环境《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准（替代 GB/T15555.6-1995），测定了 GSB07-1019-1999 铬渣标准样品中的总铬含量。实验结果表明，在 0.00~5.00 mg/L 范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9997$ ，方法检出限为 3.75 ppm，加标回收率在 99.52%~100.00% 之间，该方法可准确快速的测定固体废弃物铬渣样品中的总铬含量。

微波消解 ICP-AES 法测定飞灰中的多种金属元素

摘要: 本文参考“十二五”最新环境标准《固体废物 痕量金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，采用微波消解前处理飞灰样品，ICP-AES法测定了欧洲标准物质BCR-176R (European Reference Materials (ERM)) 飞灰中的多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好 $r>0.99992$ ，方法检出限低，精密度高，RSD小于2.0%，测定结果与标准值吻合，可同时测定飞灰中的多种金属元素。

关键词: 环境 雾霾 空气污染 PM_{2.5} 颗粒物 飞灰

我国各地由细颗粒物 PM_{2.5} (空气动力学直径小于 2.5 μ m 的所有颗粒物) 污染引起的灰霾天气频频发生，受到了社会的广泛关注。PM_{2.5}有 6 个重要来源，分别是土壤尘、燃煤、生物质燃烧、汽车尾气与垃圾焚烧、工业污染和二次无机气溶胶。如果将燃煤、工业污染和二次无机气溶胶三个来源合并起来，化石燃料燃烧排放成为 PM_{2.5} 污染的主要来源。燃煤形成的飞灰是大气颗粒物的主要来源之一，特别是粒径小于 2.5 μ m 的可吸入颗粒物中，重金属元素的富集程度更高，对人体的健康危害更大。为了研究飞灰中重金属的迁移特性以及评价飞灰颗粒物对环境的影响，对飞灰的元素组成和含量准确测定是非常有意义的。本文参考《固体废物 痕量金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》方法标准，使用 ICP-AES 法建立了测定飞灰中的多种金属元素含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃、HF 和 H₂O₂ 均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取 0.2 g 飞灰试样于微波消解罐中，加入 10 mL HNO₃、3 mL H₂O₂ 和 5 mL HF，进入微波消解仪，设置升温程序进行消解。微波消解完成的样品冷却后转移至聚四氟乙烯烧杯中，加入少量去离子水清洗，清洗液完全转移至聚四氟乙烯烧杯中，置于电热板上加热赶酸，将溶液蒸发近干约 1 mL 时，加入 5 mL (1+1) 硝酸溶液回溶，冷却后，转移并定容至 100 mL 容量瓶中，待测。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

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

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线

使用 2.5% (体积比) 硝酸溶液配制 As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V 和 Zn 元素的不同浓度的标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及测定波长

测定元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)							
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
As	193.759	0.0	0.1	0.5	1.0	3.0	--	--	--
Cd	228.802	0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	--	--	--
Cu*	324.754	0.0	1.0	2.0	3.0	5.0	--	--	--
Fe*	238.204	0.0	--	--	--	10.0	20.0	30.0	50.0
Mn*	257.610	0.0	1.0	3.0	5.0	10.0	--	--	--
Ni	231.604	0.0	0.1	0.5	1.0	3.0	--	--	--
Pb	220.353	0.0	--	--	5.0	10.0	15.0	20.0	--
Sb	206.833	0.0	0.5	1.0	3.0	5.0	--	--	--
V	290.882	0.0	0.1	0.5	1.0	3.0	--	--	--
Zn*	202.548	0.0	--	--	--	20.0	30.0	40.0	80.0

*: 纵向观测

2.2 部分元素的标准曲线

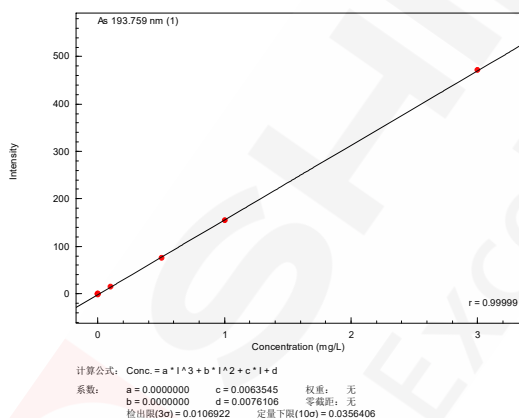


图 1 Cu 元素标准曲线

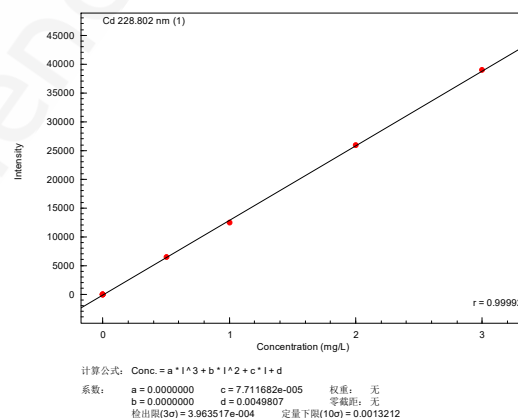


图 2 Cd 元素标准曲线

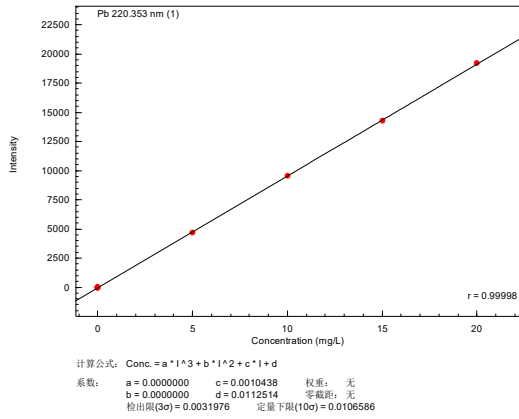


图 3 Pb 元素标准曲线

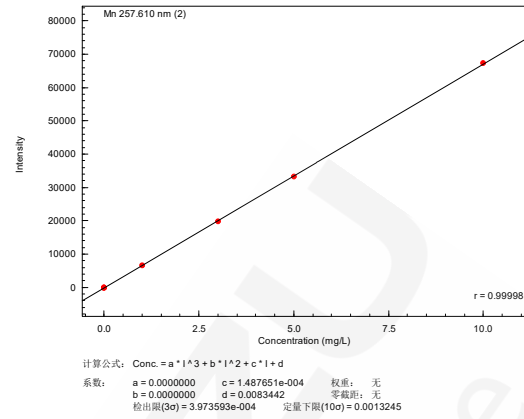


图 4 Mn 元素标准曲线

2.3 部分元素的谱峰轮廓

Cd 228.802 Best

条件1

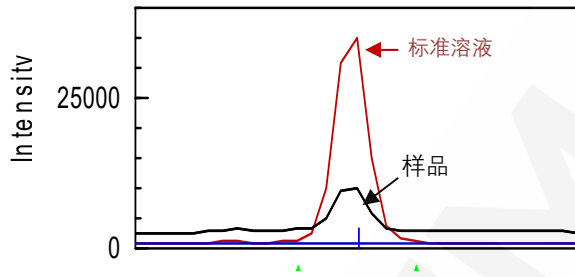


图 5 Cd 元素谱峰轮廓图

Cu 324.754 Best

条件2

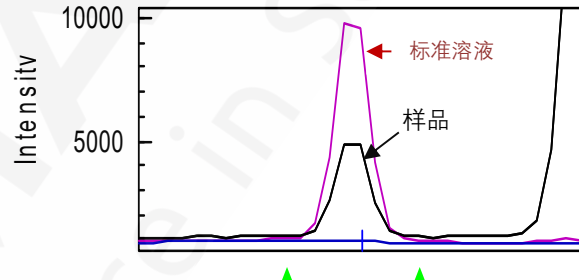


图 6 Cu 元素谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best

条件2

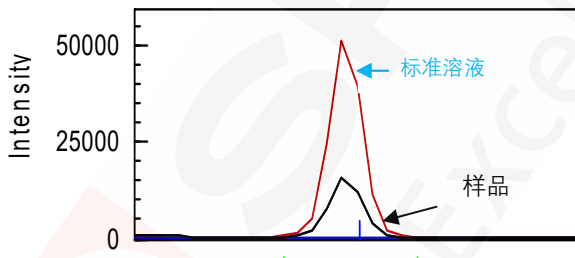


图 7 Mn 元素谱峰轮廓图

Pb 220.353 Best

条件1

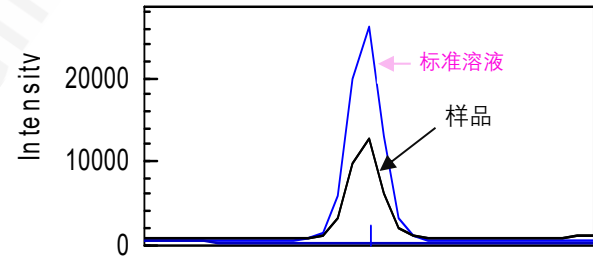


图 8 Pb 元素谱峰轮廓图

Sb 206.833 Best

条件1

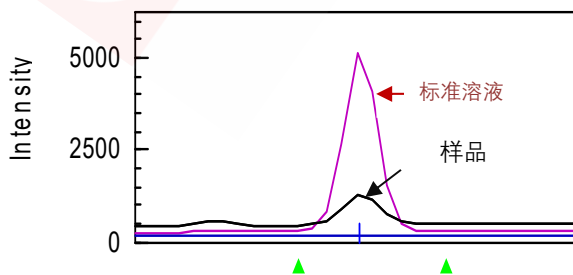


图 9 Sb 元素谱峰轮廓图

Zn 202.548 Best

条件2

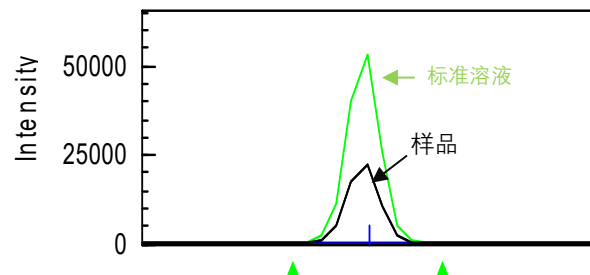


图 10 Zn 元素谱峰轮廓图

2.4 方法检出限和精密度实验及飞灰样品分析结果

使用 ICP-AES 法直接测定 BCR-176R 飞灰标准物质中的 10 种金属元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。

表 3 BCR-176R 飞灰样品分析结果

测定元素	检出限 (mg/L)	BCR-176R 标准值	BCR-176R 测定结果	单位	RSD (%)
As	0.01	54±5	52	ppm	2.00
Cd	0.0004	226±19	211	ppm	1.57
Cu	0.003	1050±70	1080	ppm	0.36
Fe	0.002	13100±500	12600	ppm	0.21
Mn	0.0004	730±50	764	ppm	0.30
Ni	0.0008	117±6	111	ppm	1.32
Pb	0.003	5000±500	4630	ppm	1.44
Sb	0.004	850±50	852	ppm	1.67
V	0.0005	35±6	35	ppm	1.66
Zn	0.003	16800±400	16700	ppm	0.26

3. 结论

本文参考“十二五”最新环境标准，采用微波消解前处理飞灰样品，ICP-AES 法测定了欧洲标准物质 BCR-176R (European Reference Materials (ERM)) 飞灰中的 10 种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好 $r>0.99992$ ，精密度高，RSD 均小于 2.0%，方法检出限低，测定结果准确，分析结果与标准值吻合，可同时测定飞灰中的多种金属元素。

火焰原子吸收法测定飞灰中的镍、铜、铅、锌、镉含量

摘要：参考最新环境标准《固体废物 镍 铜的测定》以及《固体废物 铅 锌 镉的测定》征求意见稿，采用微波消解-火焰原子吸收光谱法测定了飞灰中镍、铜、铅、锌、镉的含量，实验结果表明：该方法所得各元素标准曲线线性关系良好，检出限低，回收率好，可满足飞灰等固体废物重金属元素的检测需求。

关键词：固体废物 飞灰 火焰原子吸收法

随着城市建设的快速发展，城市垃圾量正常迅猛，并且成分复杂。垃圾焚烧技术作为一种主要的固体废物处理手段，飞灰产物大约占焚烧垃圾的 3%左右，很大程度缩减了垃圾体积。然而焚烧过程中，大量的重金属在高温条件下挥发进入烟气，并最终富集于飞灰中，给环境带来潜在的污染。目前飞灰主要处置手段包括垃圾填埋及资源化处理。分析表明：垃圾焚烧飞灰并不是化学惰性物质，其中 Cd、Pb、Zn 等重金属在一定条件下会迁移，污染土壤和地下水。因此如何安全有效地处置垃圾焚烧飞灰成为急需解决的环境问题。

本文参考《固体废物 镍 铜的测定》以及《固体废物 铅 锌 镉的测定》，采用飞灰全量微波消解-火焰原子吸收光谱法测定了飞灰中镍、铜、铅、锌、镉的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-6880 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和聚四氟乙烯烧杯均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃、HCl 与 H₂O₂ 均为为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

精确称量 0.1 g 飞灰试样，置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 6 mL 浓硝酸，2 mL 浓盐酸，2 mL 氢氟酸，混合均匀后开始微波消解。微波完成并冷却后，将消解液转移至聚四氟乙烯烧杯，置于电热板 150~160°C 下赶酸，蒸至近干。取下烧杯，冷却后加入 1 mL 浓硝酸溶解残渣，以超纯去离子水转移并定容至 50 mL 容量瓶中，待测。同时做样品空白溶液。

1.4 仪器条件和参数

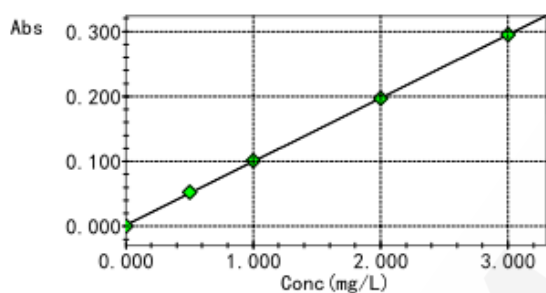
配制个元素的标准溶液。仪器稳定后，按表 1 仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表 1 仪器测定条件

元素	测定波长(nm)	通带宽度(nm)	灯电流(mA)	点灯方式	火焰类型	燃气流量(L/min)	助燃气流量(L/min)	燃烧器高度(mm)
Ni	232.0	0.2	12	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	1.6	15.0	7
Cu	324.8	0.7	8	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	1.8	15.0	7
Pb	283.3	0.7	10	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	2.0	15.0	7
Zn	213.9	0.7	8	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	2.0	15.0	7
Cd	228.8	0.7	8	BGC-D ₂	Air-C ₂ H ₂	1.8	15.0	7

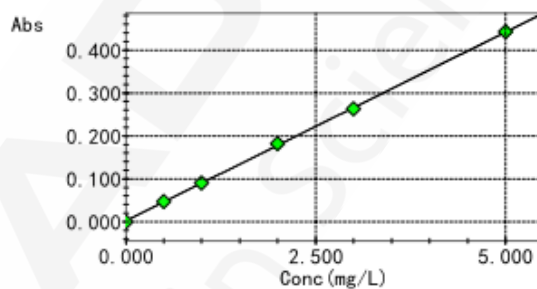
2. 结果讨论

2.1 线性方程和检出限



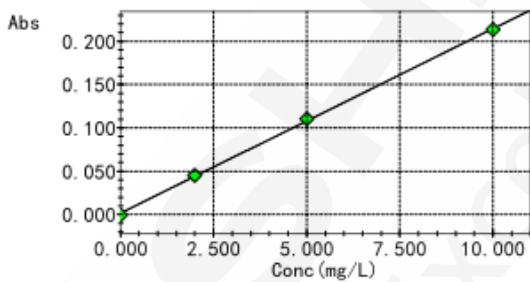
$Abs=0.097747Conc+0.0021095$
 $r=1.0000$

图 1 Ni 标准曲线



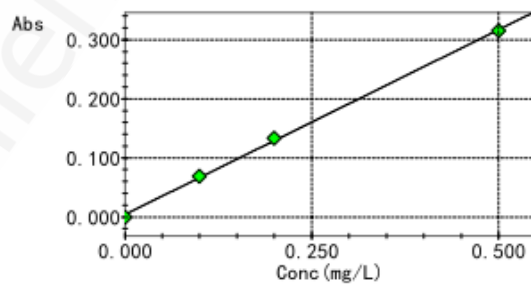
$Abs=0.087911Conc+0.0024199$
 $r=0.9999$

图 2 Cu 标准曲线



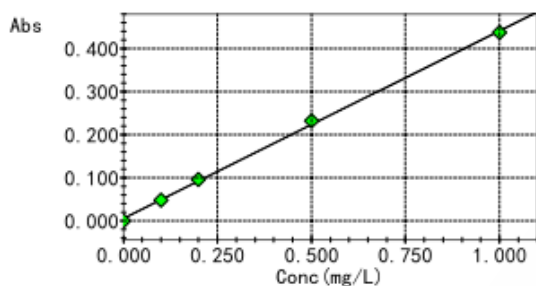
$Abs=0.021286Conc+0.0017599$
 $r=0.9998$

图 3 Pb 标准曲线



$Abs=0.62593Conc+0.0041393$
 $r=0.9996$

图 4 Zn 标准曲线



$$\text{Abs} = 0.43514\text{Conc} + 0.0057092$$

$$r = 0.9995$$

图 5 Cd 标准曲线

按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得各个元素的检出限。线性方程和检出限结果如表 2 所示：

表 2 各元素检出限

元素	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd
检出限(mg/L)	0.012	0.010	0.028	0.001	0.002

2.2 样品测定结果、回收率和精密度

选取两份平行样品，消解后定容检测，得样品中各元素含量；样品中加标后，以同样的方法前处理后检测得加标后含量，并计算加标回收率和精密度。

表3 样品检测结果以及精密度

元素名称	样品序号	称样量 (g)	样品浓度 (mg/L)	RSD (%)	定容体积 (mL)	稀释倍数	实际含量 (ppm)	平均含量 (ppm)
Ni	1#	0.0971	0.0408	2.32	50	1	21.0	21.4
	2#	0.1056	0.0459	2.14	50	1	21.8	
Cu	1#	0.0971	0.6982	0.11	50	1	359.5	360.4
	2#	0.1056	0.7630	0.00	50	1	361.3	
Pb	1#	0.0971	5.1161	0.38	50	1	2634.5	2624.3
	2#	0.1056	5.5210	0.41	50	1	2614.1	
Zn	1#	0.0971	0.2688	0.04	50	25	3460.6	3440.4
	2#	0.1056	0.2889	0.46	50	25	3420.3	
Cd	1#	0.0971	0.1452	0.21	50	1	74.8	75.2
	2#	0.1056	0.1597	0.85	50	1	75.6	

表 4 1#样品加标回收率和精密度

元素	粉煤灰				
	样品浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定浓度 (mg/L)	回收率(%)	RSD(%)
Ni	0.0408	1.0	1.0352	99.4	0.55
Cu	0.6982	1.0	1.7720	107.4	0.09
Pb	5.1161	2.0	7.0026	94.3	0.09
Zn	0.2688	0.1	0.3557	86.9	0.09
Cd	0.1452	0.1	0.2502	105.0	0.25

3. 结论

本文采用微波消解-火焰原子吸收光谱法测定了飞灰样品中镍、铜、铅、锌、镉等五种重金属的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数 $r=0.9995\sim 1.0000$ ，加标回收率 $86.9\%\sim 107.4\%$ 。该方法操作简便，精密度好，适应性广，可满足飞灰等固体废物中重金属元素检测需求。

ICP-OES 测定铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴、含量

摘要: 参考国家标准《GB/T 6730.76-2017 铁矿石 钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，利用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）测定了铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴等9种元素含量。样品用盐酸、氢氟酸、硝酸和高氯酸混合酸加热溶解，以钇（Y）为内标进行测试。分析结果表明，该方法检出限为0.07 ppm~62.0 ppm，铁矿石标准物质测定结果与标准值一致，该方法可适用于铁矿石中金属杂质元素含量的快速测定。

关键词: ICP-OES 铁矿石 元素 含量

铁矿石是钢铁工业的基础原料，种类繁多。铁矿石中常见元素有铁、硅、铝、硫、磷、钙、镁、锰、钛、铜、铅、锌、钾、钠、砷等。在铁矿石的综合评价与综合利用中，除了测定全铁及亚铁含量外，为了控制冶炼加工过程中的炉料成分，常需要测定铁矿石中的其他杂质元素含量。

铁矿石分析方法主要有重量法、滴定法、比色法、原子吸收法、等离子体发射光谱法、X射线荧光光谱法等。电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）作为一种成熟的多元素分析方法，应用范围广，分析速度快，线性范围宽，能够实现不同含量的多指标元素同时分析。

本文采用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸分解样品，电感耦合等离子体发射光谱仪内标法分析铁矿石中9种金属元素，方法简便快捷，可用于铁矿石中杂质元素日常检测。

1. 实验部分

1.1 实验器皿及试剂

多元素混合标准溶液，浓度 1000 mg/L；钒（V）、钇（Y）标准溶液，浓度 1000 mg/L。盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸，优级纯。

1.2 实验检材

铁矿石成分分析标准物质（YSBC 28785-2015）。

1.3 仪器

岛津 ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪。

2. 方法和结果

2.1 对照品溶液配制

用 2%硝酸将标准溶液稀释为一定浓度梯度的混合标准序列。

2.2 样品的处理方法

准确称取0.500 g 铁矿石样品于聚四氟烧杯中，用水润湿，加入10 mL HCl、1 mL HNO₃、4mL HF、3 mL HClO₄，盖上盖子，放置于电热板上加热至完全溶解，打开盖子蒸发近干。加入10 mL 20% HNO₃溶解，冷却后转移、定容至100 mL，同时做空白试验。

2.3 仪器条件

表 1 ICP-OES 分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	14.0 L/min
辅助气流速	1.20 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	标准炬管	雾化器类型	同轴
雾化室	旋流	高频频率	27.12 MHz

2.4 结果与讨论

2.4.1 标准曲线和质谱峰轮廓图

以 2% HNO₃ 配制多元素混合标准序列，浓度见表 2，钪内标浓度为 2.5 mg/L。部分元素标准曲线线性图和质谱峰轮廓图见图 1、图 2。

表 2 元素标准序列浓度

元素	标准序列 (mg/L)							
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8
Co	0.00	0.10	0.20	0.50	2.00	-	-	-
Cr	0.00	0.10	0.20	0.50	2.00	-	-	-
Cu	0.00	0.10	0.20	0.50	2.00	5.00	-	-
K	0.00	0.10	0.20	0.50	2.00	5.00	10.00	20.00
Na	0.00	0.10	0.20	0.50	2.00	5.00	10.00	-
Ni	0.00	0.10	0.20	0.50	2.00	-	-	-
Pb	0.00	0.10	0.20	0.50	2.00	-	-	-
V	0.00	0.20	0.40	1.00	2.00	-	-	-
Zn	0.00	0.10	0.20	0.50	2.00	5.00	-	-

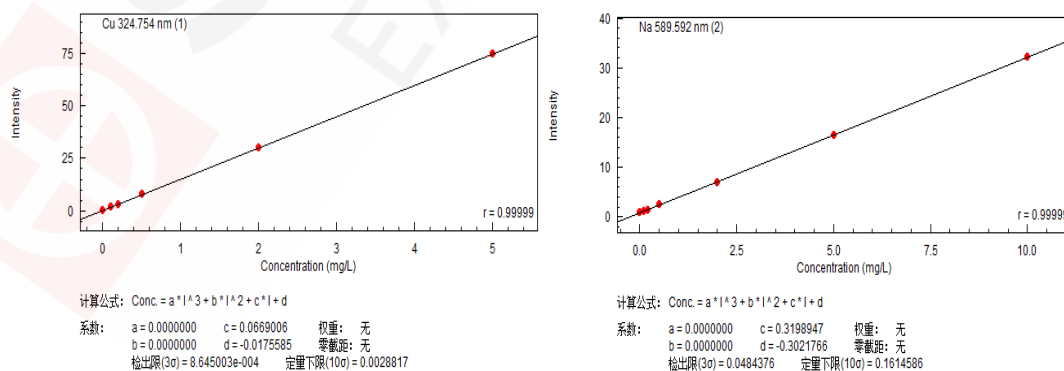


图 1 铜 Cu 和钠 Na 标准曲线线性图

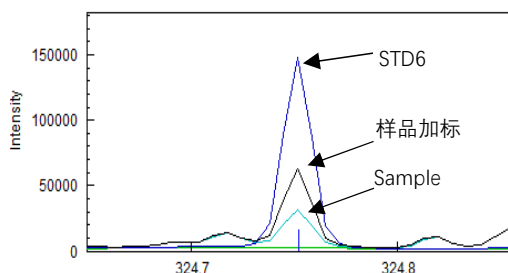
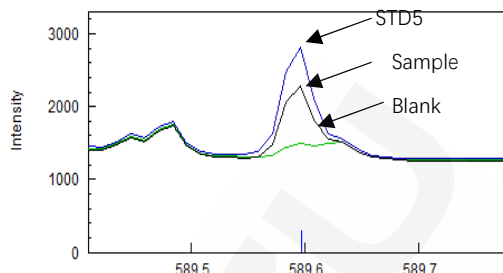
Cu 324.754 Best
 条件1

 Na 589.592 Best
 条件2


图 2 铜 Cu 和钠 Na 谱峰轮廓图

2.4.2 检出限

以方法空白溶液连续测定 7 次，计算方法检出限，以称样量 0.5 g 定容到 100 mL 计算，得到该方法的检出限 (MDL)，各元素检出限为 0.07 ppm~62.0 ppm，详细结果见表 3。

表 3 元素方法检出限

元素	波长 (nm)	观测方向	MDL(ppm)
Co	228.616	轴向	0.19
Cr	267.716	轴向	1.41
Cu	324.754	轴向	0.25
K	766.490	径向	62.0
Na	589.592	径向	8.52
Ni	231.604	轴向	1.49
Pb	220.353	轴向	1.50
V	311.071	轴向	0.07
Zn	202.548	轴向	0.16

2.4.3 方法精密度

对前处理后的铁矿石样品连续 6 次测定，计算精密度，以相对标准偏差 (RSD) 表示，各元素 RSD 为 0.22%~1.13%，详细结果见表 4。

表 4 方法精密度测试结果

元素	波长 (nm)	重复测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	RSD (%)
		S1	S2	S3	S4	S5	S6		
Co	228.616	0.19	0.19	0.19	0.20	0.19	0.20	0.19	1.13
Cr	267.716	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18	0.18	0.59
Cu	324.754	1.72	1.71	1.71	1.71	1.71	1.70	1.71	0.31
K	766.490	12.3	12.2	12.0	12.3	12.1	12.3	12.2	0.93
Na	589.592	2.82	2.86	2.88	2.86	2.88	2.88	2.86	0.73
Ni	341.476	0.099	0.099	0.099	0.103	0.096	0.105	0.10	3.18
Pb	220.353	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.16
V	311.071	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.63
Zn	202.548	1.33	1.32	1.32	1.33	1.31	1.33	1.32	0.57

2.4.4 方法准确性

取三份铁矿石标准物质，按照前处理程序处理后 ICP-OES 内标法（Y 371.030 nm）测定，测定结果见表 5，相对标准偏差（RSD）为 1.0%~4.9%，测定结果与标准值一致。

表 5 铁矿石测定结果

元素	波长 (nm)	观测 方向	测定值 (mg/L)	RSD (%)	样品结果 (%)	平均值 (%)	RSD (%)	标准值与不确定度 (%)
Co	228.616	轴向	0.19	0.48	0.0038	0.0040	3.5	0.0041±0.0002
			0.20	1.39	0.0040			
			0.21	0.77	0.0041			
Cr	267.716	轴向	0.18	0.22	0.0037	0.0039	4.9	0.0036±0.0003
			0.19	0.93	0.0038			
			0.20	0.93	0.0041			
Cu	324.754	轴向	1.75	0.10	0.035	0.036	1.0	0.037±0.001
			1.81	0.23	0.036			
			1.86	0.07	0.037			
K	766.49	径向	12.2	0.58	0.244	0.254	3.9	0.252±0.004
			12.7	0.61	0.254			
			13.2	0.63	0.264			
Na	589.592	径向	3.07	0.29	0.056	0.058	3.4	0.056±0.002
			3.17	0.21	0.058			
			3.28	0.70	0.060			
Ni	341.476	轴向	0.10	2.10	0.0020	0.0020	3.2	/
			0.10	1.62	0.0020			
			0.11	5.37	0.0021			
Pb	220.353	轴向	0.99	0.84	0.0197	0.020	3.7	0.020±0.001
			1.02	1.50	0.0204			
			1.06	0.44	0.0212			
V	311.071	轴向	0.36	0.34	0.0072	0.0074	1.8	0.0073±0.0003
			0.37	0.81	0.0074			
			0.37	0.59	0.0075			
Zn	202.548	轴向	1.33	0.42	0.0266	0.028	3.6	0.028±0.001
			1.38	1.11	0.0276			
			1.43	0.74	0.0286			

3. 结论

参考国家标准《GB/T 6730.76-2017 铁矿石 钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪内标法测定了铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴元素含量。该方法灵敏度高，方法检出限 0.07 ppm~62.0 ppm，内标法不需要基体匹配，适用于铁矿石中元素分析测定。

ICPMS-2030 测定地表水中 65 种元素含量

摘要：参考环境标准《HJ 700-2014 水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定了地表水中65种元素的含量。实验结果表明，该方法检出限低，全部元素的检出限满足标准要求，定量准确，未知样品基体加标回收率在标准要求的70%-130%之间，方法操作简单，线性范围宽，可满足水质中65种元素含量的同时分析。

关键词：地表水 65种元素 ICPMS-2030

地表水是人类生活用水的重要来源之一，是水资源的主要组成部分。水体中营养元素和有毒有害重金属元素的含量，影响着水资源的使用范围。不同用途的地表水，对水质的要求也不相同。水质的监测对水环境的保护、水污染控制以及维护水环境健康方面起着至关重要的作用。国家卫生部和环境保护部不断发布新标准持续完善和规范水质分析检测的方法。ICP-MS用于水质中的元素分析，具有灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考环境标准《HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了地表水中 65 种元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO₃为ICP-MS级试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

可溶性元素样品采集后立即用 0.45 μm 滤膜过滤，弃去初始的滤液 50 mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于采样瓶中，加入适量的硝酸将酸度调节至 pH<2。

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

炬管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5 °C

高频频率：27.12 MHz

池电压：-21 V

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO₃ 的 Ag、Al、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、Ho、In、Ir、K、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Nd、Ni、P、Pb、Pd、Pr、Pt、Rb、Re、Rh、Ru、Sb、Sc、Se、Sm、Sn、Sr、Tb、Te、Th、Ti、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn 和 Zr 元素不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 所示。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ag	107	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Al ⁺	27	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
As	75	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Au	197	0.0	20.0	100.0	200.0	600.0	--
B ⁺	11	0.0	10.0	50.0	100.0	500.0	1000.0
Ba	135	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Be ⁺	9	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Bi	209	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	--
Ca	44	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Cd	111	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Ce	140	0.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0
Co	59	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Cr	52	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Cs	133	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Cu	65	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Dy	163	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Er	166	0.0	5.0	10.0	20.0	100.0	200.0
Eu	151	0.0	5.0	10.0	20.0	100.0	200.0
Fe	57	0.0	10.0	50.0	100.0	500.0	1000.0
Ga	69	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Gd	157	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Ge	72	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Hf	178	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Ho	165	0.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0
In	115	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Ir	193	0.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0
K	39	0.0	5.0	50.0	100.0	500.0	1000.0
La	139	0.0	5.0	10.0	20.0	100.0	200.0

Li*	7	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Lu	175	0.0	5.0	10.0	20.0	100.0	200.0
Mg	24	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Mn	55	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Mo	95	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Na*	23	0.0	5.0	50.0	100.0	500.0	1000.0
Nb	93	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Nd	146	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Ni	60	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
P*	31	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Pb	208	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Pd	105	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Pr	141	0.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0
Pt	195	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Rb	85	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Re	187	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Rh	103	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Ru	101	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Sb	121	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Sc	45	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Se	80	0.0	5.0	25.0	50.0	250.0	500.0
Sm	147	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	200.0
Sn	119	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Sr	88	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Tb	159	0.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0
Te	125	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
Th	232	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Ti	47	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Tl	205	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Tm	169	0.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0
U	238	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
V	51	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0
W	184	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Y	89	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Yb	172	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
Zn	68	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0
Zr	90	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0

注：*表示采用非碰撞模式测定

2.2 部分元素标准曲线如下:

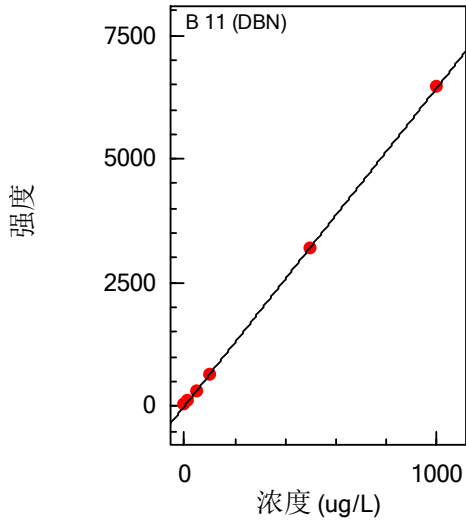


图 1 B 元素的标准曲线 $r=0.99993$

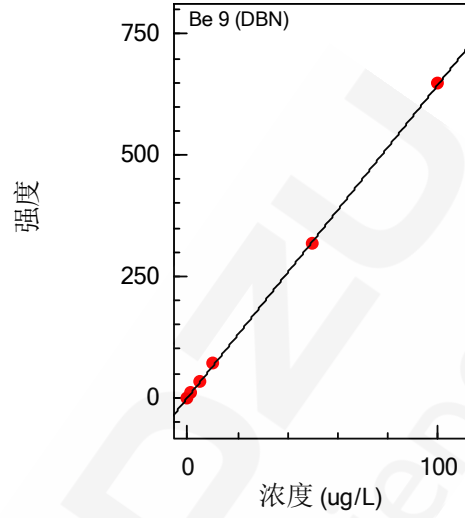


图 2 Be 元素的标准曲线 $r=0.99991$

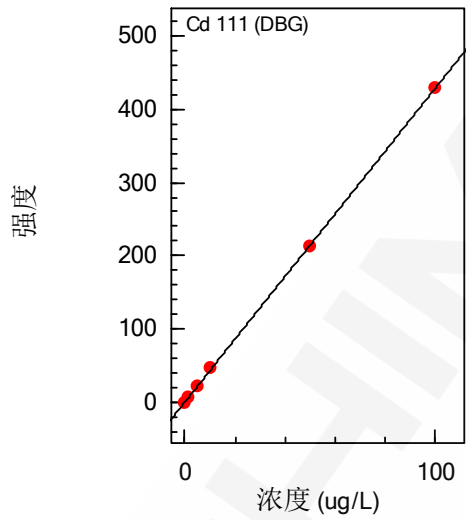


图 3 Cd 元素的标准曲线 $r=0.99995$

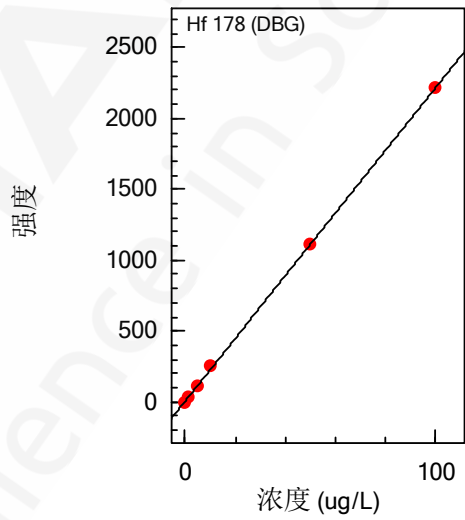


图 4 Hf 元素的标准曲线 $r=0.99992$

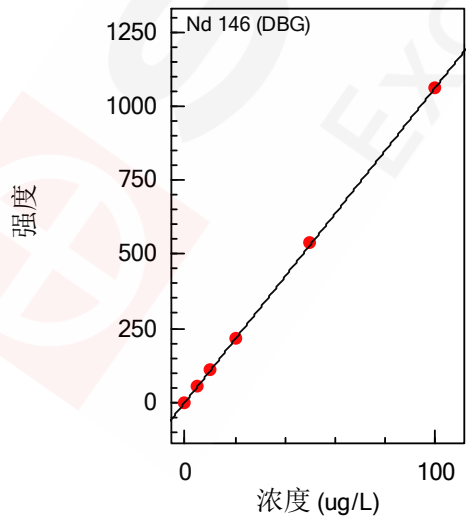


图 5 Nd 元素的标准曲线 $r=0.99997$

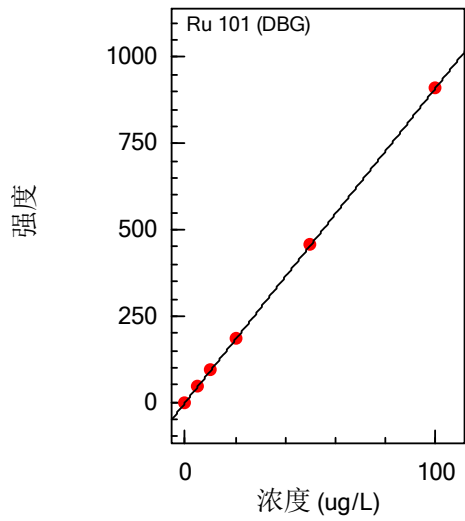


图 6 Ru 元素的标准曲线 $r=0.99999$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

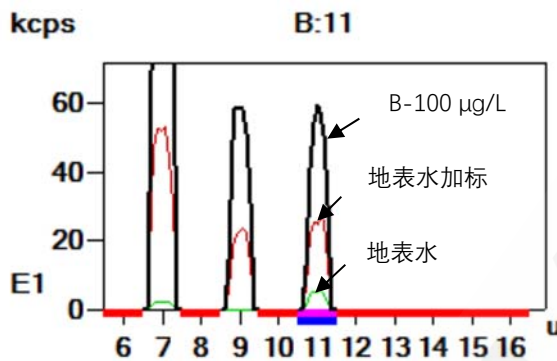


图 7 B 元素质量轮廓图

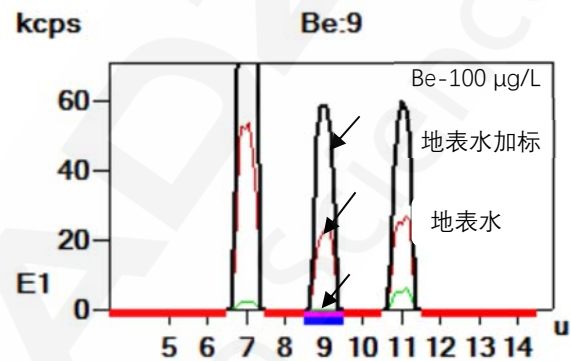


图 8 Be 元素质量轮廓图

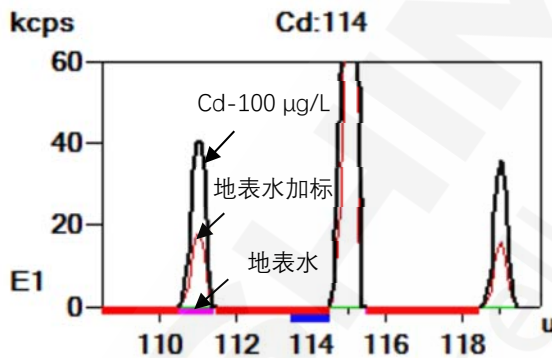


图 9 Cd 元素质量轮廓图

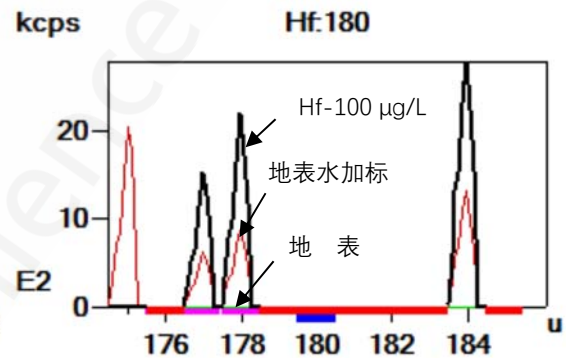


图 10 Hf 元素质量轮廓图

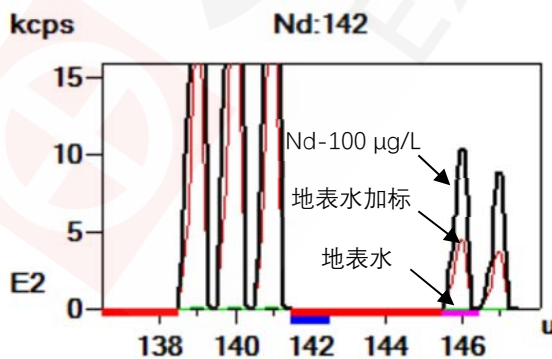


图 11 Nd 元素质量轮廓图

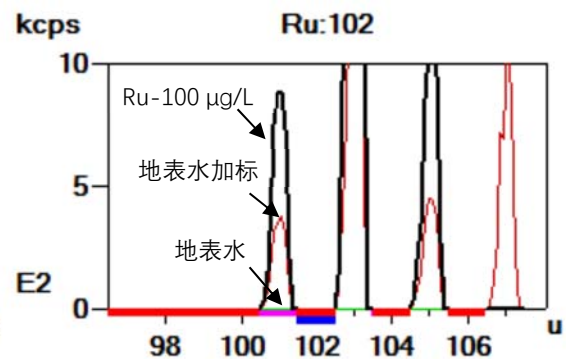


图 12 Ru 元素质量轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定地表水中 65 种元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定,依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ 计算各元素的方法检出限。并对未知样品进行加标回收实验验证方法准确性,实验结果见表 2。

表 2. 地表水样品分析结果

元素	HJ 700-2014 规定检出限($\mu\text{g/L}$)	ICPMS-2030 检出限($\mu\text{g/L}$)	测定结果($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
Ag	0.04	0.02	ND	--	112
Al	1.15	0.07	ND	--	100
As	0.12	0.04	ND	--	117
Au	0.02	0.003	14.8	1.11	95.2
B	1.25	0.35	6.32	2.98	86
Ba	0.20	0.08	ND	--	104
Be	0.04	0.002	ND	--	106
Bi	0.03	0.003	ND	--	104
Ca	6.61	0.48	ND	--	102
Cd	0.05	0.01	ND	--	106
Ce	0.03	0.002	1.39	1.45	82
Co	0.03	0.004	ND	--	104
Cr	0.11	0.03	ND	--	104
Cs	0.03	0.03	ND	--	107
Cu	0.08	0.08	ND	--	102
Dy	0.03	0.002	ND	--	104
Er	0.02	0.002	1.26	1.31	82
Eu	0.04	0.002	1.38	1.46	82
Fe	0.82	0.54	ND	--	105
Ga	0.02	0.02	ND	--	101
Gd	0.03	0.002	ND	--	103
Ge	0.08	0.01	ND	--	119
Hf	0.03	0.03	ND	--	106
Ho	0.03	0.0005	1.72	1.15	100
In	0.03	0.002	ND	--	106
Ir	0.04	0.003	0.55	1.78	83
K	4.50	4.22	3.39	4.87	114
La	0.02	0.002	1.27	1.69	80
Li	0.33	0.04	2.57	0.09	82
Lu	0.04	0.0006	0.79	2.18	85
Mg	1.94	1.14	ND	--	102
Mn	0.12	0.03	ND	--	106
Mo	0.06	0.04	ND	--	103

Na	6.36	5.86	7.84	5.47	125
Nb	0.02	0.008	1.61	0.07	89
Nd	0.04	0.003	ND	--	102
Ni	0.06	0.03	ND	--	104
P	19.6	0.50	ND	--	99
Pb	0.09	0.03	2.26	0.30	79
Pd	0.02	0.003	1.00	1.15	100
Pr	0.04	0.002	1.59	1.51	81
Pt	0.03	0.002	ND	--	107
Rb	0.04	0.04	ND	--	106
Re	0.04	0.02	3.30	0.01	76
Rh	0.03	0.03	ND	--	102
Ru	0.05	0.0005	ND	--	101
Sb	0.15	0.04	ND	--	107
Sc	0.20	0.02	0.39	3.44	100
Se	0.41	0.19	ND	--	85
Sm	0.04	0.005	ND	--	103
Sn	0.08	0.04	ND	--	104
Sr	0.29	0.04	ND	--	104
Tb	0.05	0.02	1.70	1.17	100
Te	0.05	0.04	ND	--	117
Th	0.05	0.03	1.45	0.05	86
Ti	0.46	0.13	ND	--	105
Tl	0.02	0.002	2.72	0.01	76
Tm	0.04	0.0005	1.68	1.07	100
U	0.04	0.03	0.90	0.04	88
V	0.08	0.009	ND	--	104
W	0.43	0.04	1.96	0.10	91
Y	0.04	0.003	ND	--	102
Yb	0.05	0.002	ND	--	104
Zn	0.67	0.08	ND	--	111
Zr	0.04	0.03	ND	--	105

注：*表示采用非碰撞模式测定；ND 表示未检出。

3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了地表水中 65 种金属元素含量，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.999$ ，加标回收率良好，测定结果满足技术规范的质量要求的 70%-130% 之间。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，线性范围宽，可满足地表水中 65 种元素含量的分析。

第二章 排放污染物分析



水泥窑协同处置过程中，虽然炉温高有利于有机物和二噁英等物质的分解，但也会造成热力型的 NO_x 产生量急剧变大，同时伴随着硫氧化物、氮氧化物等大气污染物的产生；在处置重金属含量较高的危废时，产生的飞灰中携带的 Hg, Pb 等重金属，以及进入到水泥产品中的重金属，这些都极大地威胁着环境安全。

因此，在《GB30485-2013 水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》和《HJ662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》中对水泥窑协同处置中的污染物排放浓度均进行了限制，涉及颗粒物、氮氧化物、硫氧化物、氯化氢、氟化氢、二噁英以及各项重金属的排放浓度。对这些污染物的检测，一般使用在线监测设备，配合采样后的实验室检测来完成。岛津公司拥有宽广的产品线，涉及各种形式和类型的分析方法，本章选取以岛津在线监测设备和各种实验室分析设备完成的排放污染物分析案例，可以全面应对水泥窑协同处置固废行业的环保检测需求。

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, 有针对性地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 m³/min 的流量采气 288 m³(48 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。

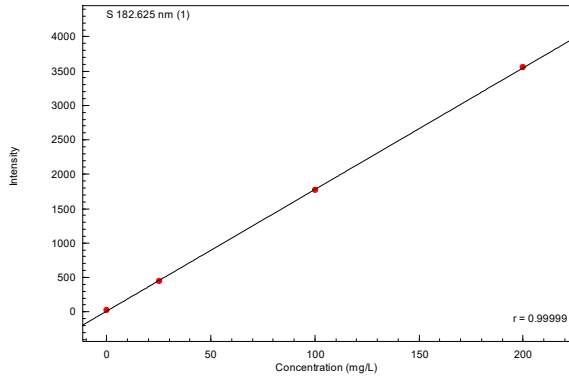
表 2 仪器工作条件

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

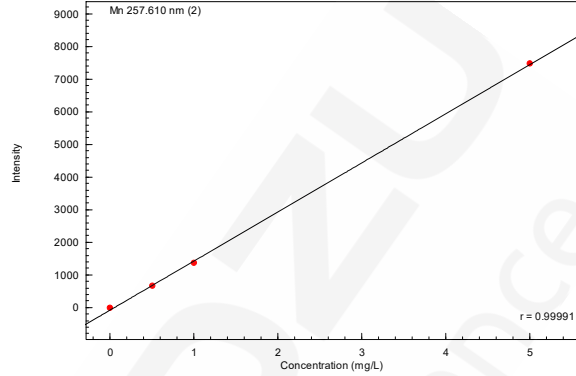
各元素的标准曲线如下：



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0565949 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.9628619 零截距: 无
 检出限(3σ) = ??? 定量下限(10σ) = ???

R=0.99999

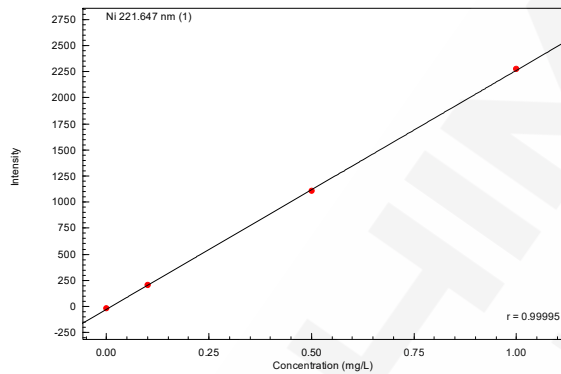
图 1 硫的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 6.649660e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0410757 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0136053 定量下限(10σ) = 0.0453511

R=0.99991

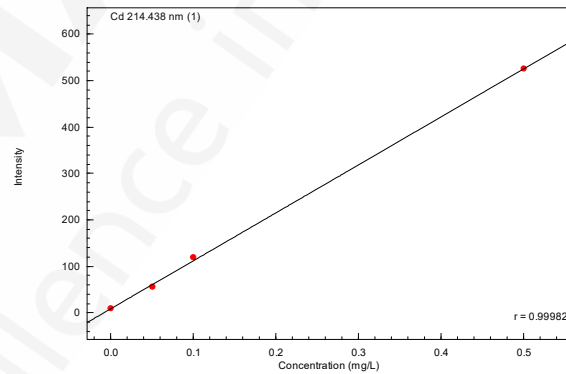
图 2 锰的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 4.366479e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0100414 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0026607 定量下限(10σ) = 0.0066668

R=0.99995

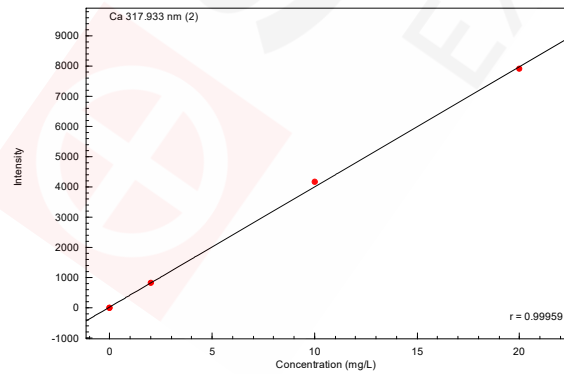
图 3 镍的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 9.682707e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0094674 零截距: 无

R=0.99982

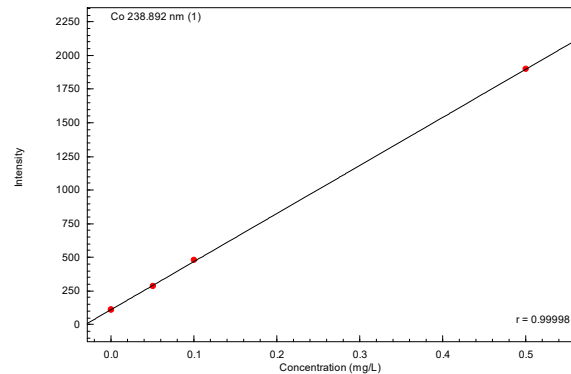
图 4 镉的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0025181 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.1301296 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0089281 定量下限(10σ) = 0.0297604

R=0.99959

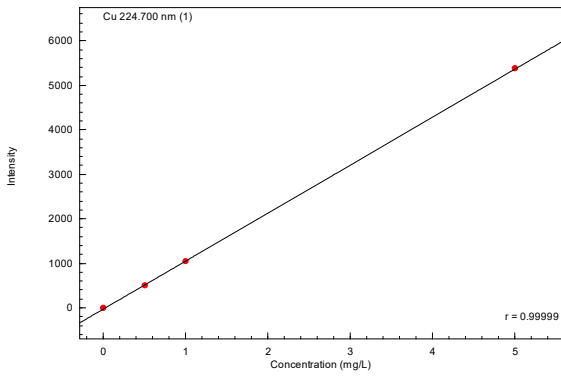
图 5 钙的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 2.799308e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0322433 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0029403 定量下限(10σ) = 0.0098009

R=0.99998

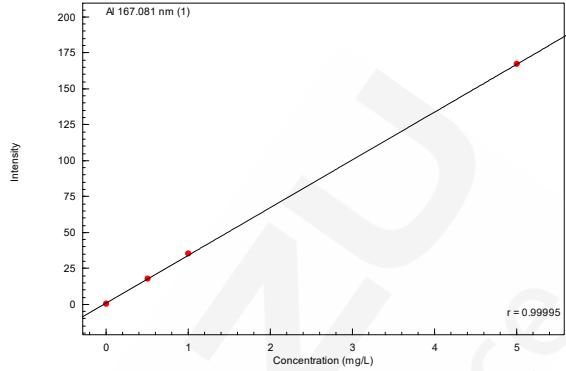
图 6 钴的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 9.274397e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0150901$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.2713607 定量下限(10 σ) = 0.9045357

R=0.99999

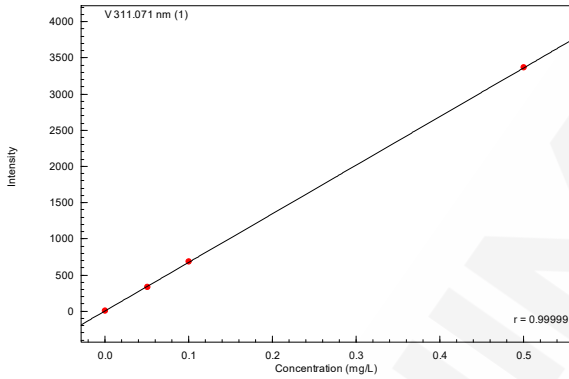
图 7 铜的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0300964$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0379033$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0138670 定量下限(10 σ) = 0.0455568

R=0.99995

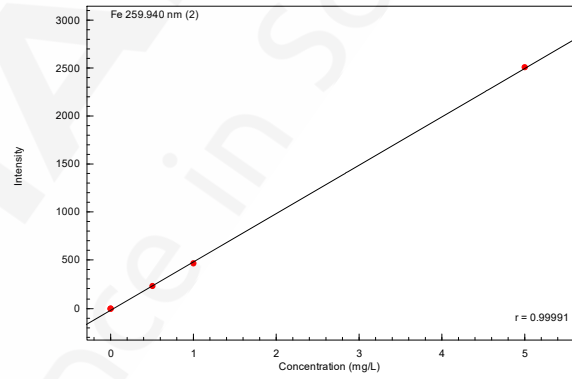
图 8 铝的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 1.489384e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0018634$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0014278 定量下限(10 σ) = 0.0047595

R=0.99999

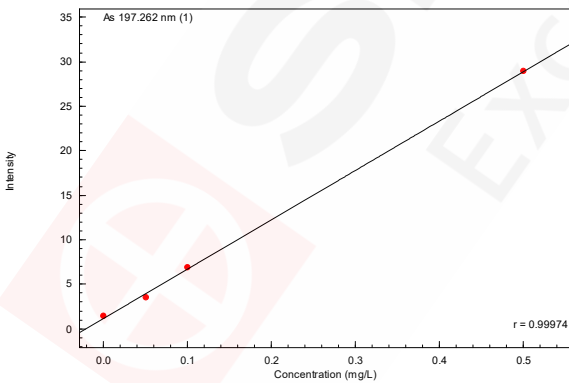
图 9 钒的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0019856$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0304736$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0087768 定量下限(10 σ) = 0.0292559

R=0.99991

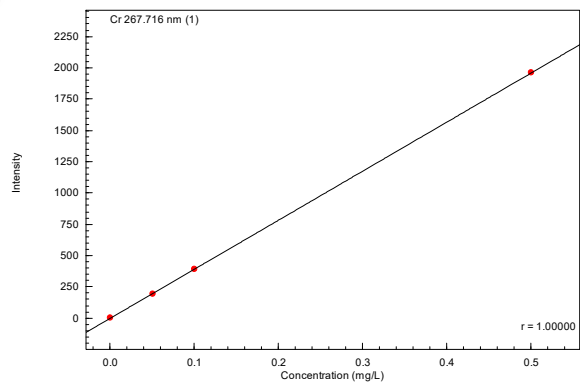
图 10 铁的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0180337$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0218011$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0236603 定量下限(10 σ) = 0.0788678

R=0.99974

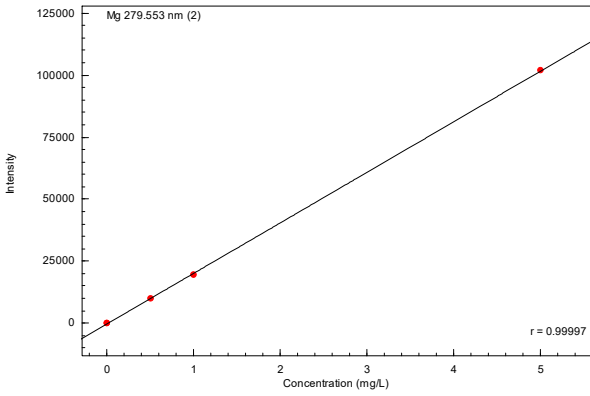
图 11 砷的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 2.551237e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -5.044790e-004$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0011388 定量下限(10 σ) = 0.0037959

R=1.00000

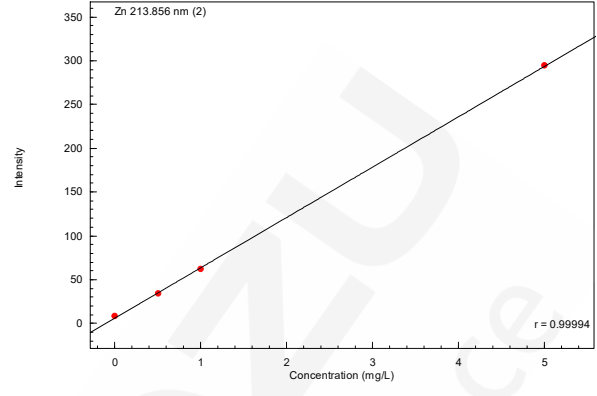
图 12 铬的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$

R=0.99997

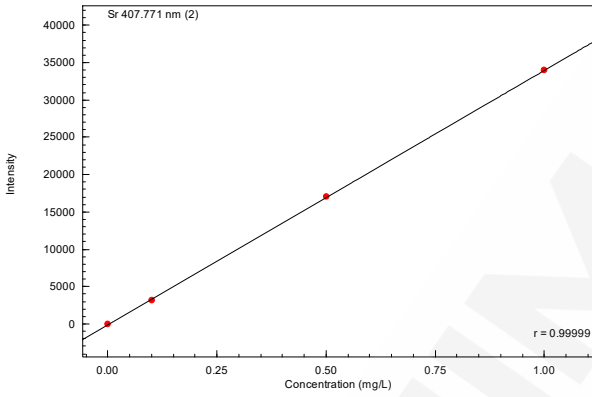
图 13 镁的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$

R=0.99994

图 14 锌的标准曲线

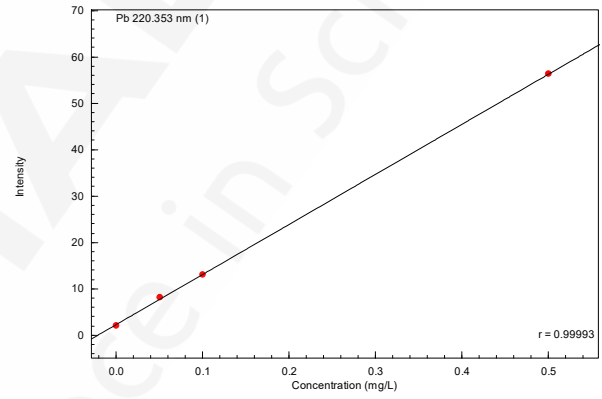


计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$

系数: $a = 0.0000000$ $c = 2.936404e-005$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0016680$ 零截距: 无
 检出限(3σ) = 6.903789e-004 定量下限(10σ) = 0.0023013

R=0.99999

图 15 锶的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$

系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0092667$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0222517$ 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0144933 定量下限(10σ) = 0.0483110

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

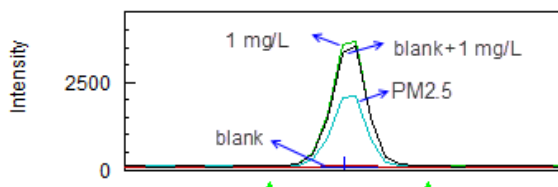


图 17 锰的谱峰轮廓图

Cd 214.438 Best
条件1

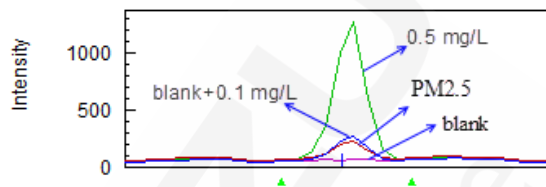


图 18 镉的谱峰轮廓图

S 182.625 Best
条件1

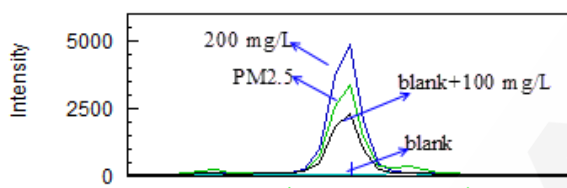


图 19 硫的谱峰轮廓图

As 197.262 Best
条件1

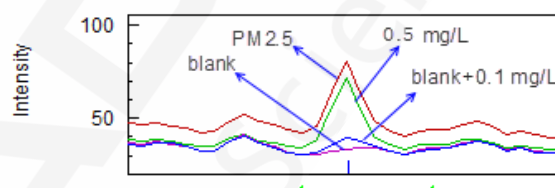


图 20 砷的谱峰轮廓图

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	0.0006	0.0005	0.0011	0.0004	0.0009	0.0003
元素	Mn	Mg	Ca	Ni	Al	Sr	V	S
检出限 (mg/L)	0.0032	0.0008	0.0003	0.0009	0.0016	0.0002	0.0001	0.0106

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	0.072	2.00	0.0083	5.61	4.80
样品含量(μg/m ³)	0.089	0.57	0.012	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	134.00
样品含量(μg/m ³)	0.085	0.24	0.77	0.012	0.32	0.014	0.0069	23.30
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	293.00
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	0.0010	0.170	0.005
添加浓度(mg/L)	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.100	0.1000	0.100	1.000
添加后浓度(mg/L)	0.0978	0.0929	0.0933	0.116	0.172	0.0917	0.272	1.050
回收率 (%)	93.2	90.8	95.1	95.8	91.7	90.6	102.0	100.4
元素	Mn	Mg	Ca	Ni	Al	Sr	V	S
空白测定值(mg/L)	0.030	0.353	2.740	0.013	0.130	0.018	0.008	0.700
添加浓度(mg/L)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.100	0.100	100.000
添加后浓度(mg/L)	0.939	1.280	3.740	0.921	1.060	0.110	0.097	94.600
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。

ICPMS-2030 测定空气细颗粒物中铅等多种金属元素的含量

摘要：参考环境标准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》，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪测定空气细颗粒物中的铅等多种金属元素含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，可满足空气细颗粒物中多种金属元素高低含量的同时分析。

关键词：空气细颗粒物 ICPMS-2030 金属元素

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。

本文参考环境标准 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》采用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了空气细颗粒物中的铅等多种金属元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用的HCl和HNO₃为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的采集和样品前处理

本实验样品是由郴州市环境监测站提供的，使用颗粒采样器及相应切割器和 Whatman 公司 90 mm 石英滤膜，以(16.7±1%) L/min 的流量采气 10 h 收集的细颗粒物样品。

取采样圆滤膜整张，用陶瓷剪刀剪成小块置于微波消解内罐中，加入 10 mL 22.3%的王水，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中，设定消解温度为 200°C，消解持续时间为 15 min，开始消解。消解结束后冷却至室温，以超纯水淋洗内壁，加入约 10 mL 超纯水，静置半小时进行浸提，用慢速定量滤纸将提取液过滤至 50 mL 容量瓶中，待提取液滤尽后，用超纯水洗消解罐内壁至少 3 次，清洗液一并过滤至容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待

测。

1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

矩管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5 °C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 5.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO₃ 的 Ag、Al、As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Tl、U、V 和 Zn 元素不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 1 所示。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)				
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Ag ⁺	107	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
Al ⁺	27	0.0	50.0	200.0	1000.0	2000.0
As ⁺	75	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0
Ba	137	0.0	50.0	200.0	1000.0	2000.0
Be	9	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
Bi ⁺	209	0.0	5.0	10	50.0	200.0
Cd ⁺	114	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0
Co ⁺	59	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0
Cr ⁺	52	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0
Cu ⁺	63	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0
Li	7	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
Mn ⁺	55	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
Mo ⁺	98	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
Ni ⁺	60	0.0	5.0	10.0	50.0	200.0
Pb	208	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0
Sb ⁺	121	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
Se ⁺	78	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0

Sn ⁺	118	0.0	5.0	10.0	50.0	200.0
Sr ⁺	88	0.0	5.0	10.0	50.0	200.0
Tl ⁺	205	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
U ⁺	238	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
V ⁺	51	0.0	1.0	5.0	10.0	50.0
Zn ⁺	66	0.0	50.0	200.0	1000.0	2000.0

注：*氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

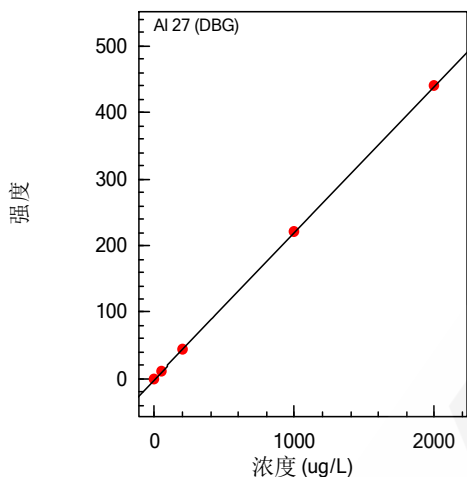


图 1 Al 元素的标准曲线 $r=1.00000$

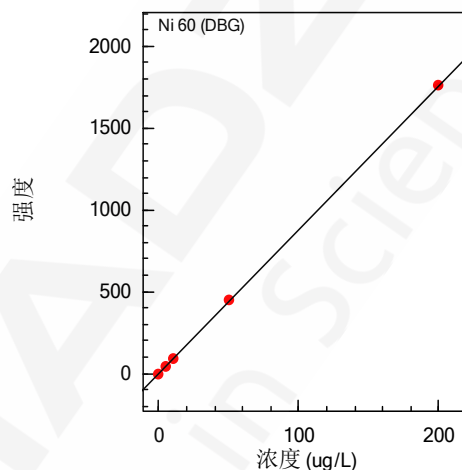


图 2 Ni 元素的标准曲线 $r=0.99999$

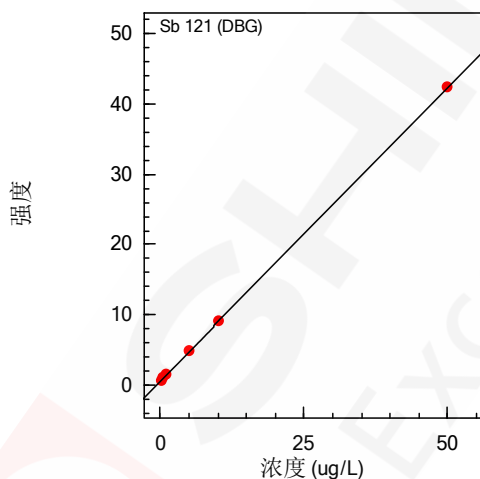


图 3 Sb 元素的标准曲线 $r=0.99999$

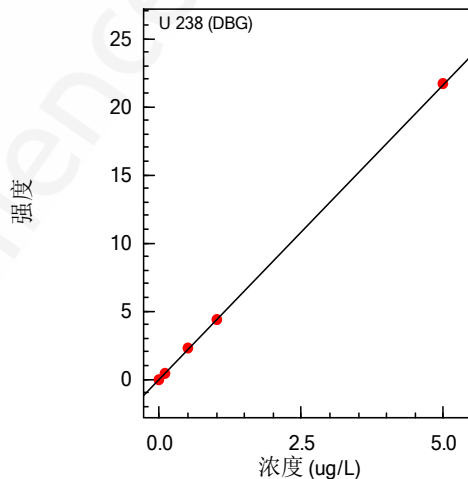


图 4 U 元素的标准曲线 $r=0.99999$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

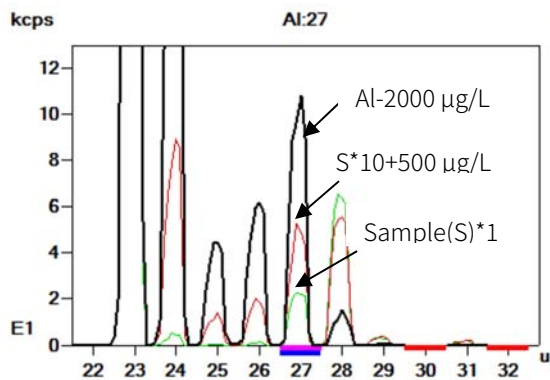


图 5 Al 元素质量轮廓图

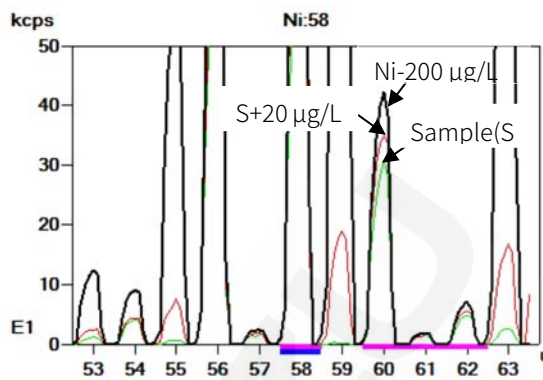


图 6 Ni 元素质量轮廓图

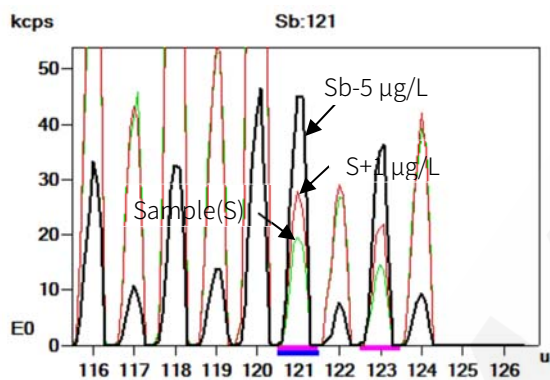


图 5 Sb 元素质量轮廓图

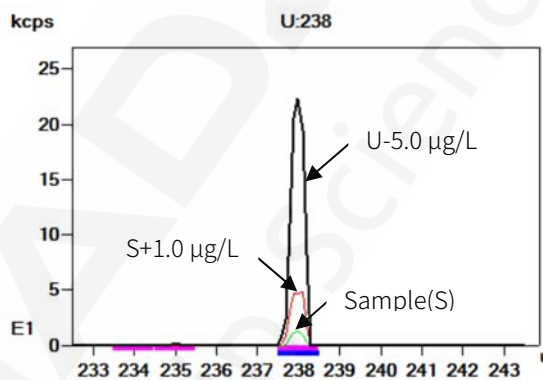


图 6 U 元素质量轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 直接测定空气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定, 依据 HJ 168-2010 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 2。

表 2. PM_{2.5} 样品分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (µg/m ³)	测定结果(µg/L)	RSD(%) (n=3)	加标量(µg/L)	加标回收率 (%)
Ag ⁺	⁸⁹ Y	0.14	ND	--	1.0	96
Al ⁺	⁴⁵ Sc	0.49	450	0.79	500	108
As ⁺	⁸⁹ Y	0.08	1.04	1.66	1.0	95
Ba	¹⁵⁹ Tb	0.02	657	0.36	500	103
Be	⁴⁵ Sc	0.02	ND	--	1.0	92
Bi ⁺	¹⁶⁵ Ho	0.56	ND	--	1.0	96
Cd ⁺	⁸⁹ Y	0.04	0.30	1.39	1.0	102
Co ⁺	⁴⁵ Sc	0.04	0.38	3.40	1.0	98
Cr ⁺	⁴⁵ Sc	0.03	8.70	0.80	1.0	90
Cu ⁺	⁴⁵ Sc	0.07	2.47	2.52	1.0	93
Li	⁴⁵ Sc	0.06	0.22	3.41	1.0	81

Mn ⁺	⁴⁵ Sc	0.06	1.79	0.91	1.0	92
Mo ⁺	⁸⁹ Y	0.33	0.48	1.37	1.0	100
Ni ⁺	⁴⁵ Sc	0.04	116	0.99	20	95
Pb	¹⁶⁵ Ho	0.23	ND	--	20	100
Sb ⁺	¹⁵⁹ Tb	0.70	1.68	0.40	1.0	95
Se ⁺	⁸⁹ Y	0.10	ND	--	1.0	92
Sn ⁺	⁸⁹ Y	0.19	23.4	0.59	20	106
Sr ⁺	⁸⁹ Y	0.06	97.1	0.21	20	94
Tl ⁺	¹⁶⁵ Ho	0.06	ND	--	1.0	105
U ⁺	¹⁶⁵ Ho	0.03	0.24	2.18	1.0	99
V ⁺	⁴⁵ Sc	0.04	2.73	0.60	1.0	91
Zn ⁺	⁴⁵ Sc	0.10	521	0.90	500	109

注：*氦气碰撞模式；ND 表示未检出

3. 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了空气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中的铅等多种金属元素含量，分析结果加标回收率良好。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行度高等特点，线性范围宽，可满足空气细颗粒物中多种金属元素含量的分析。

火焰原子吸收法测定固定污染源废气中的铅含量

摘要：本文参考“十二五”环境《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准，测定了飞灰样品中的铅的含量。实验结果表明，在0.0~10.0 mg/L范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9999$ ，方法检出限为0.016 mg/L，加标回收率为93.0%，该方法可准确快速的测定固定污染源废气样品中的铅含量。

关键词：环境 固定污染源废气 铅

铅污染主要来源于采矿、冶炼、锡焊、含铅汽油的燃烧、含铅产品的生产等过程。

铅是可在人体和动物组织中蓄积的有毒金属，通过呼吸道、消化道进入人体，损害人体的血液系统、消化系统，对儿童危害更大，主要毒性效应是导致贫血症、神经机能失调和肾损伤。铅的慢性长期健康效应表现为：影响大脑和神经系统。

本文参照最新“十二五”《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》环境标准，对飞灰标准样品和采样用石英滤筒进行湿法消解，火焰原子吸收测定的方法，模拟固定污染源废气的样品，检测铅的含量。该方法操作简便，满足固定污染源废气中铅的分析要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用 30%硝酸溶液浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 、 H_2O_2 等试剂优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 仪器条件和参数

配制 Pb 的标准溶液。仪器稳定后，按表 1 中的仪器工作条件进行测定。

表 1 仪器工作条件

元素	Pb
测定波长	283.3 nm
狭缝宽度	0.7 nm
灯电流	10 mA
点灯方式	BGC-D2
燃气流量	2.0 L/min
助燃气流量	15 L/min

1.4 样品的前处理

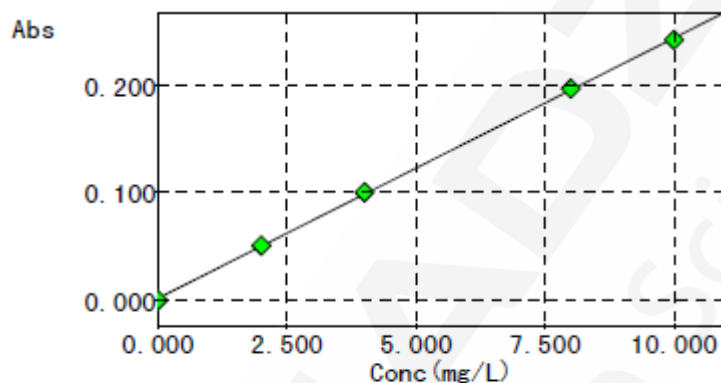
采用石英滤筒，以铅含量已知(1149 mg/kg)的飞灰样品为模拟废气样品开展试验。将滤筒剪碎，用少量水润湿，放入 250 mL 锥形瓶中，加入飞灰样品 0.2 g，加入 50 mL (1+1)硝酸，15 mL 过氧化氢，在电热板上 150°C 微沸 2 小时，冷却后抽滤，并洗涤滤渣。合并滤液和洗涤

液，在电热板上 200℃下加热至近干，用 1% HNO₃ 溶解残渣，定容至 100 mL。同法制备样品空白溶液。

2. 结果与讨论

2.1 线性方程和检出限

配制 0.0, 2.0, 4.0, 8.0 和 10.0 mg/L 铅的标准溶液，得到元素铅的工作曲线，如图 1。



$$\text{Abs} = 0.024270 \text{Conc} + 0.0014023$$

$$r = 0.9999$$

图 1 铅的标准曲线

在 0.0~10.0 mg/L 浓度范围内，铅的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9999$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得铅的方法检出限分别为：0.016 mg/L。

2.2 样品测定结果

称取 2 份飞灰标准样品，与滤筒同进行湿法消解后测试。其结果见表 2。

表 2 飞灰样品铅元素分析结果

样品号	称样量(g)	溶液测定值 (mg/L)	样品含量 (mg/Kg)	平均值 (mg/Kg)	标准值 (mg/Kg)	RSD (%)
1#	0.2024	2.32	1146.1	1149.2	1149	2.12
2#	0.2025	2.33	1152.2			0.78

实验数据表明，该实验平行性良好。

2.3 加标回收实验

以同样的方法进行前处理，以两个平行样的平均值作为加标前的数值，进行了加标回收率实验，其结果见表 3。

表 3 飞灰标准样品回收试验结果

元素	加标前(mg/L)	加标量(mg/L)	加标后 (mg/L)	回收率(%)
Pb	2.33	2	4.1861	93.0

3. 结论

本方法采用湿法消解，使用火焰原子吸收分光光度法测定飞灰标准样品中的铅含量，测定结果值与标准值吻合。该方法操作简便，完全满足固定污染源废气中铅的分析要求。

原子吸收分光光度法测定大气颗粒物中的铅

摘要：采用原子吸收分光光度计对居住区大气中的铅进行测定，通过乙酸纤维滤膜采集上海市闵行区环境空气中的颗粒物样品，经消解后制备成试样溶液，使用空气/乙炔火焰，标准曲线法定量，其回收率为95.67-98.08%，能够满足日常环境空气中铅的测定。该方法具有灵敏度高，操作简便等优点。

关键词：原子吸收 环境 空气 铅 滤膜

铅是一种严重危害人类健康的重金属元素，它可影响神经、造血、消化、泌尿、生殖和发育、心血管、内分泌、免疫、骨骼等各类器官，主要的靶器官是神经系统和造血系统。由于汽车尾气排放以及燃煤，使得大气中会存在一定的铅，故及时准确监控环境空气中铅含量是十分必要的。根据国家标准 GB/T 15264-94，采集空气中的颗粒物样品，并对其进行铅含量的测定。按《环境空气总悬浮颗粒物的测定重量法》(GB/T 15432) 步骤进行样品采集，用中流量采样器以 100L/min 流量，采集滤膜样品 1000m³，当铅浓度过低，可适当增加采样体积，采样时应详细记录采样条件。

1、实验部分

1.1 仪器配置

AA7000(岛津)

1.2 实验条件

波长：283.3nm

燃气流量：2.0L/min

狭缝：0.7nm

助燃气流量：15L/min

点灯方式：BGC-D₂

燃烧器高度：7mm

1.3 试剂

硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ ，优级纯。

氢氟酸： $\omega(\text{HF})=40\%$ ，优级纯。

硝酸溶液：1+9。用硝酸配制。

硝酸溶液：1+1。用硝酸配制。

硝酸溶液： $\phi(\text{HNO}_3)=1\%$ 。用硝酸配制。

硝酸-过氧化氢混合液：1+1。用硝酸和30%过氧化氢配制。

铅标准贮备液：1000mg/L。

1.4 样品前处理

硝酸-过氧化氢溶液浸出法取试样滤膜，置于高型烧杯中，加入 10mL 硝酸-过氧化氢混合溶液浸泡 2h 以上，微火加热至沸腾，保持微沸 10min，冷却后加入过氧化氢 10mL，沸腾至

微干，冷却，加硝酸溶液 2mL，再沸腾 10min，热溶液通过多孔玻璃过滤器，收集于烧杯中，用少量热硝酸溶液冲洗过滤器数次。待滤液冷却后，转移到 50mL 容量瓶中，再用硝酸溶液稀释至标线，即为试料溶液。

2. 实验结果

2.1 标准曲线

原子吸收分光光度法测定环境空气中的铅系列标准溶液：配制铅标准工作曲线溶液(Pb：0.00、0.50、1.00、2.00 mg/L)。

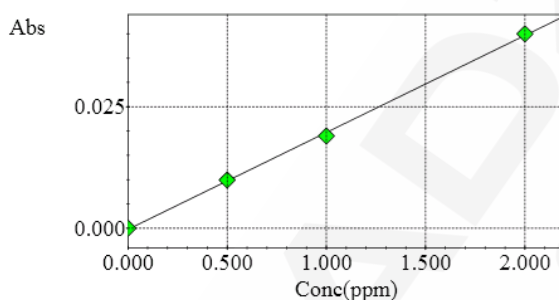


图 1 工作曲线图

在 0.00~2.00mg/L 浓度范围内，浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9996$ 。

2.2 样品测定结果

分别收集 5 个不同工作日采集的样品，样品命名为 5#、10#、15#、20#和 25#，分别测定试样中的铅含量，根据所测的吸光度值，由线性回归方程计算出试样和空白试样中铅的浓度，并由下式计算环境空气中铅的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{V_n \times 1000} \times \frac{S_t}{S_a}$$

式中：

$\rho(\text{Pb})$ —环境空气中铅的浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ρ_1 —试样中铅的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$

ρ_0 —空白试样中铅浓度的平均值， $\mu\text{g}/\text{L}$

50—试样溶液体积，mL

S_t —样品滤膜总面积， cm^2

S_a —测定时所取样品滤膜面积， cm^2

V_n —标准状态 (101.325KPa, 273K) 下的采样体积， m^3

测定结果如下：

表格 1 样品测定结果

样品名称	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	RSD%
5#	0.080	1.56
10#	0.092	0.78
15#	0.108	0.64
20#	0.103	0.64
25#	0.151	2.77

2.3 检测限及加标回收实验

在选定条件下对空白样品测定 11 次, 根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率算得方法检测限为 0.11mg/L。以同样前处理方法测定值为本底并以 15 号样品进行加标回收率实验, 回收率数据如下表 2 所示:

表 2 样品回收率

样品名称	测定含量	加标量	测定总量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	回收率 (%)
15#	0.108	0.100	0.201	96.63
			0.204	98.08
			0.199	95.67

3. 总结

采用岛津 AA7000 参照国家标准分析方法 (GB/T 15264-94), 对环境空气中铅的含量进行测定。其回收率为 95.67-98.08%, 能够满足日常环境空气中铅含量的测定要求。该方法具有灵敏度高, 操作简便等优点。

石墨炉原子吸收法测定环境空气中的铅含量

摘要：本文参考国家环境保护标准HJ 539-2009及《空气废气监测分析方法第四版》采用石墨炉原子吸收法测定了环境空气中的铅含量，实验结果表明，仪器在0~50 μg/L浓度范围内有良好的线性关系， $r=0.9993$ ，样品加标回收率在95.3~104.2%之间，该方法灵敏度高，结果良好，可以满足大气中铅含量的测试要求。

关键词：原子吸收 石墨炉 环境 空气 铅

随着我国汽车保有量的不断增加，川流不息的汽车在城市、乡村给人们带来了很大的方便，但汽车运行时要烧汽油，而汽油是一种易燃易爆的燃料，为了防止它在发动机中爆炸，在汽油中必须加入一种防爆剂——四乙基铅。这种有毒的铅化合物混入废气里，排放到空气中，使空气中含铅量猛增。据统计全世界每年通过汽车发动机排放到空气中的铅，大约有40万吨。近十年来，人类已把430万吨铅扩散到了空气中，使大气中的含铅量比原始状态增加了一万倍。现代人体中的含铅量比原始人高出100倍。铅和其化合物对人体各组织均有毒性，中毒途径可由呼吸道吸入其蒸气或粉尘，然后呼吸道中吞噬细胞将其迅速带至血液；或经消化道吸收，进入血循环而发生中毒。

1、实验部

1.1 仪器配置

AA-7000 (岛津)

1.2 实验条件

波长：283.3 nm

点灯方式：BGC-D₂

狭缝：0.7 nm

灯电流：10 mA

表1 石墨炉升温条件

温度	时间	加热方式	气体流量
150	20	RAMP	0.10
250	10	RAMP	0.10
800	10	RAMP	1.00
800	10	STEP	1.00
800	3	STEP	0.00
2400	2	STEP	0.00
2500	2	STEP	1.00

1.3 试剂

硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ ，优级纯。

氢氟酸： $\omega(\text{HF})=40\%$ ，优级纯。

硝酸溶液：1+9。用硝酸配制。

硝酸溶液：1+1。用硝酸配制。

硝酸溶液： $\phi(\text{HNO}_3)=1\%$ 。用硝酸配制。

铅标准贮备液：1000 mg/L。

1.4 样品采集

采用中流量总悬浮颗粒采样器，以 80 L/min 流量，采集 10 m³ 空气。

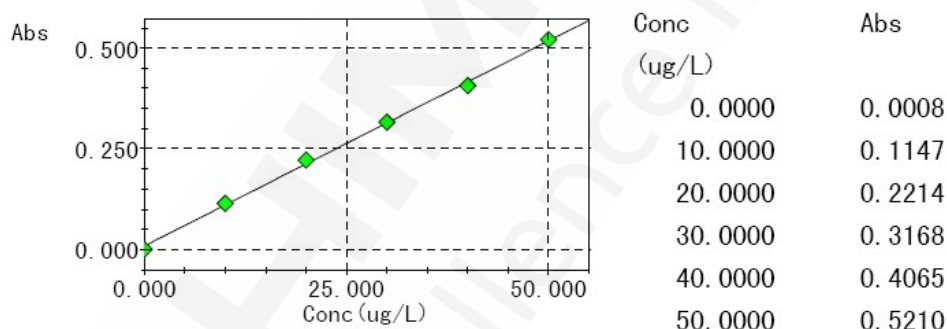
1.5 样品前处理

滤膜取下后剪成小块，置于聚四氟乙烯烧杯中，加入(1+1)硝酸-过氧化氢混合液 10 mL 浸泡 2 h 以上，加热到微沸，保持 10 min，冷却，滴加 40% 氢氟酸 2 mL，加热蒸至近干，使氢氟酸挥发殆尽，冷却。加入(1+9)硝酸溶液 5 mL，加热使残渣溶解，冷却。将溶液转移至 50 mL 容量瓶中，用 1% 硝酸稀释至刻度。同时做样品空白。

2. 实验结果

2.1 标准曲线

配制 0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的铅标准溶液测试得到以下工作曲线：



$$\text{Abs}=0.010205\text{Conc}+0.0084048$$

$$r=0.9993$$

图 1 工作曲线图

在 0.00~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9993$ 。

2.2 样品测定结果

空气中铅含量计算公式如下：

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{V_n \times 1000} \times \frac{S_t}{S_a}$$

式中：

$\rho(\text{Pb})$ —环境空气中铅的浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ρ_1 —试样中铅的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$

ρ_0 —空白试样中铅浓度的平均值， $\mu\text{g}/\text{L}$

V_0 —试样溶液体积, mL

S_T —样品滤膜总面积, cm^2

S_a —测定时所取样品滤膜面积, cm^2

V_n —标准状态 (101.325KPa, 273K) 下的采样体积, m^3

测定结果如下:

表 2 样品测定结果

样品名称	测定值($\mu\text{g}/\text{L}$)	空气铅含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	RSD(%)
BLK	2.22	---	2.13
芦塘村东侧	15.85	0.068	1.99
芦塘村北侧	29.07	0.134	0.46

2.3 检测限及加标回收实验

在选定条件下对空白样品测定 11 次, 根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率算得方法检测限为 $0.1 \mu\text{g}/\text{L}$ 。以同样前处理方法样品进行加标回收率实验, 回收率数据如下表 2 所示:

表 3 加标回收率

样品名称	测定含量($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标量($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	回收率 (%)
芦塘村东侧	15.85	10.00	25.38	95.3
芦塘村北侧	29.07	10.00	39.49	104.2

3. 总结

采用岛津 AA7000 石墨炉原子吸收法参照国家环境保护标准 HJ 539-2009 及《空气废气监测分析方法第四版》, 对环境空气中铅的含量进行测定。实验结果表明, 在 $0-50 \mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内仪器有良好的线性关系, 相关系数 $r=0.9993$, 样品加标回收率为 $95.3\sim 104.2\%$, 该方法测试灵敏度高, 可以满足环境空气中铅含量的测试要求。

GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英(PCDD/Fs)的检测

摘要: 本文介绍了一种气相色谱-三重四极杆质谱法(GC-MS/MS)测定土壤中超痕量二噁英(PCDD/Fs)的分析方法。方法采用岛津GCMS-TQ8050仪结合MRM监测模式进行检测,采用¹³C标记同位素内标法定量。结果显示该方法具有较好的灵敏度和重复性(2,3,7,8-TCDD绝对进样量为20 fg时,峰面积RSD%<20% (n=12),信噪比S/N>50),且在0.1-40 ng/mL (TCDD)浓度范围内具有良好的线性(线性相关系数R²>0.999)。实际样品的检测结果与高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC/HRMS)法的测定结果具有较好的一致性,表明GCMS-TQ8050能够实现土壤中痕量二噁英的分析检测。

关键词: GCMS-TQ8050 土壤 二噁英

多氯代二苯并-对-二噁英/多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs)是一类典型的持久性有机污染物(POPs),具有致癌、致畸、致突变”等特性,被国际癌症研究机构(IARC)列为一级致癌物(Group I)。现有研究表明,Dioxins是目前世界上发现的无意识合成副产物中毒性最强的化合物。具有亲脂疏水特性的Dioxins易于长期残留在土壤、底泥等富含有机质的环境介质中,因此它们在环境中的检测成为了全世界关注的热点。

同位素稀释高分辨气相色谱质谱法(HRGC/HRMS)是分析环境中超痕量浓度的Dioxins的有效方法之一,但由于该法操作复杂,分析周期长,成本和运行费用昂贵,限制了HRGC/HRMS的普及和应用。目前,随着三重四极杆气质灵敏度的增加,欧盟、美国、日本等国都已将其用于Dioxins的筛选检测中。

岛津GCMS-TQ8050采用了新高效检测器和3种降噪技术,实现了飞克级的定量分析,并提高了耐用性与稳定性,并达到了世界上最高的灵敏度水平之一。本文利用岛津GCMS-TQ8050结合SmartMRM功能建立的土壤中PCDD/Fs的分析方法,并对实际样品进行了检测,其结果与高分辨气相色谱/高分辨质谱法(HRGC/HRMS)检测结果具有较好的一致性。



岛津 GCMS-TQ8050

1 实验部分

1.1 试剂

PCDD/Fs 标准品及 ^{13}C 标记同位素内标分别购自美国 Cambridge Isotope Laboratories 和加拿大 Wellington Laboratories。

1.2 样品前处理

土壤样品的前处理方法基于 EPA method 1613B^[4]并进行适当修改。样品萃取采用加速溶剂萃取 (ASE) 法, 净化采用酸/碱复合硅胶柱和活性炭柱。样品萃取前加入 ^{13}C 标记替代内标 (1613-LCS), 仪器分析前加入 ^{13}C 标记进样内标 (1613-IS)。

1.3 仪器条件

样品分析采用岛津 GCMS-TQ8050。表 1 是 GC-MS/MS 的仪器分析条件。PCDD/Fs 分析的 MRM 方法采用岛津的 MRM 自动优化工具, 在一个序列中优化最佳的产物离子及碰撞能量, 并将 MRM 的相关参数自动注册到 Smart MRM 数据库, 建立 MRM 的仪器方法 (见图 1)。该 MRM 方法中所监测的 17 种 PCDD/Fs 及其 ^{13}C 标记同位素内标均选择两个不同的前体离子和对应产物离子, 并给出各离子对的驻留时间 (dwell time)。为改善低浓度下目标物色谱峰的峰型 (2,3,7,8-TCDD/F, 10 fg/ μL), 以及灵敏度和重现性, 设置中将 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间增加至 0.35s; 为保证各组中化合物的循环采集时间在 1.1s, 将 ^{13}C 标记同位素内标的 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间减少至 0.2s。PCDD/Fs 同系物和 ^{13}C 标记内标的保留时间及 MRM 条件设置见表 2。

表 1. GCMS 的仪器条件

气相条件	
色谱柱	DB-5MS (60 m × 250 μm × 0.25 μm)
进样口模式	不分流进样
进样体积	2 μL
高压进样	300kPa (2 min)
进样时间	1 min
进样温度	290 $^{\circ}\text{C}$
色谱柱柱温程序	150 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) → (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) → 230 $^{\circ}\text{C}$ (18 min) → (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) → 235 $^{\circ}\text{C}$ (10 min) → (4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) → 320 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)
控制模式	恒线速度控制
流量	1.03 mL/min
质谱条件	
离子化方式	EI
离子源温度	250 $^{\circ}\text{C}$
接口温度	270 $^{\circ}\text{C}$
采集模式	MRM 模式
CID 气	氙气
Q1 分辨率	Unit
Q3 分辨率	Unit
发射电流	250 μA
循环时间	1.1 sec
CID 气压力	150 kPa
检测器电压	1.6 kV

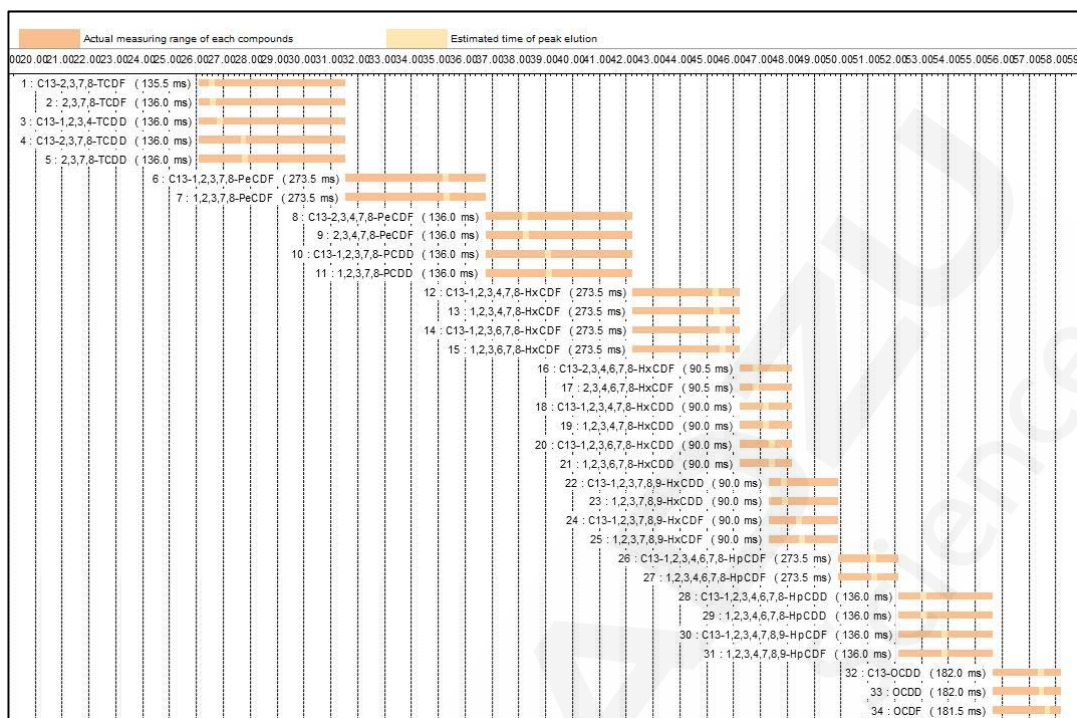


图 1 采用 Smart MRM 功能建立的 PCDD/Fs 同系物 MRM 自动采集方法

表 2. PCDD/Fs 同系物和 ¹³C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 条件设置

峰号	分析物	保留时间	前体离子>产物离子	CE(V)	前体离子>产物离子	CE(V)
1	¹³ C-2,3,7,8-TCDF	26.572	315.90>251.90	31	317.90>253.90	31
2	2,3,7,8-TCDF	26.597	303.90>240.90	31	305.90>242.90	31
3	¹³ C-1,2,3,4-TCDD	26.857	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
4	¹³ C-2,3,7,8-TCDD	27.749	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
5	2,3,7,8-TCDD	27.807	319.90>256.90	25	321.90>258.90	25
6	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	35.283	351.90>287.90	34	349.90>285.90	34
7	1,2,3,7,8-PeCDF	35.312	339.90>276.90	34	337.90>274.90	34
8	¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF	38.217	351.90>287.90	37	349.90>285.90	37
9	2,3,4,7,8-PeCDF	38.276	339.90>276.90	37	337.90>274.90	37
10	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	39.103	367.90>303.90	25	365.90>301.90	25
11	1,2,3,7,8-PeCDD	39.125	355.90>292.90	25	353.90>290.90	25
12	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.332	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
13	1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.361	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
14	¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.594	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
15	1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.609	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
16	¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.825	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
17	2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.836	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
18	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.204	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
19	1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.205	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
20	¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.418	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
21	1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.427	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
22	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.890	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
23	1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.919	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
24	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.452	385.80>321.90	34	387.80>323.90	34
25	1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.541	373.80>310.90	34	375.80>312.90	34

26	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.214	419.80>355.80	37	421.80>357.80	37
27	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.230	407.80>344.80	37	409.80>346.80	37
28	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.068	435.80>371.80	25	437.80>373.80	25
29	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.084	423.80>360.80	25	425.80>362.80	25
30	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.848	419.80>355.80	37	421.80>357.80	37
31	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.867	407.80>344.80	37	409.80>346.80	37
32	¹³ C-OCDD	57.454	469.70>405.80	25	471.70>407.80	25
33	OCDD	57.464	457.70>394.80	25	459.70>396.80	25
34	OCDF	57.687	441.70>378.80	34	443.70>380.80	34

2 结果与讨论

2.1 色谱图

图 2 是 17 种 PCDD/Fs 同系物的分析质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 仪器分析时间共计 60 min。

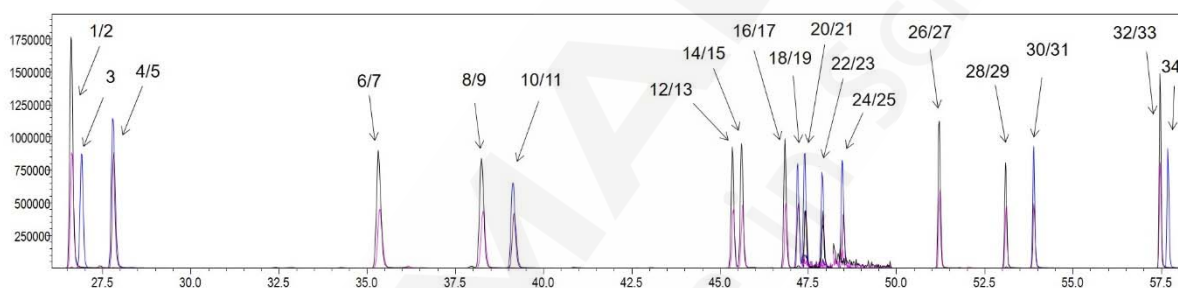


图 2. PCDD/Fs (10-100 pg/μL) 的质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 峰号对应目标物参见表 2.

2.2 线性考察

采用 EPA-1613 CVS 系列 (CSL,CS0.5,CS1-CS4) 制作标准曲线。标准溶液进样量为 1 μL。所有化合物在设定范围内 (例: 0.1-40ng/ml (TCDD)) 线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。17 种 PCDD/Fs 同系物的平均相对响应因子见表 3。图 3-5 分别例举了 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF 和 1,2,3,7,8-PeCDD 的校正曲线。

表 3. PCDD/Fs 校准曲线的相关系数及各同系物的平均响应因子。

化合物	线性回归方程	R^2	平均 RRF	RRF %RSD
2,3,7,8-TCDD	$Y = 1.1344X + 2.708327e-003$	0.9994	1.32	11.5
1,2,3,7,8-PeCDD	$Y = 0.9919633X + 1.230142e-002$	0.9992	1.10	5.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$Y = 1.03673X + 3.009931e-003$	1.0000	1.09	4.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	$Y = 1.02256X - 1.3048e-003$	0.9999	1.06	7.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	$Y = 1.02393X - 1.378672e-002$	0.9987	0.99	7.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$Y = 0.9479387X + 2.145782e-002$	0.9979	1.15	9.2
OCDD	$Y = 0.9942801X + 9.678293e-003$	0.9997	1.10	6.1
2,3,7,8-TCDF	$Y = 1.089904X + 2.212659e-003$	0.9995	1.19	4.5
1,2,3,7,8-PeCDF	$Y = 0.9938926X + 9.222148e-003$	0.9997	1.08	4.5
2,3,4,7,8-PeCDF	$Y = 1.006096X + 1.239982e-002$	0.9995	1.12	6.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$Y = 0.9915336X + 2.928402e-003$	1.0000	1.08	7.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$Y = 0.9722466X + 5.713008e-003$	0.9999	1.06	6.8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$Y = 0.9473578X + 1.432298e-002$	0.9994	1.11	8.6

1,2,3,7,8,9-HxCDF	$Y = 1.013798X - 5.043215e-003$	0.9997	0.99	4.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$Y = 1.050944X + 3.74009e-003$	1.0000	1.13	5.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$Y = 1.042322X + 3.703036e-003$	1.0000	1.12	5.0
OCDF	$Y = 1.188512X + 9.885828e-003$	0.9997	1.30	7.1

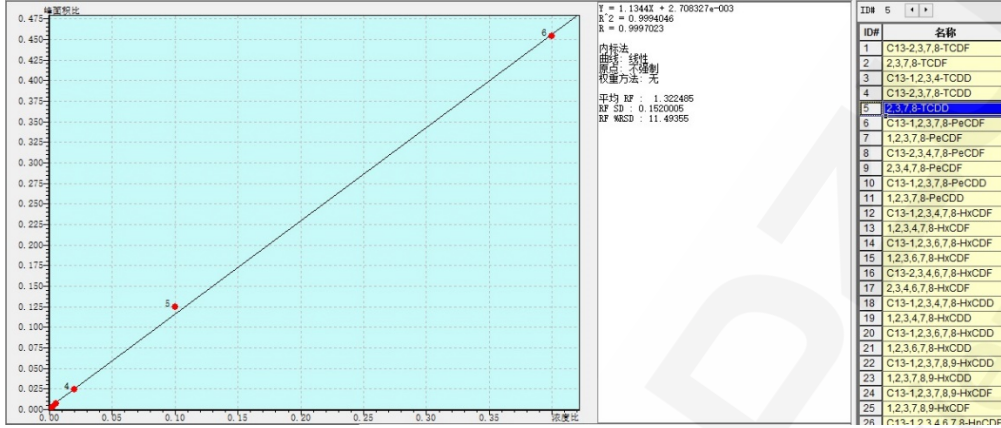


图 3. 2,3,7,8-TCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

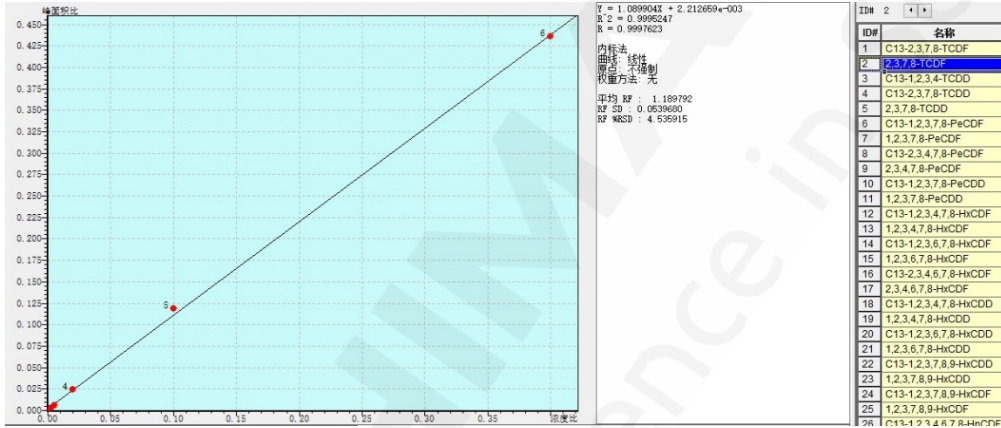


图 4. 2,3,7,8-TCDF 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

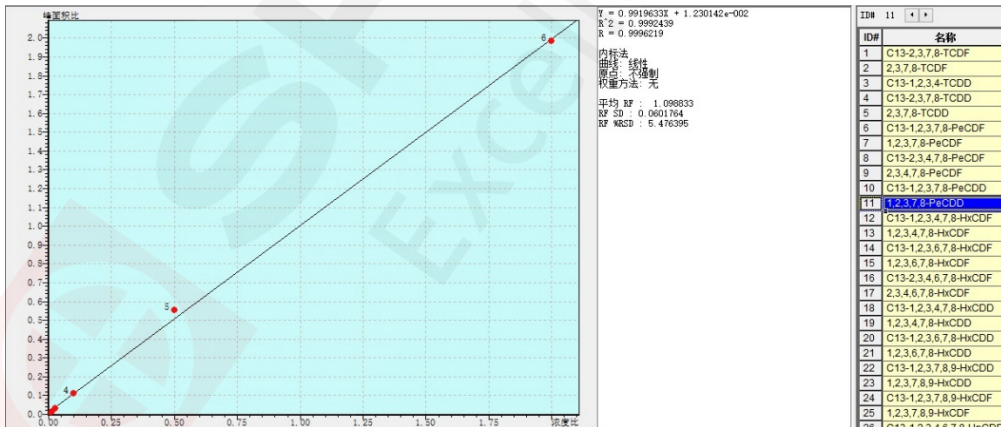


图 5. 1,2,3,7,8-PeCDD 的 6 点线性拟合校准曲线及平均响应因子

2.3 灵敏度考察

为考察 GC-MS/MS 在低进样浓度的响应灵敏度，将 EPA-1613CS1 标准溶液稀释 50 倍(10 fg/ μL 2,3,7,8-TCDD)，进样量为 2 μL ，即绝对进样量为 20 fg。PCDD/Fs 同系物的 MRM 分析质量色谱图如图 6。

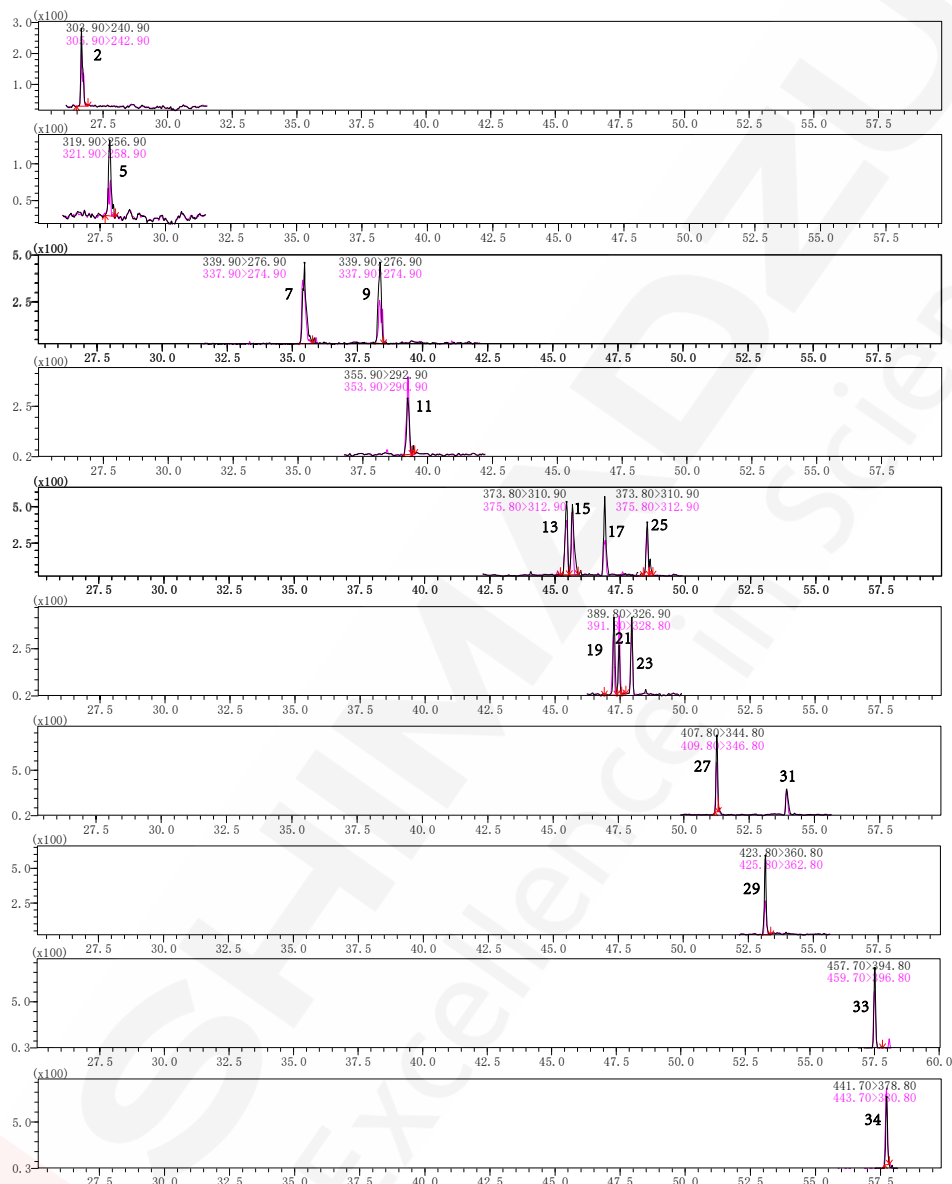


图 6. PCDD/Fs 同系物(10-100 fg/ μL , 2 μL 进样体积)的 MRM 分析质量色谱图。

注：图中峰号代表的化合物参见表 2。

2.4 重复性考察

将稀释 50 倍的 EPA-1613CS1 (10 fg/ μL , 2,3,7,8-TCDD)分别进行日内和日间进样，考察仪器响应的重复性和稳定性。日内连续进样 4 次，日间连续进样 3 天，共计 12 次。峰面积变化的结果见图 7，17 种 PCDD/Fs 同系物与对应 ^{13}C 标记同位素内标的峰面积 RSD 均小于 20% (见图 7)，表明仪器响应的重复性和稳定性均较好。

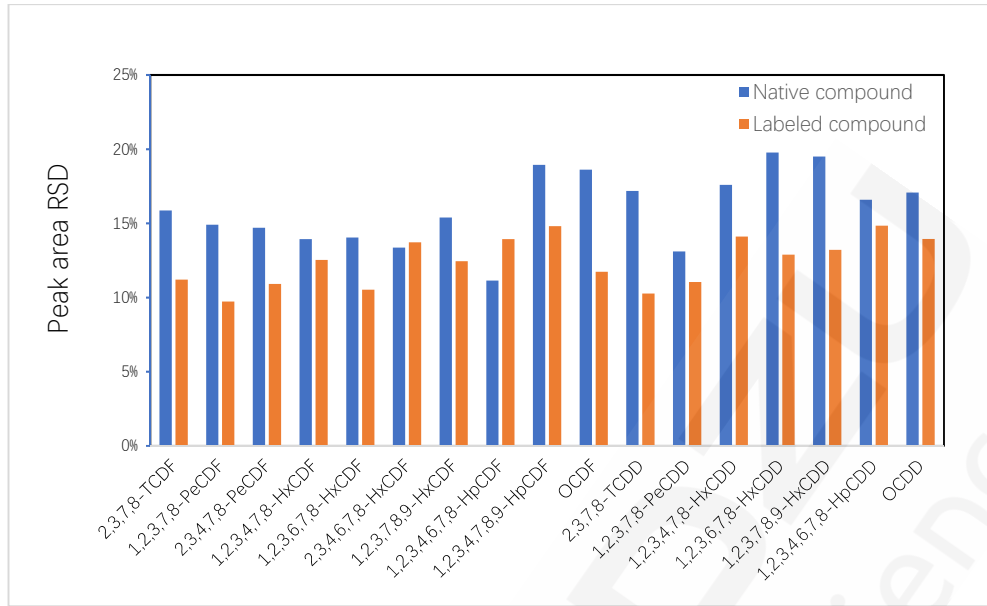


图 7. PCDD/Fs 与 ¹³C 标记同位素内标峰面积的重现性(n=12)

2.5 实际样品分析

土壤样品经前处理后，在相同的气相色谱条件下分别进行 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 检测分析。图 8 是土壤样品中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 检测结果对比。在 GC-MS/MS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 为 0.47 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g；而 HRGC/HRMS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 分别为 0.54 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g 二者相对偏差 RD<15%，表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有较好的一致性。

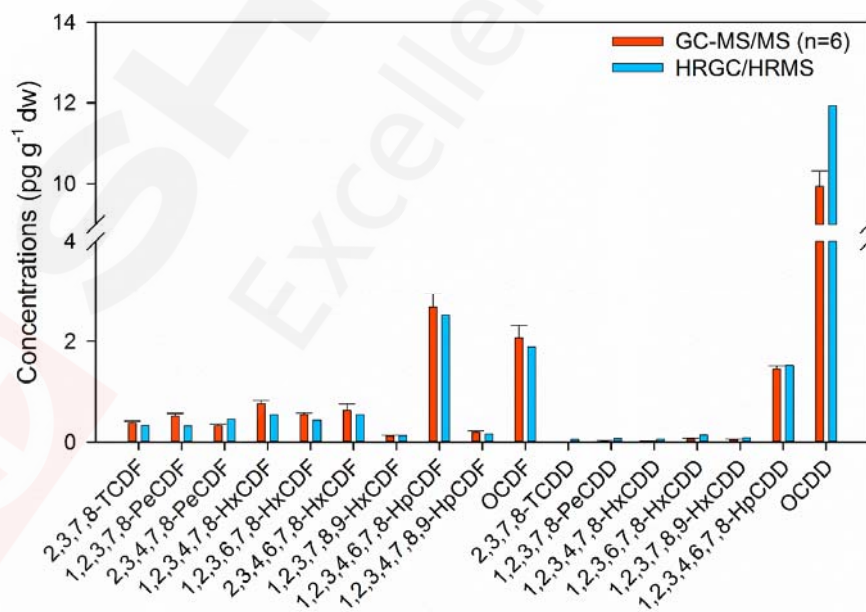


图 8. 土壤中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRMS 检测结果对比图

3 结论

岛津 GCMS-TQ8050 系统能够实现对土壤中 PCDD/Fs 的有效筛查和定量分析。该方法具有较高的灵敏度，良好的线性和重现性。对实际样品的分析显示，GC-MS/MS 能够获得与 HRGC/HRMS 的基本一致的分析结果，表明 GCMS-TQ8040 能够实现对土壤中痕量 PCDD/Fs 的分析检测。

气相色谱/三重四极杆质谱法测定环境样品中二噁英

摘要: 建立了同位素稀释-气相色谱/三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定环境样品中痕量二噁英 (PCDD/Fs) 的分析方法。方法具有良好的灵敏度和重现性, 对绝对进样量为 20-200 fg 的 17 种 PCDD/Fs 信噪比均大于 50, 色谱峰面积的相对标准偏差 (RSD) 小于 20% (n=12)。方法在较宽的浓度范围内具有良好的线性, 标准曲线的相对响应因子 (RRF) 的 RSD 均小于 15%。利用本方法测定了大气、土壤和污泥三种不同环境样品中二噁英的浓度, 其检测结果与高分辨气相色谱/高分辨质谱法 (HRGC/HRMS) 结果具有良好的一致性, 可以满足 EPA 1613B 方法的技术要求。

关键词: 气相色谱/三重四极杆质谱, 二噁英, 大气, 土壤, 污泥

2001年5月, 以二噁英 (Dioxin) 为代表的12种环境有机污染物成为首批列入《斯德哥尔摩公约》受控名单的持久性有机污染物 (POPs)。二噁英是多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 的统称。PCDD/Fs是一类非故意产生的POPs, 其化学结构稳定且具有半挥发性, 可在环境长期留存并通过大气、洋流等发生长距离迁移, 成为全球性的污染物。PCDD/Fs共有210种同类物 (包括75种PCDDs同类物和135种PCDFs同类物), 其中17种2,3,7,8-位氯取代的同类物具有较强的毒性。这17种同类物由于与芳香烃受体 (AhR) 具有较强的亲和性, 长期接触会对生物体产生毒害作用, 包括引发癌症, 造成免疫系统损伤, 干扰神经系统和内分泌系统的发育, 影响生殖功能等^[1, 2]。POPs均具有较强的亲脂性, 当其从环境进入生物体后在脂肪组织中累积, 并沿食物链富集, 会对位于食物链顶端的哺乳动物和人类产生健康危害。

目前对环境中PCDD/Fs的仪器分析方法主要为同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱法 (HRGC/HRMS)^[3], 该方法兼具高选择性和高灵敏度的特点, 是国际上公认的PCDD/Fs分析的标准方法。然而高分辨气质联用仪的购置和运行维护费用昂贵, 对仪器操作人员的要求较高, 使得PCDD/Fs的分析成本高昂。低分辨质谱由于分析成本较低, 且与高分辨质谱相比便于使用和推广, 已在POPs的分析中发挥了巨大的作用。随着质谱分析能力的提升, 低分辨率质谱的灵敏度得到了大幅提升。近年来, 气相色谱/离子阱串联质谱 (GC-Q1STMS)、气相色谱或大气压气相色谱/三重四极质谱 (GC-MS/MS或APGC-MS/MS) 也在部分研究中用于PCDD/Fs的分析, 且已有研究表明其可作为HRGC/HRMS的替代方法^[4-6]。我们前期的研究工作也验证了GC-MS/MS可以满足欧盟法规中对食品和饲料中二噁英分析的要求^[7]。本研究建立了GC-MS/MS分析环境样品中PCDD/Fs的仪器检测方法。该方法具有灵敏度高, 重现性好的特点, 在实际样品测定时可以得到与HRGC/HRMS相一致的分析结果。本方法可以极大地降低PCDD/Fs的分析成本, 具有较好的推广性。

1实验部分 (Experimental section)

1.1 仪器与试剂

气相色谱/三重四极杆型质谱联用仪 (GCMS-TQ8050, 日本 Shimadzu 公司); 高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪 (AutoSpec Ultima, 美国 Waters 公司); 加速溶剂提取仪 (ASE 300, 美国 Dionex 公司); 甲苯、正己烷及二氯甲烷 (美国 J.T.Baker 公司); 活性炭 (Carbopak C, 美国 Supelco 公司) 和硅藻土 (Celite 545 coarse, 美国 Fluka 公司) 混合后在 130°C 活化 6 h; 无水硫酸钠、氢氧化钠和浓硫酸 (中国国药集团化学试剂有限公司); 硅胶 (70-230 目, 德国 Merck 公司) 经 550°C 活化后与浓硫酸和氢氧化钠溶液配制酸性硅胶和碱性硅胶[8]。PCDD/Fs 的混合标准溶液 (EPA-1613PAR), 13C 同位素标记的 PCDD/Fs 混合标准溶液 (EPA-1613LCS 和 EPA-1613ISS), 标准曲线溶液 EPA-1613CSL、EPA-1613CS0.5 和 EPA-1613CVS (EPA-1613CS1-CS4)。PCDD/Fs 标准品及 13C 标记同位素内标购自加拿大 Wellington Laboratories 公司。环境样品 (大气、土壤、污泥) 采集自北京周边某排水厂, 大气样品使用大流量采样器采集, 采样速率 100 L · min⁻¹, 采样时间 48 h。

1.2 样品前处理

样品前处理方法基于 EPA 1613B 方法并作适当修改。土壤和污泥样品经冷冻干燥后, 研磨过筛, 称取适量样品与无水硫酸钠混合均匀, 加入 1 ng 13C 同位素标记的替代内标 (EPA-1613LCS), 使用加速溶剂萃取法进行样品提取^[9]; 大气样品在加入 EPA-1613LCS 后直接用加速溶剂萃取法进行样品提取^[10]。提取液浓缩后通过复合硅胶柱 (吸附剂填充自下而上: 1 g 中性硅胶、4 g 碱性硅胶、1 g 中性硅胶、8 g 酸性硅胶、2 g 中性硅胶和 4 g 无水硫酸钠) 和活性炭柱 (吸附剂填充自下而上: 1.5 g 活性炭和 4 g 无水硫酸钠) 净化^[11]。净化后的样品溶液先旋转蒸发浓缩至 1-2 mL, 再在平稳的氮气流下吹至 20 μL, 并加入 1 ng 13C 标记进样内标 (EPA-1613ISS) 待分析。

1.3 仪器条件

环境样品经前处理后分别使用 HRGC/HRMS 和 GC-MS/MS 进行分析测定。

1.3.1 气相色谱条件

两台气质联用仪选择相同的气相色谱参数: 色谱柱选用 DB-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 J & W Scientific 公司); 进样口温度为 290°C; 进样模式为不分流进样, 进样量为 1 μL (灵敏度和重现性验证时, 进样量为 2 μL); 柱温升温程序设定的初始温度为 150 °C (保持 3 min), 以 20 °C · min⁻¹ 速率升温至 230 °C (保持 18 min), 再以 5 °C · min⁻¹ 速率升温至 235 °C (保持 10 min), 最后以 4 °C · min⁻¹ 速率升温至 330 °C (保持 3 min)。载气 (氦气) 流速: 1.0 mL · min⁻¹。

1.3.2 串联质谱条件

电子轰击离子源 (EI), 离子源温度为 250 °C, 离子化电压为 70 eV, 发射电流为 250 μA。质谱监测模式为多重反应监测模式 (MRM), 每个化合物选取两个 MRM 离子对 (前体离子/产物离子) 分别作为定量和定性离子对 (表 1)。为提高产物离子响应及改善色谱峰型, 将部分 2,3,7,8-TCDD/F 离子对的驻留时间 (dwell time) 设置为 13C-TCDD/F 的 2 倍, 将碰撞诱导气压力由默认值 (200 kPa) 变更为 150 kPa, 并将碰撞能电压 (CE) 在 20V 至 40V 范围内进行优化 (表 1)。检测器电压为 1.6 kV, 四极杆分辨率 (Q1 和 Q3) 均为 0.8 Da (峰宽)。

表 1 PCDD/Fs 的保留时间、MRM 离子对和碰撞能量

序号	化合物 Compound	保留 时间 RT/ (min)	定量离子 Quantitative Transitions			定性离子 Qualitative Transitions		
			前体离子 Precursor Ion	产物离子 Product Ion	碰撞能量 CE/ (V)	前体离子 Precursor Ion	产物离子 Product Ion	碰撞能量 CE/ (V)
1	¹³ C-2,3,7,8-TCDF	26.63	315.9	251.9	31	317.9	253.9	31
2	2,3,7,8-TCDF	26.66	303.9	240.9	31	305.9	242.9	31
3	¹³ C-1,2,3,4-TCDD	26.90	331.9	267.9	25	333.9	269.9	25
4	¹³ C-2,3,7,8-TCDD	27.81	331.9	267.9	25	333.9	269.9	25
5	2,3,7,8-TCDD	27.84	319.9	256.9	25	321.9	258.9	25
6	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	35.38	351.9	287.9	34	349.9	285.9	34
7	1,2,3,7,8-PeCDF	35.43	339.9	276.9	34	337.9	274.9	34
8	¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF	38.28	351.9	287.9	37	349.9	285.9	37
9	2,3,4,7,8-PeCDF	38.29	339.9	276.9	37	337.9	274.9	37
10	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	39.18	367.9	303.9	25	365.9	301.9	25
11	1,2,3,7,8-PeCDD	39.26	355.9	292.9	25	353.9	290.9	25
12	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.37	385.8	321.9	37	387.8	323.9	37
13	1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.40	373.8	310.9	37	375.8	312.9	37
14	¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.63	385.8	321.9	37	387.8	323.9	37
15	1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.64	373.8	310.9	37	375.8	312.9	37
16	¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.86	385.8	321.9	37	387.8	323.9	37
17	2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.88	373.8	310.9	37	375.8	312.9	37
18	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.22	401.8	337.9	25	403.8	339.8	25
19	1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.24	389.8	326.9	25	391.8	328.8	25
20	¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.42	401.8	337.9	25	403.8	339.8	25
21	1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.46	389.8	326.9	25	391.8	328.8	25
22	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.92	401.8	337.9	25	403.8	339.8	25
23	1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.94	389.8	326.9	25	391.8	328.8	25
24	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.51	385.8	321.9	34	387.8	323.9	34
25	1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.54	373.8	310.9	34	375.8	312.9	34
26	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.23	419.8	355.8	37	421.8	357.8	37
27	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.26	407.8	344.8	37	409.8	346.8	37
28	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.12	435.8	371.8	25	437.8	373.8	25
29	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.14	423.8	360.8	25	425.8	362.8	25
30	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.91	419.8	355.8	37	421.8	357.8	37
31	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.91	407.8	344.8	37	409.8	346.8	37
32	¹³ C-OCDD	57.48	469.7	405.8	25	471.7	407.8	25
33	OCDD	57.51	457.7	394.8	25	459.7	396.8	25
34	OCDF	57.74	441.7	378.8	34	443.7	380.8	34

1.3.3 高分辨质谱条件

电子轰击电离源 (EI)，离子源温度为 270 °C，离子化电压为 35 eV。离子监测模式为选择离子监测模式 (SIM)，离子选择依照 EPA 1613B 方法^[3]，质谱分辨率 ≥ 10000 。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 灵敏度与重现性

将标准溶液 (EPA-1613CS1) 稀释 50 倍，用于验证该方法的灵敏度和重现性。稀释液中天然四氯代同类物 (TCDD/F)、五至七氯代同类物 (PeCDD/F、HxCDD/F 和 HpCDD/F) 以及八氯代同类物 (OCDD/F) 的浓度分别为 10、50 和 100 $\text{pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，进样 2 μL ，则每次对应的进样绝对量分别为 20、100 和 200 fg。GC-MS/MS 测定得到的色谱图中 17 种天然 PCDD/Fs 同类物峰型良好 (图 1) 且信噪比 (S/N) 均大于 50，表明该方法对超痕量 PCDD/Fs 具有较高的灵敏度。将稀释液重复进样 12 次 (每天进样 4 次，重复 3 天)，结果显示 17 种 PCDD/Fs 同类物峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均小于 20%，表明该方法具有良好的重现性。

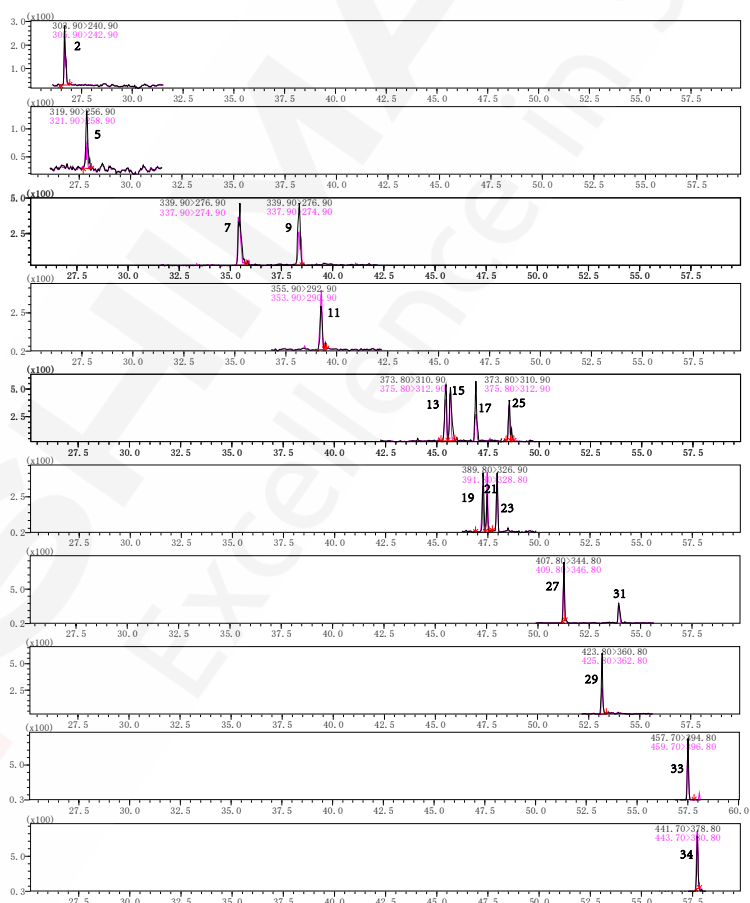


图 1 17 种天然 PCDD/Fs 同类物 (20-200 fg) 的 MRM 分析质量色谱图。图中化合物序号参见表 1。

2.2 标准曲线

使用 6 个浓度水平的标准校正溶液 (EPA-1613CSL、EPA-1613CS0.5 和 EPA-1613CS1-CS4) 分

别进样绘制标准曲线。17 种 PCDD/Fs 同类物的线性范围及平均相对响应因子 (RRF) 如表 2 所示。目标化合物平均 RRF 的 RSD 均小于 15%，说明该方法具有较宽的线性范围。

表 2 17 种 PCDD/Fs 同类物的线性范围、平均相对响应因子及对应的方法检出限

化合物 Compound	浓度范围 Concentration range/ (ng · mL ⁻¹)	平均相对响应因子 Mean RRF	相对标准偏差 RRF RSD/(%)	方法检出限 MDL/(pg · g ⁻¹)
2,3,7,8-TCDF	0.1-40	1.19	4.5	0.033
1,2,3,7,8-PeCDF	0.5-200	1.08	4.5	0.150
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5-200	1.12	6.6	0.092
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.5-200	1.08	7.1	0.183
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.5-200	1.06	6.8	0.211
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.5-200	1.11	8.6	0.107
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.5-200	0.99	4.7	0.190
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.5-200	1.13	5.7	0.106
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.5-200	1.12	5.0	0.154
OCDF	1.0-400	1.30	7.1	0.397
2,3,7,8-TCDD	0.1-40	1.32	11.5	0.033
1,2,3,7,8-PCDD	0.5-200	1.10	5.5	0.099
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.5-200	1.09	4.2	0.179
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.5-200	1.06	7.1	0.194
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.5-200	0.99	7.6	0.157
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.5-200	1.15	9.2	0.185
OCDD	1.0-400	1.10	6.1	0.442

2.3 方法检出限

使用高温烘烤后的无水硫酸钠作为空白样品进行加标实验以计算方法检出限 (MDL)。设置 3 个平行样品，分别向其中添加 10 μL EPA-1613PAR 稀释液 (100-1000 pg mL⁻¹) 及 1 ng 同位素添加内标 (EPA-1613LCS)，后续的前处理方法与实际样品相同，在仪器分析前加入 1 ng 同位素进样内标 (EPA-1613ISS)。将净化后的每个空白样品重复进样 3 次并计算其 3 倍 RSD (n=9) 作为方法检出限 (表 2)。计算得到 PCDD/Fs 同类物的方法检出限范围为 0.033-0.442 pg · g⁻¹，满足样品中痕量污染物的分析要求。

2.4 环境样品分析

大气、土壤和污泥样品经前处理后，分别使用 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 对 PCDD/Fs 进行分析，并以 HRGC/HRMS 的测定结果作为参考值。每个样品在 GC-MS/MS 上重复进样 6 次以验证 GC-MS/MS 方法测定结果的精密度。环境样品中 PCDD/Fs 同类物的检测结果如图 2 所示。GC-MS/MS 测得大气、土壤和污泥中 PCDD/Fs 的毒性当量 (TEQ) 的平均值分别为 0.10、0.47 和 5.33 pg WHO-TEQ2005 · g⁻¹；而 HRGC/HRMS 测得环境样品中 PCDD/Fs 的 TEQ 分别为 0.10、0.54 和 5.92 pg

WHO-TEQ2005 · g⁻¹, 二者的相对偏差 (RD) 小于 15%, 表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有良好的一致性。

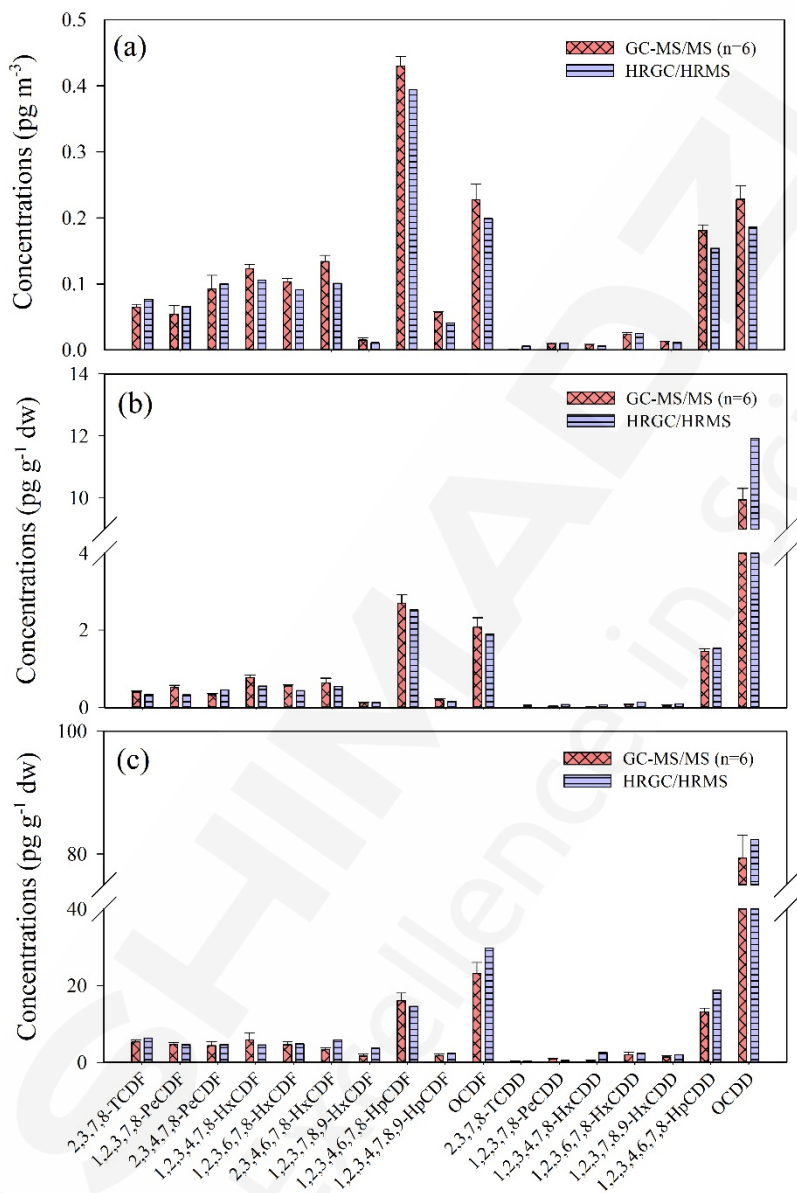
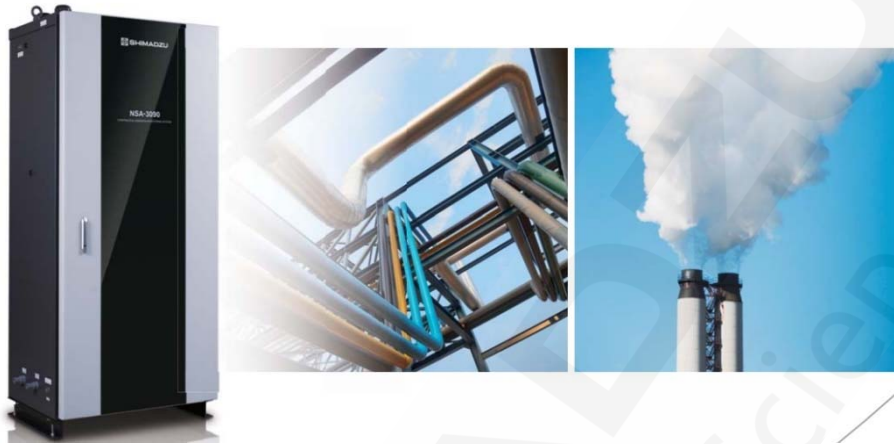


图2 环境样品中 PCDD/Fs 同类物浓度和分布。(a)大气,(b)土壤,(c)污泥

3 结论

GC-MS/MS 能够实现对环境样品中 PCDD/Fs 的有效筛查和定量分析, 方法具有较高的灵敏度, 良好的线性和重现性。对不同环境样品的分析结果显示, GC-MS/MS 能够获得与 HRGC/HRMS 相一致的分析结果, 表明其能够实现对环境中痕量 PCDD/Fs 的分析检测。

烟气连续在线监测装置

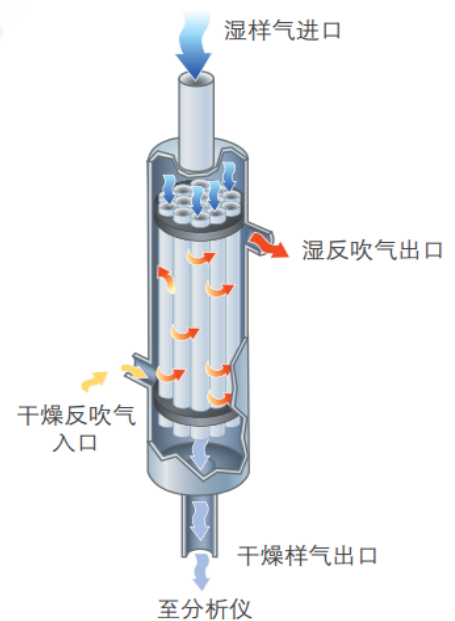


随着《大气污染防治行动计划》、《重点区域大气污染防治“十二五”规划》、《“十三五”生态环境保护规划》、《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》、《排污许可管理办法（试行）》及《打赢蓝天保卫战三年行动计划》等环保政策的相继出台，颗粒物、SO₂、NO_x及挥发性有机物的总量管控和监测预警需求已成为大气污染防治工作的重要手段，同时也是有效落实排污许可制度和企业自行监测，实施国家环保监管的重要环节。

岛津全新推出 NSA-3090 烟气在线监测 CEMS 系统，秉承了岛津 50 年烟气在线监测应用经验，解决烟道、装置排口等固定污染源废气排放中的高温高湿、腐蚀等在线监测难点，采用完全直接抽取法采样及独特的无损失膜式除水预处理系统，配合全新开发的高灵敏度切换式比率多组分红外检测器，实现 0-70 mg/m³ SO₂ 低量程下的高精度连续在线监测，同时全新优化的监测系统保持了极高的运行稳定性和维护简便性，并完全符合 HJ 75/76-2017 等相关标准要求，同时进行数据处理、存贮和历史曲线显示，并通过有线或无线网络与环保主管部门的软件平台相连接，实现环境监管对监测数据和设备的远程管理。

NSA-3090：更高效的维护管理，对应超低排放，双量程自动切换，满足多种需求。

为监控环境污染，因燃烧不充分而产生的二噁英以及锅炉脱硫、脱硝效率，必须连续在线监测上述成分。NSA-3090 追求连续在线监测所必须的运行稳定性和维护简便性，采用了可高精度测量低浓度 SO₂ 的半透膜除湿器和岛津新开发的切换式比率测量技术，是可靠稳定、功能丰富、性价比



高的气体浓度监测装置。监测各种锅炉的排气；监测垃圾焚烧厂的排气；监测燃烧炉、热处理炉的排气；监测石油精炼、钢铁、水泥等各种装置的排气；监测锅炉脱硫、脱硝效率；燃煤发电厂超低排放监测。

采用薄型机柜，便于维护。岛津考虑到设置面积和维护简便性，继承了前开门小型机柜的设计。在设计上重视操作与维护的简便性，这对于现场分析仪非常重要，尽量减少机柜的纵深，可以方便地检查、更换零部件。样品气入口位于机柜上方，节省了空间。



采用岛津独自开发的切换式比率技术测定 NO_x、SO₂、CO、CO₂。可以修正光源能量、检测器灵敏度的变化。因此，具有很强的零点、跨度稳定性。同时在线系统



可实现高、低量程自动切换，

在线数据更准确且满足烟气排放监管要求。同时随时监测采样单元、分析仪内部的状态，发生异常时，在分析仪显示屏上显示有关异常内容的信息。警报信息的历史数据除了保存在分析仪内，还可利用 USB 存储器输入到计算机中。

配备 USB 插口：可将保存在装置内存的测定数据、校正记录数据和各种设定数据拷贝到 USB 存储器中。（测定数据可以记录 10 秒周期的一年的数据量）简单的菜单式操作人机交互界面采用易懂，简洁的中文菜单，方便用户操作。监测画面上除了可以同时显示各种测定成分外，还可以显示各种警报信息。



系



统方案

- ①全高温完全抽取法采样，自动反吹功能，无需苛刻条件的稀释气，同时采样探头采用聚氟防腐涂层和 316SS 材质及 316 不锈钢滤网，具有优异的耐腐蚀、耐磨损和对抗现场复杂工况的能力。
- ②采用先进的无损失膜式除水技术，完全保留烟气中 SO₂、NO_x 成分，快速除水并将样气干燥至露点 -15°C 以下，整个运行过程连续且自我再生，设备结构紧凑并耐腐蚀，日常无需维护。
- ③采用高灵敏度非分散红外吸收法（切换比率测量）NDIR 检测技术及共存气体 H₂O、CO₂、CH₄ 影响实时修正，分析仪寿命长，可实现烟气超低排放工况下的 SO₂、NO_x、CO₂、CO 及 O₂ 的同时在线线，监测数据更准确、稳定。

表 1: NSA-3090 具体规格

技术规格						
项目	规格					
	膜式除湿器			电子冷凝器		
测定成分	SO ₂ 、NO _x 、CO、CO ₂ 中 1~4 种成分以及 O ₂					
测定原理	SO ₂ 、NO _x 、CO、CO ₂ : 非分散型红外吸收法（切换式比率测量） O ₂ : 化学电池（标准），磁风法（选配）					
测定范围 (注 1)		最小量程	最大量程		最小量程	最大量程
	SO ₂ :	70mg/Nm ³	14200mg/Nm ³	SO ₂ :	150mg/Nm ³	14200mg/Nm ³
	NO _x :	100mg/Nm ³	5100mg/Nm ³	NO _x :	100mg/Nm ³	5100mg/Nm ³
	CO:	100mg/Nm ³	3100mg/Nm ³	CO:	100mg/Nm ³	3100mg/Nm ³
	CO ₂ :	5 vol%	20 vol%	CO ₂ :	5 vol%	20 vol%
	O ₂ :	10 vol%	25 vol%	O ₂ :	10 vol%	25 vol%
	最多 2 个量程 关于测定量程的组合，请参照附表					
重现性	±1.0% 以内					
零点漂移	满量程的 ±1%/ 周，化学电池式 O ₂ ±2%/ 周（当环境温度变化在 ±5°C 以内时）					
量程漂移	满量程的 ±2%/ 周（当环境温度变化在 ±5°C 以内时）					
线性	满量程的 ±2% 以内					
响应时间、 (注 2)	120 秒	NO _x 、CO、CO ₂ 、O ₂ ，≤100 秒 SO ₂ : ≤180 秒				

传输输出 (注 3)	绝缘电流输出 (4~20mA 或 0~16mA, 负荷电阻 750ΩMAX) 标准输出数 2 输出 (单成分仪) 4 输出 (2 成分仪) 6 输出 (3 成分仪) 8 输出 (4 成分仪) : 增设选配件时最大 32 输出	
显示器	带背光的液晶显示 (320×240 点) 各测定成分的浓度值、各种演算值 (O ₂ 换算、移动平均) 的显示。时间显示、设定值显示	
采样量	约 1.5L/min	
校正	手动校正	
	自动校正: 小时周期 (1~999 小时) 校正或星期预约校正	
校正气	零点气: 100% N ₂ 标气, 量程气: SO ₂ 标气 NO 标气, CO 标气 CO ₂ 标气, O ₂ 标气	
	(标气浓度为满量程的 90~100% 浓度)	
压缩空气	0.4~0.7MPa 85L/min 确保无水分, 无油雾	
环境条件	温度: -5~40°C (带选配件加热器时-10~40°C), 应避免辐射热、直射阳光、强烈振动	
外部接点 输出输入	输出: 电源断开、CPU 异常、校正中、分析仪异常报警。输入: 远程校正	
电源	AC220V±10% 50Hz 最大功率 600VA (选配件除外)	AC220V±10% 50Hz 最大功率 700VA (选配件除外)
	参照外形尺寸图	
重量	约 270kg (不含标气气瓶)	
重要接气部 材质	PTFE 氟橡胶 聚氯乙烯 聚丙烯 玻璃 碳 铝	
样品气压力	-5 ~ +5kPa	-5 ~ +1kPa (特别规格: +1 ~ +5kPa)
	温度 400°C以下 粉尘 0.1g/Nm ³ 以下 (使用特殊选配件时最高 50g/Nm ³)	
保管条件	环境温度: -20~+60°C, 不结露, 振动 无, 其它: 非腐蚀性环境中 (拆除包装, 在通风处保管)	

注 1: 测定量程的组合请参照“测定量程的组合表”。NO_x 以 NO₂ 计。O₂ 仪的 10vol% 量程作为选配件也可对应。敬请垂询。

注 2: 从样品气入口通入气体到显示 90% 响应的时间表。

注 3: 每隔 10 秒切换样品气和基准气进行浓度演算, 因此, 浓度输出每隔 10 秒变化, 在这段时间保持显示。

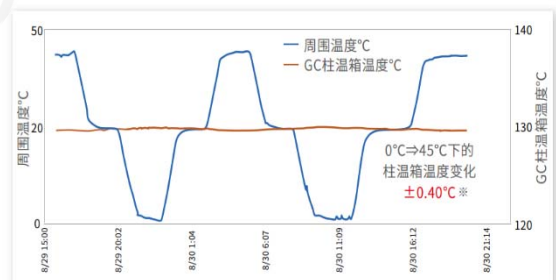
挥发性有机物在线监测系统



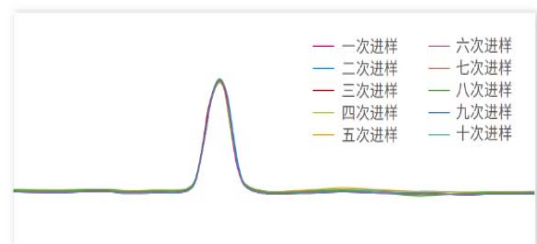
岛津 VOC-3000F 系列挥发性有机物在线监测系统，秉承了 60 年先进的气相色谱系统研发技术和 50 年烟气在线监测应用经验，解决烟道、装置排口等固定污染源废气排放中的高温高湿、腐蚀、吸附及 VOCs 成分复杂多变等在线监测难点，采用岛津品质的设计生产和国家标准 GC-FID 检测原理方法，连续在线监测 THC、CH₄、NMHC、苯、甲苯及二甲苯等特征因子，并配有温度、压力、流速和湿度等实时参数，该系统完全符合 HJ 1013-2018 等相关标准要求，同时进行数据处理、存贮和历史曲线显示，并通过有线或无线网络与环保主管部门的软件平台相连接，实现环境监管对监测数据和设备的远程管理。

VOC-3000F 特点优势：

高品质流量电子自动控制：长时间使用引起的压力传感器、流量传感器的微小偏差，可以通过零点校正功能进行补偿。此功能可以使重现性保持稳定。柱箱各部位的温度精度控制。空气循环式温度，控制方式可以使温调精度达到±0.1℃。



※本公司试验数据



超高重复性



搭载最高 250Hz 采集速率的高灵敏度 FID 检测器，基线噪音和基线漂移更小，配有性能优良、高分离效率的岛津品质色谱柱，可实现最低 3 pgC/s（十二烷）检出限的行业领先水平，因此有效保证 THC、CH₄、NMHC 等各种组分高灵敏、低浓度的准确在线监测。

主画面上沿袭了一目了然的 UI 界面，实时显示测量、待机、警报等信息。GC 操作界面也全面升级为更友好的模块化彩色触屏操作系统。用户操作更为直接便利。

常规自检功能：FID 火焰熄灭自保护、自动再点火及氢气断路保护等。氢火焰熄灭时，由于仪器带有切断气体供应的反馈功能，可以实现安全对应。

丰富的系统自检功能：提供温度传感器、供气压力、载气控制状态、添加动作、直流电压、AD 转换器等关键部件的自诊断和状态反馈，保证气相色谱系统的正常运行。

岛津特有的空气循环式大柱箱在保证温度的稳定性的同时，正面开门的大空间也使维修更换柱子的维护作业更易操作。



系统方案

- ① 全高温抽取法防腐自动反吹采样系统，全程 120°C 以上高温样气传输，解决高湿、高腐蚀及吸附等难点。
- ② 样气大流量实时采样、小流量取样分析，定量环、切换阀钝化处理防吸附，更小死体积多通道阀、流量切换影响更低，解决冷凝吸附和响应滞后等难点。
- ③ 行业领先水平气相色谱系统分析能力，结合业界高灵敏度 FID 检测器，实现 VOCs 组分最精确的定性和定量分析，岛津独有触屏式色谱系统操作界面、专业智能化的气相系统自我检测技术及色谱柱大空间维护设计，专业应对 VOCs 组分复杂多变分析，在线数据准确、系统维护简单。

表 1: VOC-3000F 相关参数见下表

技术规格	
项目	参数
测量原理	氢火焰离子化检测器 (FID)
测量组分	THC、CH ₄ 、NMHC
测量范围	0-10,000 mgC/m ³
重复性	1%以下
线性	±2%F.S

零点漂移	不超过±2%F.S/day
量程漂移	不超过±2%F.S/day
示值误差	当量程>200 μmol/mol 时, 示值误差不超过±5%标准气体的标称值
	当量程≤200 μmol/mol 时, 示值误差不超过±2.5%F.S
样品流量	2L/min
进样口温度 (导管温度)	120°C
柱箱温度	130°C
检测器温度	250°C
柱箱温控精度	±0.1°C
气体流量控制方式	APC 电子压力控制
气体流量控制精度	±0.01kPa
环境温度	5-40°C
环境湿度	90%以下 (无水滴形成情况下)
电源	AC220V±10%, 频率 50±1Hz 300
尺寸	650x1890x755mm

离子色谱法检测空气细颗粒物中六种阴离子

摘要: 本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定空气细颗粒物中 F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻等六种阴离子的方法。本方法采用碳酸钠洗脱体系, 使用岛津阴离子交换色谱柱 Shim-pack IC-SA3 以及新款阴离子膜抑制器 ICDS-20A, 以电导检测器进行检测。六种阴离子在各自浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.999。对 0.13 mg/L 和 1.0 mg/L 的混合标准溶液进行连续分析, 重复性结果 (RSD%表示): 六种阴离子在以上浓度下的保留时间 RSD 为 0.03~0.16%, 峰面积的 RSD 为 0.14~2.17%, 仪器的重复性良好。六种阴离子的仪器检出限为 0.0006~0.0059 mg/L, 定量限为 0.0017~0.0347 mg/L, 具有较高的检测灵敏度。空气细颗粒物样品中添加 0.333、1.66 和 16.6 mg/L 考察前处理的回收率。回收率为 81.7%~122.5%。北京东五环某处布点采集空气样品, 样品中检出多种目标阴离子。

关键词: 离子色谱 空气细颗粒物 电导检测器 阴离子膜抑制器

近年来, 中国多地出现严重雾霾天气。其中 PM_{2.5} 是罪魁祸首, 它对空气质量和能见度等有重要的影响。PM_{2.5} 即细颗粒物, 是指空气动力学直径小于 2.5 μm 的颗粒物, 也称为可入肺颗粒物。PM_{2.5} 粒径小, 其表面吸附大量的有毒有害物质, 长期吸入可造成呼吸系统和其他系统结构和功能的损害。

水溶性离子是大气可吸入颗粒物 PM_{2.5} 的重要组成部分, 与大气降水的酸度密切相关。硝酸盐和硫酸盐反映的是环境中化石燃料燃烧排放二氧化硫与氮氧化物的二次转化。NO₃⁻、SO₄²⁻ 的质量比 (N/S) 可以用来比较移动源 (主要是机动车尾气) 和固定源 (主要是燃煤) 对大气中氮和硫的相对贡献。研究表明北京东部城区大气污染呈现移动源和固定源并存的复合污染类型。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统, 采用抑制型电导检测器快速检测空气细颗粒物中六种阴离子的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好, 灵敏度高, 适合日常大批量样品的检测。

1. 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂:

水: 超纯水

碳酸钠: 日本 WAKO

碳酸氢钠: 日本 WAKO

F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻储备液: 1000 mg/L, 购自 Sigma Aldrich。

1.1.2 仪器:

HIC-SP, 包括 CBM-20A 系统控制器, LC-20ADSP 高精度溶液输送泵, DGU-20A3 在线脱

气机, SIL-20ACHT 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CDD-10Avp 电导检测器, 阴离子电化学自再生膜抑制器 ICDS-20A。图 1 为岛津新型膜抑制器 ICDS-20A, 这款抑制器具有操作简便, 寿命长, 无需特别维护的优点。



图 1 岛津新型电化学自再生膜抑制器 ICDS-20A

1.2 分析条件

色 谱 柱: Shim-pack IC-SA3 (4.0 mm i.d.×250 mm L, 9 μm)

流 动 相: 3.6 mmol/L 碳酸钠水溶液

梯度方式: 等度洗脱

流 速: 1.0 mL/min

柱 温: 45°C

抑制器温度: 室温

检 测 器: 电导检测器

检测器温度: 48°C; 响应: 1.0 sec; 极性: +; 增益: 1

抑 制 器: 阴离子电化学自再生膜抑制器

进样体积: 50 μL

1.3 样品处理

1.3.1 标准溶液的配制

取不同体积的阴离子标准品 1000 mg/L 储备液, 用超纯水稀释, 配制成浓度为 0.008、0.016、0.03、0.06、0.13、0.25、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、16 mg/L 的标准系列工作溶液, 储存在棕色小瓶中, 于 4°C 冰箱中存放, 有效期一周。

1.3.2 空气细颗粒物样品的制备

使用石英滤膜采集 PM_{1.0} 到 PM_{2.5} 部分的空气细颗粒物。准确称重后用陶瓷剪刀剪碎置于 15 mL 离心管中, 加入 10.0 mL 纯水浸没滤膜。拧紧离心管的螺旋盖, 于 20°C 水浴超声浸提 30 min。浸提液 4500 r/min 离心 5 min, 用 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤, 滤液直接过滤到离子色谱专用 PP 样品瓶中, 备用。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

六种阴离子 0.008 mg/L 标准溶液色谱图如图 2 所示。标准曲线信息见图 3 和表 1。线性拟合，加权方式选择 1/C。实验结果显示，六种阴离子在各自的线性范围内，曲线回读值良好，线性相关性良好，线性相关系数 R 均高于 0.999。

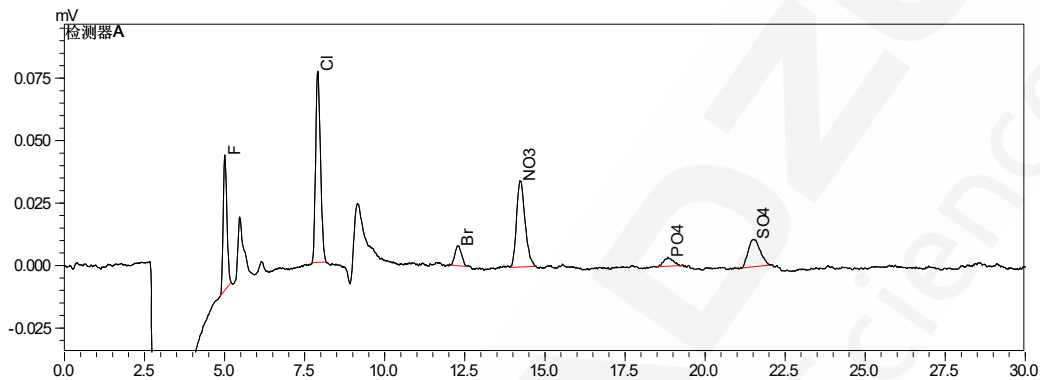


图 2 六种阴离子 0.008 mg/L 标准溶液色谱图

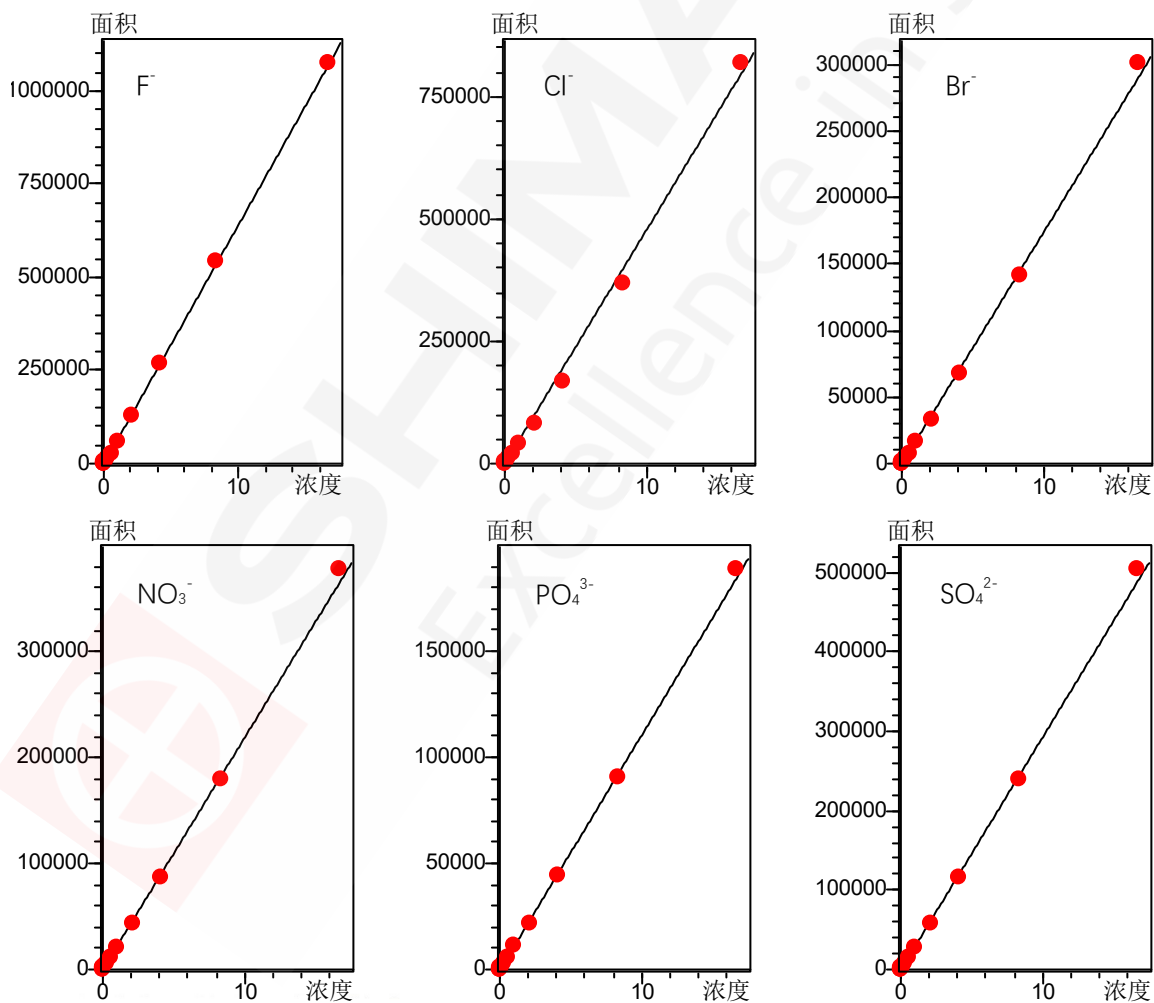


图 3 六种阴离子的校准曲线

表1 各组分工作曲线及相关系数

No.	名称	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数	Accuracy (%)
1	F ⁻	0.008-16	Y = (64198.6)X + (-290.198)	0.9995	88.3-113.6
2	Cl ⁻	0.008-16	Y = (48466.7)X + (-7765.41)	0.9991	82.3-118.8
3	Br ⁻	0.016-16	Y = (17370.0)X + (-79.0539)	0.9991	80.7-104.3
4	NO ₃ ⁻	0.008-16	Y = (21830.6)X + (435.806)	0.9990	86.8-114.4
5	PO ₄ ³⁻	0.032-16	Y = (11034.0)X + (-65.8697)	0.9995	95.0-118.1
6	SO ₄ ²⁻	0.008-16	Y = (29233.4)X + (-49.3604)	0.9991	93.2-121.5

2.2 重复性考察

分别对六种阴离子标准溶液浓度为0.13 mg/L、1.0 mg/L进行6次重复性实验，重复性结果如下：各组分保留时间RSD为0.03~0.16%，峰面积的RSD为0.14~2.17%，汇总如表2所示。

表2 六种阴离子的保留时间和峰面积的重复性 (n=6)

No.	名称	0.13 mg/L		1.0 mg/L	
		保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	F ⁻	0.14	0.19	0.12	0.14
2	Cl ⁻	0.09	1.75	0.09	0.14
3	Br ⁻	0.11	1.12	0.11	0.19
4	NO ₃ ⁻	0.11	2.17	0.11	0.16
5	PO ₄ ³⁻	0.13	1.99	0.03	0.56
6	SO ₄ ²⁻	0.10	0.60	0.16	0.15

2.3 检出限和定量限

对目标物浓度为0.032 mg/L标准溶液进样分析，由信噪比计算各目标组仪器定量限(LOD, S/N=3; LOQ, S/N=10)，结果如表3所示。

表3 六种阴离子的仪器检出限和定量限

No.	名称	S/N	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
1	F ⁻	194.47	0.0005	0.0016
2	Cl ⁻	140.31	0.0008	0.0023
3	Br ⁻	27.85	0.0039	0.0120
4	NO ₃ ⁻	56.40	0.0018	0.0056
5	PO ₄ ³⁻	30.38	0.0035	0.0108
6	SO ₄ ²⁻	12.39	0.0084	0.0257

2.4 回收率

按照1.3.2所述步骤处理空气颗粒物样品。图4为纯水样品色谱图，该样品没有检出目标离子。图5为空白滤膜样品的色谱图。空白滤膜中检出Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻浓度分别为：0.089、

1.54、0.062、0.036 mg/L。某实际滤膜样品滤膜三水平加标考察回收率，回收率结果见表4，回收率在81.7~122.5%之间。

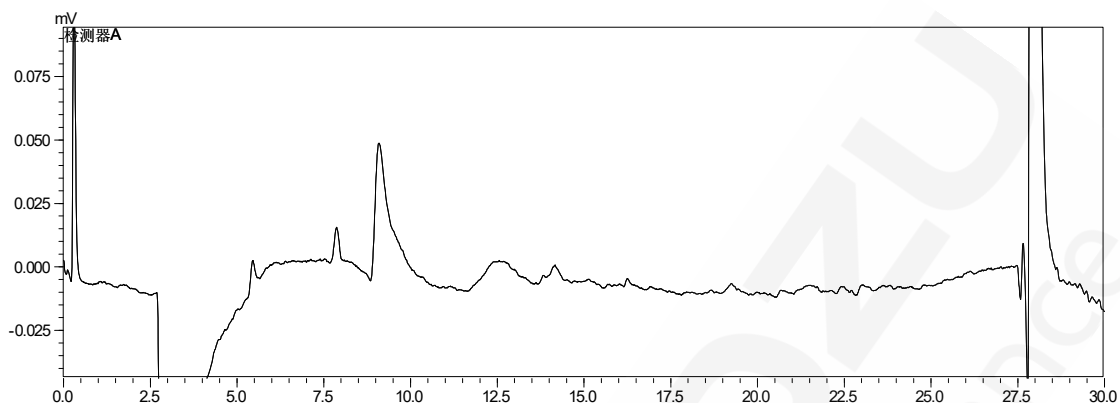


图4 纯水样品色谱图

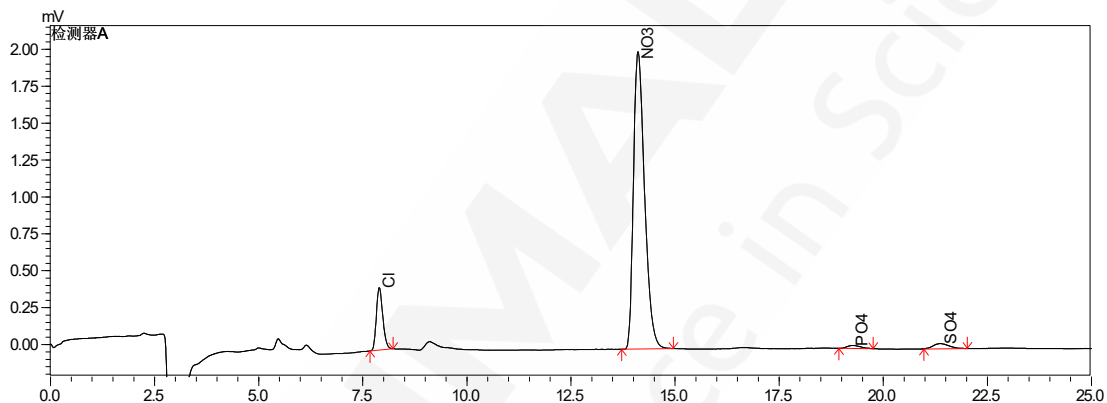


图5 空白滤膜色谱图

表4 空气颗粒物样品加标回收率结果 (n=6)

名称	空白浓度 (mg/L)	实测浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/mL)	回收率 (%)
F ⁻	0.06	0.468	0.333	122.5
		1.740	1.660	101.2
		17.420	16.600	104.6
Cl ⁻	0.15	0.476	0.333	97.9
		1.570	1.660	85.5
		16.080	16.600	96.0
		0.272	0.333	81.7
Br ⁻	-	1.370	1.660	82.5
		15.470	16.600	93.2
		11.040	0.333	99.1
NO ₃ ⁻	10.71	12.700	1.660	119.9
		27.520	16.600	101.3
		0.322	0.333	96.7
PO ₄ ³⁻	-	1.460	1.660	88.0
		15.590	16.600	93.9
		8.610	0.333	114.1
SO ₄ ²⁻	8.23	10.220	1.66	119.9
		24.770	16.6	99.6

2.5 实际样品分析

北京东四环某处布采样点，进行空气细颗粒物的采集。采集样品中检出多种目标阴离子，结果见表5。其中含量较高的是 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子。与气象记录对照，重污染雾霾天气时，空气细颗粒物中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的含量显著提升。N/S的最小值为1.00，最大值为5.32。表明北京东部城区大气污染呈现移动源和固定源并存的复合污染类型。

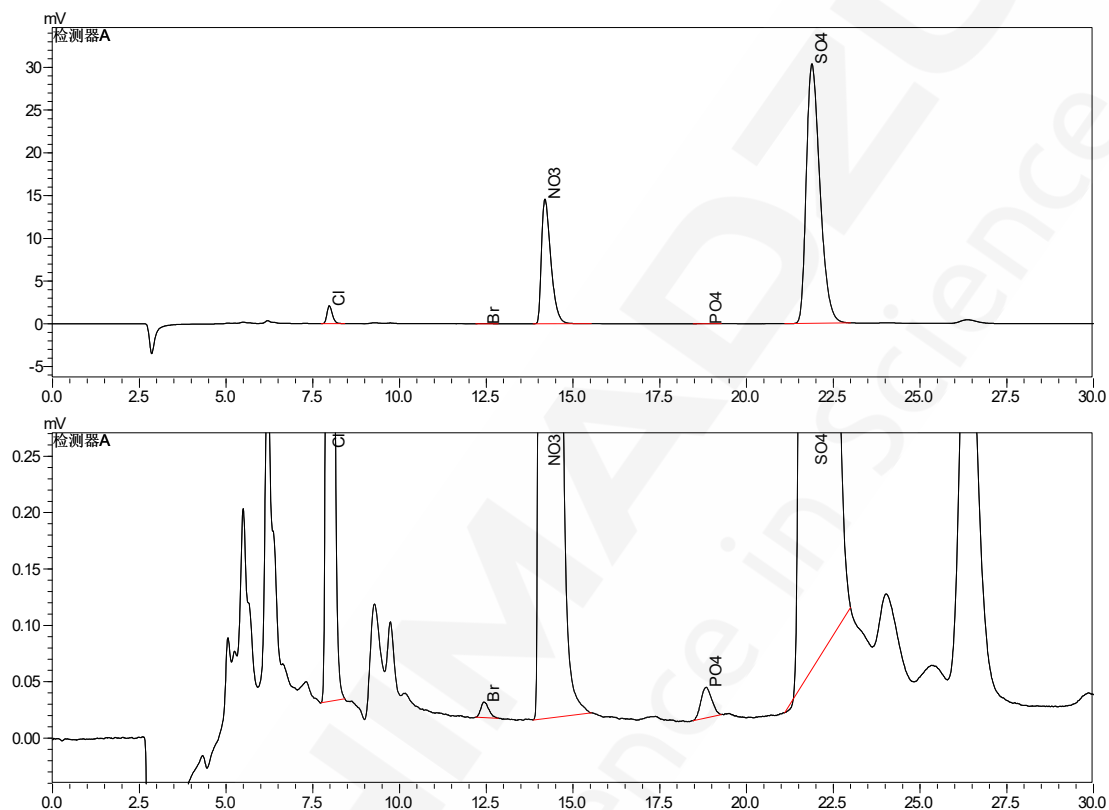


图6 空气细颗粒物样品的典型色谱图

表5 部分空气颗粒物样品测试结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

样品名称	F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
154-金213	0.229	9.271	0.052	78.892	0.080	33.019
155-256	0.024	1.351	----	11.817	0.023	4.209
156-278	0.036	4.531	0.019	25.134	0.043	4.727
163-325	----	0.117	----	2.374	----	1.076
165-329	0.011	0.842	----	3.993	0.019	1.978
166-331	----	0.440	----	27.984	0.033	8.058
170-339	----	0.168	----	11.562	0.044	11.512
171-341	0.013	0.182	----	5.103	0.069	3.324

3. 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪 (HIC-SP)，搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对空气细颗粒物中的六种阴离子同时定量的检测方法。样品经纯水超声浸提经 0.45 μm 滤膜过滤后直接进样进行检测。六种阴离子各自线性范围内线性良好，相关系数高于 0.999。本法便捷、快速、准确，可以用于空气细颗粒物种阴离子的检测。



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理(中国)有限公司 / 岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京
北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F
邮政编码: 100020
电话: (010) 8525-2310/2312
传真: (010) 8525-2326/2329

上海
上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021) 3419-3888
传真: (021) 3419-3666

沈阳
辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11F
邮政编码: 110016
电话: (024) 2325-5577
传真: (024) 2383-6378

四川
成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层
邮政编码: 610015
电话: (028) 8619-8421/8422
传真: (028) 8619-8420

武汉
湖北省武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 59080488
传真: (027) 59080470

广州
广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦4-5楼
邮政编码: 510656
电话: (020) 37183888
传真: (020) 37183804

西安
陕西省西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710000
电话: (029) 6273-7878
传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐
乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座
邮政编码: 830000
电话: (0991) 230-6271/6272
传真: (0991) 230-6273

昆明
昆明市青年路432号天恒大酒店908室
邮政编码: 650021
电话: (0871) 315-2987
传真: (0871) 315-2991

南京
南京市鼓楼区汉中路2号金陵饭店亚太商务楼27层B单元
邮政编码: 210005
电话: (025) 8689-0258
传真: (025) 8689-0237

重庆
重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702室
邮政编码: 400010
电话: (023) 6380-6057/6058
传真: (023) 6380-6551

深圳
深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼P2.6-1C
邮政编码: 518042
电话: (0755) 8340-2852
传真: (0755) 8389-3100

河南
郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371) 8663-2981
传真: (0371) 8663-2982

香港
Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City,
Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
电话: (00852) 2375-4979
传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线: 800-8100439
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证
注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知