ICPMS-2030 测定空气细颗粒物中铅等多种金属元素的含量

ICPMS-003

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、锶、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。

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 HNO_3 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℃，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

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 ℃

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：5.0 V

结果讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO_3 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	0.1	0.5	1	5
Al*	27	0	50	200	1000	2000
As*	75	0	0.5	1	5	10
Ba	137	0	50	200	1000	2000
Be	9	0	0.1	0.5	1	5
Bi*	209	0	5	10	50	200
Cd*	114	0	0.5	1	5	10
Co*	59	0	0.5	1	5	10
Cr*	52	0	1	5	10	50
Cu*	63	0	1	5	10	50
Li	7	0	0.1	0.5	1	5
Mn*	55	0	0.1	0.5	1	5
Mo*	98	0	0.1	0.5	1	5
Ni*	60	0	5	10	50	200
Pb	208	0	1	5	10	50
Sb*	121	0	0.1	0.5	1	5
Se*	78	0	0.5	1	5	10
Sn*	118	0	5	10	50	200
Sr*	88	0	5	10	50	200
Tl*	205	0	0.1	0.5	1	5
U*	238	0	01.	0.5	1	5
V*	51	0	1	5	10	50
Zn*	66	0	50	200	1000	2000

注：*氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

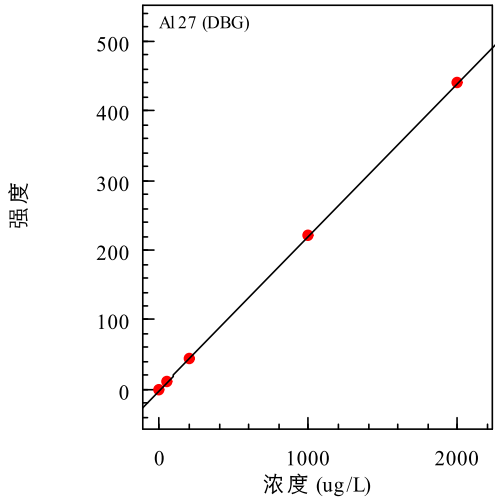

图1　Al元素的标准曲线 r=1.00000

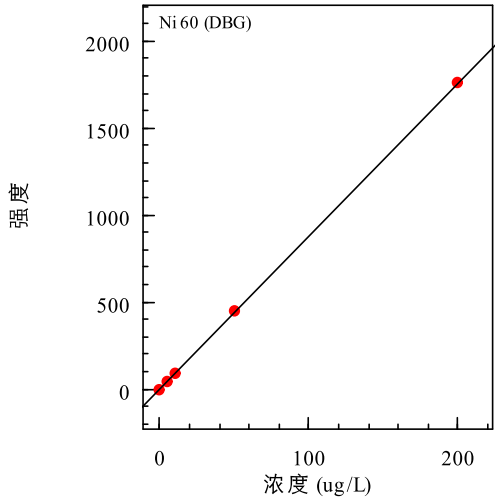

图2　Ni元素的标准曲线 r=0.99999

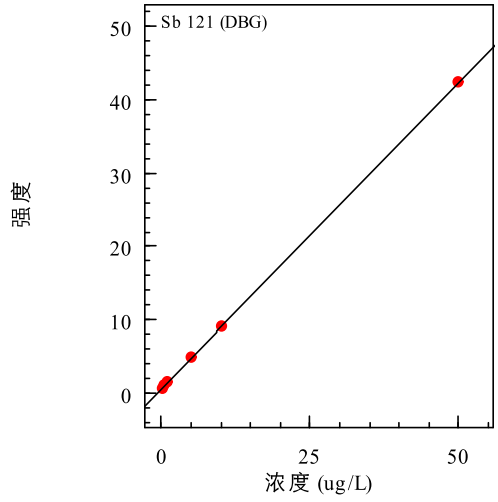

图3　Sb元素的标准曲线 r=0.99999

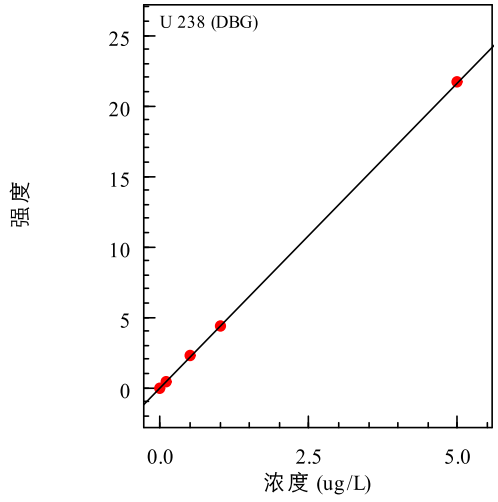

图4　U元素的标准曲线 r=0.99999

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。

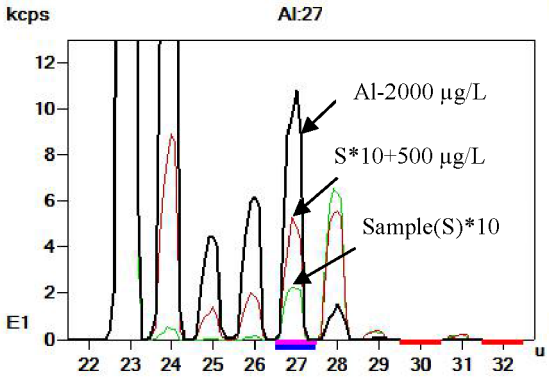

图5 Al元素质量轮廓图

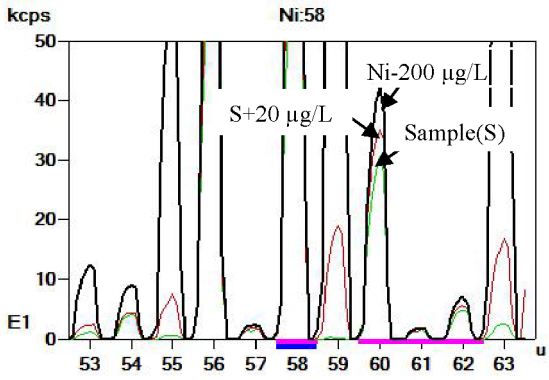

图6 Ni元素质量轮廓图

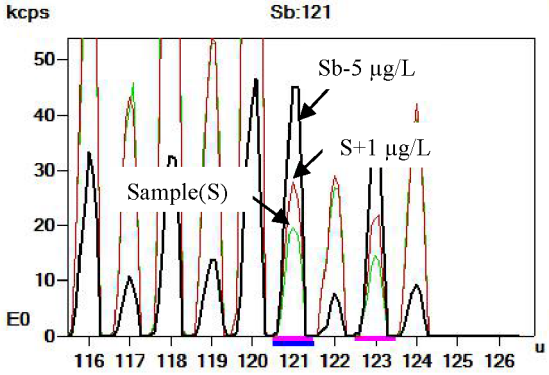

图7 Sb元素质量轮廓图

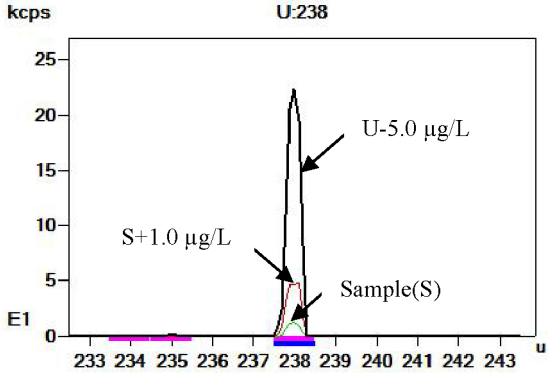

图8 U元素质量轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

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/m³)	测定结果(μg/L)	RSD(%) (n=3)	加标量(μg/L)	加标回收率（%）
Ag*	^{89}Y	0.14	N.D.	--	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	N.D.	--	1.0	92
Bi*	^{165}Ho	0.56	N.D.	--	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	N.D.	--	20	100
Sb*	^{159}Tb	0.70	1.68	0.40	1.0	95
Se*	^{89}Y	0.10	N.D.	--	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	N.D.	--	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；N.D.表示未检出

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。