

# ICPMS-2030 在线稀释法测定飞灰中多种金属元素的含量

## ICPMS-016

**摘要：**参考环境标准 HJ766-2015《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  $\mu\text{m}$  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。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。

## 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、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、HF 和  $\text{HNO}_3$  为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品前处理

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  $\text{HNO}_3$ 、2 mL HF 和 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，静置 10 min 后盖上消解罐盖，放入微波消解仪中在 175 $^{\circ}\text{C}$  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%  $\text{HNO}_3$  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。

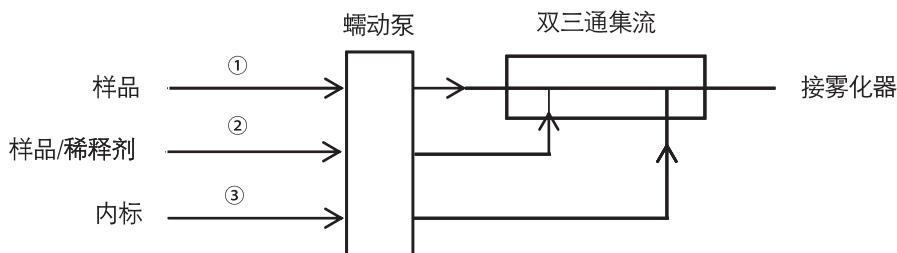


图1 在线稀释流路图

### 1.5 仪器参数

等离子体参数:	雾化器类型: 同心
高频功率: 1.2 kW	雾室温度: 5°C
辅助气流速: 1.1 L/min	高频频率: 27.12 MHz
矩管类型: Mini	碰撞池参数:
雾化室: 旋流	碰撞气种类: He
采样深度: 5.0 mm	池电压: -21 V
等离子体气流速: 8.0 L/min	碰撞气流速: 6.0 mL/min
载气流速: 0.7 L/min	能量过滤器电压: 7.0 V

## 结果讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为2% $\text{HNO}_3$ 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% $\text{HNO}_3$ 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 $^{45}\text{Sc}$ 、 $^{89}\text{Y}$ 、 $^{103}\text{Rh}$ 和 $^{165}\text{Ho}$ 在线添加, 浓度均为50  $\mu\text{g/L}$ 。

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( $\mu\text{g/L}$ )					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
As	75	0.0	5	10	25	50	100
Cd	111	0.0	50	100	250	500	1000
Cu	63	0.0	100	200	500	1000	2000
Mn	55	0.0	50	100	250	500	1000
Ni	58	0.0	50	100	250	500	1000
Sb	121	0.0	50	100	250	500	1000
V	51	0.0	5	10	25	50	100

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:

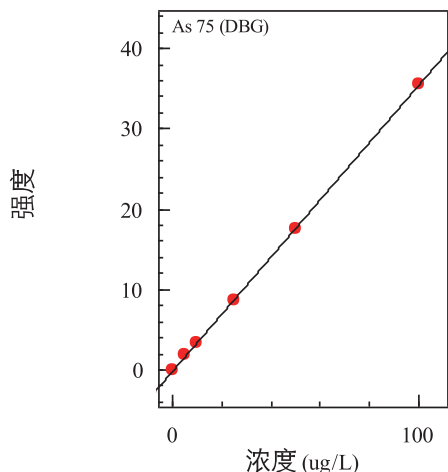


图2 As元素的标准曲线  $r=0.99996$

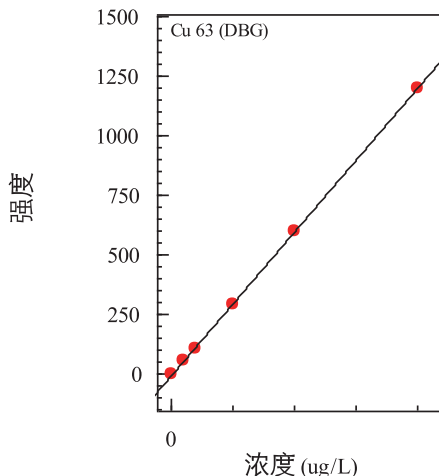


图3 Cu元素的标准曲线  $r=0.99995$

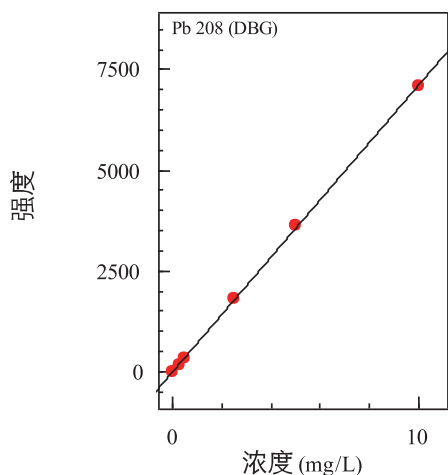


图4 Pb元素的标准曲线  $r=0.99992$

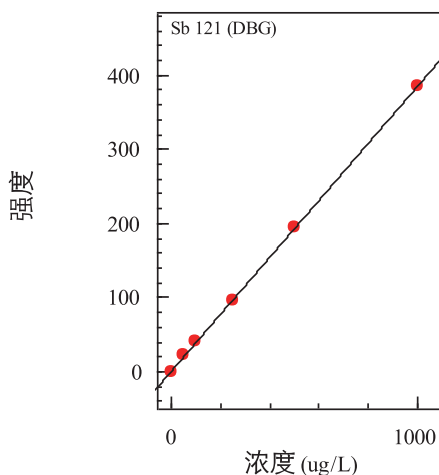


图5 Sb元素的标准曲线  $r=0.99997$

### 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，需要经验去识别甄别时，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。

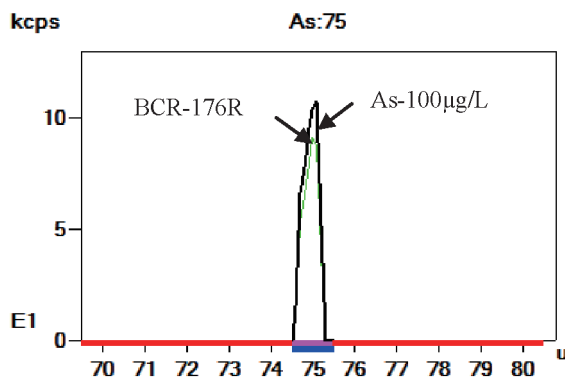


图6 As元素质量轮廓图

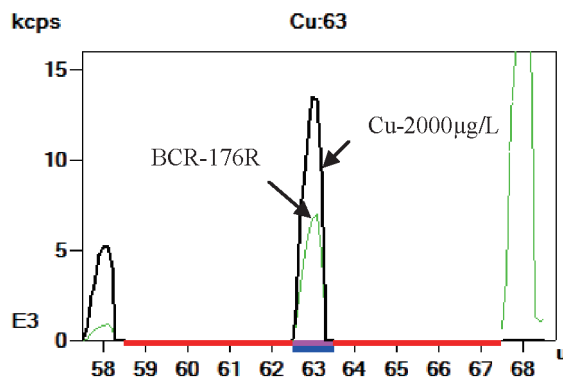


图7 Cu元素质量轮廓图

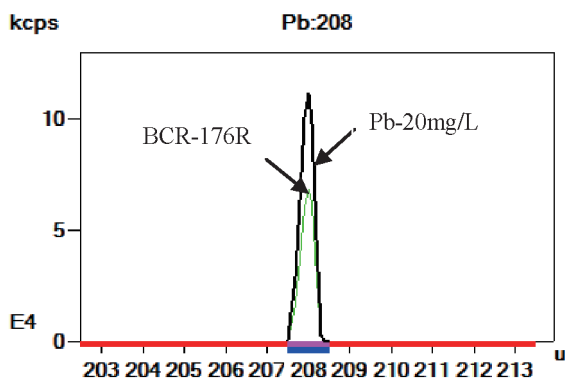


图8 Pb元素质量轮廓图

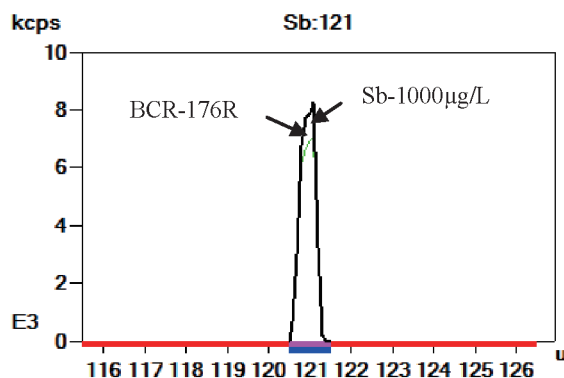


图9 Sb元素质量轮廓图

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

注：\*为使用 在线稀释方式测定

## 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。