

微波消解 ICP-AES 法测定飞灰中的多种金属元素

ICP-075

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 PM2.5 颗粒物 飞灰

我国各地由细颗粒物 PM2.5 (空气动力学直径小于 2.5 μm 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。PM2.5 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 PM2.5 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 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。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。

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 HNO_3 、 HF 和 H_2O_2 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 HNO_3 、3 mL H_2O_2 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	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)
轴向纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

结果与讨论

2.1 标准曲线

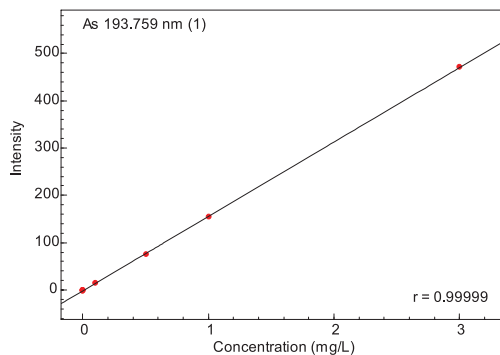
使用 2.5% (体积比) 硝酸溶液配制 As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V 和 Zn 元素的不同浓度的标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

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	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--
Cd	228.802	0	0.50	1.00	2.00	3.00	--	--	--
Cu*	324.754	0	1.00	2.00	3.00	5.00	--	--	--
Fe*	238.204	0	--	--	--	10.0	20.0	30.0	50.0
Mn*	257.610	0	1.00	3.00	5.00	10.0	--	--	--
Ni	231.604	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--
Pb	220.353	0	--	--	5.00	10.0	15.0	20.0	--
Sb	206.833	0	0.50	1.00	3.00	5.00	--	--	--
V	290.882	0	0.10	0.50	1.00	3.00	--	--	--
Zn*	202.548	0	--	--	--	20.0	30.0	40.0	80.0

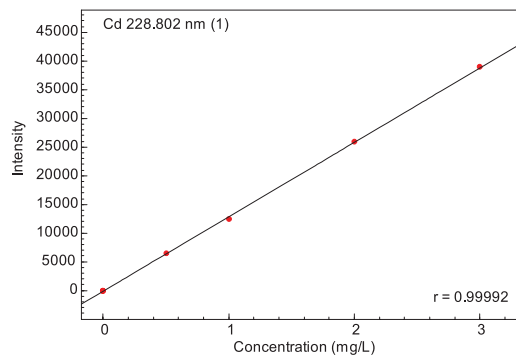
*: 纵向观测

2.2 部分元素的标准曲线



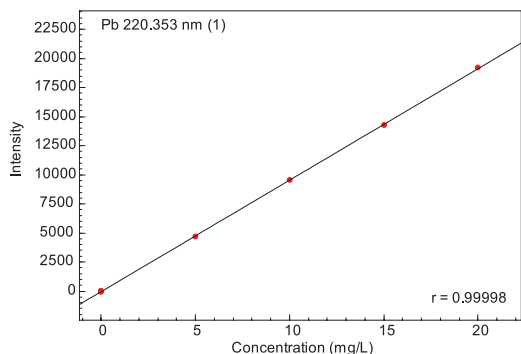
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0063545$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0076106$ 零截距: 无
 检出限 (3σ) = 0.0106922 定量下限 (10σ) = 0.0356406

图1 As元素标准曲线



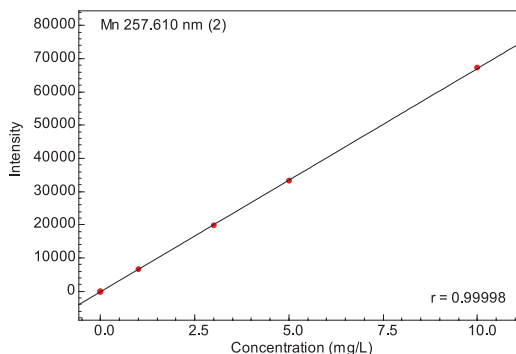
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 7.711682e-005$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0049807$ 零截距: 无
 检出限 (3σ) = 3.963517e-004 定量下限 (10σ) = 0.0013212

图2 Cd元素标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0010438$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0112514$ 零截距: 无
 检出限 (3σ) = 0.0031976 定量下限 (10σ) = 0.0106586

图3 Pb元素标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 1.487651e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0083442$ 零截距: 无
 检出限 (3σ) = 3.973593e-004 定量下限 (10σ) = 0.0013245

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

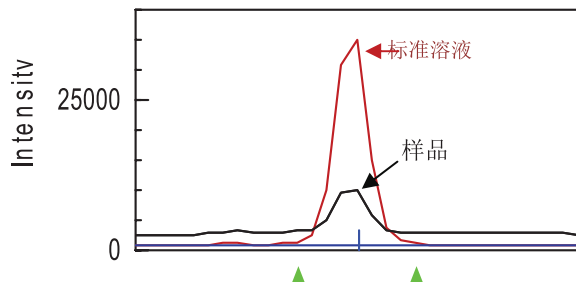


图5 Cd元素谱峰轮廓图

Cu 324.754 Best

条件2

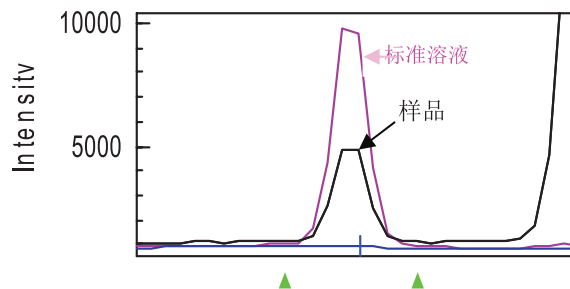


图6 Cu元素谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best

条件2

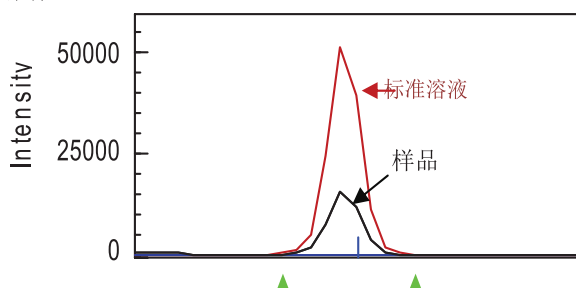


图7 Mn元素谱峰轮廓图

Pb 220.353 Best

条件1

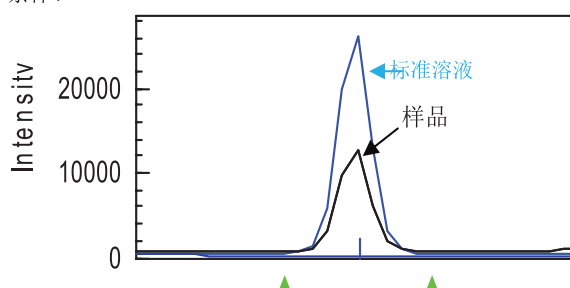


图8 Pb元素谱峰轮廓图

Sb 206.833 Best

条件1

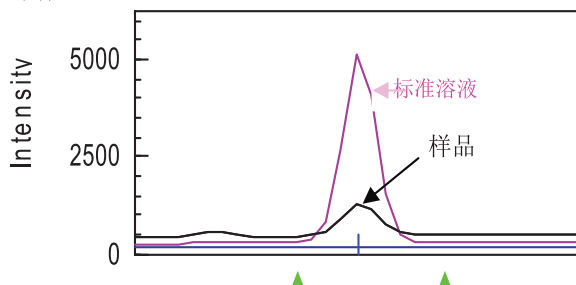


图9 Sb元素谱峰轮廓图

Zn 202.548 Best

条件2

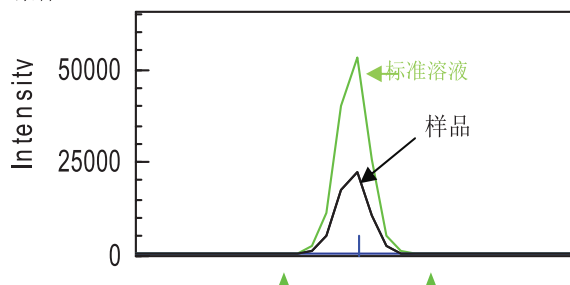


图10 Zn元素谱峰轮廓图

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	52.30	mg/Kg	2.00
Cd	0.0004	226±19	211	mg/Kg	1.57
Cu	0.003	1050±70	1080	mg/Kg	0.36
Fe	0.002	13100±500	12600	mg/Kg	0.21
Mn	0.0004	730±50	764	mg/Kg	0.30
Ni	0.0008	117±6	111	mg/Kg	1.32
Pb	0.003	5000±500	4630	mg/Kg	1.44
Sb	0.004	850±50	852	mg/Kg	1.67
V	0.0005	35±6	35.3	mg/Kg	1.66
Zn	0.003	16800±400	16700	mg/Kg	0.26

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。