



HUMAN HEALTH | ENVIRONMENTAL HEALTH



2 0 1 2 珀金埃尔默 原子光谱 用户论文集

2012年7月 包头



2012

美国PerkinElmer公司

AAS

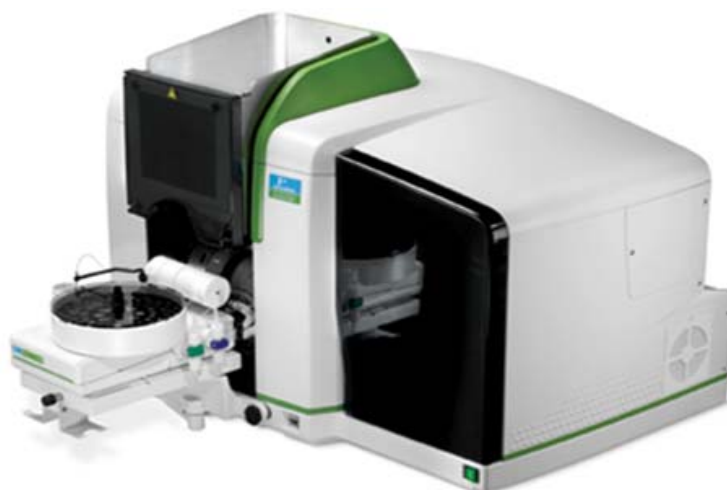
ICP-OES

ICP-MS

用户会论文集
(包头)

目

录



1、AAS

悬浮进样-标准加入-石墨炉法直接测定乳粉中锰的含量

.....潘雷明、许荣年、赵红波、丁双华、金鑫、张奕宁

石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品中痕量镉

.....蒋小良、王斌、黄钧

2009 年杭州市食品中重金属污染水平研究

.....金铨、王姝婷、杨忠乔、吴龙、任韧、王菁

小龙虾中常见的污染物分析

.....毛云中、孟元华、周磊、朱鹏飞

石墨炉原子吸收法测定明胶空心胶囊中的铬

.....王云、蒋忠塘、吴婷婷

石墨炉原子吸收法加基体改进剂测定海带中铅

.....王丹红、吴文晞

应用石墨炉原子吸收分光光度计测定血铅、血镉

.....毛红、陈敏

石墨炉原子吸收光谱测定大鼠脏器镍含量方法探讨

.....宣小强、任秀芳、徐东伟



石墨炉原子吸收法测定土壤样品中铅镉含量

.....王云、蒋忠瑭、吴婷婷

微型 HG-AAS 法快速测定皮革及其制品中痕量砷

.....蒋小良、徐正华、陈凯

微型多功能进样技术在皮革中锑测定中的研究

.....蒋小良、司念朋、邓小文、张海娟

冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定大米中痕量镉

.....蒋小良、苏淑坛、李昊菁、李达光

氢化物发生-原子吸收光谱法测定金银花中的铅

.....丁泉、马健、周国才、龚治湘

石墨炉法检测大浪淀水中的钒

.....许红梅、纪增香

不同石墨炉技术对钒原子化信号的影响

.....黄晓尉、杨天钧、孙守君、王国安、程志臣、赵仲剑

直接进样火焰原子吸收分光光度法测定果汁饮料中铜、锰

.....赵树青

HG-AAS 法测定不锈钢食具浸泡液中砷

.....蒋小良、王洁泉、黄钧、叶林、苏淑坛、艾晓军

用石墨炉原子吸收分光光度计测定食品中铅的不确定度评定

.....王丹红、吴文晞

火焰原子吸收光谱法测定红土镍矿中铅

.....王慧、刘烽、许玉宇、俞璐、吴骋、王国新

AAS、ICP—AES 和 HG—AFS 在水质检测中的比较

.....林群



2、ICP

ICP-OES 法测定玩具包装物中六价铬和镉、汞、铅

.....刘崇华、陈阳、龙朝阳 、黄理纳

ICP-OES法在土壤重金属测试中的应用

.....王国峰

微波消解等离子体发射光谱法测定茶叶中多元素

.....陈江、郑俊、徐云、许盈斐、许健

不同消解方式对巧克力豆中铝和钛含量测定的影响

.....杨振宇、沈映雯

ICP-OES法测定高纯石英粉中金属杂质

.....武卫民

电感耦合等离子体发射光谱法测定文教用品中 17 种元素含量

.....刘峻、秦紫明、禄春强、陈静茹

微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定玩具涂层中的铅元素

.....朱曼荔

ICP-OES 测定皮革及其制品中的可溶性重金属含量

.....蒋小良、徐正华



ICP-OES 测定大米中常微量元素的研究

.....孔德川、杨理、牛立元

微波消解电感耦合等离子体发射光谱法测定密蒙花、金银花中金属元素

.....陈逸珺

真假海金沙中无机元素含量分布及扫描电镜性状观察

.....陈逸珺、盛东、张孟群、朱玉凤

ICP-OES 测定废水中总磷

.....陈江、金新华、吴惠英、吴杰

微波消解 ICP-AES 法测定坚果中常微量元素的研究

.....杨理、孔德川、牛立元

氯化锂增敏电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地表水中铅锰

.....陈江、费勇、吴锦芳、倪晓芳、吴惠英

ICP-OES 径向观测与轴向观测直接测定尿铅含量的方法分析

.....邓亮、吉莉丽

用 ICP-OES 法测定高纯金属中多种微量元素方法的研究

.....肖艳玲、丁芳芳、吕大超

微波消解—ICP-OES 测定钨钴基硬质合金中钴镍铁铌钽钒铬

.....成勇

ICP-OES 测定硅质耐火材料中硼

.....徐晓云、杨竞、刘军、贾德华、刘彦东

ICP-OES 测定含铁尘泥中高含量钾、钠

.....丁美英、乔宇



ICP-OES 测定铁矿石中钒、铬、钴、铜、锌、锡、铅

.....丁美英、郝英

ICP-OES 法测定海绵铁中钙、镁、铝、磷和硅

.....丁美英

ICP-OES 法测定含水原油中铁、镍、铜、钒、钙、钠金属含量

.....郭换如

ICP-OES 法测定铅锭中元素

.....李艳秋、毛成涛

ICP-OES 法测定钽铝合金中铁和硅的含量

.....杨峥、庞晓辉

电感耦合等离子体发射光谱法测定齿科烤瓷修复用金基和钯合金中锌、镓、铍、铁、锰和锂.....李显、郁丰善、赵慧

电感耦合等离子体发射光谱法测定三苯基膦氯化铑催化剂中铑的含量

.....郁丰善、李显、赵慧

电感耦合等离子体发射光谱法测定钼铁中硅、磷、铜

.....刘爱坤

电感耦合等离子体发射光谱法测定汽车用镀锌钢板预磷化膜中的镍锰

.....李红伟

电感耦合等离子体发射光谱法测定铁矿石中铌、钨

.....郝英、丁美英

电感耦合等离子体发射光谱法快速测定不锈钢中铬、镍含量

.....牛湖霞、溥旺、徐晓云

电感耦合等离子体发射光谱法同时测定沉淀硬化不锈钢中锰铬镍钼铝方法的优化.....沈英姬



镀锌钢丝镀层中铅含量的检测

.....闻德月

电感耦合等离子体发射光谱法测定甲基三氧化铈中铍、镁、铝、钾、钙、钛、铬、
锰、铁、钴、铜、锌和钼

.....赵慧、郁丰善、李显

快速分析锂电正极材料中的杂质含量

.....肖伶俐、刘佩、何小毛、吴清国

微波消解等离子发射光谱法测定催化裂化原料油中铁、铜、镍、钒

.....李群英、张岩、于宏伟

湖州土壤重金属污染趋势预测及环境容量评价

.....陈江、吴杰、杨国祥

光谱载体氯化锂对 ICP-OES 法测定铅锰的影响研究

.....陈江、杨晓红、叶敏、何晔波、张海宾

ICP-OES 利用多谱拟合测定钢中铌

.....刘钢耀、乔宇、王宴秋

电感耦合等离子体发射光谱法测定高温合金中贵金属元素

.....庞晓辉、高颂、高帅、房丽娜、白雪峰、王桂军

电感耦合等离子体发射光谱法测定钛合金中贵金属元素

.....耿小颖、庞晓辉、高颂

ICP-OES 法测定水体中 Cu 含量的不确定度评定

.....梁高锋

铝合金中锌含量测定时不确定度的评定

.....关宁昕、文宏渊



3、ICP-MS

防腐高效反应釜- ICP-MS 测定生物体中 As、Hg 等 9 种微量元素

.....殷学博、曾志刚、王晓媛

电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿配方乳粉中的钼

.....张越、李鑫、章舒祺、张东雷、陈小珍

DRC-ICP-MS 同时测定地下水中主量、微量金属元素

.....张江义

利用 HPLC-ICP-MS 测定花茶中砷形态

.....倪张林、汤富彬、屈明华、莫润宏、沈丹玉

ICP-MS 测定普碳钢中痕量元素砷

.....丁美英

微波消解-ICP-MS 测定五氧化二钒中 10 种杂质元素

.....成 勇

电感耦合等离子体质谱法用于空气中痕量铅、镉同时测定的方法研究

.....陈曦、丁亮、何公理、徐东群、林少彬

电感耦合等离子体质谱法测定锑的含量



.....潘雷明、杨琳、周侃

ICP-MS 测定钢中痕量元素 Al、B、Mn、Ti 和 Mo

.....丁美英、王宴秋、周景涛

ICP-MS 测定钢中 La、Ce、Pr、Nd 和 Sm

.....丁美英、郝英、王宴秋

电感耦合等离子体质谱法测定硅铁中的杂质元素

.....亢德华、于媛君、顾继红、杨丽荣、王铁

ICP-MS 测定钢中铌

.....丁美英

纯氧-动态反应池技术在高浓度 Eu 基体中微量 Tm 检测中的运用

.....张杨



悬浮进样-标准加入-石墨炉法直接测定乳粉中锰的含量

潘雷明^{1*} 许荣年² 赵红波¹ 丁双华¹ 金鑫¹ 张奕宁¹

1 浙江公正检验中心有限公司 浙江杭州 310009;

2 浙江赞宇科技股份有限公司 浙江杭州 310009

摘 要 通过采用悬浮进样-标准加入-石墨炉法测定乳粉中锰的含量,建立了一整套检验方法,包括预处理过程和结果分析。简化了预处理步骤,有效控制了样品空白,标准加入法消除了标准溶液和样品基体不一致带来的误差,使得试验效率和质量得到大幅提升,并且大大提高了检出限。方法检出限 ($n=11$, $k=3$) 为 $0.02\mu\text{g/L}$,精密度 ($n=6$) 为 4.6% ,回收率为 $85\%\sim 102\%$,线性良好,相关系数大于 0.99 ,方法准确、可靠、快速,适用于日常检测。

关键词 悬浮进样; 标准加入法; 锰; 石墨炉; 检出限

Slurry Sampling- standard addition -graphite furnace method to determine the content of manganese in milk

PAN Lei-ming

1. Zhejaing Gongzheng jianyanzhongxin Co., LTD 310009 China;

2. Zhejaing Zanyu Technology Co., LTD 310009 China)

Abstract By using Slurry Sampling- standard addition -graphite furnace method to determine the content of manganese in milk, established a set method of inspection, including pretreatment process and result analysis. Simplified the preprocessing step, effectively control the sample blank, Standard addition method to eliminate the standard sample matrix solution and the errors caused not consistent ,made the efficiency and quality have been dramatically, and greatly improve the detection limit. Methods detection limit ($n = 11$, $k = 3$) is 0.02 ug/L , precision ($n = 6$) is 4.6% , and the recovery is $85\% \sim 102\%$, linear good, correlation coefficient is greater than 0.99 , the method is accurate, reliable, rapid, suitable for daily detection

Key words Slurry Sampling; standard addition method; Mn; Graphite furnace ; detection limit

中图分类号: R155.5

文献标识码: A

锰是人体健康不可缺少的元素,平衡膳食中的必须组分,但过量的锰亦会造成锰中毒,

作者简介: 潘雷明 (1982—), 男 (汉), 工程师, 本科, 主要从事原子光谱和质谱分析以及理化分析
E-mail: panleiming19820815@126.com



影响大脑组织及体内胰岛素和糖的代谢^[1]。目前,我国婴幼儿乳粉中规定锰含量为 0.25~24.0ug/100KJ^[2]。常用的检测方法有火焰原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体光谱法等^[3-5],样品消解方法有干法灰化^[6]、湿法消解^[6]、微波消解等^[7]。在测定低含量样品时,这些方法都无法很好的控制空白而达到检测要求。近年来悬浮液直接进样技术发展迅速,Headridge 和 Orobenski^[8-9] 等对悬浮液直接进样技术已有论述,该试验采用悬浮液直接进样技术结合标准加入法^[10]扣除基体效应^[11],使用石墨炉自动升温平台技术^[12]测定样品,得到结果准确,快速,此方法具有更低的检出限。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

硝酸(优级纯),曲拉通(色谱纯),硝酸钡(色谱纯),磷酸二氢铵(色谱纯),营养琼脂(色谱纯),三乙醇胺(色谱纯),硝酸镁(色谱纯),Mn 标准溶液(1000mg/L),Mn 标准溶液(20ug/L),奶粉:市场购买

1.2 仪器与设备

PE AA800 原子吸收光谱仪:美国 PerkinElmer;分析天平:赛多利斯科学仪器有限公司,感量 0.1mg;恒温水浴锅:上海精宏实验设备有限公司;超声振荡器 KS300E1:宁波海曙科生超声设备有限公司

1.3 实验条件

1.3.1 石墨炉升温条件

表 1 石墨炉升温程序

Table1 Graphite furnace heating process

步骤	温度(℃)	升温时间(S)	保留时间(S)	内部气流	气体类型
1	110	1	30	250	正常
2	130	15	30	250	正常
3	1300	10	20	250	正常
4	1900	0	5	0	正常
5	2450	1	3	250	正常

1.3.2 标准加入法编写条件

表 2 标准加入法条件

Table2 Standard addition method conditions

序号	识别码	浓度 (ug/L)	自动取样器 位置	储备液 (uL)	稀释液 (uL)
校准空白	blank	0	141	16	16
加入 1	calib1	5.000	1	4	12
加入 2	calib2	10.00	1	8	8
加入 3	calib3	15.00	1	12	4
加入 4	calib4	20.00	1	16	0



1.3.3 仪器基本条件

表 3 仪器基本条件

Table3 Standard addition method conditions

样品体积	16 uL	基体改进剂	硝酸钡	注入温度	20°
稀释液体积	16 uL	曲线方式	标准加入 标准曲线法	校准方式	简单线性
基体改进剂体积	5 uL	进样体积	37uL	取样速度	90%
重复次数	2 次	BOC 时间	2S	进样速度	100%

1.4 分析步骤

1.4.1 样品预处理

称取试样 0.5g 于 50ml 容量瓶中，加入 0.1%曲拉通溶液定容至 50ml。放入 60° 水浴锅中加热半小时，再放到超声振荡器中超声振荡 10~20 分钟。肉眼看溶液应该呈均一乳浊状，无沉淀。当天及时测定，避免样品沉降。

2 结果与分析

2.1 基体干扰

石墨炉原子吸收光谱分析中的干扰主要来源于基体，样品基体蒸发，在短波长范围出现分子吸收或光散射，产生背景吸收^[13]。本研究中奶粉样品属于直接溶解进样，如采用标准曲线法，存在标液与样品基体不一致的情况，造成测定结果的偏离，故采用标准加入法以消除标准溶液和样品基体不一致而带来的误差。

2.2 悬浮液的选择

对于固体粉末样品的悬浮液，必须保证在一定时间内颗粒在液体介质中分散均匀，稳定的悬浮液体系是我们进行试验的前提，为此对乳化剂的稳定效果进行了比较研究。避免过高的粘度对进样体积精度的影响，本文对 0.1%营养琼脂，0.1%曲拉通，0.1%三乙醇胺三种乳化剂进行了试验比较，为比较观察三种乳化剂的稳定效果，分别用三种乳化剂溶液溶解并定容样品至 50ml，静置放置不同时间后，分别取溶液上下层各 25ml，进行烘干恒重，并计算上下半层悬浮液的干物质含量比值，结果见表 4

表 4 乳化剂的稳定性试验

Table 4 Emulsifier stability test

	10min	30min	60min	90min	120min
0.1%营养琼脂	1:1.01	1:1.02	1:1.05	1:1.12	1:1.16
0.1%曲拉通	1:1.01	1: 1.01	1:1.02	1:1.05	1:1.06
0.1%三乙醇胺	1:1.02	1:1.03	1:1.08	1:1.14	1:1.19

从表 4 可以看出 0.1%曲拉通溶液相比较其他两个溶液在 120min 内具有更好的稳定性，未见明显分层，故选择 0.1%曲拉通溶液作为悬浮液体系。

2.3 基体改进剂的选择



悬浮液进样的缺点是基体干扰比较严重,为了抑制共存组分的干扰,提高锰的灰化温度和测定灵敏度,必须使用基体改进剂。通过对 1%磷酸二氢铵、0.1%硝酸镁、0.1%硝酸钡、以及 0.1%硝酸镁加 0.1%硝酸钡的混合溶液等四种不同试剂的比较试验,各个基体改进剂的效果见图 1 和图 2。

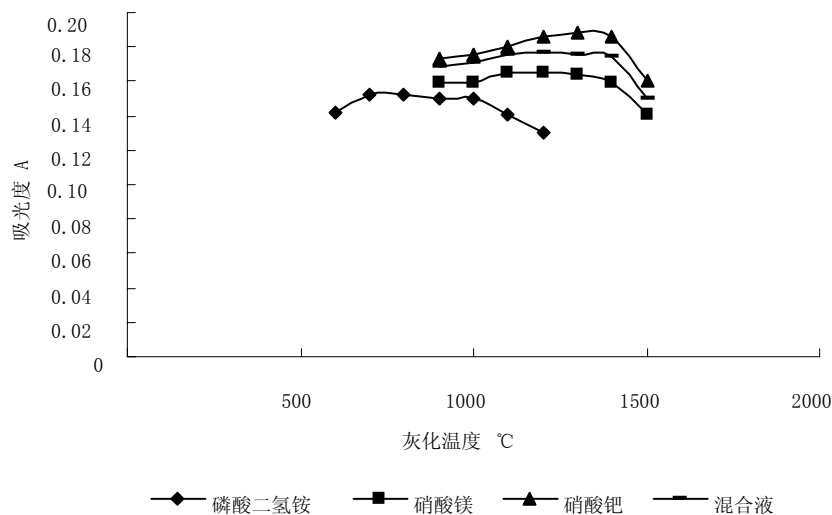


图 1 不同基体改进剂的灰化曲线

Figure 1 Different matrix modifier ashing curve

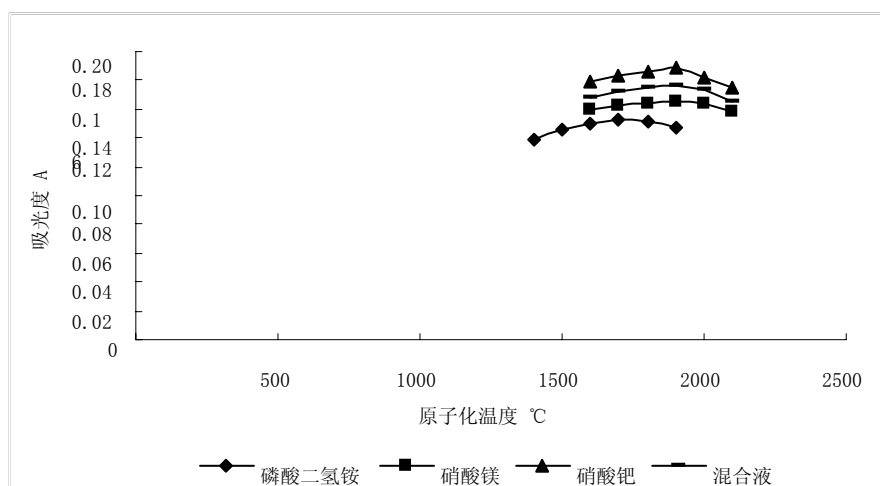


图 2 不同基体改进剂的原子化曲线

Figure 2 Different matrix modifier of the atoms of the curve

通过图 1 和图 2 发现,硝酸钡可以提供更高的灰化温度和灵敏度,同时保证被测物质不损失。

2.4 工作曲线线性范围及方法检出限

按试验方法进行标准曲线的测定,标准曲线浓度点分别为 2.5ug/L, 5.0ug/L, 7.5ug/L, 10ug/L, 得到工作曲线线性良好,相关系数大于 0.995。同时取其 11 次空白测定值的 3 倍



标准偏差为方法检出限，得到方法检出限为 0.02ug/L。

2.5 精密度和回收率实验

称取 6 份样品按试验方法进行测定，取样量为 0.50g，精确到 0.01g，同时进行 3 个不同梯度的加标试验。测定结果见表 5。

表 5 精密度和回收率实验

Table 5 Precision and recovery experiment					
样品编号	样品含量 (mg/kg)	加标量(ug)	测定总量 (mg/kg)	回收率(%)	RSD(%)
1	0.572	0.1	0.747	87.5	4.6
2	0.550	0.1	0.722	86.0	
3	0.542	0.5	1.52	97.8	
4	0.500	0.5	1.42	92.0	
5	0.521	2.0	4.40	97.0	
6	0.550	2.0	4.43	97.0	

2.6 方法的准确度

分别按本试验方法和 GB / T5413. 21-2010 规定的两个方法对奶粉标准物质进行测定比较，查看该方法的准确度。结果见表 6。

表 6 方法的精密度和准确度 (n=3)

Table 6 Precision and accuracy of the method (n=3)							
元素	本试验方法 (mg/kg)	RSD(%)	国标原子 吸收法 (mg/kg)	RSD(%)	国标电感耦合等离子 体发射光谱法 (mg/kg)	RSD(%)	证书值及不 确定度(mg/kg)
Mn	0.53	4.5	0.62	11.2	0.64	9.2	0.51 (0.17)

2.7 分析要点

- 1) 通过实验证明，低灰化温度会引起共存物质的干扰，造成背景过高。
- 2) 需要选择合适的基体改进剂，提高灰化温度，消除有机物质的干扰。
- 3) 由于样品粘度较高，需要调低取样速度，以防止吸入空气，造成取样不准确。
- 4) 确保样品混合均匀并及时测定，避免样品长时间放置，造成样品分层。
- 5) 锰有邻近线，应选择窄的狭缝宽度，一般选择 0.2nm。
- 6) 必须选择简单线性校准方式，否则测量读数不准确。

3 结论

试验结果表明：采用悬浮进样-标准加入-石墨炉法测定奶粉中的锰，避免了干法或湿法消化样品可能引起的污染和损失。具有准确、快速、稳定的特点，其回收率为 85%~102%，具有较高的精密度和较低的检出限，符合日常奶粉中锰的检测工作。



参考文献

- [1] 许春向. 现代卫生化学[M]. 人民卫生出版社, 2000: 275-280
- [2] GB10767-2010 较大婴儿和幼儿配方食品[S]
- [3] 王继池. 石墨炉原子吸收直接测定原油中痕量钒镍[J]. 理化检验—化学分册, 2000, 36(1): 34.
- [4] 王小茹. 电感耦合等离子体质谱应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:1-5
- [5] GB / T5413. 21-2010 婴幼儿配方食品和乳粉钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定[S].
- [6] 刘俊妮, 翟育忠. 尿锰采用还原钼基体改进剂的石墨炉原子吸收法测定[J]. 职业与健康, 2004, 20(1): 49
- [7] 曹惠君, 郭蒙京. 氯化钼作基体改进剂—石墨炉原子吸收光谱法测定尿铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(4): 447.
- [8] Hoadridge, J. B., Spectrochim. Acta, 1980, 35B, 785.
- [9] Grobe-ski, Z., Lthmann, R., Tamm, R., Welz, B., Microchim. Acta, 1982, 1, 115.
- [10] 张欣, 王佳祥 标准加入法测量露酒中的锰[J]. 酿酒, 2009, , 36(4):78
- [11] 吴谋成 仪器分析[M]. 北京: 科学出版社, 2004:58-62
- [12] 张扬祖 原子吸收光谱分析应用基础[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 33-35
- [13] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 FM1. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 331—334.



石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品中痕量镉

蒋小良¹ 王斌² 黄钧¹

1 江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000;

2 东莞出入境检验检疫局, 广东 东莞 523000

摘 要 建立了石墨炉原子吸收光谱法测定皮革及其制品中痕量镉的试验方法。样品经浓硫酸和过氧化氢湿法消解, 以硝酸镁为基体改进剂, 试验了石墨炉原子吸收法测定镉的最佳仪器条件。在选定的最优测试条件下, 镉的检出限为 $0.053 \mu\text{g/L}$, 样品加标回收率为 $96.2\% \sim 105.6\%$, 相对标准偏差小于 3.2% 。用于皮革及其制品中痕量镉的测定, 结果满意。

关键词 石墨炉原子吸收光谱法; 皮革制品; 镉; 硝酸镁

据统计, 2010年欧盟累计召回57项中国出口鞋类, 其中由于生态环保原因被召回的共52项, 占全部被通报鞋类产品的91.2%, 对比分析欧盟召回鞋类的不合格原因, 发现两大质量问题已成为欧盟等国外发达国家关注的重点。首先是对儿童鞋的安全性关注度越来越高, 其次是对鞋类“生态环保”要求越来越高。随着人们消费意识的增强, 生态产品已经成为国际鞋业竞争的新热点。然而我国对生态鞋类的开发起步晚, 暂不能完全跟上国际步伐。从召回数据来看化学不安全项目占全部召回的九成以上, 主要是因为富马酸二甲酯超标, 重金属镉、铅、六价铬等超标。显然, 化学物质超标已经成为制约我国鞋类出口的最大技术壁垒, 也是摆在鞋类出口企业面前亟待解决的“生态环保问题”。本文研究了石墨炉原子吸收光谱法测定皮革及其制品中痕量镉的检测方法, 为出口欧盟等国家地区的皮革制品质量安全提供技术支持, 同时也为国内市场鞋类产品的检验监管提供技术保障。

金属镉的毒性较低, 但其形成镉化合物后毒性很大, 由于皮革制品中的镉基本上以化合物存在, 而且镉的化合物水溶性很强, 所以皮革制品中的镉化合物可通过汗液的浸渍进入人体, 危害身体健康, 镉化合物最严重的健康效应是对骨骼的影响, 20世纪60年代发生在日本著名的痛痛病就是因为人体内吸入过量的镉化合物引起, 其主要特征是骨软化和骨质疏松; 其次镉可直接抑制含巯基酶, 也可导致去甲肾上腺素、胰腺胆碱水平下降, 对脑代谢产生不利影响^[1,2]。目前测定皮革中镉的方法主要有: 火焰原子吸收光谱法^[3,4]、石墨炉原子吸收光谱法^[5]、氢化物发生-原子荧光光谱法^[6,7]、氢化物发生-原子吸收光谱法^[8]、阳极溶出伏安法^[9]等。本文在优化石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品中痕量镉的基础上, 着重研究了基体改进剂和酸度对测试的影响, 选择了石墨炉最佳的灰化温度和原子化温度。对该方法的准确性及有效性进行了系统试验研究, 建立了石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品中痕量镉的方法。



1 实验部分

1.1 仪器装置和工作条件

AA800 火焰/石墨炉全自动切换原子吸收光谱仪, 带 AS800 型自动进样器 (美国 PerkinElmer 公司), 镉空心阴极灯 (北京有色金属研究总院), THGA 石墨管 (美国 PerkinElmer 公司), EH20B 微控数显电热板 (LabTech 公司), Synergy UV 超纯水系统 (美国 Millipore 公司)。

仪器工作条件: 测定波长 228.8nm, 灯电流 8 mA, 光谱通带 0.7nm, 读数方式: 吸收峰面积, 进样量 20 μ L, 采用塞曼扣背景, 标准溶液母液浓度为 10 μ g/L, 自动进样器进样。

1.2 主要试剂

镉标准溶液: 1000 mg/L (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院), 用2%的硫酸溶液稀释到1mg/L, 作为镉标准储备液; 硫酸, 过氧化氢, 硝酸镍, 硝酸镁, 磷酸氢二铵。

硝酸镍溶液: 准确称取3.824 g硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 于1000 mL容量瓶中, 用水溶解后定容至刻度, 溶液中硝酸镍的浓度为2.5 g/L;

硝酸镁溶液: 称取2.500 g硝酸镁于1000 mL容量瓶中, 用水溶解后定容至刻度, 溶液中硝酸镁的浓度为2.5 g/L

磷酸氢二铵溶液: 称取10.00 g磷酸氢二铵于1000 mL容量瓶中, 用水溶解后定容至刻度, 溶液中磷酸氢二铵的浓度为10 g/L;

1.3 样品处理测定

取皮革样品一份, 将其剪成2 mm $\times$ 2 mm小块, 精密称取0.5000 g (精确到0.0001g) 于250 mL烧杯中, 按照标准EN 1122^[10]对样品进行处理, 加入5mL浓硫酸, 于电热板上加热使有机物炭化至有大量白烟冒出, 继续加热15min后, 然后常温下冷却10 min, 分四次每次5mL缓慢加入过氧化氢, 继续加热10 min, 然后冷却5 min, 再缓慢加入5 mL过氧化氢, 继续加热, 如果仍残留有机物, 重复上述步骤继续加入5 mL过氧化氢加热至有机物残留消失, 冷却至室温, 用水慢慢稀释, 转移到250 mL容量瓶中, 用水分3次清洗烧杯, 转移到250 mL容量瓶中, 再加入5 mL硝酸镁溶液, 用水定容至刻度, 摇匀静置, 如果有不溶物存在, 应采用干滤膜过滤后, 在选定的条件下用石墨炉原子吸收光谱仪测试, 进样量为20 μ L, 塞曼扣背景, 以吸收峰面积信号进行定量分析, 同时按上述操作步骤做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

在石墨炉原子吸收光谱法测试中, 石墨炉升温程序的选择直接影响到样品中镉测定结果的稳定性, 一般选择干燥的温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ ~130 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10~20 s, 可以克服样品在石墨管中溅跳和赶酸, 分别试验了选择了最佳灰化温度和最佳原子化温度, 具体试验过程如下: 选定其他条件不变, 采用硝酸钡作为基体改进剂, 选择灰化温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 、



400℃和 500℃进行试验，结果见表 1。

表 1 灰化温度对吸收峰面积的影响

灰化温度 (℃)	200	300	350	400	500
吸收峰面积	1.025	1.368	1.596	1.532	1.514

由表1可见，随着灰化温度升高，镉的吸收峰面积逐渐变大，当灰化温度达到350℃时，吸收峰面积达到最大值，灰化温度继续升高，吸收峰面积反而变小，所以试验选择灰化温度为350℃。

选定其他条件不变，采用硝酸镁作为基体改进剂，选择原子化温度为 1700℃、1800℃、1900℃、2000℃和 2100℃进行试验，结果见表 2。

表 2 原子化温度对吸收峰面积的影响

原子化温度 (℃)	1700	1800	1900	2000	2100
吸收峰面积	1.455	1.527	1.605	1.487	1.359

由表2可见，随着原子化温度升高，镉的吸收峰面积逐渐变大，当原子化温度达到1900℃时，吸收峰面积达到最大值，继续升高原子化温度，吸收峰面积变化很小，所以试验选择原子化温度为1900℃。

在选择的灰化温度和原子化温度下测试，吸收峰面积值稳定，所以选定的具体石墨炉升温程序见表 3

表 3 石墨炉升温程序

参数	温度 (℃)	斜坡升温时间 (s)	保持时间 (s)	氩气流量 (mL/min)	读数
干燥	110	1	30	250	No
	120	15	30	250	No
灰化	350	10	20	250	No
原子化	1900	0	5	0	Yes
净化	2450	1	3	250	No

2.2 基体改进剂的选择

石墨炉原子吸收光谱法测定过程主要包括干燥、灰化和原子化 3 个阶段，其中在灰化和原子化阶段会发生基体干扰，因此在选择合适的基体改进剂可以明显提高样品的灰化效率和待测元素的原子化效率。常用做石墨炉原子吸收光谱法测定镉的基体改进剂有磷酸氢二铵、硝酸镁、硝酸镍、磷酸和抗坏血酸等，试验了 10 g/L 的磷酸氢二铵溶液、2.5 g/L 的硝酸镁溶液和 2.5 g/L 的硝酸镍溶液作为基体改进剂，结果表明，硝酸镁在同样的灰化温度下，能很好的稳定镉，使得镉在灰化时几乎没有损失，克服了基体的干扰，提高了镉的检测灵敏度。资料表明，硝酸镁的加入会提高灰化效率，是因为它可以使样品中大部分杂质都变为硝酸盐，从而降低了干扰物质的气化温度，使之在灰化阶段完全消失。所以本实验选择 2.5 g/L 的硝酸镁溶液作为基体改进剂。

2.3 酸度的影响



石墨炉原子吸收光谱法测定镉含量时，一般在酸性条件下进行，不同类型的酸及酸度对镉的灵敏度有很大的影响，所以需要保证标准溶液与样品溶液必须在同一种酸及酸度相同条件下测定，才能得出准确的吸收峰面积，考虑到样品处理过程中用到硫酸，试验了硫酸在 0.5%~5.0%（体积分数，下同）对镉标准溶液测试的影响，结果发现酸度在3.0%以下对镉的吸收峰面积没有显著影响，考虑到样品处理加入浓硫酸的体积及延长石墨管的使用寿命，所以本实验选择酸度为2.5%。

2.4 标准工作曲线

精密移取1 mL镉标准储备液于100 mL容量瓶中，加入2 mL硝酸镁溶液，再加入1 mL硫酸，用水稀释至刻度，摇匀后静置，溶液中镉的浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 。采用仪器配置的自动进样器稀释成0、2.0、4.0、6.0、8.0、10 $\mu\text{g/L}$ 标准系列。在选择的试验条件下，波长228.8 nm，灯电流8 mA测定镉的吸收峰面积，以吸收峰面积为纵坐标（y），浓度为横坐标（x），在0~10 $\mu\text{g/L}$ 含量范围内呈线性关系，标准工作曲线回归方程为 $y=0.1598x+0.0012$ ，曲线的相关系数 $r = 0.9997$ 。

2.5 检出限和精密度

根据IUPAC 提出的原子吸收方法检出限的定义规定：检出限用除待测元素以外的全部试剂做空白溶液，以测定结果相对标准偏差的3倍为方法检出限。本试验使用试剂空白连续测定11次，相对标准偏差 $s=0.0028$ ，标准曲线斜率 $b= 0.1598$ ，检出限 $D.L= 3 \times s/b = 3 \times 0.0028/0.1598=0.053 \mu\text{g/L}$

在最佳测定条件下，连续测定2.0、5.0、8.0 $\mu\text{g/L}$ 镉的标准溶液各7 次，方法的精密度（RSD）在1.8%~3.2%之间。

2.6 加标回收率试验

按照1.3节对皮革样品进行处理，加入不同浓度的镉标准溶液，用石墨炉原子吸收光谱法检测，按照1.4进行计算回收率，结果见表5。

表 5 样品测定及回收率试验

Tab. 5 Determination results of samples and recovery test					
样品编号	($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				回收率 R/%
	试液含量	加标量	测定值	回收量	
1	2.535	2.0	4.458	1.923	96.2
2	3.224	2.0	5.336	2.112	105.6
3	4.165	5.0	9.279	5.114	102.3
4	4.852	5.0	9.765	4.913	98.3

从表 5 结果可见，对 2.0 $\mu\text{g/L}$ 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的镉进行加标，所得回收率在 96.2%~105.6%之间。



3 结语

本文建立了石墨炉原子吸收光谱法测定皮革及其皮革制品中痕量镉的方法,样品加标回收率在96.2%~105.6%之间,相对标准偏差小于3.2%,方法检出限为0.053 $\mu\text{g/L}$,本法操作方便、快速,是一种高灵敏度和高选择性的测定皮革及其皮革制品中痕量镉的好方法,可作为进出口皮革的质量把关提供技术支持,目前该方法已用于实际检测工作。

参考文献

- [1] 魏筱红, 魏泽义. 镉的毒性及其危害[J]. 公共卫生与预防医学, 2007, 18 (4): 44-46
- [2] 韩 磊, 张恒东. 铅、镉的毒性及其危害[J]. 职业卫生与病伤, 2009, 24 (3): 173-177
- [3] 俞旭峰. 皮革中铅镉含量的测定[J]. 中国皮革, 2002, 23(31): 47-48
- [4] 俞旭峰, 华菡倩. 微波消解火焰原子吸收光谱法测定皮革中的铅和镉[J]. 化学分析计量, 2004, 13 (3): 34-35
- [5] 蒋瑾华, 刘江晖, 陈斌, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品中铅、镉和铬[J]. 光谱实验室, 2002, 19 (5): 702-704
- [6] 刘天平, 孙红英, 刘宏江. 化学蒸气发生-原子荧光光谱法测定皮革和纺织品中可溶性痕量镉[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12 (2): 139-143
- [7] 孙红英, 刘天平. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定纺织品和皮革中微量镉[J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(2): 144-147
- [8] 蒋小良, 邓小文, 张海娟, 等. CV-AAS 快速测定皮革中痕量镉[J]. 西部皮革, 2011, 33 (8): 55-57
- [9] 全桂香, 严金龙. 微波消解-阳极溶出伏安法测定皮革中镉含量[J]. 化工时刊, 2007, 21 (9): 36-37
- [10] EN 1122-2001 Plastics - Determination of cadmium - Wet decomposition method; German version[S].



2009 年杭州市食品中重金属污染水平研究

金铨 王姝婷 杨忠乔 吴龙 任韧 王菁

杭州市疾病预防控制中心, 杭州 310021

摘要 **目的** 了解浙江省杭州市食品中重金属污染现状。**方法** 参照建立全国食品污染物监测系统和全球食品污染物检测规划 (GEMS/FOOD) 中推荐的检测项目, 对杭州地区销售的 12 大类共 130 份食品进行了铅、镉、汞的监测, 对馒头和油条等面制品进行铝的监测。**结果** 2009 年杭州市食品中铅、镉、汞、铝四种重金属检出率分别为 83.85%、98.46%、75.38% 和 100%, 对照国家标准总超标率分别为 3.08%、8.89%、0.00% 和 20%。**结论** 2009 年杭州市食品中重金属污染状况总体较好, 但仍然需要加强监管力度。

关键词 杭州; 食品; 重金属; 监测

Study of food contaminated with heavy metals in Hangzhou in 2009

JIN Quan WANG Shuting YANG Zhongqiao WU Long REN Ren WANG Jing

Hangzhou Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou 310021, China

Abstract Objective To investigate the food contamination with heavy metals in Hangzhou, Zhejiang. **Method** In the light of the establishment of the national food pollutant monitoring system to monitor pollution and global food planning (GEMS/FOOD) recommended monitoring of the project, three heavy metals including lead, cadmium and mercury in local food-130 samples from 12 categories, was monitored, as well as aluminum in steamed bread. **Results** The positive rates of lead, cadmium, mercury and aluminum in food of Hangzhou were 83.85%、98.46%、75.38% and 100%, respectively, and the exceeding rate of four heavy metals according to GB were 3.08%、8.89%、0.00% and 20%, respectively. **Conclusion** The pollution of heavy metal in Hangzhou food is not serious, however, to further strengthen supervision in food contamination is necessary.

Keywords Hangzhou; Food; Heavy metals; Monitor

食品安全问题是当前我国食品生产与供给中最受关注的问题, 随着我国工业的快速发展, 环境中的水污染, 空气污染, 土壤污染日益严重, 其中重金属污染以隐蔽的方式严重威胁到食品安全^[1]。为了掌握杭州市食品中重金属的污染状况, 预防食源性疾病的发生, 为全国食品污染物监测提供基础数据, 我中心参照全国食品污染物监测系统和全球食品污染物检测规划 (GEMS/FOOD) 中推荐的检测项目^[2], 对杭州市各类食品进行了化学污染物的监测和分析, 现将杭州市食品中重金属的监测结果汇总如下:



1 材料与方法

1.1 监测项目

重金属，包括铅、镉、汞、铝。

1.2 样品的采集

采样要求、方法、数量均参照《全国食品污染物监测工作手册》^[3]进行。选择本地农贸市场、超市、食品店等地采样，记录采样时间、产地、采集地等相关记录，采样的种类和数量能够反应食品的卫生质量和满足检验项目对样品的需要。

1.3 监测样品

样品种类及监测数量为：大米 10 份（2009 年新米）、淡水鱼 10 份（鲫鱼，草鱼等）、淡水软体类 10 份（螺丝，河蚌）、淡水甲壳类 10 份（湖蟹，河虾等）、猪肾 5 份、猪肝 5 份、皮蛋 10 份、蔬菜 30 份、茶叶 20 份（绿茶）、鲜食用菌 10 份（香菇，金针菇等）、干食用菌 10 份（黑木耳，干茶树菇等）、馒头 5 份、油炸面食品 10 份（油条，油饼）。

1.4 主要仪器设备

原子吸收分光光度仪（美国 PE 公司，AA800）

1.5 检测方法

铅：GB/T5009.12-2003《食品中铅的测定》第一法；镉：GB/T5009.15-2003《食品中镉的测定》第一法；汞：GB/T5009.17-2003《食品中总汞及有机汞的测定》第一法；全国食品污染物检测手册》中面制品中铝的测定方法。

1.6 判定标准

GB2762《食品中污染物限量卫生标准》^[4]。

1.7 实验室质量控制

为确保监测数据的准确性和可比性，各项检验方法均按照国家标准方法进行分析。实验室参加浙江省疾病预防控制中心等组织的各类理化实验室能力对比质控考核，成绩合格。

2 结果

2.1 食品中铅的监测结果

对 12 大类食品的 130 份样品进行铅含量的测定，检出 109 份，总检出率为 83.85%。在 12 大类样品中，大米、淡水软体类、猪肾、猪肝、叶菜类蔬菜、茶叶、鲜食用菌、干食用菌样品中铅含量均符合国家标准；淡水鱼、淡水甲壳类、皮蛋样品的超标率均为 10%，根茎类蔬菜的超标率为 5%。130 份样品的总超标率为 3.08%。具体结果见表 1：

表 1 各类食品中铅含量的监测结果

样品种类	样品数（个）	检出数（个）	平均值(mg/kg)	超标数（个）	超标率
大米	10	8	0.037	0	0
淡水鱼	10	3	0.198	1	10%
淡水软体类	10	10	0.35	0	0



淡水甲壳类	10	10	0.35	1	10%
猪肾	5	4	0.023	0	0
猪肝	5	3	0.033	0	0
皮蛋	10	10	0.96	1	10%
根茎类蔬菜	20	20	0.067	1	5%
叶菜类蔬菜	10	4	0.02	0	0
茶叶	20	20	1.15	0	0
鲜食用菌	10	7	0.032	0	0
干食用菌	10	10	0.77	0	0

2.2 食品中镉的监测结果

对 12 大类食品的 130 份样品进行镉含量的测定，检出 128 份，总检出率为 98.46%。130 份样品中，淡水甲壳类、猪肝、叶菜类蔬菜和鲜食用菌样品中镉含量均符合国家标准；淡水软体类的超标率最高为 30%、猪肾样品超标率为 20%、淡水鱼、大米和根茎类蔬菜样品的超标率均为 10%。皮蛋、茶叶、干食用菌样品暂无限量相应标准。具体监测结果见表 2：

表 2 各类食品中镉含量的监测结果

样品种类	样品数 (个)	检出数 (个)	平均值 (mg/kg)	超标数 (个)	超标率
大米	10	10	0.104	1	10%
淡水鱼	10	10	0.046	1	10%
淡水软体类	10	10	0.79	3	30%
淡水甲壳类	10	10	0.13	0	0
猪肾	5	5	0.40	1	20%
猪肝	5	5	0.06	0	0
皮蛋	10	10	0.0042	—	—
根茎类蔬菜	20	19	0.076	2	10%
叶菜类蔬菜	10	9	0.069	0	0
茶叶	20	20	0.34	—	—
鲜食用菌	10	10	0.024	0	0
干食用菌	10	10	0.19	—	—

注：“—”表示无相应限量标准

2.3 食品中汞的监测结果

对 12 大类食品的 130 份样品进行汞含量的测定，检出 98 份，检出率为 75.38%。其中大米、淡水鱼、淡水软体类、淡水甲壳类、猪肾、猪肝样品由于暂无限量相应标准无法判定是否超标，其余样品均符合国家标准。具体监测结果见表 3：

表 3 各类食品中汞含量的监测结果

样品种类	样品数 (个)	检出数 (个)	平均值 (mg/kg)	超标数 (个)	超标率
大米	10	10	0.0088	0	0
淡水鱼	10	10	0.0057	—	—
淡水软体类	10	10	0.012	—	—
淡水甲壳类	10	10	0.01	—	—
猪肾	5	5	0.01	—	—
猪肝	5	3	0.0045	—	—



皮蛋	10	7	0.0046	0	0
根茎类蔬菜	20	11	0.0048	0	0
叶菜类蔬菜	10	8	0.0071	0	0
茶叶	20	13	0.0048	0	0
鲜食用菌	10	3	0.0051	0	0
干食用菌	10	8	0.016	0	0

注：“-”表示无相应限量标准

2.4 食品中铝的监测结果

对超市、食品店和路边摊位所购买的 15 份面食样品进行铝含量的测定，样品检出数为 15，检出率 100%。其中馒头类的平均值为 17.64mg/kg，合格率为 100%(5/5)；油条类的平均值为 154.5，合格率为 70%(7/10)，其中路边摊所购买的油条铝含量超标最高，为国家标准限值的 1-3 倍。

3 讨论

食品中过量的重金属在体内有蓄积作用，对人体健康会造成严重影响，如铅对人体毒性主要表现为神经中毒，对儿童神经发育危害更大，进入肠内可导致腹泻，吸收后可引起肝细胞退行性病变；镉主要造成肾小管功能失调，骨质疏松和疼痛；汞会破坏人的中枢神经系统，造成生殖缺陷以及其它一些对身体不利的危害^[5]。

从本次监测结果来看，杭州市主要食品中铅、镉、汞、铝四种重金属含量多数符合国家标准。铅、镉、汞、铝四种重金属检出率分别为 83.85%、98.46%、75.38%和 100%，总超标率（暂无相应国家限量标准的样品不计入其中）分别为 3.08%、8.89%、0.00%和 20%。其中铅超标率相对较低，淡水鱼、皮蛋和根茎类蔬菜各有一个超标样品；镉超标率最高的样品种类为淡水软体类，超标率为 30%；铝的检测中 5 份馒头类食品没有超标样品，但是油条的超标率为 30%（3/10）。

食品污染监测是一项长期由政府支持的系统工程，需要多个部分的共同参与。此项工作以社会效益为主，不仅使政府能及时掌握食品的污染动态，向公众提出食品危险预警，也能够提高实验室的技术水平。从监测结果来看，2009 年杭州市食品中重金属污染状况总体较好，但仍然需要加强监管力度，尤其是农贸市场、个体商贩的监管，以此预防食源性疾病的发生，保障食品安全和公众健康。

参考文献

- [1] 王明强. 重金属污染对食品安全的影响及其对策[J]. 中国调味品, 2009, 34(11):32-37.
- [2] 王茂起, 王竹天, 包大跃, 等. 中国 2000 年食品污染状况监测与分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2002, 14(2):3-8.



- [3] 卫生部卫生监督中心卫生标准处. 食品卫生国家标准及相关法规汇编(上)[M]. 北京:中国标准出版社, 2005:55-64.
- [4] 周晓萍, 张伟阳, 陈志军, 等. 绍兴市动物源性食品重金属污染水平研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(4):898-901.



小龙虾中常见的污染物分析

毛云中 孟元华 周磊 朱鹏飞

江苏省无锡市疾病预防控制中心, 江苏无锡 214023

摘要 目的 了解无锡地区小龙虾中重金属以及五氯酚的污染状况。**方法** 使用石墨炉原子吸收检测小龙虾中的 Pb、Cd, 直接测汞仪检测 Hg 以及液质联用检测五氯酚。**结果** Pb、Cd 在小龙虾虾头的含量远高于虾尾, Hg 元素则相反, 五氯酚均未检出。**结论** 食用小龙虾时最好弃去头部, 以免造成重金属累积中毒。

关键词 小龙虾; 重金属; 五氯酚

Analysis the Familiar Contamination in Crawfish

MAO Yun-zhong MENG Yuan-hua ZHOU lei ZHU Peng-fei

Wuxi Center for Disease Control and Prevention, Wuxi 214023, China

Abstract Objective To assess contents of heavy metals and pentachlorophenol in crawfish of Wuxi. **Methods** The contents of Pb, Cd were detected in crawfish by graphite furnace atomic absorption spectrometry, the content of Hg was detected in crawfish by direct mercury analyzer and the content of pentachlorophenol was detected in crawfish by HPLC-MS. **Results** The contents of Pb, Cd in crawfish head were higher than in crawfish rump, but the content of Hg in crawfish head were lower than in crawfish rump. The pentachlorophenol was not detected. **Conclusion** To avoid cumulative heavy metal poisoning, the crawfish head should be discarded when someone eats crawfish.

Keywords crawfish; heavy metal; pentachlorophenol

小龙虾的学名为克氏原螯虾, 因为其味鲜、色佳、低脂肪、高蛋白, 是当前市场上深受受欢迎的水产食品, 也是长江中下游地区重要的淡水虾, 具有生长快、抗病率强等特点^[1]。但自从2010年夏天, 武汉、南京、苏州^[2]等地先后报道几起疑因食用小龙虾引发横纹肌溶解症和急性肾衰事件后, 人们越来越关心小龙虾的食用安全问题。重金属污染是当今环境污染中的一个重要问题, 而小龙虾喜欢生活在浅滩淤泥这些容易富集重金属污染物的地方^[3]。五氯酚及其钠盐是一种高效、价廉的广谱杀虫剂, 我国曾长期大量用于杀灭钉螺控制血吸虫病^[4]。水中五氯酚属环境有机污染物之一, 易富集于动植物体内, 并能通过食物链进入人体。五氯

作者简介: 毛云中(1953-), 男, 大专, 副主任技师, 主要从事理化检验工作。

通讯作者: 孟元华, E-mail: mengyuanhua1010@126.com

作者单位: 江苏省无锡市疾病预防控制中心, 江苏无锡 214023



酚目前虽已停用,但仍有部分水产养殖户将之作为清塘的基本药物。本实验室采集了无锡市菜市场出售的小龙虾,检测了可食部分Pb、Cd、Hg以及五氯酚含量,为市民安全食用小龙虾

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

PE AA800 原子吸收光谱仪(美国PE公司);DMA80 直接测汞仪(意大利麦尔斯通公司);Agilent 1290 高效液相色谱/API 3200QTrap 串联质谱(美国安捷伦公司/美国AB公司);Pb、Cd、Hg 单元素标准溶液(国家标准物质中心);五氯酚(色谱纯,美国默克公司);超纯水:电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (英国ELGA超纯水设备);MOS 级硝酸(国药集团)。

1.2 样品的采集与制备

2011年6月-9月在无锡菜市场随机购买8批小龙虾样品。将收集的样品清洗干净去壳后,用不锈钢剪刀分头尾两部分取可食部分装入小烧杯中,匀浆备用,结果以鲜重计。

1.3 样品的预处理与测定

Pb、Cd:取5g样品于磁坩埚中,先小火加热至无烟,再移入马弗炉 500°C 灰化6h,冷却后用稀硝酸溶解、过滤,定容到50ml容量瓶中。

Hg:捣匀后的样品直接进样。

五氯酚:试样中的五氯酚残留的测定参照SNT2445-2010的方法,采用碱性乙腈水溶液提取,经MAX固相萃取柱净化,浓缩后定容。

分别准确量取一定量的铅、镉、汞和五氯酚的标准溶液配制成一系列浓度的标准使用液,按仪器所需工作条件,作标准曲线。分别吸取试剂空白和样品,根据其标准曲线求得样品浓度,每个样品测3次。Pb、Cd为PE AA800原子吸收光谱仪石墨炉方式测得,Hg为DMA80直接测汞仪测得,五氯酚为Agilent 1290高效液相色谱/API 3200QTrap串联质谱测得。

2 结果与讨论

2.1 重金属的分析

实验把8份小龙虾样品头尾分开检测,Pb、Cd、Hg含量如表1所示。

表1 小龙虾中不同可食部位Pb、Cd、Hg含量情况(单位mg/kg)

样品	元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8
虾头	Pb	0.120	0.210	0.162	0.181	0.170	0.174	0.174	0.290
	Cd	0.210	0.195	0.145	0.155	0.791	0.124	0.194	0.463
	Hg	0.016	0.016	0.016	0.012	0.022	0.023	0.018	0.027
虾尾	Pb	0.021	0.062	0.021	0.030	0.030	0.016	0.073	0.055
	Cd	0.013	0.017	0.011	0.012	0.105	0.021	0.026	0.024
	Hg	0.050	0.054	0.046	0.033	0.064	0.061	0.056	0.071

本次实验使用的检测方法均通过实验室验证,测量结果的相对标准偏差在10%范围内,



回收率在90-110%范围内。从表1可知本次实验中Pb、Cd、Hg三种重金属检出率为100%，说明这三种重金属均能通过小龙虾的一系列生命活动而进入其体内。实验结果同时表明：Pb、Cd元素在小龙虾虾头含量都比虾尾高，而Hg元素恰好相反；8份样品虾头中Cd的含量均高于“GB 2762-2005食品中污染物限量”^[5]中所规定的国家标准（Cd的限值0.1mg/kg）；Pb、Hg的含量均未超标。

Pb、Cd在小龙虾虾头中含量较高，且Cd的含量均值超过国标规定的限值，这表明无锡及周边地区Pb、Cd有一定的污染，需引起相关部门重视。Hg的含量相对较低，但这些毒性物质在低浓度时对人的危害难以直接度量，这些化学物质的存在是影响人体健康的重要因素之一。因此，为保障人体健康，需加强对无锡及周边地区的水质、土壤重金属污染的防治。

2.2 五氯酚的分析

样品预处理后经液质联用检测，所有小龙虾样品头尾均未检出五氯酚。结果表明，无锡及周边地区水质中五氯酚污染相对较低。

3 结论

无锡市售小龙虾对Cd的富集高于Pb、Hg，且虾头中的重金属含量大多较高，其中Cd的含量已经超过国家标准限值，食用时最好弃去，以免造成重金属累积中毒；而广谱类杀虫剂五氯酚的污染可忽略不计。

参考文献

- [1] 刘必富, 丁瑜, 樊星, 等. 孝感市场小龙虾及提取甲壳素的重金属含量分析. 湖北农业科学, 2010, 49(6): 1458-1460.
- [2] 孙苏. 一起食用小龙虾引起横纹肌溶解症的调查. 职业与健康, 2011, 27(7): 778.
- [3] 李仁铸, 唐红, 孟强, 等. 沱江内江段福寿螺中重金属调查. 内江师范学院学报, 2010, 25(4): 40-41.
- [4] 靳艺, 许晓国, 唐宏兵, 等. 水中五氯酚残留的快速连续测定法. 职业与健康, 2011, 27(1): 35-36.
- [5] GB2762-2005, 食品中污染物限量[S].



石墨炉原子吸收法测定明胶空心胶囊中的铬

王云 蒋忠塘 吴婷婷

山西省晋城市疾病预防控制中心

摘要 目的 探讨石墨炉原子吸收法对明胶空心胶囊中铬的测定。**方法** 《中国药典》2010 年版和《食品中铬的测定》GB/T5009.123-2003 方法采用石墨炉原子吸收法测定铬含量。**结果** 铬浓度在 $0\mu\text{g/L}$ ~ $50\mu\text{g/L}$ 线性范围内具有良好的线性关系, $r=0.9994$ 其 RSD 在 1.41%~4.22%之间; 加标回收率在 97.9%~102.5% 之间。**结论** 通过这一方法, 药用胶囊中的微量铬能被准确检出。

关键词 明胶空心胶囊; 铬含量; 石墨炉原子吸收法

《中国药典》2010 年版规定食用明胶须测重金属, 工业明胶可以使用皮革、有传染病的原料进行工业提纯。动物皮、骨熬制的食用明胶、药用明胶铬含量就很低, 而工业明胶的铬含量就比较高。药用明胶是空心胶囊主要原料, 它的安全性决定了空心胶囊的安全。在食品行业中, 现行的《食品添加剂明胶》国家标准 GB6783-1994 中规定, 食用明胶铬含量分为 A、B、C 三类, A 类为国际先进水平, B 类为国际一般水平, C 类为合格产品, 其中对于铬的限量标准为 A 类 $\leq 1.0\text{mg/kg}$, B 类、C 类均为 $\leq 2.0\text{mg/kg}$ 。这些标准是根据医学上动物实验获得。三类明胶质量都是过关的, 都是可以在食品、药品中使用的。

对于铬超标会对人体健康产生的危害, 铬等重金属不仅会对肝脏、肾脏等器官产生危害, 还会对血液系统及细胞造成破坏, 导致骨骼方面的疾病, 对神经系统也有影响, 并带来致癌的隐患, 甚至还会影响人的遗传基因 DNA。由于工业明胶主要原料是皮革制品, 而鞣制是制革生产中最为关键的工序, 铬鞣法(主要有效成分为氧化铬, 12%左右)自问世以来由于其优越的鞣制性能一直占据着鞣剂的统治地位, 因此, 目前认为铬元素含量超标是识别工业明胶和食用明胶的主要区别。

石墨炉原子吸收光谱法具有较好的灵敏度, 已经成为日常工作中测定微量重金属含量的首选方法。本文依据《中国药典》2010 年版和《食品中铬的测定》GB/T5009.123-2003 方法对明胶空心胶囊中的铬含量进行石墨炉原子吸收法测定。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

PerkinElmer AA800 型原子吸收分光光度计, CEM 公司 MARS 微波消解仪, 铬空心阴极灯(北京有色金属总院), 热解涂层平台石墨管(PE 公司); Cr 标准储备液 $\rho=100\mu\text{g/ml}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心); 基体改进剂: $0.3\%\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; $0.2\%\text{HNO}_3$ (优级纯, 北京化工厂)(V/V); 实验用水均为二级水; 实验所用玻璃器皿均用 $10\%\sim 20\%\text{HNO}_3$ 溶液浸泡



过夜后清洗晾干后备用。

1.2 仪器工作条件

波长：357.9nm；灯电流：7mA；狭缝宽度：0.7L；校正：塞曼扣背景；保护气：氩气；
测量方式：峰面积；石墨炉程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

步骤	温度 (°C)	升温时间 (s)	保持时间 (s)	内气流	气体类型
1	110	5	30	250	标准
2	130	15	30	250	标准
3	1500	10	20	250	标准
4	2300	0	5	0	标准
5	2450	1	3	250	标准

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的配制

根据工作条件设定仪器参数，进样量 20μL，测定峰面积定量，用石墨炉原子吸收法测定吸光值，并产生工作曲线见表 2，在 0~50 μg/L 范围内线性良好，相关系数 $r=0.9994$ 。

表 2 Cr 标准吸收曲线

Cr 标准液浓度 (μg/L)	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
吸收信号 A	0.0000	0.1745	0.3290	0.4782	0.6254	0.7548

1.3.2 样品测定

准确称取胶囊样品 0.5000g 于微波消解罐中，加入 8.00ml 浓 HNO₃ 于微波消解仪中进行消解，待消解样品冷却后转移至烧杯中，在电热板上加热赶酸，然后用纯水定容至 25.00ml 待测。

1.3.3 结果计算

$$X = (C - C_0) \times 25 / 1000 / m$$

式中：

X —— 样品中铬的含量，mg/kg

C —— 样品测定在曲线上查得的含量，μg/L

C₀ —— 样品空白测定在曲线上查得的含量，μg/L

25 —— 样品的定容体积，ml

m —— 取样量，g

2 结果与讨论

2.1 不同厂家 HNO₃ 消解后的空白样品比较

分别用 3 个厂家的 HNO₃ 对空心胶囊样品进行消解，对其空白对照溶液进行测定，空白铬含量值见表 3。

表 3 不同厂家的 HNO₃ 处理后的样品空白铬含量

	厂家 1	厂家 2	厂家 3
铬含量 (μg/L)	16.98	80.52	300.98

由此可见,选择合适的 HNO₃ 处理样品是整个分析过程的关键,如果背景值过高很可能对样品测定的准确度产生影响。

2.2 方法的准确度和精密度

为了解测定方法的准确度和精密度,分别对 5 个不同批次和厂家的明胶空心胶囊 6 次平行测定,结果见表 4。

表 4 精密度试验 (n=6)

样品号	检测结果						平均值 (mg/kg)	标准差 s	RSD (%)
1	0.96	0.93	0.92	0.96	0.91	0.99	0.94	0.030	3.19
2	1.83	1.79	1.76	1.80	1.85	1.82	1.81	0.032	1.76
3	1.12	1.10	1.18	1.15	1.11	1.08	1.12	0.036	3.22
4	0.63	0.58	0.56	0.59	0.60	0.57	0.59	0.025	4.22
5	2.51	2.59	2.58	2.61	2.57	2.54	2.57	0.036	1.41

表 5 加标回收试验结果

样品号	加标量 (μg/L)	回收量 (μg/L)	回收率 (%)
1	10.0	9.79	97.9
2	30.0	30.48	101.6
3	50.0	51.26	102.5

结果显示,该直接稀释方法的标准偏差 s 为 0.025~0.036, RSD 为 1.41%~4.22%;加标回收率为 97.9%~102.5%,说明该方法有较好的精密度和准确度。

3 小结

可以看出,通过这一方法,药用胶囊中的微量铬能被准确检出。参考 2010 年版《中国药典》,采用微波消解和石墨炉原子吸收法,测定药用空心胶囊中的铬含量的检测方法。石墨炉原子吸收光谱法具有操作简便,检测限低,重复性好,线性范围宽,回收率高等特点;完全满足空心胶囊中铬含量的测定,为药用胶囊中工业明胶的检验提供了良好的解决方案。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. GB/T5009.123-2003. 食品安全国家标准. 食品中铅含量的测定.
- [2] 《中国药典》2010 年版. 明胶空心胶囊
- [3] 《食品添加剂明胶》国家标准 GB6783-1994
- [4] 方荣. 原子吸收光谱在卫生检验中的应用. 北京: 北京大学出版社, 1991. 1998.
- [5] 周涛. 检测空心胶囊铬限量的简便方法. 明胶科学与技术, 2009, 29 (3): 139-140.



石墨炉原子吸收法加基体改进剂测定海带中铅

王丹红 吴文晞

福建出入境检验检疫局技术中心 福州 350001 0591-87065539)

摘 要 本文采用 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-PdCl}_2\text{-Mg(NO}_3)_2$ 基体改进剂, 用石墨炉原子吸收法测定海带中的铅, 克服了海带中高盐份的干扰。通过比较了几种不同改进剂消除基体干扰的效果, 确定采用 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-PdCl}_2\text{-Mg(NO}_3)_2$ 基体改进剂, 灰化温度为 1200°C 和原子化温度为 1800°C 的实验条件。实验表明: 可以消除了海带中高盐份的干扰, 且具有良好的精密度, 回收率达到 87%~110%。

关键词 石墨炉原子吸收法, 海带, 铅, 基体改进剂。

中图分类号: 0657.31 **文献标识符:** B **文章编号:**

Determination of Lead in Kelp by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry with Matrix Modifier

WANG danhong WU wenxi

Fujian Entry-Exit Inspection and Quarantine Administration, No.321 Hudong,
Fuzhou, Fujian 350001, P. R. China

Abstract Determination of lead in kelp by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry with matrix modifier consisted of $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-PdCl}_2\text{-Mg(NO}_3)_2$ can eliminate the matrix interference. Compared several matrix modifier to the effect of eliminating the matrix interference, Experiments show: with matrix modifier $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-PdCl}_2\text{-Mg(NO}_3)_2$, the ashing temperature is 1200°C , the atomization temperature is 1800°C . Using these condition can eliminate the matrix of kelp interference. The method has good precision, the recovery is 87%~110%.

Keywords Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry, Kelp, Lead

1 前言

铅对人体有毒害作用, 并且不为人体所必需, 由于铅在自然界及食品中分布的广泛性以及对人体有较强的毒害作用, 因此从食品卫生方面考察, 它历来受到极大的重视, 各国均列有食品中铅的限量标准。

海带是一种营养价值很高的蔬菜, 一种含碘量很高的海藻。从中提制得的碘和褐藻酸, 广泛应用于医药、食品和化工。还能预防动脉硬化, 降低胆固醇与脂的积聚。近年来还发现海带的一种提取物具有抗癌作用。现海带许多出口到日本、韩国等国家。海带中铅的含量国家强制标准规定其含量不得超过 1.0mg/kg 。海带中铅的测定是引用国标 GB/T



5009.12-2003 标准进行测定, 国标中测定方法有原子吸收光谱法(石墨炉法和火焰法), 原子荧光法及双硫脲比色法。由于石墨炉原子吸收法操作简便、灵敏度高的特点, 故作为首选方法。资料记载每百克干海带中含无机盐 12.9 克, 海带的基体很复杂, 这对用石墨炉测定海带中铅带来很大的基体干扰。国标采用磷酸二氢铵做基体改进剂, 回收率很低。本文采用了 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-PdCl}_2\text{-Mg(NO}_3)_2$ 基体改进剂, 可以提高灰化和原子化温度, 有效消除了盐的干扰, 具有良好的精密度且回收率达到 87%~110%。

2 实验部分

2.1 仪器及工作条件

AA800 型原子吸收分光光度计 (美国 PerkinElmer 公司)

工作条件: 波长 283.3nm; 光谱通带 0.7nm; 灯电流 10mA; Ar 气作保护气体; 塞曼背景校正。工作条件见表 1。

进样量: 20 μ l, 基体改进剂: 5 μ l NH_4NO_3 (20%) 和 5 μ l 钪-硝酸镁溶液。

表 1 石墨炉工作条件

阶段	温度 (°C)	斜坡/保持时间 (s)	氩气流量 (mL/min)
干燥	110	1/30	250
干燥	130	15/30	250
灰化	1200	10/20	250
原子化	1800	0/5	0
清除	2450	1/3	250

2.2 试剂及标准溶液

所用酸和试剂均为优级纯; 水为二次去离子水。

铅标准储备液: 1.000mg/ml 国家标准溶液。用 0.5mol/L HNO_3 逐级稀释至 40ng/mL 铅标准工作液。

基体改进剂:

NH_4NO_3 : 20%;

钪-硝酸镁溶液: 称取 0.2g PdCl_2 与 0.1g $\text{Mg(NO}_3)_2$, 用 2.0ml 硝酸溶解后, 用水稀释至 100ml, 置棕色瓶保存。

2.3 样品处理

称取 0.5 克海带样品于带盖的聚四氟乙烯坩埚中, 加 8ml 硝酸和 4ml 过氧化氢, 再放入不锈钢消化弹内。于 150°C 保温 2h, 取出后加热破坏 H_2O_2 , 冷却, 用水将溶液转移至 25mL 容量瓶中并稀释至刻度, 摇匀。

3 结果与讨论

3.1 本方法原理



石墨炉原子吸收测定过程包括干燥、灰化和原子化 3 个阶段，其中基体的干扰发生在灰化和原子化阶段。采用 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-PdCl}_2\text{-Mg(NO}_3)_2$ 基体改进剂，其中 NH_4NO_3 将难挥发的 NaCl （1465℃蒸发）转化成易挥发的 NH_4Cl 和 NaNO_3 ， $\text{PdCl}_2\text{-Mg(NO}_3)_2$ 可以与铅形成金属间化合物提高铅的原子化温度，这样就克服了 NaCl 对痕量铅测定的干扰。

3.2 氯化钠基体干扰和基体改进剂的选择

采用含盐量约 6% 的海带样品消化液作试验对象，基体改进剂分别用磷酸二氢铵-硝酸镁、钼-硝酸镁、硝酸铵-钼-硝酸镁三种做回收率实验。磷酸二氢铵-硝酸镁回收率为 10~20%；钼-硝酸镁回收率为 70~80%，硝酸铵-钼-硝酸镁回收率为 90~110%。故选择硝酸铵-钼-硝酸镁为基体改进剂。

硝酸铵的加入量对检测信号有很大的影响，其他条件不变的情况下，采用 10%、15%、20%、25% 的硝酸铵进行实验。实验发现采用 20% 硝酸铵背景吸收最小。

3.3 石墨炉升温程序的选择

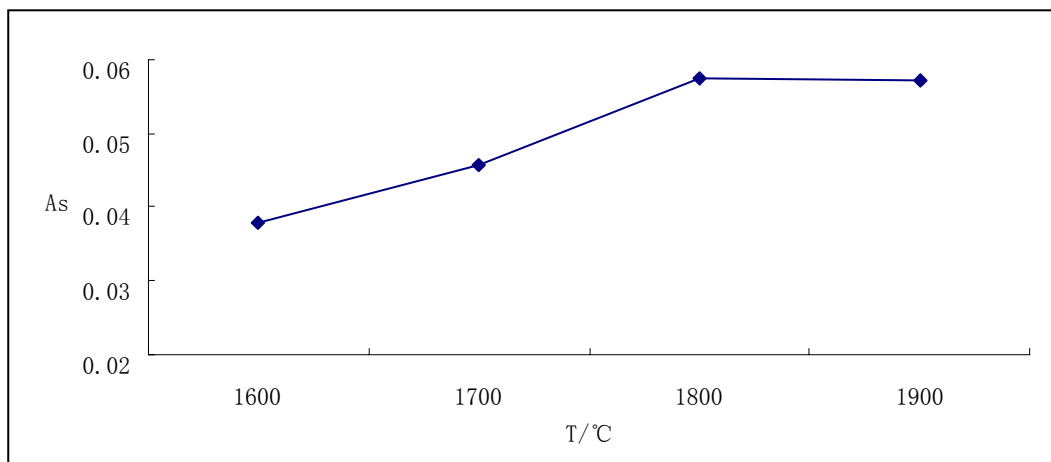
3.3.1 选择

灰化的目的是最大限度地消除基体组分对被测元素带来的干扰，而被测元素损失最小。采用含盐量 4% 的 25ng/ml 铅标准溶液作试验对象，用 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-PdCl}_2\text{-Mg(NO}_3)_2$ 基体改进剂，首先固定原子化温度 1800℃，做灰化温度实验。结果表明，灰化温度达 1200℃，基本能消除了基体组分对被测元素的干扰。灰化温度高于 1200℃，会导致铅的损失趋势增大。故选择灰化温度为 1200℃。

3.3.2 原子化温度的选择

灰化温度确定后，选择原子化温度范围 1600~1900℃ 进行测定，采用含盐量 4% 的 25ng/ml 铅标准溶液作试验对象。结果表明，原子化温度为 1800℃ 后，信号已经趋于稳定。如图 1。由于石墨管寿命与原子化温度有关，温度越高寿命越短，所以选择 1800℃ 为原子化温度。

图 1 吸收峰面积 A_s 与原子化温度 T 的关系



3.4 方法的线性关系与检出线

铅浓度在 0~40ug/L 范围内，线性关系良好，标准曲线的回归方程为：



$Y = 0.00226X - 0.00069, r = 0.9992$ 。在测定条件下, 用 1% HNO_3 空白溶液连续测定 11 次, 求得空白值的标准偏差, 其结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值为该元素的检出限, 求得其检出限为 2.68 $\mu\text{g/L}$ 。

3.5 方法的精密度、准确度及回收率实验

取同一份海带样品 (含盐约 8%), 进行 10 次平行测定, 其相对标准偏差为 3.35%。对多份来自不同海域的海带进行测试, 加入水平为 1 mg/kg 铅标准溶液, 回收率为 87%~110%。结果见表 2。

表 2 海带样品中 Pb 的测定值及加标回收率实验结果

品名	本底值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
海带 1 (含盐: 8.4%)	0.75	1.0	1.65	90
海带 2 (含盐: 6.6%)	1.35	1.0	2.45	110
海带 3 (含盐: 9.1%)	0.99	1.0	1.86	87
海带 4 (含盐: 7.5%)	1.16	1.0	2.05	89
海带 5 (含盐: 6.9%)	1.23	1.0	2.30	107

参考文献

- [1] GB/T5009.12-2003, 食品中铅的测定.
- [2] 马旭等 石墨炉原子吸收加基体改进剂测定海水中的镉 分析化学研究简报 第 33 卷第 3 期 343~346
- [3] 王会存等 以钼-硝酸镁为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定高盐食品中的铅 中国卫生检验杂志 第 16 卷第 7 期 814~815



应用石墨炉原子吸收分光光度计测定血铅、血镉

毛红 陈敏

北京市疾病预防控制中心 北京 100013

摘要 目的 应用石墨炉原子吸收分光光度计测定血铅、血镉并进行方法学实验。**方法** 对石墨炉原子吸收分光光度计测定血铅、血镉进行方法的精密度、检出限、定量下限试验, 对 30 件人血实际样品进行测定。**结果** 方法均有较高的灵敏度、较好的准确性及精密度。方法的相对标准偏差 (RSD) Pb 小于 5.9%; Cd 小于 9.6%, 检出限 ($3 \times SD$) Pb 为 $0.5 \mu\text{g/L}$; Cd 为 $0.02 \mu\text{g/L}$, 定量限 ($10 \times SD$) Pb 为 $1.6 \mu\text{g/L}$; Cd 为 $0.06 \mu\text{g/L}$ 。分别对美国 NIST 标准物质山羊血 955C (955C2、955C3、955C4) 和国家一级标准物质牛血铅 (GBW09154) 从低到高 4 种不同浓度水平的 Pb 含量, 3 种不同浓度水平的 Cd 含量进行测定, 测定值均在标准值范围内, 对 30 件人血样品进行了测定, 测定值范围 Pb 为 $32 \mu\text{g/L} \sim 198 \mu\text{g/L}$; Cd 为 $1.0 \mu\text{g/L} \sim 18.7 \mu\text{g/L}$ 。**结论** 石墨炉原子吸收分光光度计测定血铅、血镉结果准确, 重现性好, 符合方法学要求。可作为检测机构首选的检测方法。

关键词 石墨炉原子吸收分光光度计; 血铅、血镉测定

铅、镉是最常见的环境污染物之一, 是毒性最大、累积性极强的重金属, 随着工业的发展, 铅、镉排入环境汇总的量逐年增加, 排入环境中的铅和镉通过空气、水、食物、烟草、饮料等途径进入人体, 对人体健康构成潜在危害。长期蓄积于人体, 严重危害神经、造血系统及消化系统, 它对人体危害极大特别是对婴儿的智力和身体发育影响尤其严重^[1]。人体血铅、血镉检测是了解人体铅、镉污染的最佳途径, 能准确地反映出机体近期中毒程度, 是判定铅、镉中毒的主要手段^[2]。卫生部 2006 年规定临床测定血液中铅的基本检测方法为石墨炉原子吸收光谱测定方法 (GFAAS) 和微分电位溶出测定方法 (DPSA)^[3]。本文应用石墨炉原子吸收分光光度计, 样品直接稀释, 用美国标准物质及国家一级标准物质进行对比。结果表明, 利用石墨炉原子吸收分光光度计测定血液中铅、镉含量, 结果准确, 重现性好, 符合方法学要求。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

AAAnalyst 800 型石墨炉原子吸收分光光度计 (PERKINELMER 公司), 配 AS-800 自动进样器, 铅、镉空心阴极灯; 漩涡混合器; $50 \mu\text{L}$ 、 $100 \mu\text{L}$ 可调精密微量取液器 (Thermo 公司), 1.5ml 聚乙烯带盖离心管。

1.2 试剂和材料

试验用水由超纯水器提供: 超纯水处理系统 (Milli plus 2150 型, 出水电阻率



18. 2MΩ·cm, 美国密利博公司)。

标准物质: 美国 NIST 标准物质:955C 山羊血 (955C2、955C3、955C4), 国家一级标准物质 GBW09154。标准值及不确定度见表 1。

表 1 标准物质标准值及不确定度				单位: $\mu\text{g/L}$
样品号	955C2	955C3	955C4	GBW09154
铅元素	139.5 ± 0.8	277.6 ± 1.6	455.3 ± 2.7	102.4 ± 5.5
镉元素	2.4	5.3	10.2	/

磷酸氢二铵 (优级纯), TritonX-100 (优级纯), 浓硝酸 (优级纯)。铅标准储备溶液 GBW08619 ($1000 \mu\text{g/mL}$) (购于国家标准物质中心)。

全血铅、镉检测试剂: 称取磷酸氢二铵 5.00g, 吸取 1ml Triton X-100 依次加入约有 500ml 去离子水的 1000ml 容量瓶中, 再加入 1ml 浓硝酸, 以去离子水稀释至刻度并充分混匀。然后定量吸取 0.36ml 分装至 1.5ml 聚乙烯带盖离心管内备用。

标准曲线的制备: 分别取适量铅、镉标准储备溶液于 100ml 容量瓶中, 加入 0.5g 磷酸氢二铵、0.1ml Triton X-100、10ml 牛血 (筛查选取血铅水平低的样品) 用 0.1% (V/V) 硝酸定容至刻度并充分混匀, 制备成 Pb 浓度为 0、5、10、20、30、40、50 $\mu\text{g/L}$; Cd 浓度为 0、0.2、0.5、1.0、3.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准曲线。

1.3 仪器条件

石墨炉原子吸收光谱法测定血铅、血镉仪器工作条件见表 2。

表 2 血铅、血镉仪器工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	干燥温度/时间 ($^{\circ}\text{C}$)/ (s)	灰化温度/时间 ($^{\circ}\text{C}$)/ (s)	原子化温度/时间 ($^{\circ}\text{C}$)/ (s)	清洗温度/时间 ($^{\circ}\text{C}$)/ (s)
Pb	283.3	12	120/40	600/30	1500/5	2000/3
Cd	228.8	10	120/40	500/30	1500/5	2000/3

1.4 采样、样品处理、运输和保存

按卫生部文件卫医发[2006] 10 号《临床血铅检验技术规范》中的规定进行。

采集静脉血: 用含有肝素钠抗凝剂的采血管采集, 静脉血采集后要充分混匀。然后用微量取液器抽取血样 40 μL , 置于全血铅、镉检测试剂 (0.36ml) 中, 用漩涡混合器充分混匀。样品空白: 用 0.1% (V/V) 稀硝酸 40 μL 替代血样加入全血铅、镉检测试剂中用漩涡混合器充分混匀。

标准物质: 分别用微量取液器取 40 μL 美国 NIST 标准物质:955C2、955C3、955C4 和国家一级标准物质 GBW09154, 置于全血铅、镉检测试剂 (0.36ml) 中, 用漩涡混合器充分混匀。

样品采集后用冰瓶运送至实验室。暂不能检测时, 可置冰箱内 4 $^{\circ}\text{C}$ -6 $^{\circ}\text{C}$ 保存一周。

1.5 标准曲线及样品测定 将样品及标准曲线放至室温, 充分混匀后上机测定。分别测定标准系列的吸光度值, 从吸光度值中减去空白的吸光度值后, 以吸光值对铅浓度绘制标准曲线。



样品的吸光度值减去样品空白吸光度值后，由标准曲线查出被测血样中铅、镉的浓度。

2 结果与讨论

2.1 灰化温度与原子化温度的选择

用微量取液器取 40 μL 美国 NIST 标准物质 955C3 置于全血铅、镉检测试剂 (0.36mL) 中，用漩涡混合器充分混匀后的样品分别对 Pb、Cd 的灰化温度及原子化温度进行选择实验。实验结果表明：Pb 的灰化温度在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时吸光度值开始略有下降，Cd 的灰化温度在 500 $^{\circ}\text{C}$ 时吸光度值略有下降，因灰化温度的提高可有效地消除样品基体带来的干扰，因此选择 Pb 的灰化温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 、Cd 的灰化温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 作为本实验灰化温度。Pb、Cd 的原子化温度随着温度的增加，吸光度值也不断增加，在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 时达到了最大值，再继续增加温度吸光度值反而下降，因此选择 1500 $^{\circ}\text{C}$ 作为本实验原子化温度。另外加入基体改进剂磷酸二氢铵对铅的测定有增感效应，提高了灵敏度。

2.2 方法的检出限、定量下限试验

按照《生物监测质量保证规范》GB/T 16126—1995 表述：光谱法 11 次测定空白溶液的 3 倍标准偏差所相当的浓度表述检出限，10 倍标准偏差所相当的浓度表述检测的定量下限。实验结果表明：石墨炉原子吸收光谱法测 Pb 检出限 ($3 \times SD$) 为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，定量限 ($10 \times SD$) 为 1.6 $\mu\text{g/L}$ ；测 Cd 检出限 ($3 \times SD$) 为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，定量限 ($10 \times SD$) 为 0.06 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法的准确度、精密度试验

分别对美国 NIST 标准物质山羊血 955C (955C2、955C3、955C4) 和国家一级标准物质牛血铅 (GBW09154) 从低到高 4 种不同浓度水平的 Pb 含量，3 种不同浓度水平的 Cd 含量进行测定，考察方法的准确度及精密度。

2.3.1 方法的准确度试验

每一浓度的标准物质平行测定 11 次，测定结果见表 3。实验结果表明：两种元素测定每一浓度的标准物质的测定均值均在给点的标准值范围内。

表 3 方法的准确度试验 (n=11)			单位: μ g/L	
铅元素		镉元素		
项目	$\overline{X} \pm S$	标准值±不确定度	$\overline{X} \pm S$	标准值
955C2	140.0±6.3	139.5±0.8	2.25±0.22	2.4
955C3	278.0±8.9	277.6±1.6	5.32±0.28	5.3
955C4	455.1±10.9	455.3±2.7	10.19±0.25	10.2
GBW09154	101.9±6.0	102.4±5.5	/	/

2.3.2 方法的精密度试验

对 4 种不同浓度水平的 Pb 含量，3 种不同浓度水平的 Cd 含量进行测定。每一浓度平行测定 11 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。测定结果见表 4。实验结果表明：Pb 4 种不同浓度水平测定的相对标准偏差 (RSD) 小于 5.9%，Cd 3 种不同浓度水平测定的相对标准偏差 (RSD)



小于 9.6%。依据卫生部《血铅临床检验技术规范》，卫医发[2006]10 号规定，浓度在 20-100 $\mu\text{g/L}$ 时， $RSD \leq 15\%$ ；浓度 $>100 \mu\text{g/L}$ 时， $RSD \leq 10\%$ ，所以两种元素的测定结果均满足规范要求。

表 4 方法的精密度试验 (RSD) 单位: $\mu\text{g/L}$

项目	铅元素				镉元素		
	955C2	955C3	955C4	GBW09154	955C2	955C3	955C4
1	147.3	282.7	444.2	96.8	2.67	5.60	10.48
2	138.7	279.2	461.0	96.8	2.58	5.92	10.50
3	142.5	280.0	466.2	108.5	2.14	5.44	10.29
4	128.4	292.4	462.1	112.3	2.19	5.42	10.36
5	136.5	272.1	469.4	108.7	1.99	5.48	10.21
6	142.3	262.0	458.9	103.6	2.20	5.13	10.34
7	139.8	273.9	444.9	102.9	2.40	5.22	9.68
8	141.8	288.4	456.3	96.2	2.30	5.19	9.96
9	139.2	274.1	456.9	98.5	2.13	5.07	10.04
10	151.2	268.9	454.4	94.4	2.07	5.03	10.16
11	132.8	284.0	431.8	102.1	2.10	5.03	10.03
$\bar{X}$	140.0	278.0	455.1	101.9	2.25	5.32	10.19
S	6.4	8.9	10.9	6.0	0.22	0.28	0.25
RSD	4.6%	3.2%	2.4%	5.9%	9.6%	5.3%	5.4%

2.3.3 样品测定

分别对 30 份实际人血样品中 Pb、Cd 含量进行测定，同时带与被测样品相近浓度值的标准物质做质控。Pb 测定值范围为 31.5 $\mu\text{g/L}$ ~121.0 $\mu\text{g/L}$ ；Cd 测定值范围为 0.98 $\mu\text{g/L}$ ~18.69 $\mu\text{g/L}$ 。测定结果见表 5。

表 5 样品测定 单位: $\mu\text{g/L}$

序号	铅元素	序号	镉元素
GBW09154	103.2	955C3	5.07
1	51.7	1	1.17
2	39.2	2	1.53
3	59.6	3	1.63
4	121.0	4	12.96
5	45.6	5	0.99
6	81.4	6	1.00
7	59.1	7	1.33
8	67.7	8	1.13
9	61.0	9	1.45
10	48.0	10	1.06
GBW09154	104.44	11	1.13
11	39.8	12	1.13
12	45.3	13	10.41
13	76.3	14	1.15



14	60.2	15	7.90
15	61.2	955C3	5.25
16	52.3	16	1.04
17	87.9	17	2.72
18	49.7	18	1.05
19	31.5	19	0.98
20	34.4	20	1.14
GBW09154	107.0	21	18.69
21	84.2	22	1.03
22	45.0	23	2.81
23	47.5	24	0.99
24	35.8	25	1.05
25	38.0	26	1.27
26	66.6	27	1.09
27	48.4	28	1.14
28	29.7	29	1.14
29	31.6	30	4.60
30	99.3	955C3	5.02
GBW09154	104.1		

3 结论

通过对石墨炉原子吸收分光光度计测定血铅、血镉方法的试验表明：石墨炉原子吸收分光光度计测定血铅、血镉，方法灵敏度高，精密度好，对 4 种不同浓度水平的美国标准物质和国家标准物质中 Pb 含量、3 种不同浓度水平的美国标准物质 Cd 含量进行测定，测定值均在标准值范围内，样品测定结果准确、可靠，可作为检测机构首选的检测方法。

参考文献

- [1]杨平, 徐灵玲, 杨明学等. 隆昌县铅中毒儿童血铅水平检测结果分析[J]. 现代预防医学, 2012, 39(3):597-598, 605.
- [2]闫文强, 叶政德. 人体血铅检测方法的比较[J]. 中国误诊学杂志, 2009, 9(1):436-457
- [3]卫生部. 《血铅临床检验技术规范》[S]. 2006
- [4]GB/T 16126—1995 《生物监测质量保证规范》



石墨炉原子吸收光谱法测定大鼠脏器镍含量方法探讨

宣小强 任秀芳 徐东伟

甘肃金川镍钴工业卫生研究所

摘 要 目的 探讨用石墨炉原子吸收光谱法测定大鼠脏器样品中镍含量及样品前处理方法。此方法简便、快速、准确可靠。混酸干扰小、试剂用量少，灵敏度高。

关键词 原子吸收光谱 大鼠脏器 镍含量 样品前处理

1 仪器及试剂

1.1 仪器

美国 PerkinElmer AA800 原子吸收分光光度计；自动进样器；热解涂层平台石墨管；

1.1.1 WiLab32AA 操作软件

1.1.2 聚四氟乙烯烧杯（F—4）

1.1.3 镍空心阴极灯

1.2 试剂

1.2.1 实验用水：去离子水

1.2.2 硝酸（优级纯）高氯酸（优级纯）

1.2.3 镍标准储备液（1000 $\mu\text{g/ml}$ ）（国家有色金属及电子材料分析测试中心）

1.2.4 钨粉

2 实验方法

2.1 镍标准曲线的绘制

用 1% 硝酸溶液将镍标准储备液（1000 $\mu\text{g/ml}$ ）逐级稀释至含镍 100 $\mu\text{g/L}$ ，将 100 $\mu\text{g/L}$ 的镍标准溶液放入样品杯中，置于样品盘上，经仪器用 1% 的硝酸溶液自动稀释为 0、20、40、60、80、100 $\mu\text{g/L}$ ，在上述仪器操作条件最佳状态下测定吸光度，自动绘制标准曲线。实验测得镍标准曲线在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 之间呈良好线性。线性相关系数 $r=0.9995$ ，

2.2 仪器工作参数（表 1）

表 1 仪器工作参数

参数	工作条件
灯电流（mA）	25-35
波长（nm）	232.0
狭缝（nm）	0.2

2.3 原子化温度的选择（表 2）



表 2 脏器镍测定石墨炉升温程序

步骤	温度 (°C)	时间 (s)	流量 (ml/min)	气体类型 (氩气)
1	90	15.0	250.0	标准气
2	130	20.0	250.0	标准气
3	450	15.0	250.0	标准气
4	1200	15.0	250.0	标准气
5	2300	1.0	0.0	停气
6	2450	3.0	250.0	标准气

3 样品的采集及前处理

准确称取 0.5–2g 脏器（以肝脏湿重为例）置 50ml 聚四氟乙烯烧杯（F-4）中，加混酸（硝酸：高氯酸 1:3）4ml，用可调式电加热板在 80—180℃ 下逐级升温加热消解至脏器溶解，赶酸至少许，溶液呈淡黄色，将样品用 1%硝酸溶液定容至 25ml 待检，在采集制备消化样品中应尽可能减少外环境对样品的污染。

同法制备试剂空白

4 样品的测定

调试仪器至最佳测试状态，按上述操作条件设置石墨炉自动运行程序，分别加入样品、试剂空白、标准液、基体改进剂与样品杯中，仪器运行后测试标准液吸光度绘制标准曲线，再测试待检样品吸光度，在标准曲线中查得样品中镍的含量。

5 讨论

5.1 实验用大鼠为 120–180gSPF 级（重庆医科大提供），在样品处理中基于大鼠组织中其他金属含量少、易消解、混酸干扰小、试剂用量少等因素，本法采用湿法消解。

5.2 酸度的选择

当硝酸溶液的酸度在 1%~2.0%（v/v）范围内，对镍的吸光度值影响不大，酸度过高，石墨管寿命缩短，鉴于保存脏器样品的酸度是 1%（v/v），实验采用 1%硝酸作为试剂空白及配制标准液系列。

5.3 基体改进剂效应及灰化温度的选择

实验表明，在样品测定时不加基体改进剂，灰化温度在 900℃ 时，镍开始损失，而加入 5 μl 的钼溶液作为基体改进剂，灰化温度可提高至 1200℃，且镍没有损失；同时还发现镍的吸光度值增大近一倍，灵敏度提高了一倍。由此可知，钼能防止镍的损失，并对镍的测定有增感作用。

5.4 精密度回收率试验

对三份大鼠脏器样品进行 6 次重复测定，相对标准偏差为 1.63–7.2%。（表 3、4）



表 3 精密度试验

样品 编号	检测结果 ($\mu\text{g/g}$)						平均值 ($\mu\text{g/g}$)	SD	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6			
1	3.12	2.97	3.09	3.10	2.99	3.04	3.05	0.05	1.63
2	2.56	2.91	2.44	3.01	2.89	2.79	2.76	0.2	7.24
3	3.24	3.11	3.30	2.99	3.26	3.28	3.19	0.11	3.44

表 4 回收率试验

样品编号	脏器含镍 ($\mu\text{g/g}$)	加入镍量 ($\mu\text{g/g}$)	加标脏器含镍量 ($\mu\text{g/g}$)	回收率%
1	1.25	2	3.23	99.00
2	3.6	4	7.49	97.25
3	5.5	6	11.61	101.83

6 小结

石墨炉原子吸收检测法对大鼠脏器预处理采用混合酸(HNO_3 : HC10_4 =1: 3)进行消化, 结果表明此方法简便、快速、准确可靠。混酸干扰小、试剂用量少, 预处理方法具有很好的可靠性, 最大程度消除样品复杂性所带来的污染, 同时采用钼溶液作为基体改进剂提高了灰化温度, 减少样品中镍的损失, 消除基体干扰同时提高了测定灵敏度, 回收率在97.25—101.83%。适用于大批量动物内脏样品的预处理和检测。

参考文献

- [1] 《中华医学检验全书》编写组, 生物材料检验, 人民卫生出版社, 1996:3037.
- [2] 翟永倍. 现代食品分析手册. 北京: 北京大学出版社, 1985. 53
- [3] 张淑华 郭爱民等. 动物内脏微量元素测定预处理方法的改进 首都医科大学学报 2002. 3. (23-1)
- [4] 郝万鹏. 聂东生. 生物样品中微量元素测定全程质量控制 微量元素与健康研究 2006. 5. (23-3)



石墨炉原子吸收法测定土壤样品中铅镉含量

王云 蒋忠瑭 吴婷婷

山西省晋城市疾病预防控制中心

摘要 目的 探讨石墨炉原子吸收法土壤中铅、镉含量的测定。**方法** 《土壤质量 铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法》GB/T17141—1997 方法采用石墨炉原子吸收法测定土壤中铅、镉的含量。**结果** 其中相对标准偏差：铅 RSD 在 1.40%~2.91%之间，镉 RSD 在 4.43%~4.76%之间；加标回收率：铅在 98%~103%之间，镉在 101%~103%之间。**结论** 通过这一方法，土壤中的铅、镉能被准确检出。

关键词 土壤；铅、镉含量；石墨炉原子吸收法

农产品产地土壤环境质量直接关系到农产品的产量和食品安全，因耕地土壤重金属污染带来的农产品安全和与其相关的土壤环境质量评价研究越来越引起人们的关注和重视，当土壤受到重金属污染后，重金属元素会通过各种途径进入人体，危害人类健康。土壤重金属污染可导致土壤生产力下降，造成地下水和农作物重金属污染，直接或间接危害人畜健康。重金属的环境行为和生态效应与重金属在土壤中存在密不可分，因此，土壤中重金属元素检测是衡量其环境效应的关键参数。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

PerkinElmer AA800 型原子吸收分光光度计、可调式电热板，铅、镉空心阴极灯（北京有色金属总院），热解涂层平台石墨管（PE 公司）；Pb 标准储备液： $\rho = 100 \mu\text{g}/\text{ml}$ （中国计量科学研究院）；Cd 标准储备液： $\rho = 100 \mu\text{g}/\text{ml}$ （中国计量科学研究院）；基体改进剂： $1\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.06\% \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ； HNO_3 、 HClO_4 、HF（优级纯）；实验用水均为二级水；实验所用玻璃器皿均用 10%~20% HNO_3 溶液浸泡过夜后清洗晾干后备用。

1.2 仪器工作条件

样品进样量 20 μL ；校正：塞曼背景校正；保护气：氩气；测量方式：峰面积；铅、镉仪器工作条件见表 1。

表 1 铅、镉仪器工作条件

条件	Pb	Cd
波长 (nm)	283.3	228.8
灯电流 (mA)	10	8
狭缝宽度	0.7L	0.7L
干燥 1 温度 (°C)	110	110



	坡升时间 (s)	5	5
	保持时间 (s)	30	30
	温度 (°C)	130	130
干燥 2	坡升时间 (s)	15	15
	保持时间 (s)	30	30
	温度 (°C)	850	500
灰 化	坡升时间 (s)	10	10
	保持时间 (s)	20	20
	温度 (°C)	1600	1500
原子化	坡升时间 (s)	0	0
	保持时间 (s)	5	5
	温度 (°C)	2450	2450
清 洗	坡升时间 (s)	1	1
	保持时间 (s)	3	3

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的配制

根据工作条件设定仪器参数, 用石墨炉原子吸收法测定吸光值, 并制作工作曲线。

表 2 Pb、Cd 标准吸收曲线

Pb 标准溶液 浓度 (μg/L)	0	5.0	10.0	20.0	40.0	60.0	相关系数 (r)	校正方程
吸收信号 A	0.0000	0.0108	0.0210	0.0408	0.0842	0.1248	0.99993	y=0.010x-0.00004
Cd 标准溶液浓 度 (μg/L)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	——	——
吸收信号 A	0.0000	0.0465	0.1068	0.1556	0.1983	0.2541	0.9991	y=0.051x+0.00011

1.3.2 样品处理及测定

准确称取风干过筛后样品 0.3000g 于聚四氟乙烯坩埚中, 用水湿润后加入 5.0ml 硝酸、2.0ml 氢氟酸、1.0ml 高氯酸, 加盖后于电热板上中温加热 1h 左右, 然后开盖继续加热除硅, 待坩埚上的黑色有机物消失后, 白烟冒尽内容物呈粘稠状, 取下稍冷, 用纯水转移至 25ml 容量瓶中定容至刻度摇匀待测。

1.3.3 结果计算

$$W = (c - c_0) \times v / m / (1 - f) / 1000$$

式中:

W——样品中铅、镉的含量, mg/kg

c——样品测定在曲线上查得的含量, μg/L

c₀——样品空白测定在曲线上查得的含量, μg/L

v——样品的定容体积, ml

m——样品取样量, g

f ——样品中水分含量, %



2 结果与讨论

2.1 方法的精密度

分别对 3 个采样点随机抽取一个样品进行 6 次平行测定，RSD 均小于 5.0%，结果见表 3。

表 3 精密度试验 (n=6)

样品		平行测定结果						平均值 (mg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
1	Pb	45.5	46.7	45.1	45.8	45.0	46.1	45.7	1.40
	Cd	0.35	0.32	0.33	0.34	0.34	0.31	0.33	4.43
2	Pb	33.9	31.8	34.2	32.5	34.2	33.3	33.3	2.91
	Cd	0.11	0.12	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	4.76
3	Pb	51.8	53.6	52.3	51.1	52.5	53.9	52.5	2.02
	Cd	0.25	0.23	0.22	0.24	0.23	0.24	0.24	4.46

2.2 方法准确度试验

取环境标准土壤样品 GSS-3 和土壤样品，分别加入不同量的铅镉标准溶液，进行加标回收试验，结果见表 4。结果表明，GSS-3 测定结果均在标准值（铅： $26 \pm 3 \text{ mg/kg}$ 、镉： $0.060 \pm 0.009 \text{ mg/kg}$ ）不确定度范围内，加标回收率铅在 98%~103%之间，镉在 101%~103%之间之间。

表 4 准确度试验

样品	元素	均值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
GSS-3	Pb	26.8	25	52.5	103
			10	37.1	103
	Cd	0.062	1.0	1.073	101
			0.5	0.574	102
	Pb	33.3	25	57.9	98
			10	43.2	99
土壤样	Cd	0.12	1.0	1.15	103
			0.5	0.63	102

3 小结

采用石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤样品中铅和镉的含量，相关系数均大于 0.999，铅 RSD 在 1.40%~2.91%之间，镉 RSD 在 4.43%~4.76%之间；加标回收率铅在 98%~103%之间，镉在 101%~103%之间之间。所以石墨炉原子吸收分光光度法具有良好的精密度和准确性，适合用于土壤样品中铅和镉的检测。



参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. GB5009.12-2010. 食品安全国家标准. 食品中铅含量的测定.
- [2] 中华人民共和国国家标准. GB、T5009.15-2003. 食品安全国家标准. 食品中镉含量的测定.
- [3] 中华人民共和国国家标准. GB/T17141—1997. 土壤质量 铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法.
- [4] 龚文杰, 许坚等. 微波消解—石墨炉原子吸收法测定滩涂中的铅和镉. 中国卫生检验杂志, 2012, 22 (3): 459-463.
- [5] 方荣. 原子吸收光谱在卫生检验中的应用. 北京: 北京大学出版社, 1991. 1998.



微型 HG-AAS 法快速测定皮革及其制品中痕量砷

蒋小良 徐正华 陈凯

江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000

摘 要 采用模拟酸性汗液萃取皮革样品, 建立了双毛细管进样-微型化学原子化器-电热石英原子吸收法测定皮革中痕量砷的分析方法。研究了不同萃取溶液、进样量、硼氢化钠溶液浓度及盐酸浓度以及基体和共存离子对检测过程的干扰。在优化的条件下进行试验, 样品加标回收率在 97.8%~105.2%之间, 相对标准偏差小于 2.9%, 方法的检测限为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 。该方法具有快速、准确、灵敏度高、经济实用等优点, 可用于皮革中痕量砷的测定。

关键词 微型化学原子化器; 皮革制品; 砷

皮革工业是我国轻工业中传统的产业。随着人们对环保及绿色消费意识的增强, 皮革及皮革制品的安全卫生问题已经引起世界各国的关注。传统的皮革鞣制工艺及加工过程中使用的鞣剂、染料和助剂可能会使皮革中含有一定量的重金属砷^[1]。砷及砷的化合物具有很高的生物毒性, 长期接触砷(III)会引起细胞和毛细血管中毒, 甚至诱发恶性肿瘤^[2]。在我国出口的皮革制品中, 砷是重金属检测项目之一, 随着研究不断的深入, 各国对皮革及其制品中砷的限量也越来越严格。

目前测定痕量砷的方法主要有氢化物发生原子吸收光谱法^[3]、氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法^[4]、氢化物发生原子荧光光谱法^[5,6]和石墨炉原子吸收法等。氢化物发生法测定灵敏度高、选择性好、试剂消耗少, 对能形成氢化物的挥发组分元素测定具有很大的优越性。研究表明, 氢化物发生法的检出限、测定精密度以及干扰等情况同原子化器设计和氢化物发生器的结构和传输过程有关。因此, 选择合适的氢化物发生器非常重要。

关于氢化物发生-原子荧光法测定皮革中砷已有研究报道, 但未见氢化物发生-原子吸收光谱法测定皮革及其制品中砷的应用。本文采用龚治湘发明的微型化学原子化器^[7], 研究了氢化物发生-原子吸收光谱法测定皮革及其制品中可溶性痕量砷的检测方法, 对样品的萃取、仪器分析等条件进行研究, 并考察了基体和共存离子对测试过程的干扰。

1 实验部分

1.1 仪器及仪器条件

AA800 原子吸收光谱仪: 美国 PerkinElmer 公司, MCA-202 微型化学原子化器: 智通仪器有限公司, T 形石英管: 管长 140 mm, 内径 7 mm, 支管长 80 mm, 内径 3 mm。砷无极放电灯: 美国 PerkinElmer 公司, SHA-C 往复式水浴恒温振荡器: 江苏正基仪器有限公司, Synergy UV 超纯水系统: 美国 Millipore 公司。分析线波长 193.7 nm, 灯电流 380 mA, 光



谱通带为 0.2 nm, 进样量为 0.85 mL, 载气流速 0.8L/min, 蠕动泵转速 65 r/min, 读数时间 15 s, 读数方式: 峰面积。

1.2 主要试剂

砷标准溶液: 1000ug/mL: 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院, 组氨酸盐酸盐-水合物: 分析纯, 磷酸二氢钠: 分析纯, 磷酸氢二钠十二水合物: 分析纯, 氯化钠: 分析纯, 盐酸: 优级纯, 硼氢化钠: 分析纯, 氢氧化钠: 分析纯, 抗坏血酸: 分析纯, 硫脲: 分析纯。

模拟酸性汗液^[8]: 称取0.5 g L-组氨酸盐酸盐-水合物, 5.0 g氯化钠, 2.2 g磷酸二氢钠二水合物于1000 mL烧杯中, 用水溶解并稀释至1000 mL, 在用0.1mol/L氢氧化钠溶液调节pH值至5.5, 现配现用;

模拟碱性汗液: 称取0.5g L-组氨酸盐酸盐-水合物、5.0g 氯化钠、5.0g 磷酸氢二钠十二水合物于1000 mL烧杯中, 用水溶解并稀释至1000 mL, 用0.1mol/L氢氧化钠溶液调整试液pH值至8.0, 现配现用;

1.5 % 硼氢化钠溶液(含1.0 %氢氧化钠溶液): 称取硼氢化钠 1.5 g和NaOH 1.0 g于烧杯中, 加100 mL水溶解, 现用现配。所有用到的器皿在使用前用10%硝酸浸泡24小时; 实验所用水均为超纯水。

1.3 样品处理

将皮革样品剪成2mm×2mm小块, 准确称取2.00 g(精确到0.001 g)试样2份, 分别置于150 mL具塞三角烧瓶中, 加入80 mL模拟酸性汗液或模拟碱性汗液, 在(37±1)℃下恒温振荡1 h, 然后用漏斗过滤至100 mL的容量瓶中, 用水洗涤3次过滤到容量瓶中, 用水定容至刻度并摇匀。然后从中移取25 mL滤液转移到50 mL容量瓶中, 然后加盐酸5 mL, 硫脲(5%) +抗坏血酸(5%)混合溶液7.5 mL到容量瓶中, 补加水至刻度并摇匀, 在选定的条件下测定砷的含量, 并随同做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 不同萃取溶液的影响

按照 1.3 处理样品, 分别用模拟酸性汗液和模拟碱性汗液萃取样品, 在同样的萃取温度与萃取时间条件下, 以砷的萃取率考察浸出萃取效果。试验结果表明, 不同萃取溶液浸出萃取砷得到的结果有明显不同, 一般皮革样品中砷的萃取结果是模拟酸性汗液>模拟碱性汗液。根据试验结果, 本文所研究的测试样品均为模拟酸性汗液情况下的浸出萃取结果。

2.2 加热电压的选择

实验采用电加热石英管原子化器, 结试验结果表明, 砷吸收峰面积随着温度升高而增大, 当温度升高到一定时, 吸收峰面积基本保持不变, 考虑到石英管温度过高会缩短其寿命, 所以选择在 150V 时测定。

2.3 进样量的选择



采用 $20 \mu\text{g/L}$ 砷对不同的进样量进行试验, 结果表明, 当其他的试验条件一定时, 砷溶液的进样量为 0.85 mL 时有最大吸收峰面积且峰型对称, 峰面积稳定, 由此可见, 双毛细管进样微型在线氢化物发生装置试液在测试砷时用量很小, 所以本试验选择进样量为 0.85 mL 。

2.4 盐酸浓度的选择

砷在酸性介质中才能与硼氢化钠溶液反应形成氢化物, 所以吸收峰面积的大小和酸度密切相关, 但酸度太大, 分析灵敏度降低。对盐酸浓度的影响进行了实验。考察了盐酸体积分数在 $5\% \sim 20\%$ 范围内 ($20 \mu\text{g/L}$ 砷) 对砷吸收峰面积的影响, 结果见表 1。结果表明, 盐酸浓度对砷的测定影响较大, 盐酸浓度在 $5\% \sim 20\%$ 之间时, 随着盐酸浓度的增加, 砷的吸收峰面积先增加后降低, 当盐酸浓度为 10% 时, 峰面积最大。本实验选择盐酸浓度为 10% 。

表 1 盐酸浓度的影响

盐酸浓度 (%)	5	8	10	12	15	20
吸收峰面积	2.486	3.632	3.745	3.542	3.178	3.015

2.5 硼氢化钠溶液浓度的影响

硼氢化钠在氢化物反应中作为一种强还原剂提供新生态的氢, 生成氢化物。浓度太小, 会使氢化反应不完全, 测定结果偏低; 硼氢化钠溶液 (质量分数) 的浓度过高, 生成大量气体使得砷化氢浓度降低, 同时将共存金属离子还原成金属沉淀析出。硼氢化钠溶液浓度的影响如表 2 所示 (砷浓度为 $20 \mu\text{g/L}$)。结果表明, 硼氢化钠溶液浓度在 1.0% 以下时, 信号小。在 1.5% 时吸收峰面积达到最大值, 本实验选择硼氢化钠溶液浓度为 1.5% 。

表 2 硼氢化钠浓度对砷吸收峰面积的影响

NaBH_4 (%)	0.50	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
吸收峰面积	0.685	2.254	3.785	3.652	3.483	2.912

2.6 基体及共存离子的影响

对酸性汗液及共存元素进行了干扰试验。分别移取 5.0 、 10 、 15 、 20 、 30 、 40 、 50 、 60 mL 酸性汗液到 100 mL 容量瓶中, 考察酸性汗液对砷测试过程的干扰情况。结果表明, 酸性汗液对砷的测定基本没有影响。由于在测试样品溶液中加入一定量硫脲—抗坏血酸混合溶液, 所以对 Co^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等元素能起到掩蔽剂的作用, 采用酸性汗液浸泡皮革样品得到的浸泡液中上述元素含量很小, 不影响砷的测定。

2.7 工作曲线和检出限

在选定的条件下, 当砷含量在 $0.20 \sim 40 \mu\text{g/L}$ 的范围内, 其回归方程为 $y = 0.0948x - 0.0012$, $r = 0.9999$ 。根据信噪比 ($S/N=3$) 计算出方法的检出限为 $0.02 \mu\text{g/L}$ 。

2.8 精密度和回收率

在最佳测定条件下, 连续测定浓度 5 、 10 、 $20 \mu\text{g/L}$ 砷的标准溶液各 7 次, 计算出的精密度 (RSD) 为 $1.3\% \sim 2.9\%$, 得到的样品加标回收率结果见表 3。结果表明, 回收率在 $97.8\% \sim 105.2\%$ 之间。



表 3 精密度及回收率

样品	($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				回收率 R/%
	试液含量	加标量	测定值	回收量	
样品 1	6.24	5.0	11.38	5.14	102.8
样品 2	9.28	10	19.10	9.82	98.2
样品 3	11.34	10	21.86	10.52	105.2
样品 4	15.26	20	35.47	20.21	101.0
样品 5	18.14	20	37.69	19.55	97.8

3 结论

建立了双毛细管进样-微型化学原子化器-电热石英原子吸收法测定皮革中痕量砷的分析方法, 方法操作简便、快速, 可用于皮革中可溶性痕量砷的测定。

参考文献

- [1] 赵洋. 皮革及其制品中的重金属元素研究[J]. 中国皮革, 2009, 38 (9) : 33-37
- [2] 白爱梅, 李跃, 范中学. 砷对人体健康的危害[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(1) : 61-62.
- [3] Li X, Jia J, Wang Z H. Speciation of inorganic arsenic by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. Analytical Chemical Acta, 2006, 560 (2) : 153 - 158
- [4] 鲁丹. HG-ICP-OES法同时测定纺织品中痕量可萃取砷和汞[J]. 化学分析计量, 2008, 17 (4) : 46-48
- [5] 刘天平, 戴凤英, 唐维学, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定纺织品和皮革中的微量砷[J]. 材料研究与应用, 2007, 1 (1) : 72-74
- [6] 韦璐, 邵建强, 任义广. 顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法测定皮革中的砷和汞[J]. 中国皮革, 2009, 38 (7) : 24-26
- [7] 龚治湘. 微型多功能进样装置[P], ZL 2004 2 0084256. 7
- [8] ISO 105-E04:1994(E) Textiles - Tests for colour fastness Part E 04: Colour fastness to perspiration[S].



微型多功能进样技术在皮革中铈测定中的研究

蒋小良¹ 司念朋² 邓小文² 张海娟²

1 江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000;

2 广州出入境检验检疫局, 广东 广州 510000

摘要 建立了双毛细管进样-火焰原子吸收光谱法测定皮革中微量铈的方法, **方法** 利用微型多功能进样技术详细研究了氢化物发生对铈火焰原子吸收光谱法测定的各种影响因素, 包括仪器工作条件、硼氢化钠溶液的浓度、酸度及共存离子的干扰等因素。**结果** 在试验选定的最佳条件下, 皮革样品加标回收率为97.8%~103.0%, 方法检测限为0.001 µg/mL, 相对标准偏差小于3.3%。**结论** 用于测定皮革中微量铈, 结果令人满意。

关键词 微型多功能进样技术; 硼氢化钠; 皮革; 铈;

随着科学技术的发展, 铈被广泛用于生产各种阻燃剂、搪瓷、玻璃、陶瓷、塑料及化工等产品, 铈的化合物铈白是一种优良的白色颜料, 常用在皮革、纺织、橡胶、陶瓷及化工产业。铈会刺激眼、鼻、喉咙及皮肤, 持续接触可破坏心脏及肝脏功能, 吸入高含量的铈会导致铈中毒, 症状包括呕吐、头痛、呼吸困难, 严重者可能死亡。由于皮革制品中的铈可通过汗液的浸渍进入人体, 危害身体健康。目前测铈的方法主要有火焰原子吸收光谱法^[1]、石墨炉原子吸收光谱法^[2]、原子荧光光谱法^[3,4]、ICP-OES^[5,6]等。

微型多功能进样技术的主要装置是一组即插即用的双毛细管A管和B管, 根据两管的提升量比值K的不同实现在线稀释、在线抑制、在线加入等研究。本文利用这一技术研究了铈氢化物原子吸收光谱法测定的各种影响因素, 包括仪器工作条件、硼氢化钠溶液的浓度及溶液酸度等条件, 并考察了共存离子的干扰影响, 建立了可行的分析测试方法。该方法具有灵敏度高、干扰小、操作简单、精密度好等优点。对该方法的准确性及有效性进行了系统性试验研究, 建立了皮革制品中可溶性痕量铈的快速测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器及仪器条件

AA800 原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司), 铈空心阴极灯(北京有色金属研究总院), Synergy UV 超纯水系统(美国 Millipore 公司), SHA-CA(WHY-2)型水浴恒温振荡器(金坛市晶玻实验仪器厂)。

乙炔流量: 1.0 L/min, 空气流量: 10 L/min, 灯电流: 6.0mA, 狭缝宽度: 0.20 nm, 波长: 217.4nm, 燃烧器高度: 8mm。

1.2 主要试剂



铈标准溶液：0.1000 g/L（国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院），临用时逐级稀释成0.5 mg/L，组氨酸盐酸盐-水合物，磷酸二氢钠，氯化钠，盐酸，硼氢化钠，氢氧化钠，抗坏血酸，硫脲。

酸性汗液：准确称取0.37 g 组氨酸盐酸盐-水合物、5.0 g 氯化钠和2.2 g 磷酸氢二钠二水合物于1000mL容量瓶中，用水定容至刻度，用0.1 mol/L氢氧化钠溶液调节试液pH至5.5，试液现配现用。

1% NaBH₄ 溶液（含0.8%的NaOH溶液）：称取1.0 g NaBH₄和0.8 g NaOH于烧杯中，加100 mL水溶解，现用现配。

5%（硫脲+抗坏血酸）溶液：称取5g 硫脲和5g 抗坏血酸于100 mL水中，现配现用。

1.3 样品分析

将皮革样品剪成2 mm × 2 mm小块，准确称取1.000 g（精确到0.001 g）样品置于150 mL具塞三角烧瓶中，加入50 mL人工汗液，将样品充分浸湿，于(37 ± 1) °C恒温水浴中以140 r/min振荡提取60 min后取出，静置冷却至室温，然后进行过滤，移取25 mL滤液转移到50 mL容量瓶中，然后加浓盐酸2 mL，5%（硫脲+抗坏血酸）溶液5 mL到容量瓶中，用水定容至刻度，同样步骤做试剂空白试验，将试剂空白、样品溶液分别在选定的工作条件下用双毛细管的A管吸入试液，B管吸入1.0%的硼氢化钠溶液，测定铈的吸光度，根据标准曲线和稀释倍数求得样品中铈含量。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

灯电流在满足测定的基础上可尽量小，所以选择灯电流为6.0mA，吸收波长为铈的灵敏线217.4nm，试验采用固定空气流量为10 L/min，改变乙炔流量的方法来选择合适的燃助比。试验结果表明，乙炔流量的变化和火焰高度的不同会影响铈的吸光度，随着乙炔流量的增加铈的灵敏度会迅速上升，但当乙炔流量超过1.0L/min时，虽然铈的灵敏度还在提高，但稳定性变差，因此选择乙炔流量为1.0L/min。随着火焰高度的增加，铈的灵敏度先提高而后下降，当燃烧器高度h为8mm时，铈有最佳灵敏度，因此选择燃烧器高度为8mm。

2.2 盐酸浓度的影响

配制一系列盐酸浓度（体积分数，下同）为1.0%~8.0%的0.5mg/L铈溶液，分别测定吸光度，结果见表1。

表1 盐酸浓度对铈测定的影响

酸度/%	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0
吸光度/A	0.214	0.219	0.228	0.235	0.232	0.229

表1结果表明：盐酸浓度对铈的测定影响较大，当盐酸浓度为4.0%时吸光度达到最大值。本试验选择盐酸的浓度为4.0%。



2.3 硼氢化钠质量分数的影响

试验了硼氢化钠的浓度（质量分数，下同）对0.5mg/L锑溶液吸光度的影响，结果见表2。

表2 硼氢化钠浓度对锑测定的影响

NaBH ₄ 的浓度/%	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
吸光度/A	0.238	0.242	0.241	0.239	0.237	0.243

试验表明，硼氢化钠的浓度对锑的吸光度影响很小，因此试验选择硼氢化钠的浓度为1.0%，并加入质量分数为0.8%的NaOH溶液为介质，以稳定硼氢化钠溶液。

2.4 双毛细管类型的选择

按提升量比用4种双毛细管：AB1 (K=10)、AB2 (K=6)、AB3 (K=5)和AB4 (K=1)测定了0.1~2.0 mg/L Sb 的吸光度，结果表明：AB1和AB4 灵敏度较差，而AB2和AB3 灵敏度较好，所以试验选择型号为AB2和AB3的双毛细管进行试验。

2.5 干扰试验

在氢化物发生-原子吸收光谱法分析中，化学干扰主要来自Fe、Cu、Co、Ni等过渡态元素和能形成氢化物的As、Bi、Sn、Pb、Hg等元素，由于本方法测定是皮革中可溶性锑的酸性汗液浸泡结果，浸泡液中基本不含Fe、Cu、Co、Ni、As、Bi、Sn、Pb、Hg等元素，因此，不需要添加其他任何掩蔽剂来消除其他元素的干扰。

2.6 线性范围和检出限

按照试验方法对系列锑标准溶液进行测定，当锑的质量浓度在0.05~1.5mg/L的范围时与吸光度呈线性，线性回归方程为 $y=0.4867x+0.0013$ ，相关系数为0.9998。按试验方法连续测定锑的试剂空白溶液11次，用3倍的标准偏差除以标准曲线的斜率即得到本方法的检出限，本方法的检出限为0.001mg/L。

2.7 精密度和回收试验

在选定测定条件下，连续测定0.50mg/L和1.0 mg/L锑的标准溶液各11次，精密度（RSD）为2.8%和3.3%。按照1.3对皮革样品进行处理，加入不同浓度的锑标准溶液，计算样品加标回收率，结果见表3，样品加标回收率在97.8%~103.0%之间。

表3 样品加标回收试验结果

样品号	试液含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收量 (mg/L)	回收率 (%)
牛皮	0.153	0.20	0.359	0.206	103.0
猪皮	0.215	0.50	0.722	0.507	101.4
羊皮	0.264	0.50	0.753	0.489	97.8

3 结论

本实验采用微型多功能双毛细管进样技术，氢化物发生-火焰原子吸收光谱法测定皮革



中微量可溶性铈,大大提高了火焰原子吸收光谱法测定铈的灵敏度,同时又消除了各种干扰离子的化学干扰。方法的相对标准偏差小于 3.3%,用于皮革样品检测,加标回收率为 97.8%~103.0%,可为进出口皮革快速检验把关提供技术保障。

参考文献

- [1] 卫碧文, 缪俊文, 龚驹扬. 微型多功能进样技术在搪瓷制食具容器中微量铈测定中的应用研究[J]. 检验检疫科学, 2006, 16(1):36-39
- [2] 张 遴, 丁润明, 陈 欣, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定玻璃器皿浸出的铈量[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(1): 11-13
- [3] 吉钟山, 朱晓琳. 石墨炉原子吸收光谱法测定搪瓷食具中溶出度铈[J]. 江苏预防医学, 1998, 1: 64-65
- [4] 谢华林, 文海初. 原子荧光光谱法测定搪瓷容器中微量溶出铈的研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2005, 33(1): 40-42.
- [5] 张 遴, 乐爱山. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定与食品接触容器中砷、铈溶出量[J]. 食品科学, 2008, 29(1):267-269
- [6] 吕水源, 杨荣鑫, 冯劲华. ICP-OES法同时测定搪瓷餐具铅、镉、铈、镍的溶出量[J]. 检验检疫科学, 2004, 14(6):21-22
- [7] 吕水源, 杨荣鑫, 刘 伟. ICP-OES 法同时测定搪瓷餐具中铅镉铈镍的溶出量[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(2):122-124



冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定大米中痕量镉

蒋小良 苏淑坛 李昊菁 李达光

江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000

摘 要 研究了测定大米中痕量镉冷原子化的反应体系。对载气流速、 NaBH_4 浓度、增敏剂加入量和介质酸度的影响, 以及基体和共存离子的干扰进行了研究。在试验选定的最佳条件下, 回收率为 96.7%~104.2%, 相对标准偏差小于 2.5%。该方法具有快速、准确、灵敏度高、经济实用等优点, 用于大米中痕量镉的测定, 结果令人满意。

关键词 冷蒸气发生; 大米; 镉; 增敏剂

粮食质量问题已成为政府有关部门乃至普通百姓关注的焦点之一, 其中有毒重金属超标和污染问题不容乐观, 尤其是镉的含量, 无公害农产品和绿色食品等食品标准中有严格限量, 也是国家农产品例行监测的重要指标。镉是大米卫生标准中的重要限量指标, 目前测定痕量镉的方法主要有: 火焰原子吸收光度法^[1]、石墨炉原子吸收法^[2]、原子荧光光度法^[3]、冷蒸气原子吸收光谱法^[4]等。石墨炉原子吸收光谱法具有较高的灵敏度, 已成为日常工作中测定食品中镉的首选方法, 但由于其常规程序升温时间较长, 影响了分析速度。本文研究了冷蒸气发生原子吸收光谱法测定大米中痕量镉。采用龚治湘发明的微型化学原子化器^[5], 化学反应发生空间仅数十微升, 完成一次测定只需 16 s, 从而提高了灵敏度和缩短了分析时间, 并减小了干扰影响。本研究对 NaBH_4 用量、溶液酸度、载气流量及镉增敏剂加入量等条件进行了试验, 并考察了共存离子的干扰, 建立了可行的分析方法。该方法灵敏度高、操作简单、快速, 干扰小, 消耗试液量少, 进样只需 0.6 mL。是一种测定大米中痕量镉的好方法。

1 实验部分

1.1 仪器及装置

AA-800 原子吸收分光光度计 (美国 PerkinElmer 公司), MCA-101 微型化学原子化器 (ZL 2004 20084256.7), 石英管原子化器: T 形石英管, 管长 140 mm, 内径 7 mm, 支管长 80 mm, 内径 3 mm。镉空心阴极灯 (北京有色金属研究总院)。Synergy UV 超纯水系统 (美国 Millipore 公司)。

表 1 仪器操作条件

仪器测定条件				氢化物发生条件				
波长	灯电流	读数方式	积分时间	载气流速	酸介质	NaBH_4 浓度	石英管	镉增敏剂
228.7nm	6 mA	峰面积	16 s	0.8 ml/min	5% HCl	25 g/L	室温	1 ml



1.2 主要试剂

Cd标准溶液: 0.1000 g/L, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院, 使用时逐级稀释成0.5 mg/L。镉增敏剂(自制), HNO_3 (分析纯, 广州市东红化工厂), HClO_4 (分析纯, 天津市鑫源化工有限公司), HCl (优级纯, 广州化学试剂厂), 硼氢化钠(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂), 氢氧化钠(分析纯, 广州化学试剂厂)。

25 g/L NaBH_4 溶液(含8 g/L的 NaOH 溶液): 称取2.5 g NaBH_4 、0.8 g NaOH 于烧杯中, 加100 ml 水溶解, 现用现配。

1.3 样品处理

准确称取大米1.000 0 g于锥形瓶中, 加盖小漏斗, 加入硝酸高氯酸混合消化液(5 + 1) 15mL 放在电热板上浸泡过夜, 次日消化。低温消化至白烟将尽, 剩余约1 mL 酸时, 取下冷却, 转移到10 mL容量瓶中, 加入50 % HCl 1.0 mL, 5%镉增敏剂1 mL, 用水定稀释至刻度, 摇匀后在最优化条件下测定Cd的含量, 同时做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

2.1.1 载气流速的影响

采用氩气作为载气, 载气流速会影响挥发性镉物质从反应器中带出的速度和稀释程度以及原子化产物在原子化器中停留时间, 流速太小不能把生成的挥发性镉物质快速带进T型管; 载气太大将稀释挥发性镉物质的浓度使信号减弱。当其他条件固定, 氩气流速在0.4~1.4L/min变化时, 所得结果表2

表2 载气流速对砷吸收峰面积的影响

载气流速 (L/min)	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
吸收峰面积	1.164	2.405	2.768	2.667	1.956

由表2可见, 载气流速在0.8~1.0L/min时Cd的吸收信号较大, 当流速大于1.2L/min时吸收信号反而变小。本实验选择载气流速为0.8 L/min。

2.1.2 盐酸浓度的影响

镉在酸性介质中才能与 NaBH_4 反应, 这一反应对酸度的要求十分苛刻。本文对盐酸浓度的影响进行了实验。取 6 个 10mL 容量瓶, 分别加入 0.3 μg Cd 和 0.4~2mL 50%盐酸, 在选定的条件下测定镉的吸收值。表 3 结果表明, 盐酸酸度对镉的测定影响较大, 当盐酸浓度为 5.0%时峰面积达到最大值。本文选择盐酸的浓度为 5.0 %。

表3 盐酸浓度的影响

盐酸 (%)	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	10.0
吸收峰面积	0.348	2.832	4.675	4.864	4.548	3.125

2.1.3 硼氢化钠浓度的影响



硼氢化钠作为还原剂在本实验中起着非常重要的作用。 NaBH_4 的浓度太小,反应不完全,测定结果偏低; NaBH_4 的浓度过高,生成大量气体使得挥发性镉物质浓度降低,并且测定的稳定性变差。硼氢化钠溶液稳定性差,必须现配现用。

表4 硼氢化钠浓度对镉吸收峰面积的影响

NaBH_4 (g/L)	10	15	20	25	30	40
吸收峰面积	0.069	1.576	3.685	4.764	4.654	2.124

结果表明, NaBH_4 的浓度在20 g/L以下时,信号小。在25 g/L~30 g/L没有明显的变化,本文选择 NaBH_4 的浓度为25 g/L。

2.1.4 增敏剂用量的影响

配制50 g/L增敏剂,改变加入量,实验结果见表5。

表5 增敏剂用量的影响

增敏剂用量 (ml)	0	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0
吸收峰面积	2.352	3.845	4.125	4.863	4.872	4.892

结果表明,增敏剂对峰面积影响大,明显提高了镉的响应值,增敏剂加入量在1.0~2.0 ml吸收值没有明显的变化,本文选择1 ml。

2.2 共存离子的影响

Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 对镉的测定比较大的干扰,按照试验方法对5 $\mu\text{g/L}$ 镉进行了共存离子影响试验,当相对误差在 $\pm 5\%$ 范围时,500 倍的 Pb^{2+} 和 300 倍的 Cu^{2+} 对镉的测定才产生影响,所以测定大米样品中痕量镉不予考虑铅与铜的干扰。

2.3 线性范围和检出限

本文采用0~10 ng/ml Cd的工作曲线。在6个100 mL的容量瓶中分别取加入0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg 的Cd,分别加入50 %的盐酸10 mL、50 g/L镉增敏剂10mL,用水稀释至刻度摇匀。

在最佳测定条件下,当镉含量在0.02~10 ng/ml 的范围内,其回归方程为 $y=0.2256x-0.0036$, $r=0.9999$,根据IUPAC 的规定,检出限用除待测元素以外的全部试剂做空白溶液,用3 σ 计算元素的检出限。试验空白溶液连续积分20 次,根据积分信号计算标准偏差,求出Cd元素的检出限为0.02 ng/ml。

2.4 精密度和回收率试验

在最佳测定条件下,连续测定2, 5, 10 ng/ml 镉的标准溶液各7 次,方法的精密度(RSD)为1.2%~2.5%。按照1.3节对样品进行处理,加入不同浓度的镉标准溶液,计算回收率,结果见表6,样品加标回收率在96.7%~103.7%之间。

表6 样品测定及回收率试验

样品	试液含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收量 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 R/%



样品 1	3.426	5	8.457	5.031	100.6
样品 2	5.943	5	10.78	4.837	96.7
样品 3	8.455	8	16.69	8.235	102.9
样品 4	8.570	8	16.33	7.76	97.0
样品 5	9.150	10	19.52	10.37	103.7

3 结语

本文建立了用冷原子吸收法测定大米中痕量镉的方法,加入了增敏剂明显提高了镉的灵敏度,相对标准偏差小于 2.5 %,方法的回收率为 96.7%~104.2%,本法经济实用,操作简便、快速,是一种高灵敏度和高效的测定大米中镉的好方法。

参考文献

- [1] 苏耀东, 秦立俊, 李静, 等. 内标和快速共沉淀—火焰原子吸收光谱法测定食盐中的镉[J]. 岩矿测试, 2005, 24 (3) : 201-204.
- [2] 倪小英, 王玉枝, 陈渠玲, 等. 微波消解—石墨炉原子吸收测定大米中的铅镉[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25 (5) : 44-46
- [3] 艾伦弘, 汪模辉, 朱霞萍. 微波样品消解—氢化物发生—原子荧光光谱法测定土壤中镉[J]. 理化检验—化学分册, 2009, 45: 1103-1105
- [4] Jamshid L. Manzoori *, Hossein Abdolmohammad-Zadeh, Mohammad Amjadi. Ultratrace determination of cadmium by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with a simplified cloud point extraction methodology. Talanta, 2007, 71 :582 - 587
- [5] 龚治湘. 微型多功能进样装置[P], ZL 2004 2 0084256.7



氢化物发生-原子吸收光谱法测定金银花中的铅

丁泉¹ 马健¹ 周国才² 龚治湘³

1 南京金陵制药厂, 江苏 南京 210038;

2. 南京生命能科技开发有限公司, 江苏 南京 210001;

3. 美国 PerkinElmer (上海) 有限公司技术中心, 上海 210020)

摘 要 研究了氢化物发生-原子吸收光谱法测定金银花中的铅的反应体系。方法的检测限为 6×10^{-10} 相对标准偏差, ($n=7$) 小于 1.723%, 回收率为 95.38%-108.67%。具有快速、准确、灵敏度高、经济实用等优点, 用于金银花中铅的测定, 结果令人满意。

关键词 氢化物发生-原子吸收光谱法; 金银花; 铅

Determination of Pb in Lonicerae Japonicae Flos by MHS-Atomic absorption Method

Abstract This experiment has researched on the reaction system of Pb in Lonicerae Japonicae Flos by MHS-atomic absorption method. The (RSD, $n=7$) is less than 1.723%. The recovery rate is 95.38-108.67%. This method is quick, accurate, sensitive, and economic. It has a satisfactory result on analyzing Pb in Lonicerae Japonicae Flos.

Keywords MHS-AAS; Lonicerae Japonicae Flos; Pb

药材金银花为忍冬科忍冬属植物忍冬及同属植物干燥花蕾或带初开的花。金银花自古被誉为清热解毒的良药。它性甘寒气芳香, 甘寒清热而不伤胃, 芳香透达又可祛邪。金银花既能宣散风热, 还善清解血毒, 用于各种热性病, 如身热、发疹、发斑、热毒疮痈、咽喉肿痛等证, 均效果显著。

铅广泛存在于环境中, 环境中的铅经食物和呼吸途径进入人体, 引起消化、神经、呼吸和免疫系统急性或慢性毒性影响, 通常导致肠绞痛、贫血和肌肉瘫痪等病症, 严重时可发生脑病甚至导致死亡的现象。在中国药典 2010 版一部规定金银花中的铅应小于 $5 \text{ ppm}^{[1]}$, 测定痕量铅的常规方法有石墨炉原子吸收法。

氢化物发生法测定铅对反应条件要求苛刻, 实际工作中基本不能使用这种方法。本实验采用龚治湘发明的微型化学原子化器^[2-3], 可以在 4% HCl 中稳定的测定实际样品中的痕量 Pb, 克服了以前测定铅不稳定的缺点。该方法灵敏度高, 速度快, 只需要 15-18 秒就能完成测定。同时无背景干扰, 成本极低。



1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

AA-800 原子吸收分光光度计（美国 PerkinElmer 公司）；MCA-201 微型化学原子化器；铅空心阴极灯（美国 PerkinElmer 公司），分析线 283.3nm，灯电流 10mA。

1.2 主要试剂

Pb 标液溶液：用 1000 $\mu\text{g/ml}$ 的储备液逐级稀释成 1000ng/ml。然后配制成 0-50ng/ml 的标准溶液。

NaBH_4 1%1.0g。称取 1g NaBH_4 ，1g NaOH ，1g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2g 铅稳定剂溶于 100mL 水中。

HCl 溶液，1+1

1.3 样品处理

准确称取约 0.2g 样品，于聚四氟乙烯烧杯中，加入 HNO_3 ： HClO_4 （4：1）5ml， HF 1ml，于 200℃加热消解，赶酸至近干，加入 0.8ml1+1HCl，用纯水稀释至 10ml。同时做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

2.1.1 盐酸浓度的影响

本文对 HCl 浓度的影响进行了试验。试液中 HCl 浓度分别为 2%-6%，测定结果见表 1。

表 1 盐酸浓度的影响

HCl/%	吸收峰面积	备注
2	0.1923	无稳定信号
3	0.9712	不稳定
4	1.0470	信号稳定，可重现
6	0.5251	不够稳定

本实验使用 4% HCl 作为测定介质

2.1.2 硼氢化钠浓度的影响

本文对硼氢化钠浓度的影响进行了试验，如表 1 所示， NaBH_4 浓度在 1%-3%内均可得到大的吸收信号。

表 2 硼氢化钠浓度的影响

NaBH_4 /%	吸收峰面积	备注
1	1.0342	稳定
2	1.2552	稳定
3	1.3479	重现性较差

NaBH_4 浓度过大，产生大量的气体，影响测定的稳定性。通常用 1%的 NaBH_4 较好。

2.2 线性范围和检出限

于 6 个 50mL 容量瓶中分别加入 0，0.5，1，1.5，2 和 2.5ml 1000ng/mL 的标准铅溶液，分别加入 4ml1+1HCl 溶液，用水稀释至刻度。得到的标准系列浓度为 0，10，20，30，40，



50ng/mlPb。

在选定条件下，Pb 的浓度在 0~50ng/mL 范围内，标准曲线具有良好的线性（图 1）。回归方程为 $y=0.03066x-0.00403$ ，相关系数 r 为 0.999965，检出限为 6×10^{-10} 。

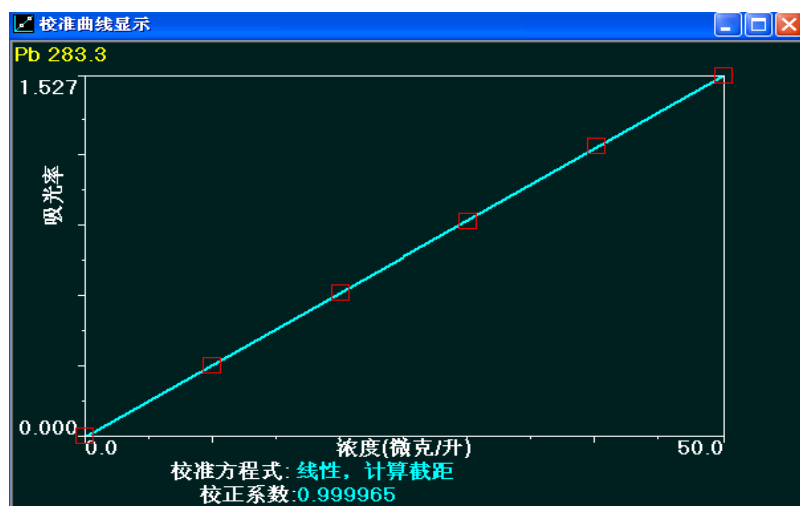


图 1 0-50ng/mlPb 的标准曲线

2.3 精密度和回收率

在最佳条件下，连续测定 20, 30, 40ng/mL 的标准溶液各 7 次，结果见表 3。信号谱图如图 2 所示。

理论值/ng/mL	测定值/ng/mL								RSD%
20	20.02	21.40	21.00	20.16	20.92	20.80	21.10		0.905
30	30.61	30.43	30.11	30.20	30.17	30.01	30.14		0.695
40	40.72	40.80	40.96	41.42	42.13	41.67	42.62		1.723

得到的精密度（RSD）为 0.695%~1.723%。

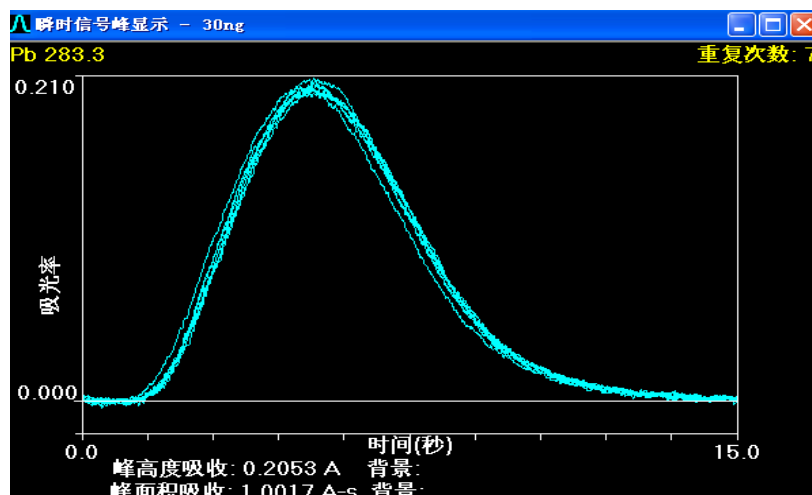


图 2 Pb 的信号谱图

曲线表明，方法具有很好的重现性。

按方法 1.3 对样品进行处理后，从样品溶液中各吸 1.0ml 至 10ml 容量量中，加入不同浓度



的铅标准溶液，用 4% 的盐酸溶液稀释至 10ml，测定结果如表 4。

表 4 回收率实验

试液浓度/ng/ml	加入浓度/ng/ml	测定值/ng/ml	回收值/ng/ml	回收率/%
16.22	8	23.85	7.63	95.38
	10	26.77	10.55	105.50
	12	29.26	13.04	108.67
16.48	8	24.45	7.97	99.62
	10	26.43	9.95	99.50
	12	28.12	11.64	97.00
15.34	8	22.99	7.65	95.62
	10	24.99	9.65	96.50
	12	27.18	11.84	98.67

回收率为 95.38%–108.67%。

2.4 样品分析

按照 1.3 节对三批样品进行处理，测定结果如表 5。

表 5 样品分析结果 (ug/g)

NO.	本法	石墨炉法
样品 1	2.677	2.603
样品 2	2.365	2.326
样品 3	1.765	1.676

结果表明，和石墨炉方法比较，两种方法没有显著性差异。但用化学还原的方法，简单，快速，成本低。

3 结语

建立了氢化物发生-原子吸收光谱快速测定金银花中痕量铅的方法，相对标准偏差小于 1.723%，方法回收率为 95.38%–108.67%。方法灵敏度高，操作简便、快速和经济实用。可用于金银花等药材中痕量 Pb 的快速测定。

参考文献

- [1] 中国药典 2010 版一部：205–206。
- [2] 龚治湘. 微型多功能进样装置[P]. ZL 2004-2-0084256.7
- [3] 将小良，贾长生，叶林，易碧华，龚治湘. 冷蒸汽发生-原子吸收光谱法测定日用陶瓷浸泡液中痕量镉[J]. 岩矿测试，2009, 28 (5): 431–434.



石墨炉法检测大浪淀水库水中的钒

许红梅 纪增香

沧州市供水排水集团有限公司水质检测中心

摘要 本文讨论了用石墨炉法检测地表水中的钒。用测试数据的精密度和回收率实验证明该方法的可行性，适用于检测地表水中的钒。

关键词 石墨炉 大浪淀 钒

钒具有生物活性，是人体所必需的微量元素之一。钒可减少龋齿发病率，对造血过程有一定的积极作用，并减弱合成胆固醇的作用，使血管收缩，增强心室肌的收缩力，还有降血压的作用。

钒常作为合金钢的添加剂和化学工业中的催化剂使用，因此钢铁、石油、化工、染料、纺织、陶瓷、照相、电子等工业废水中钒含量较多，往往造成污染。

钒能抑制合成胆固醇的某些酶的作用，增加肝内磷脂的氧化。吸入体内会影响消化及神经系统，损害心脏及肾脏。当钒浓度为 0.8mg/L 时，水有异味；10mg/L 可抑制大豆等作物生长。

随着《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006，106 项的实施，作为水源水的地表水非常规指标也不容忽视，所以开展地表水中钒的检测对人们的日常生活、工业、农业等都有着非常重要的意义。

1 仪器与试剂

1.1 仪器：PE AA800 原子吸收分光光度计

钒元素空心阴极灯；

氩气钢瓶；

聚乙烯瓶。

1.2 试剂：钒标准物质（国家标物中心购买）

硝酸（优级纯）

1.3 方法

将钒标准物质稀释成标准使用溶液 50ug/L，酸度为 0.2%。将水样也配成酸度为 0.2%。在相同条件下检测。

2 结果与讨论



2.1 方法选择

由于地表水中常见成分元素对钒的测定不产生干扰，所以不需要加基体改进剂。检测样品时产生的背景小，峰形也比较漂亮，不产生拖尾现象。

2.2 实验条件

波长：318.4nm

狭缝：0.7L

灯电流：20mA

石墨炉原子化需要干燥、灰化、原子化和除残四个过程。

2.2.1 灰化温度的选择

温度 (°C)	吸光度
800	0.0132
900	0.0137
1000	0.0140
1100	0.0155
1200	0.0183
1300	0.0170
1400	0.0157

2.2.2 原子化温度的选择

温度 (°C)	吸光度
2000	0.0028
2100	0.0063
2200	0.0144
2300	0.0306
2400	0.0491

在检测过程中，让基体组分在被测组分原子化之前尽可能从炉中挥发除去，在不破坏待测元素的前提下，灰化温度要选得尽可能高，较高的灰化温度能降低背景吸收；较低的原子化温度能相对延长石墨管的寿命。所以从以上两组数据以及根据出峰时间可以确定灰化温度为：1200，原子化温度为：2400。

2.3 精密度实验

精密度是指在规定的测试条件下，同一个均匀样品，经多次取样测定所得结果之间的接近程度。精密度一般相对标准偏差（RSD）来表示。

大浪淀水样经7次检测的吸光度值为：0.00540；0.00537；0.00540；0.00543；0.00527；0.00533；0.00527；0.00533；0.00566。七次检测值的精密度（RSD）为2.34%。

2.4 回收率实验

将大浪淀水样进行加标回收，加标情况以及检测情况如下表



水浪淀水样浓度 (ug/L)	预期浓度 (ug/L)	预期增加 (ug/L)	测量增加 (ug/L)	回收率 (%)
3.203	4.203	1	0.904	90.4
3.203	5.203	2	1.895	94.8
3.203	6.203	3	3.016	100.5
3.203	7.203	4	4.126	103.1

2.5 大浪淀水样的检测

2.5.1 校准曲线的绘制

浓度 (mg/L)	吸光度
0.000	0.0000
0.005	0.0077
0.010	0.0185
0.015	0.0281
0.020	0.0389
0.025	0.0502

线性相关系数: 0.999346

2.5.2 大浪淀水样的检测值(ug/L): 本实验将大浪淀水样作为平行双样。空白值: 0.063 ug/L。

样品	吸光度	浓度 (ug/L)	检测值 (扣除空白) (ug/L)
大浪淀水库样品1	0.0051	3.203	3.140
大浪淀水库样品1	0.0044	2.757	2.694
平均值	0.0046	2.980	2.917
大浪淀水库样品2	0.0034	2.159	2.096
大浪淀水库样品2	0.0033	2.126	2.063
平均值	0.0034	2.142	2.079
大浪淀水样检测值 (ug/L)		2.498	

根据《地表水环境质量标准》GB3838-2002, 钒的标准值为50 ug/L, 大浪淀的检测值为2.498 ug/L, 所以大浪淀水样中的钒符合《地表水环境质量标准》GB3838-2002 II类水标准。

3 小结

石墨炉法直接检测地表水中的钒, 该方法简单, 准确度能达到要求, 可以使用在日常的检测工作中。

参考文献

- [1] 国家标准 GB5750-85 《生活饮用水标准检验法》。
- [2] 《水和废水分析监测方法》第四版
- [3] 《地表水环境质量标准》GB3838-2002
- [4] 原子吸收光谱分析应用基础 张扬祖编著



不同石墨炉技术对钒原子化信号的影响

黄晓尉 杨天钧 孙守君 王国安 程志臣

中国石化中原石化有限责任公司, 河南濮阳, 457000

赵仲剑

濮阳市质量技术监督局, 濮阳, 457000

摘 要 研究了钒元素在不同石墨炉技术、不同类型石墨管中的原子吸收曲线, 探讨了产生这些差异的根本原因。

关键词 石墨炉原子吸收光谱; 钒; 原子吸收曲线

中图分类号 06—339; 0614.511 文献标识码 B

Influence of Different Graphite Furnace Techniques on Vanadium Atomization Signals

Abstract The atomic absorption behaviors of vanadium by different graphite furnace techniques and with different type of graphite tubes were studied. The mechanism of the different atomic absorption behaviors of vanadium was also discussed.

Keywords graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAAS); vanadium; atomic absorption peak

石墨炉原子吸收光谱分析中, 石墨炉加热方式、扣背景技术及石墨管类型对被测元素的灵敏度及原子吸收峰形影响很大。钒属于较难原子化的元素, 易形成难熔碳化物。一些作者在测试痕量钒时, 曾用镧^[1]作基体改进剂, 进而提高测试灵敏度。本文印证了前人的实验结果, 并在笔者以往研究^[2~3]的基础上, 对普通石墨管、热解涂层石墨管、难熔碳化物涂层石墨管和横向加热石墨管的测试灵敏度作了比较, 探讨了原子吸收峰形差异的内在因素。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

美国 PerkinElmer (简称 PE) 公司 5100ZL 型原子吸收光谱仪, AS 70 自动进样器, 塞曼效应扣背景, 带 PE 软件的工作站, PE 横向加热石墨管 (THGA 管) 和带端盖的横向加热石墨管 (End Caped THGA, 缩写为 EC—THGA)。

PE 公司 3110 型原子吸收光谱仪, HGA 600 型石墨炉, AS 60 自动进样器, 氘灯扣背景, 带 PE 软件的工作站, PE 普通石墨管 (GT 管) 和热解涂层石墨管 (PGT 管), 钒空心阴极灯。

钒标准储备溶液: 1.000g/L, 根据需要配成 $\rho(V) = 100 \mu\text{g/L}$ 的工作溶液; La (III)



溶液浓度为 10g/L 和 1.0g/L; Zr (IV) 溶液浓度为 10g/L; 水为三次去离子水, 电阻 18M Ω 以上; 氩气纯度: $\phi=99.999\%$ 。

1.2 仪器工作条件

波长 318.4nm, 光谱通带 0.7nm(Low), 灯电流 35mA; 积分方式 峰面积; 基线漂移补偿 (BOC) 时间 2s; 读数延迟时间 0.5s。其他条件如表 1 所示。

1.3 实验操作

用钒的标准工作溶液, 由 PE3110 型和 5100ZL 型仪器用各自配套石墨炉及石墨管在各自程序下运行分析, 自动进样器进样, 进样量统一为 20 μ L, 由工作站记录数据及原子吸收峰形。

表 1 仪器的工作条件^①

Table 1 Measurement parameters of the instrument					
参数 parameter	干燥阶段 drying	灰化阶段 ashing	冷却步 cooling	原子化阶段 atomizing	清除阶段 cleaning
T/ $^{\circ}$ C	110 (110)	130 (130)	1450 (1450)	20 (2500)	2700 (2400)
T 升温/s	1 (1)	1 (1)	10 (10)	0 (0)	1 (1)
T 保持/s	20 (20)	10 (10)	20 (20)	5 (6)	2 (2)

表中括号外为 PE3110 仪器的参数, 括号内为 5100ZL 仪器的参数。

2 结果与讨论

2.1 两种仪器原子化程序的优化

3110 型仪器的 HGA 600 石墨炉为纵向加热型, 5100ZL 型仪器的石墨炉为横向加热型。分别由两种仪器作 V 的灰化温度曲线 (图 1) 与原子化温度曲线 (图 2)。3110 型用的是 PGT 石墨管; 5100ZL 型用的是 THGA 石墨管和 EC-THGA 管, 其灰化、原子化温度曲线, 两种管子基本一致。实验表明, 3110 型仪器灰化温度在 1450 $^{\circ}$ C, 原子化温度在 2700 $^{\circ}$ C 合适。横向加热比纵向加热原子化温度有适当降低, 且纵向加热仪器, 在灰化与原子化阶段中间加入 10~20s 的冷却步, 有利于石墨管温度趋向稳定, 再采用最大功率原子化, 能有效提高测试灵敏度。横向加热仪器本身石墨管内温度均匀, 不需加冷却步。

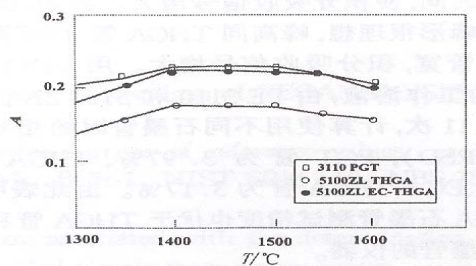


图 1 V 的灰化温度曲线

Fig.1 The ashing temperature curves of V

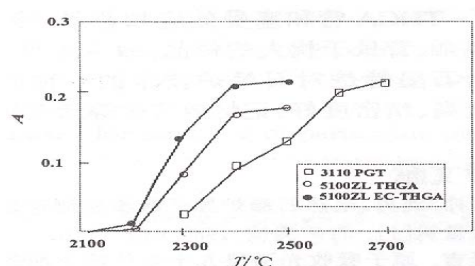


图 2 V 的原子化温度曲线

Fig.2 The atomizing temperature curves of V



不同类型、不同浓度的酸影响也不尽相同。据测试,浓度为 0.60mol/L 以下的 HCl、0.80mol/L 以下的 HNO₃ 均不干扰 V 的信号;而 0.18mol/L 的 H₂SO₄ 和 0.06mol/L 的 HClO₄ 能抑制 V 的信号。考虑到酸度太大对石墨管寿命的影响,本文采用 $c(\text{HNO}_3) = 0.16\text{mol/L}$ 的溶液作为测试介质。

2.2 纵向加热石墨炉中不同石墨管的原子吸收峰形

图 3 中 a、b、c、d 分别表示在 PE3110 型仪器的石墨炉中,由 GT 管、涂锆 PGT 管、PGT 管、涂钨 PGT 管测试时 V 原子化曲线轮廓。

Welz 等人曾以扫描电镜详细观测和研究各种材料石墨管在原子化过程中表面的变化。他指出,普通石墨孔隙率高,使用后表面变化很大,出现疏松、大孔径、海绵状结构。样品在高温下很易渗入孔中,不利于原子化,表观上看原子化峰形严重拖尾,灵敏度低,记忆效应大(如图 3a)。在 GT 管中, V 原子化峰形很难回到基线。

热解石墨形成六角晶系定向排列,构成大片覆盖在整个基体石墨表面,减少活性炭格点数,有效阻止了溶液或原子蒸气的表面渗透。因此,PGT 管的灵敏度较 GT 管有一显著提高(图 3c 所示),但拖尾现象仍相当严重。一方面,热解涂层不能完全阻止样品向石墨体相扩散,相当数量的 V 仍要渗入石墨材料中;另一方面,纵向加热时,石墨管轴向温度分布不均匀,中央温度高。据证实,若于 2700℃ 原子化,管端与中心的温差,可高达 1200℃^[4],因此,气相干扰和记忆等效应仍很突出。

用 La 作基体改进剂,在 GT 管中,20 μL 进样时,加入 2~5 μL 1.0g/L 的 La,效果较好,这与文献^[1]的介绍相符;加入量大,会产生负干扰。而在 PGT 管中,用 La 作基体改进剂,似乎效果不太显著,但用 20 μL 10g/L La(III) 三次局部涂层后^[5],能提高测试灵敏度(图 3d 所示)。笔者认为,一是由于 La 与 PGT 管中的 C 在高温下生成难熔的碳化钨,进一步改良了石墨管的内表面,使其更加致密;同时,碳化钨涂层直接抑制了 V 与 C 的接触,从峰形上看,基态原子出现时间并不推迟,拖尾仍较重。

若用涂锆 PGT 管^[5],测试灵敏度有较大下降,峰形拖尾更甚。由于 VC 属于间充型碳化物^[6],因此,很有可能是 Zr 易与 V、C 形成 V-Zr-C 三元化合物,使 V 解离更加困难。

2.3 横向加热石墨炉中不同石墨管的原子化峰形

图 4 中 a、b 为在 5100ZL 型仪器的石墨炉中,用 THGA 石墨管和 EC-THGA 石墨管分别测试时 V 的原子化曲线轮廓。

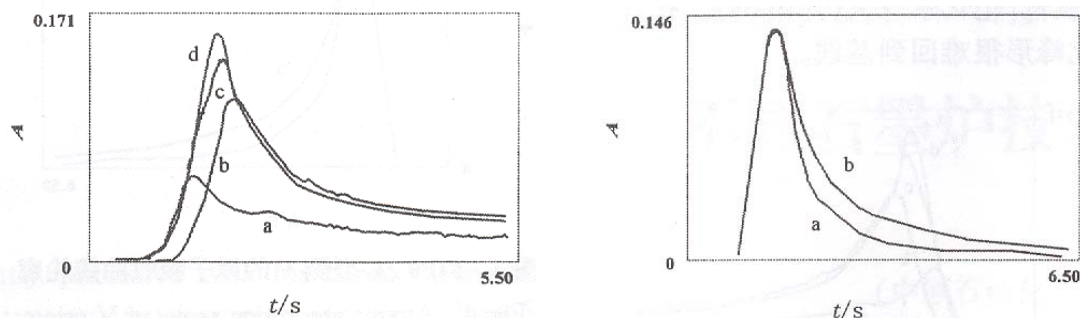




图 3 3110 型测 V 的原子吸收曲线轮廓

Fig.3 Atomic absorption peaks of V

using 3110 AA instrument

a-GT 管; b-涂钨 PGT 管; c-PGT 管;

d-涂钨 PGT 管

图 4 5100 型测 V 的原子吸收曲线轮廓

Fig.4 Atomic absorption peaks of V

using 5100ZL AA instrument

a-THGA 管; b-EC—THGA 管

横向加热石墨炉, 由于石墨管两端不使用冷却水, 从而在石墨管内创造了一个时间与空间等温的理想环境。THGA 石墨管内含半圆同心弧形平台, 与整管浑成一体, 使试样的蒸发、原子化主要靠辐射热, 温区均匀、反应优化、更易受控。理论上讲应该具备较高的测试灵敏度和较好的吸收峰形轮廓。图 4 可看出, V 原子化曲线的下降沿在规定的时间内基本上回到了基线, 峰形较理想。用 THGA 石墨管测试 V 时, 虽有较好的曲线轮廓, 但实际测试的灵敏度比纵向加热的 PGT 管中要低些。其中部分原因是由于采用了塞曼效应扣背景, 而元素的谱线分裂是不完全的, 总有一些原子吸收包含在背景测量中; 同时, THGA 管的长度也略短于 PGT 管, 因而降低了测试灵敏度。

用 PE 公司的新技术, “带端盖的 THGA 石墨管 (EC—THGA 石墨管)” 测试时, 这一问题基本解决, 这一技术是 90 年代末期 PE 公司依据瑞典 Frech 教授和俄罗斯 L'vov 教授的建议研制的。它减少了管端敞口面积, 降低了扩散损失, 增加了原子蒸气停留时间, 使积分吸收信号增大。图 4b 可看出, V 原子化峰形很理想, 峰高同于 THGA 石墨管, 而峰宽却比 THGA 石墨管宽, 积分吸收信号增大。用 $\rho(V) = 100 \mu\text{g/L}$ 的工作溶液, 由 PE3110 和 5100ZL 仪器分别测试 11 次, 计算使用不同石墨管时的相对标准偏差 (RSD), PGT 管为 3.97%、THGA 管为 3.99%、EC—THGA 管为 3.17%。由此表明, EC—THGA 石墨管测试精度也优于 THGA 管和纵向加热石墨管的仪器。

3 结语

综上所述, 笔者认为, 测试痕量钒时, 优先考虑用 EC—THGA 石墨管和塞曼效应扣背景, 特别是对于基体较复杂、背景干扰大的样品, 效果更显著。EC—THGA 石墨管是对石墨炉技术的一种改进, 具有灵敏度高、精密度好、记忆效应少等诸多优点。

参考文献

- [1] 陈友祎, 刘勇. 电热石墨炉原子吸收法测定岩石矿物中痕量钒 [J]. 岩矿测试. 1987, 6(2): 116.
- [2] 程志臣, 王素兰, 崔书臣等. 冷却步对元素原子化信号的影响 [J]. 仪器仪表与分析监测. 2001, (3): 40
- [3] 程志臣, 王学锋, 杨志杰等. 两种横向加热石墨管原子化性能的比较 [J]. 岩矿测试. 2001, 20(3): 220.



- [4] 胡延吉. 原子吸收光谱仪九十年代前半期的重大发展[J]. PE 中国快讯. 1997, (1):3.
- [5] 马怡载, 何华焜, 杨啸涛. 石墨炉原子吸收分光光度法[M]. 北京: 原子能出版社, 1989. 351.
- [6] 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 197.



直接进样火焰原子吸收分光光度法测定果汁饮料中铜、锰

赵树青¹

石家庄市疾病预防控制中心

摘要 目的 建立了一种用硝酸酸化样品，直接进样火焰原子吸收分光光度法测定果汁饮料中铜、锰的分析方法。**方法** 移取 5.00ml 的果汁饮料样品于 10.0ml 容量瓶中同时称取该样品的质量，加入 400 μ L 浓硝酸，摇匀，酸化 15min，以去离子水定容至刻度，采用直接进样火焰原子吸收分光光度法测定其铜、锰含量。**结果** 样品铜、锰的加标回收率分别为 96.6%~101.2%、97.5%~101.3%，相对标准偏差（RSD%）为 0.88%、0.92%，检出限（3S/N）为 0.007 μ g $\cdot$ mL⁻¹、0.009 μ g $\cdot$ mL⁻¹。**结论** 该方法简便、快捷、准确、实用，克服了以前各类消化法繁琐耗时污染环境等缺点，且该法的检出限、精密度和准确度均令人满意。本方法完全满足国家食品卫生标准中对饮料中铜、锰元素的分析检测要求。

关键词 直接进样；火焰原子吸收分光光度法；果汁饮料；铜；锰

Determination of Copper and Magnesium in Juice Beverage by Direct-sample Flame Atomic Absorption Spectrometry

ZHAO Shu-qing

Shijiazhuang center for disease control and prevention

Abstract Objective To establish a method for determination of the copper and magnesium concentrations in juice beverage by flame atomic absorption spectrometry. The pre-treatment of sample has been diluted by nitric acid. **Method** The copper and magnesium concentrations were determined by direct-sample flame atomic absorption spectrometry after the nitric acid digestion. The sample(5.00mL), nitric acid(400 μ L) were added to volumetric flask., shaken up, stewed 15min and diluted to 10mL with Ultrapure deionized water (DIW). **Result** the recoveries of copper and magnesium elements were 96.6% to 101.2%, 97.5% to 101.3% with the relative standard deviation(RSD%) of 0.88%, 0.92% and the detection limit (3S/N) for 0.007 μ g $\cdot$ mL⁻¹, 0.009 μ g $\cdot$ mL⁻¹. **Conclusion** The method is simple, rapid and reliable. This method meets the requirements of the national standards of food hygiene in copper and manganese elements analysis of the beverage.

Keywords direct injection, flame atomic absorption spectrometry, juice drinks, copper, manganese

随着人民生活水平的提高，饮料的消费量愈来愈大，产品的质量与人体的健康密切相关。目前我国国家标准所指的饮料是指不含酒精的各种软饮料包括含乳饮料，植物蛋白饮料、果汁及果汁饮料、蔬菜汁及蔬菜汁饮料、茶饮料、运动饮料、碳酸饮料、固体饮料、瓶装饮用

¹作者简介：赵树青（1974——），女，河北康保人，硕士，主要从事原子光谱分析研究。



水及其它饮料等十大类^[1]，除瓶装饮用水外其它饮料的主要成份都是碳水化合物和蛋白质。

铜、锰是人体必需的微量元素。铜是人体血液脑及肝脏组织中的铜蛋白组成部分，但摄入过量会对肝脏造成损害。锰是用于构建蛋白质和脂肪代谢所必需的酶。锰摄入缺乏会引起生长迟缓、癫痫发作、骨形成不良、生育力损害以及出生缺陷。另一方面，过度的锰暴露又可引起锰中毒^[2]。

铜、锰是食品卫生检验的重要指标。国标 GB/T5009.13-2003^[3]、GB/T5009.90-2003 规定食品中铜、锰的测定采用火焰原子吸收分光光度法^[4]。该法对样品的预处理采用湿法消解、干法灰化，但这些方法易引起待测组分的逸失或污染，干扰测定结果，且操作繁琐、分析时间长、污染环境。因此，建立有效快速准确的测定饮料中铜、锰检验方法是非常重要的。本研究通过多次实验比较发现，用一定量的浓硝酸将样品酸化，用去离子水稀释到一定体积，无需消化直接进样测定饮料中的铜、锰，比国标中所规定的前处理方法更快速准确、污染小，且检出限、精密度和准确度均令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

AAAnalyst800型原子吸收分光光度计(美国PE公司)；PL5241精典应用型超纯水机(英国波尔公司)；Cu、Mn空心阴极灯(美国PE公司)。

硝酸(优级纯)、高氯酸(优级纯)；Cu、Mn标准物质(1000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，国家标准物质研究中心)；去离子水。

1.2 测定条件

原子吸收分光光度计，具体工作条件详见表1。按表1所列条件进行测定，同时测定标准系列，在工作曲线上查其含量。

表1 仪器工作条件

Tab.1 Operating conditions for AAS

元素	波长 /nm	狭缝 /nm	灯电流 /mA	空气流量/ (L $\cdot$ min ⁻¹)	乙炔流量 (L $\cdot$ min ⁻¹)
Cu	324.8	0.7	4	5.5	1.3
Mn	279.8	0.2	4	5.5	1.3

1.3 样品的前处理

直接进样法：移取5.00ml的样品于10.0ml容量瓶中同时称取该样品的质量，加入400 μL 浓硝酸，摇匀，酸化15min，以去离子水定容至刻度，摇匀后上机测定。同时做空白对照实验。

干法消化法：称取5.00g左右的样品于50ml的瓷坩埚中用小火将样品浓缩至干，继续加热炭化至不冒烟，移入马弗炉中，500 $^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 灰化1h，取出冷却，再加1mL硝酸浸湿灰分，小火蒸干。再移入马弗炉中，500 $^{\circ}\text{C}$ 灰化0.5h，冷却后取出，以1mL硝酸(1+4)溶解4次，移



入10.0 mL容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，混匀备用。同时做空白对照实验。

湿法消化法：称取5.00g左右的样品于250mL的三角瓶中，加入硝酸高氯酸混合酸(9+1)消化液10 mL，上盖表面皿，置于电热板上加热消化。如未消化好而酸液过少时，补加几毫升混合酸消化液，继续加热消化，直至无色透明为止。再加几毫升水，加热以除去多余的硝酸。待三角瓶中的液体接近2 mL~3 mL时，取下冷却，将试样消化液用去离子水洗入10.0mL容量瓶中并定容至刻度，混匀备用。同时做空白对照实验。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线的制备与绘制

标准使用液：用移液管分别准确移取10.00mL锰、铜标准储备液($1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)至100mL容量瓶中，用0.5%硝酸溶液定容至刻度，其浓度值为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

标准系列溶液配制：用移液器依次吸取上述混标使用液($100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mL于100mL容量瓶中，以0.5%硝酸溶液定容至刻度，摇匀，该标准系列浓度分别为0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

标准曲线的绘制：按1.2测定条件，分别测定铜、锰标准系列工作液，铜、锰的质量浓度在 $0.25 \mu\text{g}/\text{mL}$ ~ $2.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 范围与吸光度呈线性关系，线性回归方程为：

$$Y_{(\text{Cu})}=0.0455X+0.005 (r=0.9997), Y_{(\text{Mn})}=0.1326X+0.0027 (r=0.9997)。$$

2.2 稀硝酸浓度的选择

用不同的硝酸浓度配制 $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铜、锰混合标准溶液测定其吸光度(见图 1、2)。由图 1、2 可以看出浓度为 1% 的硝酸时响应值最佳。

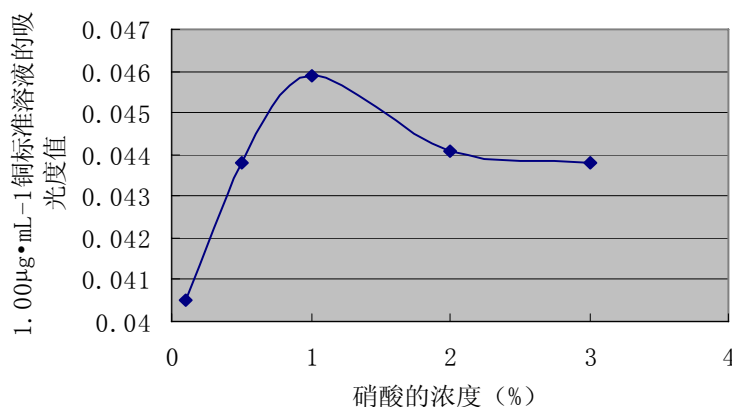


图 1 硝酸浓度与铜吸光度的关系

Fig.1 Relationship between nitric acid and Cu absorbance

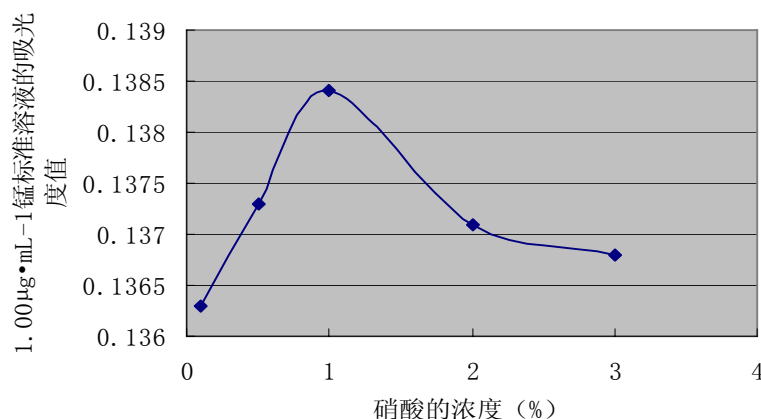


图2 硝酸浓度与锰吸光度的关系

Fig.2 Relationship between nitric acid and Mn absorbance

2.3 直接法的检出限、精密度、准确度

对标准空白液和 $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铜、锰混合标准溶液按仪器工作条件交替平行测定10次,得到铜、锰检出限(3S/N)为 $0.007 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.009 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。铜、锰相对标准偏差(RSD%)分别为0.88%、0.92%。

2.4 加标回收实验

采用直接法对苹果汁饮料、猕猴桃汁饮料和山楂蜜汁饮料3种饮料进行加标回收实验,测定结果见表2。

表2 饮料处理液及加标液的铜、锰元素测定值及回收率

Table2 copper manganese concentration and recovery in different

样品	样品含量 测定结果		处理液 测定结果		加标 ($0.80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 测定结果		回收率	
	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Cu (%)	Mn (%)
1	0.12	0.11	0.0611	0.0551	7.7286	8.1045	96.6	101.3
2	0.18	0.14	0.0921	0.0713	8.0969	7.9367	101.2	99.2
3	0.26	0.16	0.1313	0.0821	7.9853	7.8008	99.8	97.5

注: 1-苹果汁饮料, 2-猕猴桃汁饮料, 3-山楂蜜汁饮料。

2.5 各种样品处理方法的回收率比较

表3 直接法、干法消化、湿法消化法的回收率比较

Table3 comparison of recovery rats three sample pre-treatment methods

样品	回收率 (%)					
	直接法		干法消化法		湿法消化法	
	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)
1	96.6	101.3	85.6	91.3	96.8	95.7
2	101.2	99.2	87.5	92.1	98.7	101.2
3	99.8	97.5	82.4	89.7	97.6	97.3

注: 1-苹果汁饮料, 2-猕猴桃汁饮料, 3-山楂蜜汁饮料。



由表3可知直接法(96.6%~101.3%)与湿法消化(95.7%~101.2%)的回收率比较理想,而干法消化(82.4%~91.3%)的回收率较低。在实验操作过程中,干法消化易损耗易,回收率低,精确度不高。湿法消化不易损失和受到污染,准确度相对较高,回收率好。但是其操作繁琐,耗时长,易污染环境,当排风效果不好时,极易对人体产生伤害。

3 结论

直接法采用了将样品酸化稀释定容,无需消化、直接进样来测定饮料中的铜、锰元素。该方法简便、快捷、准确、实用,克服了以前各类消化法繁琐耗时污染环境等缺点,且该法的检出限、精密度和准确度均令人满意。本方法完全满足国家食品卫生标准中对饮料中铜、锰元素的分析检测要求。

参考文献

- [1] 国家质量监督检验检疫总局产品质量监督司. 食品质量安全市场准入审查指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 2.
- [2] 薛秀琴, 张瑞娟. 锰健康研究的现状和未来[J]. 国外医学医学地理分册, 2008, (29) 1: 44-45
- [3] GB/T5009.13-2003食品中铜的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [4] GB/T5009.90-2003食品中锰的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.



HG-AAS 法测定不锈钢食具浸泡液中砷

蒋小良¹ 王洁泉¹ 黄钧¹ 叶林¹ 苏淑坛¹ 艾晓军^{2*}

1 江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000;

2 武警黄金地质研究所, 河北 廊坊 065000

摘 要 研究了利用氢化物发生原子吸收法测定不锈钢食具浸泡液中痕量砷的反应体系。对载气流速、硼氢化钠溶液的浓度、5%抗坏血酸-5%硫脲溶液添加量和介质酸度的影响, 以及基体和共存离子的干扰等条件进行了研究。样品加标回收率为 95.8%~106.2%, 测定结果的相对标准偏差小于 2.8%, 方法检出限为 0.12 $\mu\text{g/L}$ 。该方法用于不锈钢食具容器浸泡液中痕量砷的测定, 结果令人满意。

关键词 氢化物发生 不锈钢食具 浸泡 砷

Determination of Arsenic in Stainless Steel Food Containers by HG-AAS

JIANG Xiaoliang¹ WANG JieQuan¹ HUANG Jun¹ YE Lin¹ SU Shutan¹ AI Xiao-jun^{2*}

1. Jiangmen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jiangmen 529000, China;

2. Gold Geological Institute of CAPF, Langfang 065000, China

Abstract Trace amounts of arsenic eroded from stainless steel food containers was determined by hydride generation atomic absorption spectrometry. The influences of flow velocity of carrier gases, concentration of NaBH_4 (sodium boron hydride), volume of 5% L-ascorbic acid and 5% thiourea, acidity and interference of coexisting ion were tested. Values of recovery test obtained by standard addition method on samples were in the range of 95.8%-106.2%. The relative standard deviation of determination results was less than 2.8 %, and the detection limit was 0.12 $\mu\text{g/L}$. The method can be used in the determination of trace arsenic in stainless steel food containers with satisfactory results.

Keywords hydride generation, stainless steel food containers, eroded, arsenic

砷元素及其化合物广泛存在于环境中, 元素形态的砷, 由于其不溶于水, 因此几乎没有毒性, 有毒性的主要是砷的化合物。砷的化合物经水、食物和空气经入人体后, 根据进入人体的多少可以引起急性或慢性砷中毒。急性砷中毒多见于消化道, 主要表现为立即出现的呕吐, 食道、腹部疼痛出血等, 抢救不及时可以造成死亡^[1]。因此, 在不锈钢食具容器的卫生指标分析中, 砷的迁移量是其中一个重要指标。我国制定了有关标准限定不锈钢食用器皿浸泡液中相关元素的含量, GB/T5009.81-2003所使用的砷斑法进行检测存在较多缺陷^[2], 因为:



砷斑法是半定量法，灵敏度低，操作繁琐，容易对操作人员的健康造成危害。

目前测定痕量砷的方法主要有：氢化物发生原子吸收法^[3,4]、原子荧光光度法^[5-8]、石墨炉原子吸收法^[9]、电感耦合等离子体光谱法^[10-12]等。笔者研究了氢化物发生原子吸收光谱法测定不锈钢食具容器浸泡液中的痕量砷，采用微型化学原子化器^[13]，化学反应发生空间仅数十微升，完成一次测定只需16 s，从而提高了灵敏度并减小了干扰影响。本研究对NaBH₄用量、溶液酸度、载气流量及进样量等条件进行了试验，并考察了共存离子的干扰，建立了可行的分析方法。该方法灵敏度高、操作简单、快速、干扰小、消耗试液量少，是一种测定不锈钢食具容器浸泡液中痕量砷的好方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

原子吸收光谱仪：AA-800 型，带石墨炉装置，美国 PerkinElmer 公司；

微型化学原子化器：MCA-101 型，ZL 2004 2 0084256.7，中国，上海智通仪器有限公司；

石英管原子化器：T 形石英管，管长 140 mm，内径 7 mm，支管长 80 mm，内径 3 mm，砷无极放电灯，美国 PerkinElmer 公司；

Synergy UV 超纯水系统：Synergy UV 型，美国 Millipore 公司。

砷标准溶液：1000 μg/mL，国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院；

乙酸：分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；

盐酸：优级纯，广州化学试剂厂；

硼氢化钠：分析纯，天津市福晨化学试剂厂；

氢氧化钠：分析纯，广州化学试剂厂；

抗坏血酸：分析纯，广州化学试剂厂；

硫脲：分析纯，广东台山化工厂；

醋酸溶液：水同冰乙酸体积比为96：4，取冰乙酸40 mL用水稀释至1 000 mL，用时现配；

15 g/L NaBH₄ 溶液(含10 g/L的NaOH溶液)：称取NaBH₄ 1.5 g和NaOH 1.0 g于烧杯中，加100 mL水溶解，现用现配；

所有用到的器皿在使用前用15%硝酸浸泡24小时；

实验所用水均为超纯水。

1.2 仪器条件

灯电流 380mA，波长 197.3nm；乙炔流速 1.0L/min，空气流速 10L/min，光谱通带 0.2nm，进样量 0.80 mL，载气流速 0.8L/min，蠕动泵转速 60 r/min，读数时间 16s，读数方式：峰面积。

1.3 分析方法



按国标GB/T 5009.81-2003的要求,取不锈钢食具器皿样品,先用微碱性的洗洁剂洗涤,然后用自来水冲洗干净,再用超纯水淋洗,晾干。加入4%醋酸溶液至距上口边沿1cm处,小火煮沸0.5h,取下,补充4%醋酸溶液至原体积,室温下放置24h,准确移取上述浸泡液25 mL倒入洁净的烧杯中,放置电炉上缓慢加热至近干,用水洗涤烧杯,转移到25 mL容量瓶中,然后加盐酸2.5 mL,硫脲(50 g/L)+抗坏血酸(50 g/L)混合溶液1.5 mL到容量瓶中,补加水至刻度,摇匀后置于沸水浴中5min,自然冷却至室温,选择吸收波长为197.3nm条件下测定,采用吸收峰面积计算砷的含量,并随同做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 载气流速的影响

MCA-101微型化学原子化器采用高纯氩气(>99.99%)作为载气,载气流速会影响挥发性砷物质从反应器中带出的速度和稀释程度以及原子化产物在原子化器中停留时间,如果流速太小,反应池中生成的砷化氢不能快速的通过T型管,从而使峰型展宽而出现严重的拖尾;载气流量过大,又将生成的砷化氢稀释,使信号减弱。当其他条件固定,氩气流速在0.4~1.4L/min变化时,结果见图1。

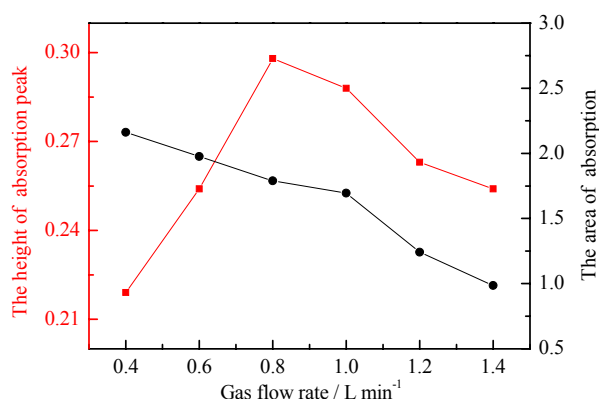


图1 载气流速的影响

由图1可以看出,太小的载气流速使峰出现严重拖尾,当载气流速控制在0.8L/min时吸收峰高出现最大值,随着载气流量的增大,吸收信号急剧减小,使灵敏度降低。本实验选择载气流速为0.8L/min。

2.2 盐酸体积分数的影响

砷在酸性介质中才能与硼氢化钠反应,这一反应对酸度的要求十分苛刻。本实验对盐酸体积分数的影响进行了实验,结果见表1。

表1 盐酸体积分数的影响

盐酸体积分数 / %	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	8.0
吸收峰面积	1.492	1.639	1.765	1.754	1.577	1.295



结果表明, 盐酸体积分数对砷的测定影响较大, 盐酸体积分数为 2.5 mL 时峰面积达到最大。本实验选择盐酸体积分数为 4.0%。

2.3 硼氢化钠质量分数的影响

硼氢化钠作为还原剂在本实验中起着非常重要的作用。硼氢化钠的质量分数太小, 反应不完全, 测定结果偏低; 硼氢化钠的质量分数过高, 生成大量气体使得挥发性砷物质浓度降低, 并且测定的稳定性变差。其影响如表 2 所示。

表 2 硼氢化钠质量分数对镉吸收峰面积的影响

NaBH ₄ / %	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
吸收峰面积	0.389	1.148	1.754	1.683	1.598

结果表明, 硼氢化钠的质量分数在1.0%以下时, 信号小。在1.5%时吸收峰面积达到最大值, 本实验选择硼氢化钠的质量分数为1.5%。

2.4 抗坏血酸-硫脲用量的影响

抗坏血酸-硫脲可以将试样中五价砷还原为三价砷, 需要过量添加, 添加量太少, 试样中未被还原的五价砷不能被硼氢化钠转化为砷化氢, 使检测结果偏小。实验通过梯度添加抗坏血酸-硫脲溶液来进行对比。结果表明, 抗坏血酸-硫脲对峰面积影响大, 明显提高了砷的响应值, 抗坏血酸-硫脲用量在1.5~2.5 mL吸收值没有明显的变化, 本实验选择2 mL。

2.5 醋酸体积分数的影响

由于加入硫脲-抗坏血酸混合溶液对Ni、Cr、Sn、Pb、Sb等元素能起到掩蔽剂的作用, 不锈钢食具容器醋酸浸出液其他元素含量很小, 基本上不会影响砷的测定。仅需要考虑醋酸体积分数对砷测定的影响, 结果如表3所示。

表 3 醋酸体积分数的影响

醋酸体积分数 / %	0	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0
吸收峰面积	1.753	1.587	1.328	1.211	1.169	1.154

结果表明, 醋酸体积分数对砷的测定影响比较大, 当醋酸体积分数大于 0.25 %时, 存在明显干扰。所以测定前需要将浸泡液加热蒸发至近干消除醋酸对测试过程的干扰。

2.6 线性范围和检出限

配制砷标准溶液浓度为0、5、10、20、40 $\mu\text{g/L}$, 加入盐酸1mL、5%抗坏血酸-5%硫脲溶液2.0 mL, 用水稀释至刻度摇匀。在最佳测定条件下, 结果表明当砷含量在0.1~40 $\mu\text{g/L}$ 的范围内, 其回归方程为 $y=0.081267x-0.006846$, $r=0.9999$ 。

根据IUPAC 的规定, 检出限用除待测元素以外的全部试剂做空白溶液, 用 3σ 计算元素的检出限。本试验对20个试剂空白进行测定, 根据积分信号计算标准偏差, 求出砷元素的方法检出限为0.12 $\mu\text{g/L}$ 。

2.7 精密度与准确度试验

在最佳测定条件下, 连续测定1.0、5.0、20 $\mu\text{g/L}$ 砷的标准溶液各7 次。方法的精密度 (RSD) 为1.2%~2.8%。研究中发现, 使用该化学原子化器测定砷, 基体影响很小, 浸出



液中砷浓度一般较小，记忆效应可以忽略。这是精密度好，检出限低的重要原因。

2.8 样品分析与回收率试验

按照2.3节对样品进行处理，加入不同浓度的砷标准溶液，计算回收率，结果见表4，所得回收率为95.8%~106.2%。

表4 样品测定及回收率试验

样品名称	试液含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率 / %
不锈钢茶壶	4.125	5	8.914	4.789	95.8
不锈钢酒壶	6.545	5	11.75	5.205	104.1
不锈钢水壶	11.24	10	21.06	9.820	98.2
不锈钢烤架	17.63	15	33.04	15.41	102.7
不锈钢果盘	22.15	15	38.08	15.93	106.2

3 结束语

建立了用氢化物发生-原子吸收法测定痕量的砷的方法，方法的回收率为95.8%~106.2%，相对标准偏差小于2.8%，本法经济实用、操作简便、快速，是一种高灵敏度和高选择性的测定不锈钢食具容器醋酸浸泡液中砷的好方法，可作为进出口不锈钢食具容器卫生标准中砷测定的替代检验方法。

参考文献

- [1] 白爱梅, 李跃, 范中学. 砷对人体健康的危害[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(1): 61-62.
- [2] GB/T 5009.81-2003 不锈钢食具容器卫生标准的分析方法[S].
- [3] 蒋小良, 扈艳红, 黄钧, 等. 微型氢化物发生-原子吸收光谱法测定皮革中痕量砷[J]. 西部皮革, 2011, 33(2): 47-50
- [4] 孙汉文, 刘晓莉. 悬浮进样-氢化物发生原子吸收法直接测定面粉中的微量砷[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 160-162
- [5] 江志刚. 氢化物-原子荧光法测定粮食中的砷[J]. 分析测试学报, 1999, 18(1): 58-60
- [6] 黄刚, 庞晋山, 宋传旺. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定不锈钢食具容器砷迁移量[J]. 食品与机械, 2007, 23(6): 87-89
- [7] 董建明, 姚永青, 刘青峰. 微波消解样品-原子荧光光谱法同时测定海苔中砷和汞[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(6): 548-549.
- [8] 彭晓俊, 黄刚, 庞晋山, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定陈皮中砷和汞[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(2): 173-174
- [9] 焦淑婷, 姚利华, 苗现林, 等. 快速测定水中砷的石墨炉原子吸收光谱法[J]. 环境与健



康杂志, 2003, 20(3):170-171

[10] 谭镭, 吕昊, 詹雁, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定金银花和白芷中 5 种有害重金属元素 [J]. 中国测试, 2009, 35(6):78-80

[11] 庞晋山, 黄刚, 宋传旺. ICP-OES、HG-AFS 联用测定不锈钢食具容器铬、镍、镉、铅、砷迁移量[J]. 2007, 17, Supplement:64-66

[12] 陈登云, 荆淼, 王小如, 等. 应用 ICP-MS 技术快速直接检测石脑油中的 Pb、Hg、As [J] 分析测试学报, 2006, 25(6): 101-103

[13] 蒋小良, 贾长生, 叶林, 等. 冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定日用陶瓷浸泡液中痕量镉[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 431-434



用石墨炉原子吸收分光光度计测定食品中铅的不确定度评定

王丹红 吴文晞

福建出入境检验检疫技术中心, 福建, 福州 350001

摘 要 用石墨炉原子吸收分光光度计测定食品中铅的含量, 本文列出影响用石墨炉原子吸收分光光度计测定食品中铅结果的因子, 依据 JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示的技术规范要求, 尝试对测定食品中铅结果不确定度的评价。

关键词 测量不确定度; 石墨炉原子吸收分光光度计; 食品中铅

1 测定方法

按照 GB/T 5009.12-2003 标准测定食品中的铅, 称取 1.00~3.00 g 试样(精确至 0.01g), 于 100ml 长颈三角瓶中, 加入 10ml 硝酸+高氯酸(4+1)混合酸, 塞上小漏斗, 静置过夜, 于精密加热板加热近沸消化至澄清并剩余 2~3ml, 取下, 冷却, 用纯水稀释转移到 25ml 容量瓶中并定容, 同法试剂空白。试液用石墨炉原子吸收分光光度计(PE 公司 AA800)测定。

2 数学模型

上述反应数学模型为:

$$\text{铅含量 } W(\text{ug/kg}) = f(y) = \frac{(c_1 - c_0) \times v \times 1000}{m \times 1000} = \frac{c \times v}{m}$$

其中: c_1 ——仪器测定样品中铅的含量, 单位为纳克每毫升 (ng/ml);

c_0 ——空白液中铅含量, 单位为纳克每毫升 (ng/ml);

v ——样品定容体积, 单位为 ml;

m ——样品的质量, 单位为克 (g);

3 测量不确定分量的分析和评定

3.1 来源于原子吸收仪器测量过程中的不确定度 $u(c)$

本实验中, 通过对空白及一系列标准溶液 x_i 测定, 从原子吸收仪器上读到响应值 y_i , 由标准溶液的已知量及响应值可计算出回归直线, 然后利用标准曲线来确定被测量的实际值 (浓度 C)。因此, 来源与测量过程中的不确定度 $u(c)$ 就是 y 对 x 存在回归直线 (即线性关系) 时, 通过对回归方程 $y = bx + a$ 分析 y 、 a 和 b 三个值的不确定度而求出的被测量 x 的不确定度 $u(x)$, 即 $u(c) = u(x)$ 。

3.1.1 验证 y 和 x 的线性关系, 求出回归直线方程。用空白溶液调零, 分别 4 个不同浓度 x



的铅标准溶液进行 3 次测定，各点仪器响应值 y_{ij} 取平均值为 y ，其测试数据如表 1 所示：

表 1 标准溶液测试数据一览表

$x(\text{ng/mL})$	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0
计算后 $x(\text{ng/mL})$	-0.257	9.659	20.825	30.402	39.371
$y_{ij}(A)$	-0.0001	0.0245	0.0531	0.0779	0.0992
	-0.0001	0.0248	0.0523	0.0744	0.0976
	0.0001	0.0250	0.0525	0.0776	0.1002
$y(A)$	0.0000	0.0248	0.0527	0.0766	0.0990

取 5 个 y 和 x 值的平均值有： $\bar{x} = 20, \bar{y} = 0.05062$

计算相关系数 r 值，若 r 大于 0.995 则表示 y 与 x 成线性关系

$$r = \frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] \left[\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \right]}} = 0.9993$$

式中， n 为测量点数目=5，下同。

$y = 0.9993 > 0.995$ ，表明 y 与 x 成线性关系。

设 y 对 x 的回归直线方程为： $y = bx + a$ 则有

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = 0.00250$$

$$a = 0.00062$$

得回归直线方程： $y = bx + a = 0.00250x + 0.00062$

3.1.2 计算各个分量不确定度

根据回归直线方程 $y = bx + a$ 可知被测量 x 的不确定度：

$$u_c(c) = u_c(x)$$

$$= \sqrt{c^2(y)u^2(y) + c^2(a)u^2(a) + c^2(b)u^2(b)}$$

其中灵敏系数：

$$c(y) = \frac{\partial x}{\partial y} = \frac{1}{b}; c(a) = \frac{\partial x}{\partial a} = \frac{1}{b};$$

$$c(b) = \frac{\partial x}{\partial b} = \frac{y - a}{b^2}$$

式中， y 为取 x 的平均值代入回归直线算出的 y 值，即 $y = \bar{y} = a + b\bar{x}$ 。

3.1.2.1 仪器读数值 y 的不确定度 $u(y)$ 计算



仪器读数值 y 的不确定度主要由 y 残差的标准偏差 $s_{y/x}(u_1)$ 、仪器读数的标准不确定度 (u_2)、标准溶液引入的不确定度 (u_3) 和仪器重复性引入的标准不确定度 (u_4) 合成，下面分别分析计算。

1) u_1 按正态分布变化属 A 类，则：

$$u_1 = s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - y_i)^2}{m \times n - 2}}$$

式中， y_{ij} 为仪器的各点响应值； y_i 为回归直线的计算值； n 为测量点数目； m 为每个测量点重复测量次数； $m \times n - 2$ 为自由度。

将各个 y_i 值算出，并列于表 2：

表 2 中间计算结果一览表

x_i	y_{ij}	y_i	$(y_{ij} - y_i)^2$
0.00	-0.0001	0.0000	0.0001 ²
	-0.0001		0.0001 ²
	0.0001		0.0001 ²
10.0	0.0245	0.0248	0.0003 ²
	0.0248		0
	0.0250		0.0002 ²
20.0	0.0531	0.0527	0.0004 ²
	0.0523		0.0004 ²
	0.0525		0.0002 ²
30.0	0.0779	0.0766	0.0013 ²
	0.0744		0.0022 ²
	0.0776		0.0010 ²
40.0	0.0992	0.0990	0.0002 ²
	0.0976		0.0014 ²
	0.1002		0.0012 ²

经计算得： $u_1 = 9.4 \times 10^{-4}$ (A)

自由度： $\nu_1 = m \times n - 2 = 13$

灵敏系数：

$$c(y) = \frac{1}{b} = 400 (ug \cdot L^{-1} / A)$$

2) u_2 为仪器读数的标准不确定度，实验所用原子吸收仪器吸光度读数变化最小一个显示值 $\pm 0.0001A$ ，按均匀分布，故：

$$u_2 = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.77 \times 10^{-5} (A) \quad \text{自由度：} \nu_2 = \infty$$

灵敏系数：



$$c(y) = \frac{1}{b} = 400 (ug \cdot L^{-1} / A)$$

3) u_3 为标准溶液引入的不确定度, 标准溶液的证书值为 $1000 mg \cdot L^{-1}$, 不确定度为 $mg \cdot L^{-1}$,

根据矩形分布, 其相对不确定度为 $\frac{2}{\sqrt{3} \times 1000} = 0.0012$ 。把标准溶液稀释 250 倍, 再稀释

100 倍, 得到 $40 ug \cdot L^{-1}$ 的工作标准溶液。体积稀释时使用的移液管和容量瓶的不确定度是移液管和容量瓶的计量时得到的不确定度, 工作标准溶液的体积稀释的相对不确定度为:

$$\sqrt{(0.0012)^2 + \left(\frac{0.002}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.06}{250}\right)^2 + \left(\frac{0.002}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{100}\right)^2} = 0.0031$$

$$u_3 = 0.00250 \times (0.0031 \times 40) + 0.00064 = 9.5 \times 10^{-5} (A)$$

自由度: $v_3 = \infty$

灵敏系数:

$$c(y) = \frac{1}{b} = 400 (ug \cdot L^{-1} / A)$$

4) u_4 为仪器测量重复性标准不确定度, 重复测量试样溶液 20 次, 结果见表 3, 计算标准偏差 s

表 3 试样测试结果表

编号	$y_i(A)$	编号	$y_i(A)$	编号	$y_i(A)$	编号	$y_i(A)$
1	0.0294	6	0.0272	11	0.0287	16	0.0264
2	0.0268	7	0.0283	12	0.0259	17	0.0271
3	0.0273	8	0.0288	13	0.0267	18	0.0260
4	0.0284	9	0.0284	14	0.0269	19	0.0277
5	0.0280	10	0.0264	15	0.0275	20	0.0263
$\bar{y}(A)$				0.0274			
$c(ug / mL)$				10.70			
$W(ug / kg)$				89			

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} (y_i - \bar{y})^2}{20-1}} = 0.0010$$

$$u_4 = \frac{s}{20} = 5 \times 10^{-5}$$

自由度: $v_4 = 20 - 1 = 19$



灵敏系数:

$$c(y) = \frac{1}{b} = 400 (ug \cdot L^{-1} / A)$$

把 u_1 、 u_2 、 u_3 、 u_4 合成可得:

$$u(y) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 9.48 \times 10^{-4} (A)$$

有效自由度:

$$v_{eff}(y) = \frac{u_y^4}{\sum \frac{u_i^4}{v_i}} = \frac{u_y^4}{\frac{u_1^4}{13} + \frac{u_2^4}{\infty} + \frac{u_3^4}{\infty} + \frac{u_4^4}{19}} \approx 13$$

灵敏系数:

$$c(y) = \frac{1}{b} = 400 (ug \cdot L^{-1} / A)$$

3.1.2.2 b 值的不确定度 $u(b)$ 计算

$u(b)$ 是斜率 b 的标准偏差 s_b , 按正态分布变化属 A 类

$$u(b) = s_b = \frac{s_{y/x}}{\left[\sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{9.4 \times 10^{-4}}{31.62} = 2.97 \times 10^{-5} (A / ug \cdot L^{-1})$$

自由度: $v_b = 15 - 2 = 13$

$$\text{灵敏系数: } c(b) = \frac{\bar{y} - a}{b^2} = \frac{0.05062 - 0.00062}{0.0025^2} = 8 \times 10^3 \left[(ug \cdot L^{-1})^2 / A \right]$$

3.1.2.3 a 值的不确定度 $u(a)$ 计算

$u(a)$ 是截距 a 的标准偏差 s_a , 按正态分布变化属 A 类

$$u(a) = s_a = s_{y/x} \left[\frac{\sum x_i^2}{n \cdot m \sum (x_i - \bar{x})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 4.2 \times 10^{-4} (A)$$

自由度: $v_a = 15 - 2 = 13$

$$\text{灵敏系数: } c(a) = -\frac{1}{b} = -400 (ug \cdot L^{-1} / A)$$

3.1.3 计算合成标准不确定度 $u_c(c)$

$$u_c(c) = u_c(x)$$



$$= \sqrt{c^2(y)u^2(y) + c^2(a)u^2(a) + c^2(b)u^2(b)}$$

$$= 0.478 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{灵敏系数: } C(c) = \frac{v}{m} = \frac{0.025}{3} = 8.33 \times 10^{-3} (\text{L} / \text{g})$$

有效自由度:

$$v_{\text{eff}}(c) = \frac{u_c^4}{\sum \frac{u_i^4}{v_i}} = \frac{u_c^4}{\frac{[c(y) \cdot u(y)]^4}{13} + \frac{[c(a) \cdot u(a)]^4}{13} + \frac{[c(b) \cdot u(b)]^4}{13}} \approx 28$$

3.2 溶液体积产生的不确定度评定

样品消解完成后, 样品溶液用定性滤纸过滤, 滤液和洗液收集于经检定为 A 级的 25mL 容量瓶中, 用水定容。该容器允许差为 $\pm 0.02\text{mL}$, 按 B 类评定平均分布原则, 其自由度为 ∞ , $k = \sqrt{3}$, 则计算标准不确定度为:

$$u(v) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 1.1547 \times 10^{-5} (\text{L})$$

$$\text{灵敏系数: } C(v) = \frac{c_1 - c_0}{m} = \frac{10.7}{3} = 3.57 (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} / \text{g})$$

3.3 称量的不确定度的评定

称量用百分之一数字显示电子天平, 其示值误差: 0.02 克, 该不确定度按 B 类评定平均分布原则, 其自由度为 ∞ , $k = \sqrt{3}$, 则计算标准不确定度为:

$$u(m) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.011547 (\text{g})$$

$$\text{灵敏系数: } C(m) = \frac{v \times (c_1 - c_0)}{m^2} = \frac{0.025 \times 10.7}{3^2} = 2.97 \times 10^{-2} (\mu\text{g} / \text{g}^2)$$

4 合成标准不确定度的评定

4.1 各分量标准不确定度 (见表 3)

表 3 标准不确定度分量一览表

序号	不确定度来源	类型	数值	自由度 ν
1	原子吸收仪器测量过程引入的不确定度 $u(c)$	A	0.478	28
2	定容过程中引入的不确定度 $u(v)$	B	1.1547×10^{-5}	∞
3	电子天平示值引入的不确定度 $u(m)$	B	0.011547	∞

4.2 铅含量合成不确定度



各分量彼此独立，铅量合成不确定度为：

$$\begin{aligned}
 u_c(W) &= \sqrt{c_{(c)}^2 u_{(c)}^2 + c_{(v)}^2 \times u_{(v)}^2 + c_{(m)}^2 \times u_{(m)}^2} \\
 &= \sqrt{(8.33 \times 10^{-3})^2 \times 0.478^2 + 3.57^2 \times (1.1547 \times 10^{-5})^2 + (2.97 \times 10^{-2})^2 \times 0.011547^2} \\
 &= 0.004(ug / g) = 4(ug / kg)
 \end{aligned}$$

4.3 铅含量合成不确定度有效自由度

$$\text{有效自由度 } \gamma_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(f)}{\sum \frac{u_i^4}{\nu_i}} \approx 28$$

5 扩展不确定度评定

取 $P=0.95$ ，自由度 $\gamma=28$ ，查 t 分布图得 $K_p=2.01$ ，得扩展不确定度 $U_p = 2 \times u_c(W) = 8 (ug / kg)$

6 检验报告

根据评定结果，用石墨炉原子吸收法测定食品中铅，置信水平为 95%，结果可表示如下：

- ① $(89 \pm 8)ug / kg$ ， $P=95\%$ ， $k=2$
- ② $89ug / kg$ ， $U_p=8ug / kg$ （ $P=95\%$ $k=2$ ）
- ③ $89ug / kg$ （ ± 8 ）， $P=95\%$ ， $k=2$

参考文献

- [1]JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示. 第一版. 中国计量出版社, 1999.
- [2]JJF2024-1989 容量计量器具检定系统. 第一版. 中国计量出版社, 1990
- [3]覃然 袁爱萍 冷原子吸收法测定电池中微量汞含量的不确定度评定. 现代测量与实验室管理, 2006 年第 2 期: 19-22



火焰原子吸收光谱法测定红土镍矿中铅

王 慧* 刘 烽 许玉宇 俞 璐 吴 骋 王国新

常熟出入境检验检疫局, 江苏 常熟 215500

摘 要 采用盐酸、硝酸溶解样品, 氢氟酸挥硅, 高氯酸冒烟除去氢氟酸, 然后以稀硝酸溶解可溶性盐类, 用火焰原子吸收光谱法测定红土镍矿中的铅含量。考察了不同的酸对样品的溶解效果, 对介质酸度和共存元素干扰情况进行了实验。结果表明: 盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸可以将样品消解完全; 5% (V/V) 以内的硝酸不影响铅的测定; 100mL体积内, 100mg铁、6mg镍、1mg铜、5mg钙、2mg锰、1mg铬、1mg钴、1mg锌等共存元素对0.1mg铅的测定不产生干扰。在选定的仪器工作参数下, Pb的检出限为 $0.044 \mu\text{g/mL}$, 加标回收率为97%~106%, 测定结果与电感耦合等离子体原子发射光谱测定结果一致。本方法重复性好、准确度高, 可满足准确测定红土镍矿中铅含量的分析要求。

关键词 火焰原子吸收光谱法; 红土镍矿; 铅

Determination of Lead in Laterice Nickel Ore by Flame Atomic Absorption Spectrometry

WANG Hui* LIU Feng XU Yu-yu YU Lu WU Cheng WANG Guo-xin

Changshu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changshu 215500, China

Abstract Laterice nickel ore was digested with mixed acid of HCl and HNO_3 , HF was used to remove silicon, and HClO_4 fume indicated HF had completely volatilized. Lead content was determined by flame atomic absorption spectrometry in HNO_3 solution. The acid system used to digest sample and interference of coexistence elements were estimated. The results showed that $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ could completely digest samples. Determination of Pb would not be influenced by HNO_3 when its acidity was below 5%(V/V). $\text{Fe}(1000\mu\text{g/mL})$, $\text{Ni}(60\mu\text{g/mL})$, $\text{Cu}(10\mu\text{g/mL})$, $\text{Ca}(50\mu\text{g/mL})$, $\text{Mn}(20\mu\text{g/mL})$, $\text{Cr}(10\mu\text{g/mL})$, $\text{Co}(10\mu\text{g/mL})$ and $\text{Zn}(10\mu\text{g/mL})$ didn't interfere the result of $\text{Pb}(1\mu\text{g/mL})$. The detection limit is $0.044\mu\text{g/mL}$ at selected working conditions. Standard solution was spiked to laterice nickel Ore to exam the accuracy, the recoveries ranged from 97% to 106%, and the results of this method were in agreement with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The method proved to be a useful technique with good repetition and accuracy.

Keywords flame atomic absorption spectrometry; laterice nickel ore; lead

镍矿指含有镍元素或镍化合物的矿石,能经过选矿成为含镍品位较高的镍精矿或者镍矿砂。按地质成因,镍矿主要分为硫化镍矿和氧化镍矿,目前国内外应用较多的是硫化镍矿,约占镍产量的60%。硫化镍矿如镍黄铁矿、紫硫镍铁矿等,其中的镍是以游离硫化镍形态存在的。氧化镍矿主要包括红土镍矿(镍红土矿)和硅酸镍矿,硅酸镍矿含铁低,含硅镁高;



红土镍矿含铁高, 含硅镁低, 镍含量1%~2%, 以氧化态存在^[1-5]。随着品位高、开采条件好的硫化镍矿资源渐趋紧张, 全球镍行业将资源开发的重点转向了氧化镍矿, 利用最多的是红土镍矿。2006年以来, 我国开始大量进口红土镍矿。但是目前红土镍矿中各元素的检测尚无国际标准和国家、行业标准可循, 仅有镍矿石和镍精矿的标准方法可以借鉴应用^[6-9]。由于现有的镍矿石和镍精矿的标准主要是针对硫化镍矿制定的, 而红土镍矿中镍的存在形态与硫化镍矿不同, 单纯借鉴现有方法不能完全满足检测需要。为了保证红土镍矿商品检验结果的准确性, 进行红土镍矿化学分析方法的研究显得尤为重要。有些单位已经开始对红土镍矿的品质检验方法进行探讨和研究^[10-11], 也有文献报道了红土镍矿中元素的测定方法, 胡顺峰等^[12]采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定红土镍矿中的镍铬镁铝钴, 除了铬的测定结果偏低外, 其余元素均能与标准值吻合; 王虹等^[13]用火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定了红土镍矿中的铬含量, 取得了满意的测试结果; 但是针对红土镍矿中铅元素测定方法的研究不多。

铅是有害有毒元素, 对许多生命组织有较强的潜在毒性^[14-15]。在工业生产过程中, 暴露在铅环境中极易造成职业危害^[16], 而冶炼矿石中铅含量超标也会对周围环境及工作人员健康产生一定影响^[17-18]。因此, 准确测定镍矿中铅含量对于保护环境、控制铅的危害具有重要作用。何飞顶等^[19]采用ICP-OES测定了红土镍矿中Cd、Co、Pb等9种元素取得了较好的效果, 还有些文献报道采用ICP-OES法测定其它各类矿物中的铅元素含量^[20-21]。ICP-OES法是一种有效的元素测定方法, 然而有部分中小企业只配置了火焰原子吸收光谱仪 (FAAS), 为了方便这些企业也能准确测定矿物中的元素含量, 对来料进行质量控制, 很多化学工作者开展了这方面的研究^[22-25], 亦能达到准确测定的目的。本文拟采用盐酸、硝酸溶解红土镍矿样品, 氢氟酸挥硅, 高氯酸冒烟除去氢氟酸, 然后用火焰原子吸收光谱法在硝酸介质中测定红土镍矿中的铅, 测定范围为0.010%~0.50%。该法具有光谱干扰少、精密度高、准确度好的优点, 可应用于红土镍矿贸易中商品检验和生产企业产品质控, 对于控制有害矿产品进口、保护环境和工作人员健康具有一定意义。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AA800 型原子吸收光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), 附铅空心阴极灯, 采用氘灯扣背景。主要工作参数见表 1。

表 1 仪器主要工作参数

Table 1 Main parameters of the apparatus

项目	工作参数	项目	工作参数
波长	283.3nm	乙炔流量	2.0L • min ⁻¹
狭缝宽度	0.7nm	空气流量	12L • min ⁻¹
灯电流	10mA		



1.2 主要试剂

Pb 标准储备溶液：1000mg/L，钢铁研究总院国家钢铁材料测试中心；HCl、HNO₃、HF、HClO₄均为优级纯；水为去离子水，18MΩ·cm。

1.3 样品分析

按表2称取试样（精确至0.0001g，随同试样进行空白试验）于400mL聚四氟乙烯烧杯中，加入15mL HCl，5mL HNO₃，5mL HF，2mL HClO₄，低温加热溶解45min，继续加热至HClO₄白烟冒尽，取下冷却，加入10mL HNO₃（1+1），微热溶解盐类，取下，冷却至室温。将试液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度。

取试液于原子吸收光谱仪选定的工作条件下，与标准溶液同时，测量试液的吸光度，减去空白试液的吸光度，自标准曲线上查出相应的Pb浓度。

表2 试样称取量

Table 2 The mass of sample

铅的质量分数 $W_{(Pb)}/\%$	称样量 M/g	试液总体积 V/mL
0.01~0.05	0.500	100
0.05~0.10	0.200	100
0.10~0.50	0.100	100

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

分别采用HCl、HNO₃、王水、HCl+HNO₃+HF+HClO₄溶解红土镍矿样品，将得到的溶液用原子吸收光谱仪进行测定，所得结果见表3。结果表明：用HCl、王水、HCl+HNO₃+HF+HClO₄溶解试样得到的结果无明显差别；但是HCl和王水溶解的样品有少量沉淀，测定前需要过滤；HCl+HNO₃+HF+HClO₄能将样品溶解完全，溶液清亮透明。考虑到不同产地的镍矿样品成分存在一定差异，HCl+HNO₃+HF+HClO₄溶样更为彻底，对Pb含量高的样品更为合适，最终选择HCl、HNO₃、HF和HClO₄的混合酸来消解样品。由于Pb含量高时PbCl₂易形成沉淀，故在冒尽HClO₄烟后选择HNO₃（1+1）溶解可溶性盐类。

表3 消解酸的选择

Table 3 The selection of acid

酸的种类	现象	$W_{(Pb)}/\%$
HCl	可以溶解，有少量沉淀	0.101
HNO ₃	有大量不溶物	---
王水	可以溶解，有少量沉淀	0.107
HCl+HNO ₃ +HF+HClO ₄	样品消解完全，溶液清亮	0.106

2.2 介质酸度



移取10mL Pb标准溶液（100 μ g/mL）于100mL容量瓶中，分别加入不同体积的HNO₃，用水稀释至刻度，混匀，测量吸光度，所得结果见表4。结果表明：5% (V/V) 以内的HNO₃基本不影响Pb的测定。为了控制待测溶液的酸度，样品冒尽HClO₄后，加入10mL HNO₃ (1+1)，微热溶解盐类，然后再冷却定容，使试液的酸度不大于5%。

表4 HNO₃酸度对吸光度的影响Table 4 Effect of HNO₃ acidity on absorbency

HNO ₃ /mL	2	5	10	15
吸光度	0.089	0.088	0.086	0.086

2.3 仪器工作条件

移取一定量的Pb标准溶液（100 μ g/mL）于100mL容量瓶中，加入10mLHNO₃ (1+1)，用水稀释至刻度，混匀。使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长283.3nm处，以水调零，测量吸光度。

（1）乙炔-空气流量比

固定其他条件，改变乙炔-空气流量比，得到的吸光度见表5。增大乙炔-空气流量比可提高溶液的吸光度值，乙炔-空气流量比为2:17时，火焰呈蓝色；乙炔-空气流量比为2:10时，火焰呈黄色，考虑到火焰的稳定性，最终确定乙炔-空气流量比为2:12。

表5 乙炔-空气流量比对Pb测定的影响

Table 5 Effect of the ratio of acetylene flow and air flow on Pb determination

乙炔-空气流量比	吸光度	乙炔-空气流量比	吸光度
2:17	0.141	2:13	0.176
2:16	0.150	2:12	0.184
2:15	0.159	2:11	0.192
2:14	0.168	2:10	0.205

（2）灯电流

固定其他条件，改变铅空心阴极灯的灯电流，得到的吸光度见表6。减小灯电流可提高溶液的吸光度值，从而提高仪器的灵敏度。但是较低的工作电流会导致输出光量降低，使仪器的稳定性变差，本文最终选定灯电流为10mA。

表6 灯电流对Pb测定的影响

Table 6 Effect of the current of lamp on Pb determination

灯电流/mA	吸光度	灯电流/mA	吸光度
8	0.192	11	0.184
9	0.188	12	0.180
10	0.184		

2.4 标准曲线的绘制



移取0mL, 1.0mL, 2.0mL, 3.0mL, 4.0mL, 5.0mL Pb标准溶液(100 μ g/mL)置于一组100mL容量瓶中, 加入10mL HNO₃(1+1), 以水稀释至刻度。在已调整好的原子吸收光谱仪上, 以空气-乙炔火焰, 用水调零, 按浓度从低到高的顺序吸入系列标准溶液, 于波长283.3nm处测量吸光度。以Pb浓度为横坐标, 净吸光度(减去“零浓度”溶液的吸光度)为纵坐标, 绘制标准曲线。

在选定的仪器工作条件下, 标准曲线的回归方程为 $y=0.00869x-0.00013$, $R^2=0.999964$ 。以平行测定11次空白溶液结果的3倍标准偏差计算方法的检出限为0.044 μ g/mL。

2.5 共存元素干扰及消除

根据红土镍矿的主要组成成分, 研究了铁、镍、铜、钙、锰、铬、钴、锌等共存元素对铅测定的干扰情况, 结果表明: 控制测定结果的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内, 在氘灯扣背景的情况下, 100mL体积内, 低于100mg铁、6mg镍、1mg铜、5mg钙、2mg锰、1mg铬、1mg钴、1mg锌在测定波长处均没有吸收峰, 对0.1mg铅的测定不产生干扰。

2.6 方法精密度

选择3水平的红土镍矿样品, 分别独立地对其进行11次测定, 计算相对标准偏差(RSD), 测定结果见表7。对检测数据采用格拉布斯检验法进行检验, 当 $n=11$, $\alpha=0.05$ 时临界值为

2.355, 其中 $G_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S}$, $G_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S}$ 。结果表明本方法不同水平11次分析数据无异常

值, 方法精密度好。

表7 方法重复性

Table 7 Repetition of the method

样品 编号	$w_{(Pb)}/\%$												RSD/%
	分次测定值											平均值	
1	0.047	0.052	0.051	0.054	0.054	0.052	0.052	0.052	0.050	0.051	0.051	0.051	3.72
2	0.100	0.103	0.102	0.106	0.110	0.104	0.101	0.106	0.105	0.102	0.105	0.104	2.72
3	0.406	0.412	0.396	0.411	0.411	0.425	0.406	0.405	0.415	0.395	0.402	0.408	2.11

2.7 方法准确度

由于目前市场上缺乏红土镍矿标准样品, 故采用加标回收试验对方法进行验证, 结果见表8。将溶解完全的样品分别用FAAS法和ICP-OES法进行比对试验, 所得结果见表9。结果表明本法的加标回收率为97%~106%, 测定结果与ICP-OES法结果吻合, 方法准确可靠。

表8 方法回收率

Table 8 Recovery of the method

样品编号	测定元素	称样量 M/g	Pb含量 $m/\mu g$			回收率 $R/\%$
			样品测定值	加标值	加标后测定值	
1#	Pb	0.200	102	100	204.5	102
					208.3	106



				207.4	105
				215.6	112
		104	100	201.4	97
2#	Pb	0.100		209.1	105
				415.3	104
		104	300	413.8	103
				402.1	99

表9 FAAS和ICP-OES分析结果比较

Table 9 Comparison of analysis result with FAAS and ICP-OES

样品编号	测定元素	$W_{(Pb)} / \%$			
		本法		ICP-OES法	
		分次测定值	平均值	分次测定值	平均值
1#	Pb	0.051		0.047	
		0.047	0.051	0.047	0.047
		0.054		0.047	
2#	Pb	0.101		0.098	
		0.104	0.104	0.098	0.098
		0.106		0.099	

3 结语

本文采用HCl、HNO₃溶解样品，HF助溶挥硅，HClO₄冒烟除去HF，该过程可将红土镍矿消解完全，然后用稀HNO₃溶解可溶性盐类，火焰原子吸收光谱测定红土镍矿中Pb元素。通过加标回收试验和与ICP-OES法的比对试验对方法进行验证，加标回收率为97%~106%，结果与ICP-OES法测定值一致，证明该法是一种准确测定红土镍矿中Pb元素的分析方法，可用于红土镍矿的开采、贸易、生产过程中的品质检验。

参考文献

- [1] 李艳军, 于海臣, 王德全, 尹文新, 白元生. 红土镍矿资源现状及加工工艺综述[J]. 金属矿山, 2010, 39(11): 5-9.
- [2] 肖振民. 世界红土型镍矿开发和高压酸浸技术应用[J]. 中国矿业, 2002, 11(1): 56-59.
- [3] 李建华, 程威. 红土镍矿处理工艺综述[J]. 湿法冶金, 2004, 23(4): 191-194.
- [4] 李小明, 唐琳, 刘仕良. 红土镍矿处理工艺探讨[J]. 铁合金, 2007, 38(4): 24-28.
- [5] 李启厚, 王娟, 刘志宏. 世界红土镍矿资源开发及其湿法冶金技术的进展[J]. 矿产保护与利用, 2009, 12(6): 42-46.
- [6] YS/T 472.4—2005, 镍精矿、钴硫精矿化学分析方法; 铅量的测定; 火焰原子吸收光谱法[S].



- [7] YS/T 341.1—2006, 镍精矿化学分析方法;镍量的测定;丁二酮肟沉淀分离-EDTA滴定法[S].
- [8] YS/T 341.2—2006, 镍精矿化学分析方法;铜量的测定;火焰原子吸收光谱法[S].
- [9] GB/T 15923—1995, 镍矿石化学分析方法;火焰原子吸收分光光度法测定镍量[S].
- [10] 胡顺峰, 姜涛, 李海印, 周润峰. 红土镍矿品质特点及检验方法探讨[J]. 中国矿业, 2008, 17(10):82-85.
- [11] 苏征. 进口红土镍矿的检验现状及误差原因分析[J]. 有色金属, 2010, 62(4):139-142.
- [12] 胡顺峰, 王霞, 郭合颜, 金伟. 电感耦合等离子体发射光谱法测定红土镍矿石中镍铬镁铝钴[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4):465-468.
- [13] 王虹, 冯宇新, 苏明跃, 王晶. 火焰原子吸收光谱法测定红土镍矿中铬[J]. 冶金分析, 2007, 27(9):54-56.
- [14] Bruce P L. The paradox of lead poisoning prevention[J]. Science, 1998, 281(5383):1617-1618.
- [15] Vincenzo F, Roberta B, Michela T. Adverse haematological outcome and environmental lead poisoning[J]. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 2004, 14:188-193.
- [16] 韩磊, 吕敏, 范存华, 丁帮梅, 张恒东. 2009年度江苏省职业性铅危害哨点首次调查分析[J]. 中国职业医学, 2010, 37(4):290-292.
- [17] 张力增, 陈清洪, 饶达音, 陈惠娟. 三家钢铁企业矿石含铅量及铅危害的调查分析[J]. 劳动医学, 1995, 12(1):23-24.
- [18] 黄健, 曲强, 陈广文, 宋嘉宁, 洪武兴. 进口红土镍矿中有毒有害元素对环境安全的影响[J]. 检验检疫科学, 2008, 18(3):8-10.
- [19] 何飞顶, 李华昌, 冯先进. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定红土镍矿中的Cd、Co、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb、Zn、Ca 9种元素[J]. 中国无机分析化学, 2011, 27(2):39-41.
- [20] 王蕾, 温宏利, 马新荣, 张保科, 马生凤. 电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化物矿中的高含量铅[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3):305-309.
- [21] 黎香荣, 韦万兴, 崔翔. 电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中微量有毒元素铅砷镉[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4):370-372.
- [22] 余清, 陈贺海, 张爱珍, 王宝钢. 火焰原子吸收光谱法快速测定铁矿石中铅锌铜[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6):598-599.
- [23] Harahsheh M. Al, Kingman S, Somerfield C, Ababneh F. Microwave-assisted total digestion of sulphide ores for multi-element analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 638:101 - 105.
- [24] 邱德仁. 原子光谱分析[M]. 上海:复旦大学出版社, 2002:237-284.
- [25] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:280-300.



AAS、ICP-OES 和 HG-AFS 在水质检测中的比较

林 群

国家城市供水水质监测网福州监测站, 福建, 福州 350001

摘 要 对水质检测中测定金属元素经常使用的三种分析方法: 原子吸收法 AAS (火焰法和石墨炉法)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 和氢化物发生原子荧光光谱法 (HG-AFS) 的优缺点进行比较。重点比较的内容有: 水样的预处理步骤、干扰因素 (包括光谱干扰、化学干扰和电离干扰)、各元素检出限、线性范围、精密度和同时测定多元素能力的比较。

关键词 水质检测; 三种分析方法 (AAS、ICP-OES、HG-AFS); 比较

1 前言

原子吸收光谱法 (AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 与氢化物发生原子荧光光谱法 (HG-AFS) 是水质检测中测定金属元素经常使用的三种分析方法。本文对在水质检测中所用的这三种分析方法在检测金属元素方面的主要优缺点进行了比较, 对于实际工作中如何根据具体情况选择适当的测定方法具有参考价值。

2 仪器和试剂

AA800 型原子吸收光度计 (美国 PerkinElmer 公司);

Optima4300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司);

AFS-930 型双道原子荧光光谱仪 (北京吉光仪器公司);

各种金属元素标准溶液 (国家标准物质研究中心提供, 浓度值为 1000mg/L 或 100mg/L)。

3 分析方法优缺点的比较

3.1 水样预处理步骤的比较

由于水源水和生活饮用水一般都属于澄清的水样, 用原子吸收法 (AAS) 或电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定时, 可直接进样测定。用氢化物发生-原子荧光光谱法 (HG-AFS) 测定时, 水样的预处理步骤较繁琐, 测定砷、硒、锑时必须加入盐酸和硫脲-抗坏血酸溶液, 反应 30 分钟后, 在酸性介质中加入硼氢化钾-氢氧化钾进行测定。

3.2 干扰因素的比较

由于氢化物发生-原子荧光光谱法的干扰主要是液相干扰和气相干扰, 因此以下讨论的光谱干扰、化学干扰和电离干扰主要针对原子吸收法和电感耦合等离子体发射光谱法而言。

3.2.1 光谱干扰的比较: 原子吸收法光谱干扰的情况不是很严重, 而在 ICP 光源中光谱干扰要严重得多。在 ICP-OES 中遇到的光谱干扰一般分为 4 种类型: (1) 简单背景位移: 解决方



法是在被测量的分析物谱线轮廓附近设置背景校正点,或选择不受干扰影响的其它波长。(2) 倾斜背景位移。解决方法是在分析物峰的两侧设置两个背景校正点。(3) 直接光谱重叠: 解决方法是使用分析物的另一波长或使用干扰因子校正法(IEC)技术。(4) 复杂背景: 解决方法是使用分析物的另一波长或使用多谱拟合(MSF)技术。

3.2.2 化学干扰的比较: ICP-OES 中化学干扰的影响是不显著的。而在原子吸收光谱分析中,化学干扰是主要的。例如在测定水中 Mn、Fe、Ca、Mg 时,均受到水中 Al 的化学干扰,此时可以加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 作释放剂来消除化学干扰。

3.2.3 电离干扰的比较: 在 ICP 光源中,电离干扰的影响不明显;而在火焰光源中,电离干扰是很严重的。例如用火焰原子吸收法测定水中 Na、K 等易电离元素时,存在严重的电离干扰,解决方法是加入消电离剂如 1% 硝酸铯溶液,由于在火焰中加入的消电离剂硝酸铯优先被电离,从而抑制或减少了待测元素基态原子的电离,使测定结果得到改善。

3.3 检出限的比较

3 种分析方法在测定水中金属元素方面各有优缺点,其所测出的检出限也不同。表 1 中所列的检出限和分析最高浓度是我们通过 AA800 型原子吸收光度计、Optima4300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪、AFS-930 型双道原子荧光光谱仪这 3 台仪器测定得出的数值。表中 ICP-OES 法测定的各元素检出限是采用轴向观测方式测定得出的数值,如果等离子体观测方向采用径向观测方式,所测出的检出限值约等于轴向观测方式测定得出的检出限值的 10 倍。

从表 1 可以看出,用 HG-AFS 法和石墨炉原子吸收法测定的元素检出限值最低,其次是 ICP-OES 法,其检出限值基本上优于 AAS 火焰法,而不如石墨炉原子吸收法和 HG-AFS 法

表 1 AAS、ICP-OES 和 HG-AFS 法检出限和线性范围的比较

元素	AAS 法		波长 (nm)	ICP-OES 法		HG-AFS 法	
	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	分析最 高浓度 (mg/L)		检出限 ($\mu\text{g/L}$)	分析最 高浓度 (mg/L)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	分析最 高浓度 (mg/L)
Cu	20	5.0	327.39	0.3	55	/	/
Zn	10	1.0	206.20	0.6	105	6.8	/
Fe	30	5.0	238.20	0.4	100	/	/
Mn	10	3.0	257.61	0.04	50	/	/
Al	2.9*	0.050*	396.15	0.9	100	/	/
Cd	0.03*	0.008*	228.80	0.4	55	0.003	0.060
Pb	0.6*	0.060*	220.35	4.3	110	0.06	0.500
Ag	0.3*	0.030*	328.07	0.3	60	/	/
As	/	/	193.70	5.4	100	0.025	0.100
Se	3*	0.2*	196.03	8.1	100	0.028	0.100
Sb	0.6*	0.030*	206.83	3.2	100	0.025	0.100
Co	30	5.0	228.62	5.4	60	/	/



Ni	3.3 *	0.040 *	231.60	1.2	70	/	/
V	7 *	0.040 *	290.88	0.9	60	/	/
Be	0.05 *	0.004 *	313.11	0.08	10	/	/
Ba	3.9 *	0.060 *	233.53	0.3	50	/	/
Cr	30	5.0	267.72	0.3	50	/	/
Na	4.3	2.0	589.59	2.4	100	/	/
K	10	4.0	766.49	1.9	100	/	/
Ca	7	6.0	317.93	2.3	105	/	/
Mg	0.7	0.6	285.21	0.9	110	/	/

注：* 表示石墨炉原子吸收光谱法的测定值。

3.4 线性范围比较

从表 1 可以看出，原子吸收法的线性范围一般只有两个数量级，ICP-OES 的线性范围可达 4~6 个数量级，HG-AFS 的线性范围有 3 个数量级，因此 ICP-OES 的线性范围最宽，可以分析从痕量到较高浓度的各种元素，避免了分析时的多次稀释样品的操作手续。

3.5 精密度的比较

火焰原子吸收法的精密度可达 1%~2%，石墨炉原子吸收法的精密度较差，在 5%~10% 之间。电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 的精密度一般在 0.5%~3% 范围，氢化物发生-原子荧光光谱法 (HG-AFS) 的精密度优于 2%。精密度的比较结果是：火焰原子吸收法和 HG-AFS 法的精密度最好，其次是 ICP-OES 法，而石墨炉原子吸收法的精密度最差。

3.6 同时测定多元素能力的比较

AAS (火焰法和石墨炉法) 1 次只能测定 1 种元素。HG-AFS 法可以同时测定 2 种可形成氢化物的元素，如 As-Se、As-Sb、As-Hg 同时测定等。ICP-OES 法具有同时测定多元素的能力。例如，根据我们的实验，在水源水和生活饮用水的一般含量范围内，水中的金属元素可以按下列组合进行测定，而彼此间不会相互干扰。

A 混合标准溶液 I: Cu、Zn、Fe、Mn、Al、Pb、Ag、Cd;

B 混合标准溶液 II: Co、Cr、V、Ba、Be、Ni;

C 混合标准溶液 III: Na、K、Ca、Mg。

4 结论

总的来说，HG-AFS 在测定水中 As、Se、Sb、Hg 含量时，检出限值低，线性范围宽 (线性范围有 3 个数量级)，可满足水中痕量的 As、Se、Sb、Hg 的测定。用 HG-AFS 法测定水中 Zn、Cd、Pb 时，虽然其检出限值和线性范围均优于使用 AAS 法 (Zn 用 AAS 火焰法测定，Cd、Pb 用 AAS 石墨炉法测)。但由于用 HG-AFS 法测定锌时，测定中需要采用特殊的专供锌分析用的 KBH_4 试剂，且酸度需严格控制。用 HG-AFS 法测定镉时采用了 DMF-NaBH_4 体系或四乙基硼酸钠体系，条件较为苛刻。用 HG-AFS 法测定铅时，需加入草酸溶液和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液，使铅烷的发生效率提高；同时还因铅的氢化物发生条件对酸度要求十分苛刻，要特别注意控制



溶液的酸度。总之用 HG-AFS 法测定 Zn、Cd、Pb 预处理步骤繁琐。用 AAS 法或 ICP-OES 法测定水中 Zn、Cd、Pb 时，不需要预处理步骤，可直接进样分析。因此我们在日常测定水中 Zn、Cd、Pb 时，仍采用 AAS 法或 ICP-OES 法进行测定，而不用 HG-AFS 法进行测定。

火焰原子吸收法适应于水中 Cu、Zn、Fe、Mn、Co、Na、K、Ca、Mg 等的测定，但由于火焰原子吸收法的线性范围窄，在测定水中 Na、K、Ca、Mg 时需稀释样品进行测定。石墨炉原子吸收法适用于水中 Pb、Cd、Ag、Ni、Be、Ba、Al、V 等的测定，但在测定 Ba、Al、V 时需注意以下几个问题：(1)测定 Ba 时需使用 Zeeman 法扣除背景干扰，氘灯法扣除背景技术在 Ba 的灵敏线波长 553.6nm 处不起作用。原因是氘灯校正背景的适宜波长为 200–360nm，大于 360nm 以上氘灯发射的能量小不能使用；使用 Zeeman 法扣除背景干扰，它不受波长的限制，所有元素的测量波长均可校正，且校正背景吸收的能力强，可校正背景吸收值 1.5~2.0。(2)测定 Al 时需使用涂钽石墨管，并使用 Ca-抗坏血酸作基体改进剂，以改善石墨炉原子吸收法测定 Al 的精密度和准确度。(3)测定钒时因钒的原子化温度(2600℃)很高，导致石墨管容易老化，且精密度较差。

用 ICP-OES 法测定水中金属元素，除了在测定 As、Se、Sb、Hg 含量方面不如 HG-AFS 有优势外，它适合于测定所有用火焰和石墨炉原子吸收法能测定的元素，而且许多金属元素可以配成混合标准溶液，从而实现多元素同时测定。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版). 中国环境科学出版社, 2002. 291—295, 308—311.
- [2] 阎吉昌, 徐书绅, 张兰英. 环境分析. 化学工业出版社, 2002. 390, 409—410.
- [3] 邱德仁. 原子光谱分析. 复旦大学出版社, 2002. 210—213.
- [4] 魏复盛等. 水和废水监测分析方法指南. 中册. 中国环境科学出版社, 1994. 21—24.
- [5] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌等. 水和废水监测分析方法指南. 下册. 中国环境科学出版社, 1994. 196—208.



ICP-OES 法测定玩具包装物中六价铬和镉、汞、铅

刘崇华¹ 陈阳¹ 龙朝阳² 黄理纳¹

1 广东出入境检验检疫局技术中心, 广州 510623,

2 广东省疾病预防控制中心, 广州 510300)

摘 要 用常规酸湿法消解或微波消解法消解样品, ICP-OES 法测定了玩具包装物中的铬、镉、汞、铅的含量。对铬、镉、汞、铅的总含量超过 100mg/kg 的样品, 用共沉淀分离消解液中三价铬后, 再用 ICP-OES 法重新测定其中的六价铬的含量, 建立了玩具包装物中六价铬、镉、汞、铅的快速分析方法。该方法具有准确、简便、快速等优点。方法的回收率为 91.2%~104%, 相对标准偏差均小于 3%。

关键词 玩具包装物; ICP-OES; 六价铬; 重金属

Study and Determination of Hexavalent Chromium , Cadmium, Mercury and Lead in Toy Packaging Material

LIU Chonghua¹ CHEN Yang¹ LONG Chaoyang² HUANG Lina¹

1 Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou ,510623,

2 Guangdong Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou ,510300

Abstract Hot plate wet digestion method and microwave digest technique in a close vessel were used in decomposition of the toy packaging material samples for the subsequent determination of the total of Cr(VI), Cd, Hg and Pb by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Chromium (III) was separated from the sample after coprecipitation with ferric hydroxide and chromium (VI) was determined if the total Cr(VI), Cd, Hg and Pb exceeded 100 mg/kg. The proposed method was accurate, rapid. The recovery rates of this procedure were between 91.2% and 104%. The RSD was within 3%.

Keywords Toy packaging material; ICP-OES; Hexavalent chromium; ICP-OES;

玩具是我国大宗出口商品, 出口玩具中一般玩具材料均需按各国玩具安全标准进行可溶性重金属检测, 玩具包装材料则一般不在此限制项目范围。然而, 美国^[1]和欧盟^[2]对包装物均有专门的法规限制其中的重金属, 即其中的六价铬、镉、汞、铅总含量不得超过 100mg/kg。由于美国和欧盟为我国出口玩具贸易大国(地区), 因此, 许多出口玩具包装物部件均需进行六价铬、镉、汞、铅的测定。

玩具包装物由于涉及的材料种类较多^[3], 因此, 其重金属测定的样品前处理比较复杂。



一些材料如塑料用电热板加热进行常规湿法消解比较难消解完全，采用欧洲标准方法 EN1122^[4]以浓硫酸为溶剂，虽可完全破坏样品，但由于铅与硫酸产生硫酸铅不溶物使结果往往大大偏低而无法适用。采用马弗炉高温灰化虽可彻底灰化样品中的有机成分，但常常因高温易导致待测元素特别是汞严重损失，而六价铬因价态变化问题，其检测更为复杂，一般在碱性条件萃取后用分光光度计检测，这使得快速、准确测定玩具包装物中六价铬、镉、汞、铅含量十分困难。到目前为止，仅有纸制包装材料中镉、铬、铅、汞的测定方法^[5]，尚无玩具包装物中六价铬、镉、汞、铅测定的报道。

本文对多种玩具包装材料中铬、镉、汞、铅的测定进行了研究，玩具包装物中的油墨、纸板等样品直接用常规酸湿法消解；封袋胶带、透明 PVC 窗等塑胶材料采用微波消解技术溶样，消解后的溶液用 ICP-OES 法测定了其中的铬、镉、汞、铅的含量。如玩具包装物中的铬、镉、汞、铅的总含量超过 100mg/kg，研究提出了采用共沉淀分离消解液中三价铬后，再用 ICP-OES 法重新测定其中的六价铬的含量的方法。

1 试验部分

1.1 仪器

美国 PE OPTIMA 4300DV 型等离子体原子发射光谱仪；意大利 MILESTONE Ethos Plus 高压密闭微波消解系统；可控温电加热板

1.2 试剂及溶液

浓硫酸、硝酸、双氧水、氨水、四氟硼酸均为 A.R. 级；水为蒸馏水经 Milli-Q 超纯水器处理，电阻率 18.2 M Ω ·cm。

标准溶液：Cr(VI) (GBW(E)080257) 单元素国家标准溶液，浓度为 100mg·L⁻¹；Cd(GBW08614)、Hg(GBW08617)、Pb(GBW08619) 单元素国家标准溶液，浓度均为 1000 mg·L⁻¹，购自国家标准物质中心。Hg 元素标准工作溶液单独配制，并用 5% HNO₃ (V/V, 1+19) 介质逐级稀释配制系列混合标准溶液，如采用微波消解方法溶样，则应用 10% 硝酸-3% 四氟硼酸 (V/V, 10+3+87) 混合溶液介质稀释，系列浓度均为 0, 1, 2, 5 mg·L⁻¹。工作曲线线性相关系数均大于 0.999。

1.3 玩具包装物样品消解方法

1.3.1 常规酸湿法消解法

称取 0.1-0.3g 已剪碎的样品至 25mL 钢量瓶，加入 5mL 浓硝酸，将钢量瓶置于电热板上低温(150℃左右)加热，加热样品至完全煮解，必要时应补加入适量的硝酸。对于难溶的有机物应加入几滴双氧水。煮解完全以后，加入 10mL 蒸馏水，过滤到 25mL 容量瓶中，用 5% 稀硝酸冲洗直至样品被全部转移至容量瓶中。

1.3.2 微波溶样方法



称取 200mg (准确至 0.0001g) 已剪碎的样品于聚四氟乙烯的容器中, 加入 5mL 浓硝酸、1.5mL 四氢氟硼酸溶液、1.5mL 过氧化氢和 1mL 水。然后将容器封闭, 按以下温度程序微波消解: 5 min 从室温匀速升温至 125℃, 再以 10min 匀速升温至 210℃, 恒温在 210℃保持 45min 结束。

待容器冷却至室温后, 打开容器。溶液过滤至 50mL 塑料容量瓶, 用水稀释并定容, 待测。随同试样做空白试验。

1.4 ICP-OES 测试工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪测定铬、镉、汞、铅的工作条件为: RF 功率 1300 w, 氩等离子气流量 14 L·min⁻¹, 氩辅助气流量 0.8 L·min⁻¹, 氩雾化气流量 0.6 L·min⁻¹, 试液提升量 1.0 mL·min⁻¹, 数据采集积分时间 1~5 s, 自动积分, 旋流雾化室, Meinhard 同心雾化器, 水平观测。分析线: 铬: 267.709 nm; 镉: 214.440nm; 汞: 194.165nm; 铅: 220.353nm。

2 结果与讨论

2.1 样品消解方法的选择

玩具包装物的品种很多, 目前最常用的是采用纸托板与吸塑透明材料热合包装, 其中经常见到的材料组分有: 油墨、纸板、塑料等几种材料。为此, 对以上几种材料用常规酸湿法和微波消解法进行样品消解的条件试验, 结果表明大多数玩具包装物均可用 HNO₃+ H₂O₂ 常规酸湿法消解完全, 但塑料较难分解; 而采用微波消解法对油墨、纸板、塑料等各种包装物基本上都能消解完全。为进一步验证其消解效果, 对油漆和塑料两标准样品分别按上述两种样品消解方法处理样品, 用 ICP-OES 测定其铬、镉、汞、铅含量, 结果见表 1, 结果表明, 微波消解法对两个样品结果较好, 各元素结果与证书参考值基本一致, 而常规湿法酸消解法对塑料样品各元素结果都有一定程度偏低, 可能是由于样品消解不完全所致, 但对油漆样品结果仍不失为一种简便快速的样品处理方法。

表 1 两种样品消解方法结果比较 (mg/kg)

Tab.1 Comparison of the determination results of different digestion methods

样品	编号	元素	证书参考值	常规湿法酸消解法	微波溶样法
油漆粉末	CRM013-050	Cr	618	618	602
		Cd	37.8	47	37.6
		Hg	ND	ND	ND
		Pb	643	690	645
聚乙烯塑料	EC680	Cr	114.6	101	121
		Cd	140.8	116	152
		Hg	25.3	17.3	23.5
		Pb	107.6	87.6	108



2.2 电热板消解温度对铬、镉、汞、铅回收率的影响

以某包装纸材料做样品，加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬、镉、汞、铅标准溶液，在不同的温度下，按 1.3.1 方法进行消解，测量其加标回收率，以各元素加标回收率对温度作图，见图 1。从图可以看出，除汞元素在 200°C 下有所损失外，其他三元素都有较好的回收率，考虑低温对避免铬价态变化有利，将电热板消解温度确定为 150°C 左右。

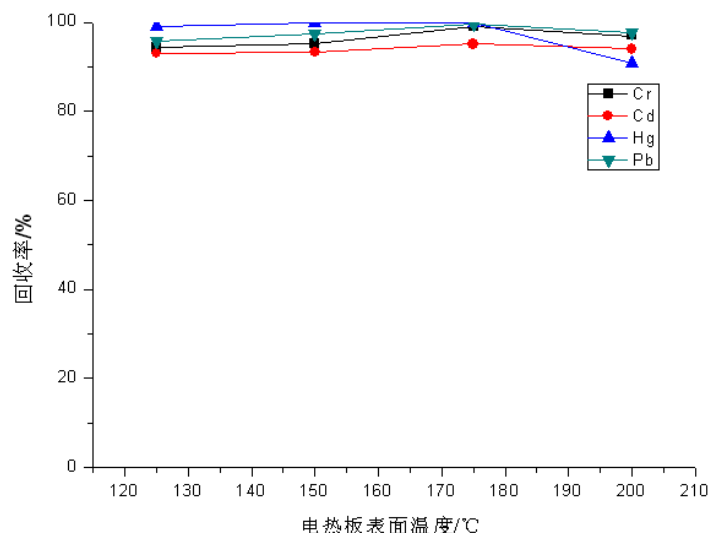


图 1 样品消解温度对铬、镉、汞、铅回收率的影响

2.3 六价铬的检测

样品消解后的溶液一般用 ICP-OES 法同时测定其中的铬、镉、汞、铅的含量。如铬、镉、汞、铅的总含量超过标准限量 100 mg/kg ，则需进行三价铬分离。本文用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀捕集剂分离溶液中的三价铬等干扰元素，用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定滤液中的六价铬。具体操作步骤可参考文献^[6]：在 50 mL 钢量瓶中加入 20 mL 酸消解液样品，再加入 1 mL 0.1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 共沉淀捕集剂，用 $(2+1)$ NH_3 水调节 pH 至 9.5，定容至 50 mL ，摇匀，用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜抽滤，滤液用 ICP-OES 测定。

2.4 仪器检出限和方法检出限

以 $5\% \text{ HNO}_3$ 空白作样品，用 ICP-OES 测定其铬、镉、汞、铅含量 7 次，以其测定结果标准偏差的 3 倍计算得 ICP 仪器检出限，同时，分别按确定的两种样品消解方法进行全程试剂空白样品测定各 7 个，以其 ICP 测定结果标准偏差的 3 倍及样品稀释倍数（约 83 倍）计算方法检出限，结果见表 2。显然，仪器的检出限优于方法的检出限。这主要是由于试剂空白样品中往往含有一定的待测元素空白值，而且溶液空白值又有所波动，空白值波动越大，方法检出限比仪器检出限高越大，此外由于本方法微波消解溶样方法样品稀释倍数较大（约 250 倍），因此，微波消解溶样方法比常规溶样方法检出限高，但 Cr 例外，可能是由于微波消解溶样方法不易污染。



表 2 ICP 仪器检出限和方法检出限 (单位: mg/kg)

Tab.2 Instrumental determination limit and determination limit of the method

元素	Cr	Cd	Hg	Pb
ICP-OES 仪器检出限*	0.09	0.03	0.52	0.70
常规酸湿溶样方法检出限	5.01	0.09	0.78	1.27
微波消解溶样方法检出限	3.36	0.46	2.96	5.51

注: 为方便比较, ICP 仪器检出限也按常规酸湿法消解法样品定容体积和称样量乘以 25/0.3 $\approx$ 83 计算。

2.5 回收试验和精密度

电热板常规消解方法的回收率见 2.2, 本文还对玩具包装盒透明 PVC 窗样品采用微波消解方法处理样品进行了加标回收试验, 用 ICP-OES 测量 11 次, 获得各元素测量的相对标准偏差, 并计算回收率, 结果如表 3 所示。

表 3 回收试验及精密度结果

Tab.3 Recovery and precision

元素	原含量 (mg $\cdot$ L $^{-1}$)	加入量 (mg $\cdot$ L $^{-1}$)	测得量 (mg $\cdot$ L $^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%) n=11
Cr	未检出	1.0	1.018	102	0.99
Cd	未检出	1.0	1.035	104	0.56
Hg	未检出	1.0	0.912	91.2	2.84
Pb	未检出	1.0	1.008	100	0.84

参考文献

- [1] 欧盟法令. 94/ 62/ EC Packaging and Packaging Waste. Official Journal L365 , 31/ 12/ 1994. [Z]
- [2] 美国州政府理事会公示法案. CSG (Council of State Governments) Model Legislation on Toxics in Packaging Materials (e.g. California Assembly Bill 455, 10/9/03) [Z]
- [3] 郭仁红. 欧盟包装和包装废弃物法令有害重金属限量评析[J]. 包装工程, 2004, 25 (1): 128
- [4] EN1122: 2001, Plastics—Determination of cadmium — Wet decomposition method[S]
- [5] 徐嵘, 顾浩飞, 陈旭辉等. 纸制包装中镉、铬、铅、汞的测定[J]. 中国造纸, 2005, 24 (11): 31
- [6] 刘崇华, 陈阳, 黄理纳等. 共沉淀分离—电感耦合等离子体发射光谱法测定复杂基体溶液中痕量六价铬 [J]. 理化检验 (化学分册), 2008, 44 (4): 350



ICP-OES法在土壤重金属测试中的应用

王国峰

洛阳市环境监测站, 河南 洛阳 471000

摘 要 采用DEENA土壤全自动消解系统对土壤进行前处理, 用ICP-OES法对其中的重金属元素进行连续测定, 回收率达到94%-103%之间, 线性相关系数 r 均不小于0.9999, 相对标准偏差(RSD)在1.82%-4.08%之间。该方法灵敏度、精密度和准确度均能满足有关标准的要求, 具有多元素同时分析, 样品前处理简单, 干扰少、测定快速、准确等优点, 可以提高工作效率, 值得推广。

关键词 土壤; 重金属; 土壤全自动消解系统; 电感耦合等离子体发射光谱仪;

The Application of Method for using ICP-OES to detect Heavy Metal in Soil

WANG Guofeng

Luoyang Environmental Monitoring Station, Luoyang 471000, Henan China

Abstract Use the DEENA automatic digestion system for pretreatment of soil, use the method of ICP-OES in the continuous detecting for heavy metals, the recoveries of elements are 94% -103%, and linearity correlation $r \geq 0.9999$, the relative standard deviation(RSD) are 1.82%-4.08%. The sensitivity、precision and accuracy of the method can meet the demands of the concerned standards. The method has the advantages of multi-element analysis, simplicity of sample pretreatment, and the interferences were low. It can improve work efficiency, so it is worth spreading.

Keywords soil; heavy metals; automatic digestion system of soil; Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry;

1 前言

随着城市建设和现代工业、矿业生产的迅猛发展, 由于某些原因, 未经处理含有重金属的废水、废渣和废气排入环境的量逐年增大, 使土壤遭受不同程度的重金属污染。重金属不能被生物降解, 相反却能在食物链的生物放大作用下, 成千百倍的富集, 最后进入人体, 使人产生重金属中毒, 轻则发生怪病(水俣病、骨痛病等), 重者就会死亡^[1]。重金属一般指的是密度大于 $4.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的金属, 约有45种, 一般都是属于过渡元素, 如铜、铅、锌、铬、镍等。尽管锰、铜、锌等是生命活动所需要的微量元素, 但是大部分重金属如汞、铅、镉等并非生命活动所必须, 而且所有重金属超过一定浓度都对人体有毒。因此, 在环境监测工作中, 如何对土壤中重金属元素进行及时、准确的监测和控制显得越来越重要。



原子吸收光谱法(AAS)是土壤检测中测定重金属元素经常使用的方法,但它存在操作繁琐,工作效率低;线性范围窄,检出限高等缺点。

本文以国家标准土壤物质ESS-1为例,分析其中的重金属代表性元素Cu、Zn、Pb、Ni、Cr,以此来探讨土壤的消解方法和用ICP-OES法测定土壤样品中多种重金属元素的可行性和准确性。

2 方法原理

土壤样品预处理常采用盐酸-硝酸-氢氟酸高温消解法,消解处理的目的是破坏有机物,溶解固体基质,将各种价态的待测元素氧化成单一高价态或转变成易于分离的无机化合物。消解完全而且用水定容到一定体积后的土壤样品,呈清澈透明的水溶液状态,基本无沉淀。DEENA是一个为金属离子分析设计的样品全自动消解仪器。它使用一个蠕动泵系统,一个X-Y轴机械臂定位系统和一个多头管位选择阀系统来传递消解样品所用的各种酸等试剂。它可以对样品进行摇匀振荡,然后将其下降到石墨板内的样品位中加热,加热完成后上升冷却。最后DEENA通过超声波液面传感器准确地进行定容。和传统的电热板相比,DEENA全自动消解仪除加热系统更高效、快速和均匀恒温以外,实现了消解过程全自动PC软件程式控制,由X-Y轴机械臂定位加酸、定容样品,方便准确,提高了工作效率,减小了酸雾对分析人员的伤害。

电感耦合等离子体发射光谱法(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry,简称:ICP-OES)是以电感耦合等离子炬为激发光源的一类光谱分析方法。根据原子激发后回到基态发射的特征光谱及其强度变化可用对金属元素进行定性定量分析。不同元素的原子和离子发出的特征谱线不同,而且谱线的强度与该元素在溶液中的浓度成正比。通过测量谱线的强度就可以获得溶液中各元素的含量。ICP-OES法具有检出限低、线性范围宽、准确度及精密度高、分析速度快、可多元素同时测定等优点。因此在国外已发展成为一种极为普遍、适用范围广的常规分析方法^[2]。

3 实验部分

3.1 主要仪器

DEENA土壤全自动消解仪(美国,Thomas Cain公司),Optima 2100DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国,Perkin Elmer公司)。

3.2 主要试剂

所用试剂除注明外均为优级纯,水为电阻率等于或大于1兆欧的去离子水。试剂包括:①硝酸,②盐酸,③氢氟酸,④1.0%(v.v⁻¹)硝酸溶液(10 mL硝酸用水稀释至1000 mL)⑤重金属标准贮备液:浓度为100 mg.L⁻¹,⑥重金属标准使用液:用1.0%硝酸溶液将重金属标准贮备液逐级稀释(每次稀释10倍为宜)成浓度为10 mg.L⁻¹的重金属标准使用液。所有器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡24h,然后分别用自来水、蒸馏水各冲洗3遍,干燥备用。⑦氩气(钢



瓶气，纯度99.99%)

3.3 样品前处理方法

使用DEENA土壤全自动消解系统对土壤样品ESS-1进行消解处理。称取制备好的干燥土样0.5g(精确至0.0001g)，放入DEENA专用样品消解罐中，把消解罐转移到仪器样品架上，记录编号和位置。然后打开与仪器连接的电脑上的DEENA控制软件，按软件提示编写消解方法步骤，如下：步骤①，加2ml蒸馏水和5ml盐酸，摇晃30s，待机10min，(目的是进行浸泡，防止酸加入后剧烈反应)；步骤②，设置仪器于10min内升温至110℃，在此温度持续30min；步骤③，加入硝酸10ml，摇晃30s，设置仪器温度120℃，在此温度上持续加热时间60min，(此过程最终使土样粘稠，硝酸所剩不多)；步骤④，加入氢氟酸10ml，摇晃30s，将仪器温度提升至150℃，在此温度上持续加热60min，(结果是土样粘稠，氢氟酸所剩不多)；步骤⑤，加入硝酸2ml，盐酸6ml，氢氟酸2ml，摇晃30s，仪器温度调至170℃，加热60min，(最终使样品呈现乳白色粘稠状液态)；步骤⑥，设置仪器在10min内冷却至20℃；步骤⑦，加蒸馏水，将每个样品定容到50ml体积，摇晃60s，消解完成。以上过程编制成软件方法存入电脑，然后点击软件上“运行”命令，则土壤消解仪开始工作，全自动执行以上步骤，不需人工职守。消解后样品呈透明状溶液，略微带有白色絮状结晶体，此况表明消解效果较好，可以送入ICP-OES测试。相同条件制备样品空白，样品测试的结果要减去样品空白的值^[3]。

3.4 ICP-OES光谱仪条件优化

由于仪器的参数较多，各元素测定的最佳条件并不完全相同，考虑到多元素的同时测定，本文选用了折中的工作条件，见下表1。

表1 ICP-OES 仪器工作条件

等离子体流量	辅助气流量	雾化气流量	R.F射频功率	试样流量	测量时间
(L.min ⁻¹)	(L.min ⁻¹)	(L.min ⁻¹)	(W)	(mL.min ⁻¹)	(s)
15.0	0.20	0.80	1300	1.50	20

3.5 被测元素分析谱线的选择及其检出限

元素谱线的选择是否恰当，直接影响到测定结果的准确性。因此，选择被测元素谱线必须考虑其灵敏度、背景干扰等因素，本实验从仪器谱线数据库中调取Cu、Zn、Pb、Ni、Cr的分析线中灵敏度较高的各数条，依次用这些谱线做标准曲线，综合观察每条谱线的谱图、强度以及干扰情况，选择灵敏度高、干扰最少、检出限低、线性最好者为本方法的分析谱线，见表2。

表2 各元素的分析谱线和仪器检出限

元素名称	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr
分析谱线 (nm)	327.39	206.20	220.35	231.60	267.72
仪器检出限 (mg.L ⁻¹)	0.0097	0.0059	0.042	0.015	0.0071

3.6 标准工作液的配制和工作曲线的制定

ICP-OES法具有同时测定多种元素的能力，本实验采用混合标准溶液配制4个曲线点。在



选定的最佳工作条件下,待光源稳定后,将空白、混合标准溶液依次吸入仪器,制定标准工作曲线,见下表3

表3 各元素标准溶液浓度点及回归方程信息

元素	项目	标样1	标样2	标样3	标样4	校准曲线 截距a值	校准曲线 斜率k值	线性相关 系数r值
Cu	浓度(mg. L ⁻¹)	0.00	0.10	0.50	1.00	704	66065	0.9999
	发射强度	272.9	6416.6	32733	67005			
Zn	浓度(mg. L ⁻¹)	0.00	0.10	0.50	1.00	256	98519	0.9999
	发射强度	-137.0	10906.1	48863	99021			
Pb	浓度(mg. L ⁻¹)	0.00	0.10	0.50	1.00	138	16315	1.0000
	发射强度	625.4	1548.8	7987.8	16328			
Ni	浓度(mg. L ⁻¹)	0.00	0.10	0.50	1.00	-3.0	18577	0.9999
	发射强度	-104.8	1761.6	9045.0	18564.0			
Cr	浓度(mg. L ⁻¹)	0.00	0.10	0.50	1.00	188	44256	0.9999
	发射强度	12.6	4219.2	21528.0	44515.0			

备注: 回归方程式为 $A=a+kC$, A -仪器响应值(发射强度); C -待测物质浓度

由上表可知,各元素校准曲线的线性相关系数均满足实验要求 $r \geq 0.9990$,可以进行下一步分析,将土壤消解后的样品溶液吸入仪器进行测定。

4 结果与讨论

4.1 方法的精密度试验

相同工作条件下对土壤ESS-1消解后的样品溶液进行8次连续测定,样品测量值及其相对标准偏差RSD(%)见表4

表4 方法的精密度试验

元素	样品8次测定值 (mg. kg ⁻¹)	测定均值 (mg. kg ⁻¹)	RSD (%)	ESS-1保证 值(mg. kg ⁻¹)	相对误差 RE(%)
Cu	20.5 20.1 20.3 20.9	20.6	1.82	20.9±0.8	-1.44
	21.0 21.1 20.4 20.3				
Zn	57.7 56.1 55.6 52.7	55.8	2.74	55.2±3.4	1.09
	56.3 54.8 56.4 57.0				
Pb	22.3 23.2 23.7 23.0	23.2	2.77	23.6±1.2	-1.69
	22.9 24.4 22.7 23.3				
Ni	28.7 27.8 30.7 30.0	29.1	3.47	29.6±1.8	-1.69
	29.7 29.1 28.5 28.0				
Cr	54.2 57.6 60.5 58.2	56.3	4.08	57.2±4.2	-1.57
	55.3 54.0 54.5 56.3				

由表可知,测得值的相对标准偏差RSD在1.82%-4.08%之间,说明本方法的精密度良好,能够满足测定要求。

4.2 方法的准确度试验



各元素加标回收率的计算结果见表5

表5 方法的准确度试验

元素	原样品测定值 (mg. L ⁻¹)	加标后样品测定值 (mg. L ⁻¹)	加入标准量 (mg. L ⁻¹)	加标回收率 (%)
Cu	0.207	0.302	0.100	95
Zn	0.564	0.667	0.100	103
Pb	0.234	0.328	0.100	94
Ni	0.287	0.384	0.100	97
Cr	0.573	0.671	0.100	98

由表可知，各元素的加标回收率在94%–103%之间，符合方法的准确度要求。

5 结论

根据实验结果可知，本研究选择土壤全自动消解仪消解，实现了自动化添加酸的过程，软件编写程序，精确操控，不用人工职守。消解后的样品直接用ICP-OES分析测定，该方法可以同时测定土壤中的多种重金属元素，方法简便快速、检出限低、灵敏度高、干扰较小，线性范围宽等优点，其准确度、精密度均能满足土壤分析的要求，为土壤环境监测工作提供了有力的技术支持，值得推广。

参考文献

- [1] 潘岳，刘青松 环境保护ABC[M]北京：中国环境科学出版社，2002. 11
- [2] 国家环保总局编. 水和废水监测分析方法（第四版）[M]. 北京：中国环境科学出版社, 2002, 8
- [3] 何以侃，董慧茹，分析化学手册（第二版）第三分册·光谱分析，北京：化学工业出版社，1998



微波消解等离子体发射光谱法测定茶叶中多元素

陈江* 郑俊 徐云 许盈斐 许健

湖州市环境监测中心站, 浙江 湖州 313000

摘 要 采用微波消解设备消解茶叶样品后以电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶样品中铜、铁、锌、锰、钡、铝 6 种元素。分别从消解液的选择、用酸量及样品消解量等方面进行消解条件的优化, 对测定钡、铝元素存在的干扰进行了讨论。建立了一个最适合的消解方法。各元素的检出限为 $0.15\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\sim 0.65\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。回收率为 $98.6\%\sim 106\%$, 精密度为 $0.8\%\sim 5.3\%$ 。方法简单快速, 效率高, 劳动强度低, 是进行茶叶中多元素测定的高效方法。

关键词 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 多元素测定; 茶叶

中图分类号: 0657.31 文献标识码: B

Determination of Multi-elements in Tea by Inductively Coupled Plasma-Emission Spectrometry with Microwave Digestion

CHEN Jiang ZHENG Jun XU Yun YING FeiXu XU Jian

Huzhou Environmental Monitoring Centre, Huzhou 313000, China

Abstract Copper, iron, zinc, manganese, barium and aluminum in tea were determined by inductively coupled plasma-emission spectrometry (ICP-OES) after digesting the tea samples by microwave digestion apparatus. Different digestion solutions, the volume of acids and the digestion amount of samples were optimized, also discussed the interference in determination of barium and aluminium. An optimal digestion method was established through the experiments. The detection limits for elements are in the range of $0.15\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\sim 0.65\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Recoveries for elements are in the range of $98.6\%\sim 106\%$ with RSDs are in the range of $0.8\%\sim 5.3\%$. The method was simple, fast, effective with low work intensity. It's an effective method of multi-element determination for tea.

Keywords microwave digestion; inductively coupled plasma-emission spectrometry (ICP-OES); determination of multi-elements; tea

茶叶作为食品的一种, 因其富含矿物元素具有较高的营养价值而深受欢迎。茶叶中含有机化学成分达四百五十多种, 无机矿物元素达四十多种。在食品或植物样品的元素分析过程中, 样品预处理直接影响分析结果的准确程度。传统的全消解预处理方法有普通酸电

作者简介: 陈江 (1980—), 男, 浙江省湖州市人, 工程师, 主要从事环境监测工作。
Email: chemistryren@163.com。



热板湿法消解^[1-2]、灰化法^[3]、压力消解罐消解法^[4]。这些方法各有利弊。近年来,微波消解技术由于其快速、高效、试剂用量少、操作人员劳动强度小等优点广泛应用于生物、环境、地质、卫生检验等领域。众多学者利用微波消解测定了植物或食品中的微量元素^[5]。一些文献还将微波消解法与其他前处理方法进行了对比^[6-8]。本文使用微波消解前处理方法结合 ICP-OES 法测定了茶叶样品中 Cu、Fe、Zn、Mn、Ba、Al 元素,特别针对 Al 元素的前处理提出了自己的见解。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),射频功率 1300W;气体流速:等离子气 15L/min;辅助气 0.2L/min;雾化气 0.8L/min;水平轴向 15mm 观测(水平轴向观测比垂直轴向观测灵敏度更高,检出限更低,故选择水平轴向观测);ETHOS TOUCH 密闭微波消解仪(意大利 Milestone 公司,最高工作压力 5MPa.);BS224S 电子分析天平(德国赛多利斯仪器系统有限公司)。

各元素分析波长为仪器软件推荐,分别为:Cu327.393nm、Fe238.204nm、Zn206.200nm、Mn257.610nm、Ba233.527nm、Al396.153nm。

1.2 主要试剂和材料

多元素混合标准溶液:国家有色金属及电子材料分析测试中心生产,介质为 1.5mol·L⁻¹HNO₃,包含元素 Al、As、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn,每种元素浓度均为 100mg·L⁻¹。

HNO₃(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);HF(分析纯,浙江东阳化工厂);HClO₄(分析纯,上海桃浦化工厂);30%H₂O₂(分析纯,浙江省临安县岭化工有限公司);H₂SO₄(分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司)。实验用水为美国 Milipore 公司制水机制得电阻率 18.2MΩ·cm 的去离子水。

茶叶样品 1[#]:浙江安吉产白茶一份。

质控茶叶样品:地球物理地球化学勘查研究所研制的茶叶成分分析国家标准物质 GBW10016 (GSB-7) 一份。

1.3 实验方法

将茶叶样品及茶叶国家标准物质 GBW10016 (GSB-7) 样品分别经玛瑙研钵研磨后过 74 μm (200 目) 尼龙筛。经烘箱 105℃干燥 4h 后放入干燥器中保存。

于聚四氟乙烯消解罐中称取经干燥过的试样 0.2~1g (精确到 0.1mg),用少量水润湿后加入消解液混匀,放入微波消解仪,设置消解程序进行消解。消解完毕后冷却至室温,然后转移至 100mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量去离子水洗涤消解罐,洗涤液一并转移至聚四氟乙烯烧杯,置于电热板 170℃赶酸至约 0.5 毫升时取下冷却。加入 1+1 HNO₃1mL,转移至 50mL



容量瓶，用去离子水定容。同时测定消解全程空白，ICP-OES 测定。

本次实验为梯度升温逐步增压的方式进行消解，消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

Table 1 The procedure of sample with microwave digestion

步骤 Procedure	温度(度) Temperature (°C)	压力(兆帕) Pressure (MPa)	功率(瓦) Power (W)	时间(分钟) Time (min)
1	室温 (Room temp) ~70	0.1	800	5
2	70	0.1	800	10
3	70~170	0.1~1.0	800	5
4	170	1.0	800	10
5	冷却 (Cooling)			

2 结果与讨论

2.1 消解体系及消解量的选择

消解试剂体系的选择对试样预处理的结果影响很大。诸多学者对不同消解体系的消解效果进行了研究，不同的消解体系、消解方法及消解设备所得结果不尽相同。本实验选择 5mLHNO₃-2mLH₂O₂、5mLHNO₃-1mLHClO₄、5mLHNO₃-1mLH₂SO₄-2mLH₂O₂ 和 5mLHNO₃-3mLHF-1mLHClO₄ 四种消解体系。每种体系各做 6 个 GBW10016 (GSB-7) 标准茶叶平行样。消解量太少容易增大实验误差，而微波消解的特性决定了消解量又不能太多，因为太多容易消解不完全，故每个样品称取 0.2-1g (精确到 0.1mg) 进行消解。从消解液外观看，赶酸完毕后四种体系的消解液均为无色或浅黄绿色。对比四种消解体系的测定结果，对于 Cu、Fe、Zn、Mn 四种元素，四种消解体系的结果均差不多，都与 GBW10016 标准茶叶的证书值相吻合，偏差较小。而对于 Ba 和 Al，前三种消解体系的测定结果均比证书值偏低，惟有 HNO₃-HF-HClO₄ 的测定结果与证书值相符合。

植物中的硅主要以硅酸盐、水合二氧化硅(SiO₂·H₂O)或单硅酸(H₄SiO₄)的形式存在^[9]，陈昌斌^[10]等人研究了禾本植物中硅酸体的性状，提到了硅酸体在其沉积形成过程中有 Al 元素的参与。而 Browne 和 Driscoll^[11]的研究表明，硅酸和 Al 离子在溶液中可形成各种离子形态的硅酸铝盐，其中有部分以阳离子形态的低分子硅酸铝存在。Nagata^[12]等人的研究表明，在茶叶中的 Al 主要以 Al-儿茶酚的形态存在。但即便如此，仍有部分 Al 参与了硅酸盐的构成。众所周知，硅酸盐因其特殊的晶格结构难溶于水和一般的酸，且该结构能包藏一些元素，只有氢氟酸才能破坏其结构，将被晶格包藏的金属元素释放出来^[13]。而 GBW10016 标准茶叶中硅的含量证书值显示为 990ug/g，正是被这部分硅酸盐晶格包藏的 Al 不溶于普通酸，惟有氢氟酸才能将其从晶格中释放出来。至于 Cu、Fe、Zn、Mn 不需要氢氟酸就能消解完全，是因为这些元素不存在晶格包藏现象^[13-14]，而 Ba 的情况可能与 Al 相似，也存在硅酸盐包藏



的原因。此外值得一提的是，在测 Ba 的过程中发现用硫酸参与消解的测定结果并未明显比不用硫酸的其它消解方法低，说明并未如想象那样形成硫酸钡沉淀。

2.2 方法准确度，精密度，检出限与加标回收情况

选择 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 体系作为消解液对茶叶国家标准物质 GBW10016 (GSB-7) 进行消解并用 ICP-OES 标准曲线法测定。测定的准确度与精密度见表 2。

表 2 方法准确度试验

Table 2 Accuracy test of the method

消解量 Digestion amount (g)	含量 Content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					
	Cu	Fe	Zn	Mn	Ba	Al
0.2390	19.2	267	49.0	518	10.0	946
0.5550	19.6	229	50.2	504	9.0	884
0.4582	19.3	256	51.0	514	10.1	905
0.2833	18.9	258	51.4	510	10.1	938
0.3032	19.1	230	52.3	512	9.9	882
0.3783	19.8	247	52.9	517	9.9	928
测定均值 Average of determination	19.3	248	51.1	512	9.8	914
RSD(%)	1.4	5.3	2.3	0.8	3.6	2.5
相对误差 Relative deviation(%)	3.8	2.5	0.2	2.4	2.1	-2.8
证书值 Certificate value	18.6 $\pm$ 0.7	242 $\pm$ 18	51 $\pm$ 2	500 $\pm$ 20	9.6 $\pm$ 0.5	940 $\pm$ 90

在 ICP-OES 测定条件下用 1%(v/v) HNO_3 空白溶液分别连续测定 11 次，以定容体积 50mL，称样量 0.5000g 计，其平均值的 3 倍标准偏差对应的浓度值即为各元素的检出限，各元素检出限分别为： $\text{Cu} 0.60\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Fe} 0.54\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Zn} 0.65\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Mn} 0.15\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Ba} 0.57\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Al} 0.62\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

将茶叶样品 1[#]按照茶叶国家标准物质 GBW10016 (GSB-7) 质控样同样的消解步骤消解后进行 ICP-OES 测定。然后将样品 1[#]与质控样以质量比 1: 1 左右进行加标回收试验，测定结果见表 3。由表 3 可知，各元素回收率在 95.2%~107%，满足分析要求。

表 3 回收率试验

Table 3 Recovery test of the method

元素 Element	样品 1 [#] 含量 Content of sample NO. 1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	样品 1 [#] 加入量 Added amount of sample NO. 1 (g)	GSB-7 加入量 Added amount of GSB-7 (g)	合计加入含量 Total added ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定含量 Found ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery (%)
Cu	18.0			239	246	106
Fe	108	0.3205	0.3315	2296	2321	102
Zn	48.3			648	656	102



Mn	1806	14891	14976	103
Ba	6.6	106	109	105
Al	407	8841	8756	98.6

3 结语

(1) 在用等离子体发射光谱标准曲线法测定茶叶中 Al 和 Ba 时应注意 Si 的干扰, 建议使用氢氟酸进行前处理。

(2) 茶叶样品以 5mLHNO₃-3mLHF-1mLHClO₄ 混合酸体系为消解液, 梯度升温方式微波高压密闭消解结合等离子体发射光谱法测定, 操作便捷快速, 减少了操作人员的劳动强度。本方法试剂用量少, 样品消解完全, 是进行茶叶中多元素测定的高效方法。

参考文献

- [1] GB/T 5009.182-2003, Determination of aluminium in flour products(面制食品中铝的测定)[S]. Beijing(北京): Standards Press Of China(中国标准出版社), 2004.
- [2] HAN Li-xing(韩立新), LI Ran(李冉), Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)[J], 2002, 22 (2): 304-306.
- [3] ZHANG Jie-li(张捷莉), WANG Chun-guang(王春光), YUAN Lei(苑蕾), LI Xue-cheng(李学成), HUI Rui-hua(回瑞华), HOU Dong-yan(侯冬岩), Food Science (食品科学)[J], 2006, 27 (12): 688-690.
- [4] JIN Wei(金未), WANG Shui-feng(王水锋), Modern Instruments(现代仪器)[J], 2004, 10 (3): 24-26.
- [5] PENG Jing-ru(彭靖茹), GAN Zhi-yong(甘志勇), Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J], 2009, 25 (4): 484-486.
- [6] GB/T 23374-2009, Determination of aluminium in foods—Inductively coupled plasma massspectrometry(食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法)[S]. Beijing(北京): Standards Press Of China(中国标准出版社), 2009.
- [7] QIAO Ai-xiang(乔爱香), CAO Lei(曹磊), JIANG Ye(江冶), ZHAO Bin(赵斌), TANG Zhi-yun(汤志云), Rock And Mineral Analysis(岩矿测试)[J], 2010, 29 (1): 29-33.
- [8] DENG Ze-ying(邓泽英), LI Jing-jing(李京晶), Food Science and Technology(食品科技)[J], 2008, 33 (9): 248-250.
- [9] LIANG Yong-chao(梁永超), ZHANG Yong-chun(张永春), MA Tong-sheng(马同生), Advances In Soil Science(土壤学进展)[J], 1993, 15 (3): 7-14.
- [10] CHEN Chang-bin(陈昌斌), FENG Zhi-jian(冯志坚), CHEN Yong(陈勇), CHAO Xiang-rong(晁相荣), Journal of East China Normal University(Natural Science)(华东



师范大学学报) (自然科学版) [J], 1996, 25 (1): 101-110.

[11] Browne B A and Driscoll C T. Soluble aluminum silicates: Stoichiometry, stability, and implications for environmental geochemistry [J]. Science, 1992, 256: 1667-1670.

[12] Nagata T, Huyatsu M, Kosuge N. Identification of aluminum forms in tea leaves by ^{27}Al NMR [J]. Phytochemistry, 1992, 31 (4): 1215-1218.

[13] Modern analysis of elements in soil (土壤元素的近代分析方法) [M]. Beijing (北京): China Environmental Science Press (中国环境科学出版社), 1992: 64.

[14] QI Wen-qi (齐文启), CAO Jie-shan (曹杰山), LV Ming-huai (吕明怀), Arid Environmental Monitoring (干旱环境监测) [J], 1990, 4 (4): 179.



不同消解方式对巧克力豆中铝和钛含量测定的影响

杨振宇 沈昶雯

上海出入境检验检疫局 200135

摘 要 本文通过对三种消解方式对巧克力豆样品进行了消解, 采用 ICP-OES 和 ICP-MS 对消解液中的铝和钛进行了测量。结果发现不同消解的铝含量结果一致, 而只用硝酸消解的钛结果远低于硝酸-硫酸和硝酸-氢氟酸消解的结果。本实验证明了二氧化钛不能只用硝酸完全消解。

关键词 微波消解 巧克力豆 钛 铝 等离子体发射光谱 等离子体质谱

1 前言

根据 GB 2760-2011 《食品添加剂使用标准》, 铝和钛均可以作为食品添加剂添加到食品中。铝主要以硫酸铝钾的形式作为一种膨松剂加入, 也会通过一些色素的成分——铝色淀加入到食品中。而钛基本上是以二氧化钛——一种白色着色剂的形式加入到食品中。这两种元素虽然毒性不高, 但 GB 2760 还是分别设置了添加限量, 硫酸铝钾的添加量不得超过 100mg/kg, 而钛的限量也在 0.5~10g/kg 之间。国家也发布相关的检测方法, 如 GB/T 21912-2008 《食品中二氧化钛的测定》和 GB/T 23374-2009 《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》。前者规定了使用硝酸的微波消解——ICP-OES 测定方法, 后者规定了使用硝酸的微波消解——ICP-MS 测定方法。

巧克力豆具有丰富的色彩, 这是由于添加各类食用色素造成的。各种色素的铝色淀和二氧化钛就是常用的着色剂。所以巧克力豆中会含有较高水平的铝和钛。上述两个标准在检测铝和钛时, 均提供了使用硝酸的微波消解。由于铝和钛的一些化合物溶解性并不是很好, 该前处理方法是否能将样品中铝和钛溶解出来, 值得实验验证。因此, 本文采用了三种不同消解方式对巧克力样品进行消解, 并采用了 ICP-OES 和 ICP-MS 技术进行测量, 来研究不同消解方法对最终结果的影响。

2 实验方法

2.1 仪器设备和试剂

等离子体发射光谱仪, PE 公司生产, OPTIMA 8000 型; 等离子体质谱仪, PE 公司生产, DRC-e 型; 微波消解仪, CEM 公司生产, MARS5 型; 常规加热板。

硝酸、硫酸、氢氟酸均为优级纯, 去离子水, 由 MILLIPORE 纯水机制备。

铝和钛的标准溶液, 均为 1 g/L, 从国家标准物质中心购买, 使用时用 2%硝酸稀释至指定浓度。

2.2 前处理方法



巧克力样品打碎混匀后，称取约 0.5 克到微波消解罐中，采用以下三种前处理方法：

加入 5mL 硝酸，密闭微波消解，消解结束后，转移到容量瓶中，用水定容。

加入 5mL 硝酸，密闭微波消解，消解结束后，转移到烧杯中，加入 2 mL 硫酸，在加热板上继续消解，直至冒硫酸白烟为止，然后转移到容量瓶中，在用水定容。

加入 5mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸，密闭微波消解，消解结束后，转移到塑料容量瓶中，用水定容。

以上三种前处理方法的微波消解程序相同。具体程序为：设置功率为 1600 W，升温 5 min 到 120℃，持续 2 min；升温 5 min 到 160℃，持续 5 min；升温 5 min 到 190℃，持续 15 min。保证最大温度不超过 200℃。

2.3 仪器测定

前处理溶液根据含量情况进一步用水稀释，然后用 ICP-OES 或 ICP-MS 检测。仪器检测见表 1。

表 1 ICP-OES 或 ICP-MS 检测的仪器条件

	钛	铝	
检测技术	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS
RF 功率	1.2KW	1.2KW	1.2KW
等离子气	10L/min	10L/min	16L/min
辅助气	0.7L/min	0.7L/min	1L/min
观测方式	轴向发射	轴向发射	质谱检测
波长	336.122nm 334.941nm	396.153nm 394.401nm	——
质量数	——	——	27
内标	Rh	Rh	Sc
标准曲线范围	0~2.0mg/L	0~1.0mg/L	0~0.25 mg/L

3 实验讨论

3.1 实验结果

采用了不同前处理方法得到的结果见表 2，每个样品均做了 3 个平行样。

表 2 不同消解方式的结果

		钛	铝	mg/kg
	检测方法	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS
硝酸消解	平均结果	41.3	——	21.7
	相对偏差	21.7%	——	7.6%
硝酸-硫酸消解	平均结果	161	——	22.3
	相对偏差	15.2%	——	14.3%
硝酸-氢氟酸消解	平均结果	167	25.3	23.9
	相对偏差	7.7%	10.3	11.2%

从结果看，不同消解过程对铝的结果的影响不大，三个结果经 t 检验，无明显差异。



而钛的结果有所不同。硝酸消解的钛结果比后两种低很多，而硝酸-硫酸消解和硝酸-氢氟酸消解的钛结果是一致的，数据经 t 检验，无明显差异。

3.2 检测方法讨论

食品中测铝的方法较多，比如 GB/T 5009.182-2003《面制食品中铝的测定》，采用了比色方法。GB/T 23374-2009《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》规定了 ICP-MS 检测方法。从实际应用来看，比色法干扰较多，操作稍繁复；而 ICP-MS 灵敏度高，定性定量准确，但检测成本较高。ICP-OES 虽然灵敏度不如 ICP-MS，但按照食品中铝的含量和限量，已经足够，而且 ICP-OES 成本也比 ICP-MS 方法低很多，是检测食品中铝最适合的方法。本次试验也对硝酸-氢氟酸消解样品进行两种检测方法的简单比较，从结果看，数据一致。

GB/T 21912-2008《食品中二氧化钛的测定》规定了 ICP-OES 检测食品中钛的方法，ICP-OES 非常适合食品中钛的测量。

3.3 数据原因分析

本实验所用的巧克力豆样品所含多种色素，如柠檬黄、亮蓝、胭脂红、二氧化钛等。除了二氧化钛，其它几种色素都是以铝色淀的形式加入。由于巧克力豆不同豆子颜色不同，样品虽经过粉碎均匀，但总体样品均匀性并不是太好，检测结果的相对偏差有一些大。

除了二氧化钛，其它几种色素都是水溶性色素，添加所用的色素铝色淀也都是水溶性的，很容易溶解在酸液中，所以不同酸消解的方法铝的结果都比较一致，没有显著差异。

钛的结果差异较大。作为着色剂，钛是以二氧化钛的形式添加到巧克力豆等食品中的。根据文献[1]，二氧化钛不溶于水、盐酸、稀硫酸、乙醇及其他有机溶剂，缓慢溶于氢氟酸和热浓硫酸。所以样品中的二氧化钛只通过硝酸消解是很难全部进入测量溶液的。而硫酸和氢氟酸消解则能够将二氧化钛溶解，结果远高于硝酸消解，而且两者结果基本一致。所以，可以认为在测量食品中钛含量时，应该采用后两种消解方式，加入硫酸或氢氟酸才能将二氧化钛溶解。从操作上看，使用硝酸-氢氟酸微波消解比较简单快捷，但需要耐氢氟酸的进样系统。

参考文献

[1] 食品添加剂使用卫生标准编委会编著. 食品添加剂使用卫生标准. 北京: 中国标准出版社, 2008: 362.



ICP-OES 法测定高纯石英粉中金属杂质

武卫民

江苏太平洋石英股份有限公司

摘 要 本文研究建立用等离子发射光谱法直接测定高纯石英粉中 7 种金属杂质元素的方法, 试验了相关实验条件, 所测元素回收率 97%~105%, 精密度为 0.16%~1.09%。

关键词 等离子体发射光谱法、高纯石英粉、金属杂质

1 概述

高纯石英粉是照明用高档石英管的主要原料, 也是单晶硅、多晶硅生产用坩埚的主料, 并可以用来生产光伏行业用的石英舟、石英杯、石英大管等, 其用途十分广泛。高纯石英粉最主要的质量指标是其杂质含量, 纯度越高性能越好, 为此本文对高纯石英粉中二氧化硅含量大于 99.99% 的石英粉杂质元素的测定进行了实验, 建立了用等离子发射光谱法直接测定石英粉中 7 种最常见金属杂质元素的方法。该方法具有样品前处理简单, 上机操作方便, 结果可靠的特点。

2 实验部分

2.1 实验仪器

美国 PE 公司 OPTIMA7300DV 型等离子发射光谱仪, 同心旋流雾化器, 等离子体功率 1300W, 冷却气 (Ar): 15L/min, 雾化气 (Ar): 0.8 L/min, 辅助气 (Ar): 0.2 L/min, 积分方式和时间: 自动积分, 1-5S。

2.2 实验试剂

- (1) 氩气: 纯度 99.998% 以上液氩
- (2) 纯水: Millipore Element 纯水机现制, 18.2M Ω 。
- (3) 氢氟酸: 高纯 (自制)
- (4) 硝酸: 高纯 (自制)
- (5) 7 种元素标准溶液 (单标): 上海计量院, 国家二级标准物质 1.000g/L

2.3 高纯酸的制备

用市售优级纯的氢氟酸和硝酸加入两级串联的特富隆亚沸蒸馏器中, 经两次蒸馏提纯所得酸完全满足实验要求, 并可节约大量成本, 提纯后的酸纯度如下 (ICP-MS 测试):

元素 项目	K	Na	Ca	Fe	Li	Ti	Al	Mg	Ba	Cu
氢氟酸 (ppb)	2.2	0.7	0.8	0.9	<0.1	0.2	0.5	0.2	<0.1	<0.1
硝酸 (ppb)	1.8	3.0	1.6	0.9	0.7	1.0	1.3	3.3	0.5	0.4



2.4 标准溶液的配制

各单标溶液用移液器取 0.1mL 于 100mL 容量瓶中，加 2mL 硝酸，加纯水至刻度并混匀，此溶液为 K、Na、Ca、Fe、Li、Ti、Al 的 10mg/L 混合标准溶液。再分别用移液器移取 0.2mL、1.0mL、5.0mL 的 10mg/L 混合标准溶液于 100 mL 容量瓶中，加 2mL 硝酸，加纯水至刻度并混匀，溶液分别为 0.02mg/L、0.10mg/L、0.50 mg/L 的 7 种元素混合标准溶液。

2.5 样品溶液的制备

准确称取 1.5g 高纯石英粉于 30mL 特富隆坩埚中，加纯水润湿后，加 10mL 氢氟酸，盖上坩埚盖后放在有特富隆涂层的温度可调的电热板上 180℃ 加热 3 小时，样品溶化后打开盖蒸至近干，加 2%硝酸溶残渣，然后移入 25mL 容量瓶定容，同时做空白样。混匀好的样品用 ICP-OES 进行检测。

3 结果与讨论

3.1 分析线的选择与仪器参数优化

3.1.1 分析线的选择

对待测的 7 种元素，分别选取几条分析线，通过对样品空白和标准溶液进行扫描，对谱图进行对比选择谱线干扰少、灵敏度适宜、强度适中的谱线作分析线。选择的谱线见表 1：

表 1 元素谱线

元素	K	Na	Ca	Fe	Li	Ti	Al
波长 (nm)	766.490	589.592	317.933	238.204	670.784	334.940	396.153

3.1.2 仪器参数优化

实验从 RF 功率 1000W—1400W 每 30W 调整一次，发现各元素强度逐渐增强，但到 1300W 后增幅明显降低，因此选取 1300W 作本方法的 RF 功率。雾化气流量从 0.6 mL/min—1.0 mL/min 进行调试，发现强度随流量增大而增大，但流量大于后强度反而下降，因此流量选取 0.8 mL/min。

3.2 基体效应

本方法在样品溶液制备过程中，二氧化硅基体已与氢氟酸反应生成 SiF₄ 加热后挥发掉了，溶液就是 2%硝酸液，无基体干扰。

3.3 方法的检出限

按表 1 谱线和实验选定的仪器参数，用样品空白做连续 11 次测定，其结果的 3 倍标准偏差为方法的检出限，检出限数值见表 2。

表 2 方法检出限

元素	K	Na	Ca	Fe	Li	Ti	Al
波长 (nm)	766.490	589.592	317.933	238.204	670.784	334.940	396.153
检出限 (mg/L)	0.012	0.008	0.010	0.015	0.020	0.013	0.008



3.4 方法的加标回收率和精密度

为验证方法的精密度和准确度,按分析方法对样品进行了加标回收测试,加标回收率在 97%~105%,表明该方法可以满足分析要求,下表是加标测试结果。

样品加标测试结果

元素波长 (nm)	加入值 (mg/L)	测得值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
K766.490	0.1	0.102	102	0.36
Na589.592	0.1	0.097	97	1.04
Ca317.933	0.1	0.105	105	1.09
Fe238.204	0.1	0.099	99	0.17
Li670.784	0.1	0.10	100	1.02
Ti334.940	0.1	0.101	101	0.57
Al396.153	0.2	0.203	102	0.73

4 结论

从实验可以看出,使用电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯石英粉中金属杂质具有很好的精密度和回收率,本方法可以满足对高纯石英粉中金属杂质元素的测量。

参考文献

1. JY/T015-1996 电感耦合等离子体发射光谱方法通则
2. 邱德仁 原子光谱分析 上海 复旦大学出版社 2002.3 第一版 1-387 页
3. 成勇等 ICP-OES 法测定金属硅中杂质元素 冶金分析 第 25 卷第 3 期 2005 年 6 月 76-79 页



电感耦合等离子体发射光谱法测定文教用品中 17 种元素含量

刘峻 秦紫明 禄春强 陈静茹

上海市质量监督检验技术研究院, 上海市, 200233

摘 要 建立了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定文教用品中 17 种可溶性元素的分析方法, 确认了元素分析谱线和实验条件, 实验证明各元素检出限在 0.02-2mg/kg, 加标回收率为 91.2%-102.7%之间, 相对标准偏差均小于 3.7%, 实验表明 17 种元素在文教用品中均有检出, 部分产品中铝、砷、铬、铅、锌含量超过欧盟 2009/48/EC 号指令的限量要求。

关键词 教用品; 元素含量; 电感耦合等离子体发射光谱法

Determination of 17 elements in stationery by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry

Abstract The amounts of 17 types of soluble elements in stationery were determined simultaneously by ICP-OES. The preferable experimental conditions were investigated. The detection limit of elements is 0.02—2mg/kg with the recovery of 91.2% —102.7% and RSD within 3.7%. The method is precise, accurate, simple with lower interferences, and can be used for daily analysis of stationery. Content of aluminum, arsenic, chromium, lead, zinc in some products, exceeds the limit the EU Directive 2009/48/EC requirements, which maybe cause the loss in export and impact the safety of body.

Keywords ICP-OES, Stationery, Soluble Elements

学生文教用品种类繁多, 购买渠道多种多样, 目前, 我国文教用品生产企业为数众多, 规模大小不一, 技术水平相差甚远, 产品质量更是参差不齐。一些知名企业生产设备先进、原材料把关严格、产品性能指标能够达到甚至超过国际水平, 而一些作坊式的小企业几乎没有像样的生产设备, 产品可溶出元素含量超标, 而学生在使用文教用品时可能通过吮吸、舔弄、吞咽等行为将学习用具中的有害元素带入体内, 危害身体健康, 甚至造成发育迟缓。

目前, 我国已制定了标准 GB 21027-2007《学生用品的安全通用要求》, 纳入标准检测的产品范围包括未成年学生使用的水彩画颜料、蜡笔、油画棒、橡皮擦、涂改制品、本册、书包、笔袋等。检测的元素包括可溶锑、砷、钡、铅、汞、硒、铬、镉, 共 8 种常规的有害元素。但是随着对于可迁移元素的深入研究表明对于儿童可能造成损害的元素远非常规测试的 8 种。2009 年欧盟提出了第 2009/48/EC 号指令, 针对儿童玩具和接触品中致癌、致基因



突变、有生殖毒性的物质作了新的限制，其中可溶出元素的种类增加到了 17 种，并在原有的基础上对于各种物质的含量做了进一步的规定，但是指令中并未规定使用的检测标准或者方法。^[1-3]

本工作参照欧盟第 2009/48/EC 号指令规定，采用电感耦合等离子体发射光谱法对文教用品(包括笔袋、橡皮、书包、蜡笔、油画棒、水彩笔、修正带、修正液、本册等)可溶出性元素进行了测定。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

PerkinElmer7300DV 电感耦合等离子发射光谱仪。

试剂为分析纯；水为蒸馏水经离子交换。

铈标准溶液：100 $\mu\text{g/mL}$ (GBW(E)080643)。

砷、钡、镉、铬、铅、硒、锶、铝、钴、铜、锰、镍、锑、锌、硼混合标准溶液：20 $\mu\text{g/mL}$ (GBW(E)080672)。

汞标准溶液：1 $\mu\text{g/mL}$ (GBW080609)。

铈、砷、钡、镉、铬、铅、硒、铝、钴、铜、锰、镍、锑、锌、硼的标准溶液浓度为 1mg/L、2mg/L、3mg/L、4mg/L，锶的标准溶液浓度为 0.2mg/L、0.4mg/L、0.6mg/L、0.8 mg/L，汞的标准溶液浓度为 0.08mg/L、0.12mg/L、0.16mg/L。

1.2 仪器工作条件

温度：常温；湿度：60%~80%。

ICP 耦合功率：1.30 kW；氩雾化气流量：0.2L /min；溶液提升量：1.2mL /min。最终确定的各元素分析线为铈 206.833nm、砷 193.696 nm、钡 233.527 nm、镉 214.478 nm、铬 267.716 nm、铅 220.353 nm、汞 194.227 nm、硒 242.170 nm、锶 196.026 nm、铝 396.152 nm、钴 228.616 nm、铜 327.396 nm、锰 257.611 nm、镍 231.604 nm、锑 407.771 nm、锌 206.200 nm、硼 249.678 nm。

1.3 实验方法

蜡笔、油画棒、水彩笔、修正液的处理：将测试试样包在硬质滤纸中使用 1,1,1-三氯乙烷为溶剂在索氏提取器中清除油脂和蜡。测试试样留在硬质滤纸上，烘干称重，用试样质量 25 倍、温度为 $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水浸泡试样。在混合物中加入测试试样质量 25 倍、温度为 $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的 0.14mol/L 盐酸溶液摇动 1min，检查混合液的酸度。如果试样含大量碱性材料，用约 6mol/L 盐酸溶液将 pH 值调整到 1.0-1.5，标注添加盐酸与溶液之比。碱性材料不多，逐滴加入约 2mol/L 的盐酸溶液直至 pH 值达到 1.0-1.5。避光， $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 搅拌 1h，然后在 $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 放置 1h。先使用滤膜过滤器过滤，3000r $\cdot$ min⁻¹ 转速离心二次分离。为保证样品均匀性，蜡笔、油画棒、水彩笔、修正液一次取样至少 0.3g。

笔袋、橡皮、书包、修正带、本册的处理：将材料取最薄位置常温下粉碎后过 0.5mm



的筛孔，用试样与试样质量 25 倍、 $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水混合，再加入测试试样质量 25 倍、温度为 $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的 0.14mol/L 盐酸溶液，摇动 1min，检查酸度。若 pH 值大于 1.5，逐滴加入 2mol/L 的盐酸溶液直至 pH 值达到 1.0–1.5。将混合物避光，在 $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 1h，再在 $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 放置 1h，取上层清液直接测试。为保证样品均匀性，笔袋、橡皮、书包、修正带、本册一次取样至少 0.1g。

使用式 (1) 计算文教用品中可迁移元素含量。

$$X_i = \frac{C_i \times V}{W_i} \times F \quad (1)$$

其中 X_i 为可迁移元素迁移量，单位为 mg/kg； C_i 为溶液中可迁移元素含量单位为 mg/L； V 为浸泡溶液量，单位 mL； W_i 为样品质量，单位为 g； F 为溶液稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 检出限

2009/48/EC 号指令规定在液态或粘稠的材料中元素迁移限定最严格，砷为 0.9mg/kg、镉为 0.5 mg/kg、铬为 9.4 mg/kg、钴为 2.6 mg/kg、铅为 3.4 mg/kg、汞为 1.9 mg/kg、硒为 9.4 mg/kg 其他元素要求都大于 10mg/kg。对试剂空白进行 11 次测定，以空白信号标准偏差 10 倍计算测定下限，见表 1，由表 1 中结果可以看出，本法测定下限符合 2009/48/EC 号指令规定的各元素在不同材质中的迁移限量。^[4]

表 1 17 种可迁移元素 ICP-OES 法测定下限

Table 1 ICP-OES detection limit of 17 elements

元素	测定下限(mg/kg)	元素	测定下限(mg/kg)
铝	0.36	铅	0.63
铈	0.48	锰	0.02
砷	0.3	汞	0.47
钡	0.04	镍	0.15
硼	0.04	硒	1.31
镉	0.07	锶	0.02
铬	0.07	锡	2.00
钴	0.09	锌	0.13
铜	0.05		

2.2 精密度与回收率

分别对书包、修正液、本册进行了加标回收率试验，结果见表 2、表 3 和表 4。从表 4—表 6 可以看出，三种产品的各种元素的回收率在 91.2%—102.7%之间，样品重复测试 7 次，相对标准偏差 $\leq 3.67\%$ 。这表明本方法具有较高的准确度和精密度。^[5]



表 2 本册样品的加标回收率

Table 2 result of recovery in book sample

元素	本底值 mg/L	加入量 mg/L	测定 总量 mg/L	回收率 %	RSD %	元素	本底值 mg/L	加入量 mg/L	测定 总量 mg/L	回收率 %	RSD %
铝	0.506	1.000	1.443	95.8	1.62	铅	—	1.000	0.951	95.1	2.12
铈	—	1.000	0.961	96.1	3.45	锰	—	1.000	1.027	102.7	2.41
砷	—	1.000	0.935	93.5	0.89	汞	—	0.120	0.116	96.4	1.48
钡	4.431	1.000	5.273	97.1	2.14	镍	—	1.000	0.980	98.0	2.58
硼	—	1.000	0.946	94.6	2.8	硒	—	1.000	0.974	97.4	2.23
镉	—	1.000	0.991	99.1	0.69	锑	—	0.200	0.196	98.0	1.06
铬	—	1.000	0.933	93.3	3.01	锡	—	1.000	0.972	97.2	0.62
钴	—	1.000	0.932	93.2	3.23	锌	—	1.000	0.981	98.1	2.57
铜	—	1.000	1.027	102.7	1.66						

表 3 笔袋涂层样品的加标回收率

Table3 result of recovery in Pencil Case

元素	本底值 mg/L	加入量 mg/L	测定 总量 mg/L	回收率 %	RSD %	元素	本底值 mg/L	加入量 mg/L	测定 总量 mg/L	回收率 %	RSD %
铝	—	1.000	0.945	94.5	1.05	铅	1.780	1.000	2.794	100.5	3.24
铈	—	1.000	0.948	94.8	2.01	锰	—	1.000	0.969	96.9	3.25
砷	—	1.000	0.933	93.3	0.88	汞	—	0.120	0.118	98.2	2.41
钡	—	1.000	0.971	97.1	1.06	镍	—	1.000	0.941	94.1	2.34
硼	—	1.000	0.945	94.5	2.05	硒	—	1.000	0.985	98.5	3.47
镉	—	1.000	0.942	94.2	0.78	锑	—	0.200	0.190	94.8	3.58
铬	—	1.000	0.962	96.2	3.42	锡	—	1.000	0.975	97.5	2.97
钴	—	1.000	0.971	97.1	2.14	锌	—	1.000	1.005	100.5	3.24
铜	—	1.000	0.945	94.5	0.88						

表 4 修正液样品的加标回收率

Table4 result of recovery in Correction fluid

元素	本底值 mg/L	加入量 mg/L	测定 总量 mg/L	回收率 %	RSD %	元素	本底值 mg/L	加入量 mg/L	测定 总量 mg/L	回收率 %	RSD %
铝	—	1.000	0.964	96.4	2.31	铅	—	1.000	0.958	95.8	1.56
铈	—	1.000	0.975	97.5	2.14	锰	—	1.000	1.02	102.0	3.3
砷	—	1.000	0.941	94.1	1.24	汞	—	0.120	0.117	97.4	3.53
钡	—	1.000	0.981	98.1	3.14	镍	—	1.000	0.972	97.2	1.47
硼	—	1.000	0.965	96.5	2.16	硒	—	1.000	0.978	97.8	2.54
镉	—	1.000	0.971	97.1	2.14	锑	—	0.200	0.203	101.5	2.77
铬	—	1.000	0.942	94.2	3.67	锡	—	1.000	0.993	99.3	2.47
钴	—	1.000	0.954	95.4	2.52	锌	9.521	1.000	9.595	91.2	3.07
铜	—	1.000	0.961	96.1	3.12						



2.3 样品分析

按实验方法对 41 种文教用品样品进行分析, 结果表明, 在 4 款簿册、修正液和蜡笔中分别检出铝含量大于 1g/kg, 其中 1 款修正液中铝含量达到 1.62g/kg, 砷含量达到 2.3mg/kg 高于欧盟限量要求。一款笔袋的表面测出铬含量为 54.6mg/kg 大于欧盟规定的 37.5mg/kg 的要求。另外在 3 款笔袋的涂层表面和 1 款修正液中测出铅含量超过 13.5mg/kg, 一款笔袋涂层表面的铅含量达到了 89.6mg/kg。另外一款修正液和一款水彩笔中的锌含量分别达到了 2.49g/kg 和 1.48g/kg 超过欧盟 938mg/kg 的限量要求。由此发现, 虽然所有文教用品产品都符合了 GB21027-2007 学生用品的安全通用要求的标准要求, 但是对于新欧盟法令中规定的元素, 其测试结果不容乐观, 有些产品超标严重。

结果表明, 用 ICP-OES 测定文教用品中的可溶性重金属元素, 不仅测定准确快速、检出限低、分析重现性好, 而且能够实现多种元素同时测定。

参考文献

- [1] 陈建明 首部学生用品国标实施新标旨在呵护学生[J]. 福建质量信息, 2008, 5:17-19.
- [2] 高亚娟中国文具出口所面临问题的对策建议[J]. 经济纵横, 2009, 10:7.
- [3] 范文秀、黄建华、游红伟. 文具中可溶性铅和镉的测定[J]. 光谱实验室, 2006, 23(2):292-294.
- [4] 王霞、张祥志、陈素兰. ICP-OES 同时测定固体废物浸出液中钡、铍、镉、铬、铜、镍、铅和锌[J]. 光谱实验室, 2009, 26(6):1445-1447.
- [5] 罗红玉、罗勇、孔令梁、林长钦. ICP-OES 同时测定水性油墨中 8 种可溶性重金属元素[J]. 光谱实验室, 2008, 25(3):468-471.



微波消解-电感耦合等离子体发射光谱仪 测定玩具涂层中的铅元素

朱曼荔

东莞兴利五金塑胶有限公司

摘 要 采用不同的微波消解温度和不同混合酸消解油漆粉末标准参考物(NIST SRM 2582), 用 ICP-OES 测定铅元素的含量。依据精密度、回收率, 比较了消解温度、混合酸对 NIST SRM 2582 的消解效果。结果表明, 由 60mL 浓硝酸和 180mL 浓盐酸混合后稀释到 1000mL 后组成的混合酸对玩具涂层具有很好的消解能力, 微波加热 15 min 能迅速有效消玩具涂层, 铅元素的测定值与标称值非常符合。

关键词 微波消解; 玩具涂层; 铅元素; 电感耦合等离子体发射光谱仪

美国总统布什 2008 年 8 月 14 日签署了《2008 消费品安全改进法案》, 该法案进一步授权于消费品安全委员会(CPSC)加强消费品特别是儿童产品的安全管理。玩具中的铅元素含量一直受到美国消费品安全委员会的高度关注, 近几年由于玩具涂层中铅元素含量超标而被召回的事件层出不穷, 且法令对铅元素限量要求越来越低, 这也就使得测试玩具涂层中铅元素含量的方法要求越来越严格。本研究利用微波消解和 ICP-OES 建立了一套准确、快速、高效的方法对玩具涂层中铅元素含量进行分析。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Perkin Elmer ICP-OES OPTIMA 2100DV 电感耦合等离子原子发射光谱仪; 上海屹尧 Excel 微波消解仪; 超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)由美国 Millipore Simplicity 超纯水装置制得, 铅标准物质 $1000 \text{ }\mu\text{g/mL}$ (GBW08619), 内标物钪 $1000 \text{ }\mu\text{g/mL}$ (GBW08657), NIST SRM 2582 油漆粉末(Pb 标称值 208.8 mg/kg), 实验所用硝酸、盐酸(广州化学试剂厂)均为分析纯。

1.2 ICP-OES 仪器工作参数

功率 1300W; 等离子气 15L/min; 辅助气 0.2L/min; 雾化气 0.8L/min; 自动积分曝光读取时间 1—5 秒; 样品提升量 1.0 mL/min; 冲洗 15 秒; 读数延时 35 秒; 分析波长 Pb 220.353 nm, Pb217.00 nm 作参考。

1.3 实验方法

1.3.1 分别称取约 0.1g (精确至 0.1 mg) NIST SRM 2582 油漆粉末样品, 置于九个微波消解罐中, 以每三个为一组, 在第一组消解罐中均加入 5 mL HNO_3 , 第二组消解罐中均加入 3mL HNO_3 和 1mL HCl , 第三组消解罐中均加入 5mL 浸提液(取 60mL 浓硝酸加入烧杯, 再加入 180mL 浓盐酸, 冷却, 转移至 1000mL 容量瓶中, 用超纯水定容), 再取一个消解罐作为空白, 然后



将这十个消解罐装入微波消解罐中, 设定在 10min 内升温到 180℃, 保持加热不小于 15min, 最高压强为 20atm, 待消解罐冷却后, 将溶液转移至 10 mL 容量瓶中, 用水冲洗罐壁 4 次以上, 加入内标 10ug/mL Y 溶液 2mL, 用超纯水定容, ICP-OES 进行分析, 结果见表 1。

表 1 不同酸在 180℃对 NIST SRM 2582 的消解结果 (mg/kg)

元素	5 mLHNO ₃					
	1	2	3	W 均	RSD/%	Rec/%
Pb	158.0	143.6	150.5	150.7	4.78	72.2
元素	3mL HNO ₃ 和 1mLHCl					
	1	2	3	W 均	RSD/%	Rec/%
Pb	174.8	164.9	162.3	167.3	3.94	80.1
元素	5mL 浸提液					
	1	2	3	W 均	RSD/%	Rec/%
Pb	210.1	188.0	186.9	195.0	6.71	93.4

注 1: W 均表示结果平均值; RSD 表示相对标准偏差; Rec 表示回收率

注 2: NIST SRM 2582 油漆粉末中铅含量标称值为 208.8 mg/kg

表 1 数据结果表明, 浸提液对 NIST SRM 2582 油漆粉末样品消解效果最好, 其次是反王水 (3mL HNO₃ 和 1mLHCl), 硝酸最差。

1.3.2 参照以上 1.3.1 相同的方法, 用浸提液同时对九个 NIST SRM 2582 油漆粉末样品进行平行消解, ICP-OES 进行分析, 结果见表 2。

表 2 浸提液在 180℃对 NIST SRM 2582 的消解结果 (mg/kg)

元素	5mL 浸提液										W 均	RSD/%	平均 Rec/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9				
Pb	180.6	182.7	181.7	178.6	181.7	195.9	195.9	193.8	186.9	186.4	186.4	3.53	89.3

注 1: W 均表示结果平均值; RSD 表示相对标准偏差; Rec 表示回收率

1.3.3 分析方法的检出限

采用上述方法用浸提液平行处理 7 份空白溶液, 利用 ICP-OES 进行测定, 以结果标准偏差的 3.14 倍所对应的浓度作为分析铅的方法检出限, 计算结果为 0.005 mg/kg。

2 结果与讨论

由以上研究可知, 用微波对玩具涂层进行消解测试铅元素含量时, 用浸提液 (取 60mL 浓硝酸加入烧杯, 再加入 180mL 浓盐酸, 冷却, 转移至 1000mL 容量瓶中, 用超纯水定容) 对其进行消解效果最好。铅元素的回收率都 85%~115%之间, 说明该方法的准确度良好; 相对标准偏差值均低于 10%, 说明该方法精密度良好; 检出限为 0.005 mg/kg, 说明该方法的灵敏度极高。

综上所述, 该方法具有测定准确快速、分析重现好、检出限低的特点, 对快速准确检测玩具涂层中铅元素含量有着极高的应用价值。



参考文献

- [1] CPSC-CH-E1003-09 Standard Operating Procedure for Determining Lead (Pb) in Paint and Other Similar Surface Coatings (April 26, 2009)
- [2] 俞裕斌等 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定沉积物中的金属元素 福州大学学报 (自然科学版) 2005 年 4 月
- [3] 戴骐翥等 微波消解. 端视 ICP-OES 测定茶叶中微量重金属元素 分析试验室 2008 年第 27 卷第 6 期



ICP-OES 测定皮革及其制品中的可溶性重金属含量

蒋小良 徐正华

江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000

摘 要 建立了酸性汗液振荡提取-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定皮革及其制品中 As、Cd、Cr、Hg、Pb、Sb、Se、Ni 等重金属可溶性含量的方法。研究了测试的仪器工作条件及共存离子的干扰等因素。在试验选定的最佳条件下, 各元素的线性相关系数均 ≥ 0.999 , 方法检出限在 0.010~0.050 mg/kg 之间, 皮革样品中不同浓度加标回收率为 95.6%~105.4%, 相对标准偏差小于 3.8%。本方法准确快速、检测限低、线性范围宽, 可同时测定多种元素, 用于测定皮革中可溶性重金属含量测定, 结果令人满意。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法; 可溶性重金属; 皮革; 皮革制品; 酸性汗液

随着科学技术的发展和人们环保及“绿色消费”意识的不断加强, 人们对皮革及其制品的安全卫生环保等要求越来越高。我国是皮革及其制品生产、出口大国, 传统的鞣制工艺以及加工过程中使用的鞣剂、染料、助剂和颜料等, 都会使皮革及其制品中含有一定量的重金属元素。其中砷、镉、铬、汞、铅、镉、硒和镍等重金属可通过汗液的浸渍经皮肤侵入人体, 将会严重危害人体健康。因此, 世界各国对皮革制品中的重金属含量进行严格控制, 并制定了相应的法规和指令, 这也很大程度上对我国皮革及其皮革制品的出口形成“技术壁垒”^[1, 2], 欧盟指令 2002/232/EC 规定, 在裘革制品中不得含有铅盐, 76/769/EEC 要求皮革涂层材料不得检出铅砷, 检出限为 10mg/kg, 欧盟指令 91/338/EEC 要求总镉含量小于 100mg/kg, 欧盟指令 94/27/EC 要求与身体接触的金属制品镍析出量不得超过 0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ 。

目前测试皮革中重金属的方法主要有火焰原子吸收光谱法^[3, 4]、石墨炉原子吸收光谱法^[5]、原子荧光光谱法^[6]、ICP-OES^[7-10]等, 但未见皮革及其制品中可溶性重金属含量研究的报道。本文利用酸性人工汗液在一定温度下, 振荡提取一定时间, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪研究了皮革及其制品中 8 种可溶性重金属含量, 选择仪器最佳工作条件, 并考察了共存离子的干扰影响, 建立了可行的分析测试方法。该方法具有灵敏度高、干扰小、线性范围宽、精密度好等优点。

1 实验部分

1.1 仪器及仪器条件

Optima 5300V 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), SM 300 切割式研磨仪 (德国 Retsch 公司); SHA-CA (WHY-2) 型水浴恒温振荡器 (金坛市晶玻实验仪器厂), Synergy UV 超纯水系统 (美国 Millipore 公司)。

高频频率: 40MHz, 正向功率: 1.3kW, 冷却气气流量 16L/min, 辅助气流量 0.5 L/min,



载气流量 1.0 L/min, 提升量为 1.3 mL/min, 观测高度: 15 mm, 清洗时间 30 s, 稳定时间 5 s, 积分时间 2~10 s, 重复次数 3 次, 分析谱线见表 1:

表 1 元素分析谱线 (nm)

元素	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	Ni
波长	193.759	228.802	205.560	194.227	220.353	206.834	196.090	231.604

1.2 主要试剂

砷、镉、铬、汞、铅、锑、硒和镍单标标准溶液: 1000 mg/L (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院), 先配置浓度为 50 mg/L 混合标准溶液, 临用前逐级稀释配成标准曲线所需浓度, 组氨酸盐酸盐-水合物, 磷酸二氢钠, 氯化钠, 氢氧化钠, 硝酸, 盐酸。

酸性汗液: 准确称取 0.37 g 组氨酸盐酸盐-水合物、5.0 g 氯化钠和 2.2 g 磷酸氢二钠二水合物于 1000 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节试液 pH 至 5.5, 试液现配现用。

所有用到的器皿在使用前用体积分数为 10% 硝酸溶液浸泡 24 小时以上, 并用超纯水清洗干净, 烘干待用; 实验所用水均为超纯水。

1.3 样品分析

选取待测皮革样品, 从不同部位取样, 并将其剪成 5 mm × 5 mm 小块, 混合均匀, 经切割式研磨仪粉碎后, 准确称取 0.3000 g (精确到 0.001 g) 皮革试样置于 150 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 50 mL 人工汗液, 将样品充分浸湿, 于 (37 ± 1) °C 恒温水浴中以 140 r/min 振荡提取 60 min 后取出, 静置冷却至室温, 然后进行过滤, 移取 25 mL 滤液转移到 50 mL 容量瓶中, 然后加浓盐酸 1 mL, 用水定容至刻度, 同样步骤做试剂空白试验, 将试剂空白、样品溶液分别在选定的工作条件下用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定, 根据标准曲线和稀释倍数求得样品中可溶性重金属的含量。

2 结果与讨论

2.1 ICP-OES 工作条件的选择

考察了电感耦合等离子体发射光谱仪参数设置并对其进行优化, 包括各元素分析谱线的选择, RF 射频发生器发射功率, 等离子气、辅助气、雾化气流量的设置, 蠕动泵转速的选择等因素。ICP-OES 测试的时候, 每个元素都可以同时选择多条特征谱线进行, 不同的特征谱线的响应强度不同, 同时对不同元素抗干扰能力也不同。对待测的每种元素选取 2~3 条谱线进行试验, 通过测试混合标准溶液, 从发射强度、共存元素干扰情况、峰性及稳定性等进行考察, 选取响应强度值高、受共存元素干扰小、精密度高的谱线作为分析谱线, 选定分析谱线见表 1。

增大 RF 射频发生器发射功率, 使谱线强度增强, 同时 ICP 温度也随着提高。保持其它参数不变, 考察在 0.9 kW~1.5 kW 范围内通过改变 RF 功率对谱线强度的影响, 选择最佳功率。



试验结果表明,随着 RF 功率的增加,待测元素的谱线强度和背景都随之增大,当功率增大到 1.15kW 时,信背比开始下降,所以选择 RF 射频发生器发射功率为 1.15kW。

保持其它参数不变,分别单独改变等离子气流量、雾化器压力和辅助气流量等分析条件,以谱线强度和信背比来确定上述分析条件。辅助气流量的大小直接影响样品溶液的吸出速率,增大辅助气流量,可以使得进入等离子体的分析物量增大,而使强度增强,但是过大的辅助气流量,将会稀释样品,试验选择辅助气流量为 1.0L/min;雾化器压力主要影响雾化效率,雾化效率提高,对于易电离元素其检出的信号强度更大,试验选择雾化器压力 0.18Mpa。

2.2 干扰试验

光谱干扰是电感耦合等离子体发射光谱法中最重要的干扰之一,通过选择合适的分析谱线和扣除背景干扰可以获得满意的结果。由于皮革样品中除含微量的 Cd、Ni、Pb 和 Cr 等重金属元素外,还可能存在痕量的 Al、Ba、Fe、K 和 Ca 等元素。采用酸性人工汗液浸泡提取皮革样品,样品中的仅有微量的重金属析出,考察上述共存元素的干扰,结果表明上述元素在 20 mg/L 以下基本不干扰检测,所以基本上不会存在共存金属离子的干扰。

2.3 线性范围和检出限

在优化后的实验条件下,各个元素的线性范围、线性回归方程、线性相关系数及检出限见表 2,采用 3 倍空白溶液的标准偏差计算各自的检出限。

表 2 方法线性工作范围、相关系数及检出限

元素	线性范围 (mg/L)	线性回归方程	线性相关系数	检出限 (mg/L)
As	0.05~20	$y = -1.67 + 928.92x$	0.9996	0.015
Cd	0.02~10	$y = 2.88 + 28771.95x$	0.9999	0.010
Cr	0.05~10	$y = 1.33 + 20313.69x$	0.9999	0.020
Hg	0.05~20	$y = 1.40 + 3030.99x$	0.9994	0.025
Pb	0.04~20	$y = 2.86 + 615.28x$	0.9999	0.018
Sb	0.05~20	$y = -0.37 + 1051.41x$	0.9992	0.015
Se	0.05~20	$y = 1.61 + 704.16x$	0.9993	0.050
Ni	0.05~20	$y = 1.86 + 1752.12x$	0.9999	0.018

2.4 精密度和回收率试验

在选定测定条件下,分别向皮革样品中添加 0.10mg/L、0.50mg/L 和 1.0mg/L 3 个浓度水平的混合标准溶液,进行加标回收试验,每个浓度平行做 7 次,计算相对标准偏差。样品加标回收率在 95.6%~105.4% 之间,相对标准偏差小于 3.8%。

2.5 样品分析

分别选取羊毛皮、牛皮、猪皮、牛皮鞋面革和猪皮服装革样品,按照 1.3 样品分析步骤对上述样品进行处理,在选择的最佳仪器条件下,对处理后的样品溶液进行测定,结果见表 4。



表 4 样品分析结果

样品	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	Ni
羊毛皮	0.153	0.284	0.654	0.082	0.156	0.574	未检出	0.256
牛皮	0.126	0.316	0.553	0.134	0.153	0.486	0.086	0.214
猪皮	0.254	0.225	0.615	0.096	0.153	0.675	未检出	0.253
牛皮鞋面革	0.185	0.382	0.546	0.124	0.153	0.512	未检出	0.308
猪皮服装革	0.162	0.326	0.754	0.135	0.153	0.696	0.073	0.269

3 结论

本实验采用酸性汗液振荡提取,建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定皮革及其制品中可溶性重金属含量的方法,优化了仪器测试参数及实验条件。在选择的最佳测试条件下,样品加标回收率在 95.6%~105.4%之间,相对标准偏差小于 3.8%。该方法的线性范围、检出限、回收率及精密度等满足分析检测的要求,能快速、准确地测定皮革及其制品中的可溶性重金属含量。

参考文献

- [1] 赵洋. 皮革及其制品中重金属元素研究[J]. 中国皮革, 2009, 38(9): 33-36
- [2] 尹洪雷, 戴金兰, 毛树禄, 等. 皮革制品中有毒有害物质的产生与检测[J]. 中国皮革, 2008, 37(7): 29-31
- [3] 俞旭峰, 华茵蓓. 微波消解火焰原子吸收光谱法测定皮革中的铅和镉[J]. 化学分析计量, 2004, 113(3): 34-35
- [4] 蒋瑾华, 刘江晖, 罗文贤. 皮革制品中镉的残留量分析[J]. 中国皮革, 2002, 31(11): 5-8
- [5] 蒋瑾华, 刘江晖, 陈斌, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品中铅、镉和铬[J]. 光谱实验室, 2002, 19(5): 702-704
- [6] 刘天平, 孙红英, 刘宏江. 化学蒸气发生-原子荧光光谱法测定皮革和纺织品中可溶性痕量镉[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(2): 139-142
- [7] 尹洪雷, 戴金兰, 毛树禄. ICP-OES法检测皮革中重金属元素[J]. 北京皮革, 2005, 24: 93-95
- [8] 赵洋. 微波消解-ICP-OES法测定人造革合成革中重金属元素的含量[J]. 塑料科技, 2010, 38(1): 83-85
- [9] 赵洋. 微波消解-ICP-OES法测定皮革及其制品中的重金属含量[J]. 2009, 31(17): 9-12
- [10] 尹洪雷, 戴金兰, 毛树禄, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法在皮革检测中的应用[J]. 中国皮革, 2007, 36(9): 45-47



ICP-OES 测定大米中常微量元素的研究

孔德川 杨理 牛立元

河南科技学院实验中心, 河南 新乡 453003

摘 要 本实验以新乡地区不同品种大米为原料, 通过干灰化法和微波消解法对样品进行处理。采用电感耦合等离子体光谱 (ICP-OES) 对 12 种大米中常微量元素含量进行测定。结果显示: 两种方法测得的各元素含量相差不大。镁和钾在九个大米品种中含量最高, 铁、镍、铜、硼和铝含量次之, 钡、铍、硒和锰含量最少。痕量元素镉未被检出。同一品种在不同地方元素含量存在差异。各种待测元素的线性系数在 0.9992-0.9999 之间。样品回收率在 99%-110%。采用微波消解技术和 ICP-OES 相结合检测常微量元素具有省时、省力、环境污染小, 测定结果快速、准确等优点。

关键词 大米, 常微量元素, 微波消解法, 干灰化法, ICP-OES 法

1 引言

稻米是世界上最主要的粮食作物, 其总产量占世界谷物产量的三分之一左右。目前全世界生产稻米的国家有 100 多个, 其中发展中国家的产量占总产量的 95%, 发达国家的产量总和不到 5%。我国是世界上最大的稻米生产国, 稻米的年产量常年保持在 1.8 亿吨左右, 占世界稻米总产量的三分之一强, 居世界第一位。我国也是大米的消费大国, 有近 2/3 的人口以大米为主食, 全国大米年消费总量保持在 1.35 亿吨左右。

人体每天所需能量三分之一由大米等主食供给, 大米中的维生素含量较少, 且多为水溶性的 B 族维生素。矿物质元素主要包括 Al、Ca、Cl、I、Mg、P、K、Si、Na、Zn 等多种微量元素, 这些矿物元素是人们必需的重要营养物质, 微量元素在营养中比维生素更重要。随着大米里镉含量超标事件的不断高涨, 人体的许多疾病与微量元素的失调有关, 常微量元素不仅为人体正常发育所必需, 而且对人体的其他生命活动也至关重要, 因此测定大米中微量元素的含量很重要。本课题采用对新乡不同地区收集的不同品种的大米为原料, 同时采用干灰化法和微波消解法对样品进行处理。然后用电感耦合等离子体光谱 (ICP-OES) 测定了大米中等 12 种元素的含量。

2 实验

2.1 原料

分别采集了新乡不同区域不同品种的大米为原料。获嘉府庄 (胜稻十六, 新丰四号, 新丰二号); 获嘉红荆嘴 (黄金晴, 新丰二号, 郑稻十九); 原阳太平村 (郑稻十九, 新丰二号, 黄晴秀)。

2.2 试剂



硝酸（优级纯 洛阳昊华化学试剂有限公司）；超纯水（德国 SG 公司 Ultra lear UV plus 超纯水机制得）双氧水（分析纯 天津市光复精细化工研究所）。

2.3 仪器

Optima2100 DV 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪（美国 Perk in Elmer 公司）；MAS 微波消解仪（美国 CEM 公司）；FW-80 高速万能粉碎机（北京市永光明医疗仪器厂）；101A-2 型电热鼓风干燥箱（上海市实验仪器总厂）；TJ-EHP1000 电加热平板（太极计算机公司分析仪器部）；BS2240S 电子天平（Made y Sartorius）；Kq5200 超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；玻璃仪器气流烘感干器（巩义市于华仪器有限公司）；SXL-1008 程控箱式电炉（上海精宏实验设备有限公司）；通风橱（德州市玻璃钢制品总厂）。

2.4 标准溶液的配制

混合标准储备液：Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg 等混合标准液均为 1000 $\mu\text{g/ml}$ 标准液（德国默克公司）。

标准溶液的配制：将标准储备液用 2% 的硝酸逐级稀释，Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg 等混合标准液按 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 $\mu\text{g/ml}$ 梯度进行配制。

2.5 样品的预处理

将所采集的不同地区的大米样品用自来水冲洗干净，再用去离子水漂洗 1 次，置于 101A-2 型电热鼓风干燥箱置于 65℃ 干至恒重。用 FW-80 高速万能粉碎机将样品粉碎成粉末，待用。

2.5.1 微波消解法

将粉碎后的不同粉末样品精确称量 0.5000g，分别加入到不同的消化罐中，再向每个消化罐中加入 12ml HNO_3 和 2ml H_2O_2 。静置隔夜，用微波消解仪消解。待消化完全后，将消化液转移至烧杯中在电热板上于 150℃ 赶酸，直至溶液澄清透亮近干。冷却后用 2% HNO_3 定容到 25mL 容量瓶中，并贴好标签待测。

2.5.2 干灰化法

将粉碎后的不同粉末样品精确称量 0.5000g，分别装入坩埚中，再放入 360℃ 的程控箱式电炉中进行焙烧 5h，待完全冷却后，将碳化的粉末分别称量 0.1000g 倒入相对应的烧杯中。分别向每个烧杯中加入 20ml HNO_3 和 0.5ml 双氧水。在电热板上于 150℃ 使其完全反应。完全反应后，将烧杯中的溶液转移到 25ml 容量瓶中，用 2% 的硝酸定容，待测。

3 结果与讨论

3.1 工作条件

由于 ICP-OES 法对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线。且同时具有同步背景校正功能，因此实验中对每个测定元素选取 1 条谱线进行测定，综合分析强度、干扰情况及稳定性，选择谱线干扰少、精密度高的分析线。样品经过高压消解处理后，采用 ICP-OES



法检测所含常量和微量元素含量,考察了功率、载气流量等主要因素对元素测定的影响,选定仪器工作参数功率(kW): 1.3; 辅助气流量(L/min): 0.2, 冷却气流量(L/min): 1.5; 载气(L/min): 0.8.

由于硝酸不仅是分解基体的反应物,也是良好的微波吸收体。本文通过多次试验对比,发现用硝酸和双氧水(12+2)作消解液消解效果最佳。消解结束后,消解液透明、无沉淀,样品消解完全。同时通过试验考察了微波消解运行功率、升温时间、运行温度、运行时间等因素的影响。并确定了微波消解的最佳程序,如表1所示:

表1 微波消解参数优化选择

程序	升温功率(W)	升温时间(min)	运行温度(°C)	运行时间(min)
1	800	5	120	5
2	800	3	150	10
3	1600	5	180	15

3.2 分析波长的选择及背景的校正

ICP-OES 对每种元素的测定都可以同时选择多条特征谱线,且具有同步背景校正功能。因此,试验择谱线干扰少、精密度高的分析线。选择结果为 Fe (259.955)、K (766.514)、Mg (279.09)、B (249.69)、Mn (257.62)、Ni (231.61)、Al (396.17)、Cu (324.77)、Be (313.06)、Ba (455.42)、Se (196.03)、Cd (226.51)。

3.3 ICP-OES 法所测 12 种元素的相关系数及线性方程

表2 元素相关系数

元素	相关系数	线性方程
Fe	0.9999	$Y=170200X+1537.2$
K	0.9992	$Y=10140X+506.0$
Mg	0.9999	$Y=22740X+451.7$
B	0.9999	$Y=92680X+1112.3$
Mn	0.9999	$Y=183000X+5066.1$
Ni	0.9999	$Y=41680X+800.5$
Al	0.9999	$Y=36680X+3205.2$
Cu	0.9999	$Y=697100X+5847.9$
Be	0.9992	$Y=3403000X+35852.4$
Ba	0.9998	$Y=21880000X-119903.2$
Se	0.9998	$Y=1927X+17.3$
Cd	0.9999	$Y=61800X+2116.6$

由表中相关系数可以看出标准曲线的线性良好。各种待测元素的线性系数在 0.9992-0.9999 之间。

3.4 样品测定

采用微波消解法和干灰化法两种方法处理不同地域大米中常微量元素含量结果如表3:

表3 不同地域大米常微量元素含量(mg/kg)

1-微波消解法 2-干灰化法



		获嘉府庄			获嘉红荆嘴			原阳县太平村		
		胜稻 十六	新丰 四号	新丰 二号	黄金晴	新丰 二号	郑稻 十九	郑稻 十九	新丰 二号	黄晴秀
Fe	1	252.45	17.12	17.65	13.75	24.15	36.51	20.15	12.21	48.95
	2	242.32	16.41	16.59	12.65	23.18	33.58	18.53	10.98	45.03
K	1	704.02	755.51	686.52	742.53	1590.52	616.54	1826.02	1537.12	1608.23
	2	647.68	8008.03	631.58	638.12	1654.21	6658.23	1716.14	1414.24	1511.50
Mg	1	191.85	227.65	205.53	214.21	973.52	208.92	1034.51	912.21	1022.51
	2	172.66	200.33	189.09	192.61	837.21	192.18	951.74	912.12	802.56
Mn	1	7.71	6.83	6.71	7.72	32.82	6.75	22.91	15.52	17.91
	2	7.22	6.65	7.15	6.75	29.56	4.85	13.65	13.95	16.46
Se	1	2.75	2.35	2.45	2.25	4.32	2.41	2.80	4.25	3.05
	2	2.92	3.12	3.23	3.15	3.15	2.81	2.85	3.91	2.91
Ni	1	22.95	0.65	0.45	0.75	0.25	0.41	0.45	1.05	1.35
	2	20.19	0.58	0.39	0.66	0.43	0.34	0.39	0.96	1.18
B	1	17.75	19.05	15.01	19.04	9.35	18.90	9.80	9.50	12.70
	2	15.62	17.145	13.20	16.72	8.62	17.38	8.62	8.17	11.17
Be	1	3.02	2.91	2.95	2.92	2.92	3.12	3.13	3.05	3.12
	2	3.15	3.12	3.15	3.12	3.21	3.12	2.76	3.25	3.21
Ba	1	5.41	3.03	3.65	3.25	3.45	3.75	4.25	3.51	4.75
	2	5.61	3.43	3.35	2.92	3.65	4.12	3.91	3.22	5.51
Al	1	44.51	25.05	25.75	19.35	9.62	20.81	10.55	8.41	34.61
	2	41.52	23.04	22.66	20.12	10.17	19.13	10.97	8.94	29.75
Cu	1	5.35	4.42	4.81	5.31	4.82	4.75	5.12	4.65	5.42
	2	4.87	3.11	3.15	4.98	3.15	4.08	4.69	4.83	5.72
Cd	1	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	2	/	/	/	/	/	/	/	/	/

3.5 回收率实验

从微波消解法处理的原阳太平村新丰二号大米样品中选四种元素测定回收率。

表 4 测定方法的回收率

元素	样品含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	检测总量 (mg/kg)	回收率 (%)
Mn	15.52	5	19.48	94.9
Al	8.41	5	13.21	98.5
Se	4.25	5	9.12	98.6
Ni	1.05	5	6.23	102.9

由表可得所测元素回收率都在 90%-110%之间, 验证方法的可行性。

4 结论

本实验通过两种方法对样品进行处理, 使用 ICP-OES 测定大米样品中元素含量。通过跟经典干灰化法比较, 微波消解法与之相差不大。在新乡两大主要种植水稻区测得同一品种受



到环境、土壤也不尽相同。钾和镁含量比较丰富。其它元素含量相对较少。新丰二号米营养丰富，很受好评。也未检测出镉的含量。不会对人们造成危害。这次采用微波消解技术和 ICP-OES 相结合径向观测测定元素含量有具有省时、省力、环境污染小、基体效应小、稳定性好、灵敏度高、分析速度快、准确及实现多元素同时分析等优点。



微波消解电感耦合等离子体发射光谱法测定密蒙花、金银花中金属元素

陈逸珺

南京大学现代分析中心, 南京, 210093

摘 要 本文用微波消解-ICP-OES 法测定密蒙花、金银花中金属元素含量, 方法回收率在 84.0%—116.0% 之间, 且精密度小于 2.0% (n=10)。方法快速简便, 可操作性强。

关键词 密蒙花、金银花、ICP-OES 微波消解 无机元素

密蒙花 *Flos Buddlejae* 清热泻火药, 味甘, 性微寒。归肝, 胆经。清热养肝, 明目退翳; 金银花 *Lonicera Japonica* 清热解毒药, 性甘寒气芳香, 甘寒清热而不伤胃, 芳香透达又可祛邪。

本研究采用全谱直读 ICP 光谱仪测定密蒙花、金银花中金属元素含量, 并比较了微波消解、干法灰化和湿法消解等不同的前处理方法, 将微波消解与 ICP-OES 相结合, 简便快速而且准确有效地测定样品中的金属元素含量。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

1.1.1 Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司), 分析条件见表 1;

表 1 ICP-OES 仪器工作条件

	等离子气流量	辅助气流量	雾化气流量	射频功率	试液提升	积分时间
工作条件	$v / (L / min)$	$v / (L / min)$	$v / (L / min)$	W	$v / (mL / min)$	t / s
设定参数	15	0.2	0.80	1300	1.50	自动 2s-10s

1.1.2 Milestone ETHOS1 微波消解仪

1.2 试剂与标准储备液

1.2.1 试剂 实验用水为 MilliQ 超纯水; 硝酸 BV-III 级(北京化学试剂研究所); 双氧水 BV-III 级(北京化学试剂研究所)

1.2.2 标准储备液溶液: 浓度为 1000.0 $\mu g/mL$ 的混合标准溶液(美国 SPEX), 及元素单标储备液(北京钢铁研究院)。

1.3 样品处理

准确称取 0.25 g 样品(精确至 0.0001 g), 置于微波消解用聚四氟乙烯压力罐中, 加入 6.0 mL 浓硝酸、2.0 mL 双氧水, 放置过夜后, 将压力罐加盖好保护套, 然后放入微波消解



装置中进行微波消解,待消解程序(见表2)结束并冷却后,将罐内消解液在电热板上蒸至小体积后转移至25mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,待测。同时做试剂空白。

表2 样品消解微波程序

步骤	加热功率(w)	温度 (°C)	时间 (分钟)
1	1000	200	15
2	1000	200	20

2 实验方法

2.1 前处理方法的选择

我们对样品的前处理方法进行了干法灰化,湿法敞开式消解和微波溶样的方法实验。经试验,采用微波溶样的方法则简单省时且样品溶解完全,无元素损失,不易沾污,符合分析要求。因此本实验采用微波溶样为前处理方法。

2.2 谱线的选择

本方法用 ICP-OES 光谱仪同时对多个元素进行测定,而且对一个元素还可以选取多条特征谱线进行同时测定,利用这个特点,我们对各元素的多条特征谱线进行测定,利用仪器软件综合分析每条谱线测定的强度、谱图及 K、Na、Ca、Mg、Fe、Al 等元素的干扰情况,最后确定了实验条件。

2.3 工作曲线的绘制

将标准储备液稀释,配制成浓度为 0.0、0.1、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准系列溶液。相关系数均 >0.999 。

3 结果与讨论

3.1 回收率及精密度试验

在样品中分别加入不等量的标准溶液,同步骤 2.3 微波消解处理,测得的金银花回收率在 90.0%—102%之间,密蒙花回收率在 88.0.0%—108%之间,且样品测定 10 次,各元素的相对标准偏差均小于 5.0%,见表 3。

表 3 金银花回收及精密度试验

元素	溶液含量 (mg/L)	加入量 (mg/L)	测得量 (mg/L)	回收率 (%)
K	231	50	280	98.0
Ca	115	50	160	90.0
P	29.0	50	75.6	93.2
Mg	22.3	50	68.1	91.6



Mn	0.28	0.25	0.52	96.0
Fe	1.40	1.25	2.58	94.4
Ba	0.18	1.25	1.39	96.8
Na	2.05	1.25	3.33	102
Zn	0.44	0.25	0.68	96.0
Cu	0.17	0.25	0.42	100
Sr	0.84	1.25	2.09	100
Ni	0.079	0.25	0.32	96.4

表 3 密蒙花回收及精密度试验

元素	溶液含量 (mg/L)	加入量 (mg/L)	测得量 (mg/L)	回收率 (%)
K	120	50	169	98.0
Ca	69.3	50	117	95.4
P	25.6	50	76.2	101
Mg	30.7	50	81.9	102
Mn	0.79	0.25	1.06	108
Fe	1.20	1.25	2.55	108
Ba	0.44	1.25	1.62	94.4
Na	0.36	1.25	1.63	101
Zn	0.43	0.25	0.70	108
Cu	0.11	0.25	0.33	88
Sr	0.79	1.25	2.01	97.6
Ni	0.028	0.25	0.28	101

3.2 标准物质茶叶测定值

标准物质茶叶测定值见表 4。

表 4 标准物质茶叶测定值

元素	推荐值 (%)	测得值 (%)	元素	推荐值 (mg/Kg)	测得值 (mg/Kg)
K	1.66±0.12	1.68	Fe	264±15	257
Ca	0.43±0.04	0.46	Ba	58±6	54.2
P	.284±0.09	0.281	Na	44±6	40.1
Mg	0.17±0.02	0.18	Zn	26.3±2.0	25.6
Mn	0.124±0.07	0.12	Cu	17.3±1.8	18.0
			Sr	15.2±0.7	14.5
			Ni	4.6±0.5	4.6

3.3 样品测定结果

本实验对 2 中不同样品的测定结果见表 4。



表 4 样品测定结果

样品名称	元素含量					
	Ca	K	Mg	P	Mn	Fe
	(%)	(%)	(%)	(%)	(mg/Kg)	(mg/Kg)
金银花	1.52	2.47	0.23	0.34	24.1	126
密蒙花	0.71	1.12	0.29	0.31	75.3	129

样品名称	元素含量					
	Ba	Na	Zn	Cu	Sr	Ni
	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)
样品 1	15.7	131	38.0	17.3	78.3	7.65
样品 2	41.6	25.4	41.2	11.2	74.9	2.30

从样品分析结果可知，密蒙花和金银花样品中金属元素的含量不尽相同。

4 结论

用微波消解—ICP-OES 法测定密蒙花和金银花中金属元素含量，具有样品溶解完全，方法操作便、快速的特点，而且具有很好的准确度和精密度，可为药材鉴定准确、快速地提供分析数据。



真伪海金沙中无机元素含量分布及扫描电镜形貌观察

陈逸珺¹ 盛东¹ 张孟群¹ 朱玉凤²

1 南京大学现代分析中心, 南京, 210093

2 江苏省中医院, 南京, 21002

摘 要 海金沙是一种常用中药, 常有用红砖或红土粉碎成细粉后冒充, 或掺入其中, 难以鉴别真伪。本文用 ICP-OES 对真伪海金沙中的无机元素含量分布及其扫描电镜形貌观察进行分析研究, 为真伪海金沙的鉴别提供了科学依据。

关键词 海金沙、无机元素含量分布、扫描电镜形貌、烧失量

海金沙为海金沙科植物海金沙的成熟孢子。主产于广东、浙江等地。原植物生于排水良好的阴湿山坡灌丛中或路边林缘。味甘, 性寒。归膀胱、小肠经。功效利水通淋。临床用名海金沙。

作为一种常用的中药, 有些不法商贩为利益所趋常将红砖或红土粉碎成细粉后冒充, 或掺入海金沙中, 其外观的颜色、形状、手试与正品极为相似, 很难从外观上识别海金沙中是否掺杂。

本文用 ICP-OES 对真伪海金沙中的无机元素含量分布及其扫描电镜形貌观察进行分析研究, 为真伪海金沙的鉴别提供了科学依据。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪;

日本Hitachi公司S-3400NII 扫描电子显微镜

1.2 试剂

标准储备液溶液: 浓度为 $1000.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液, 所用试剂均为优级纯, 试验用水为超纯水, 电阻率为 $18.2 \text{ M} \Omega \cdot \text{cm}$

1.3 仪器工作条件

发生器功率1300W, 氩气纯度99.999%, 冷却气流量 $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气流量 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化气流量 $0.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 试液提升量 $1.50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 积分时间2s~10s, 采用径向观测方式。

2 实验方法

2.1 样品中无机元素总量的测定

称取样品0.1000g样品于25ml玻璃烧杯中, 加5ml硝酸(工艺超纯)浸泡2小时, 远红外



电热板加热，样品溶液澄清后，再加0.5ml高氯酸（优级纯），继续加热蒸干至白烟冒尽，残渣用 7% 盐酸提取定容至10mL，上机测定。同时做试剂空白。

3 结果与讨论

3.1 真伪海金沙中无机元素含量分布

用 ICP-OES 法测得全假、掺假和真品海金沙中无机元素含量分布如图 1-3 所示。

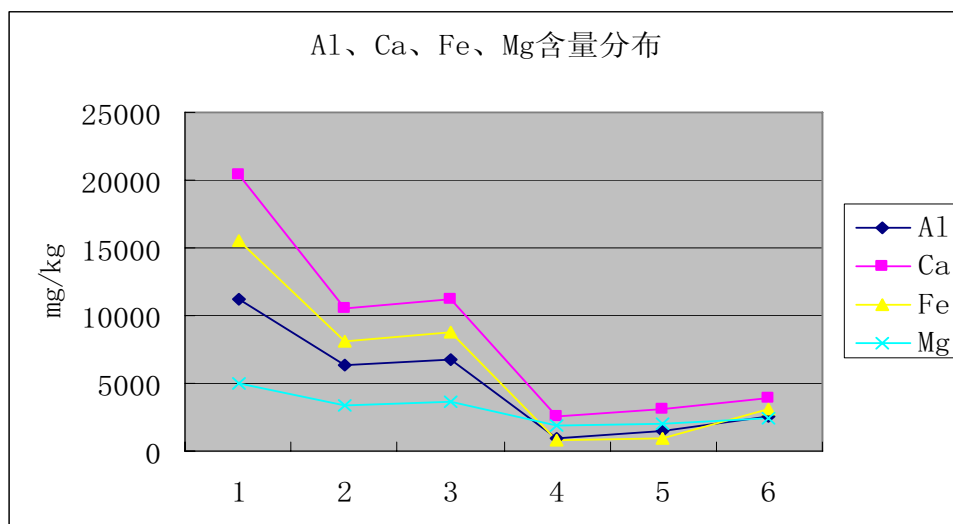


图 1 元素 Al、Ca、Fe、Mg 含量分布

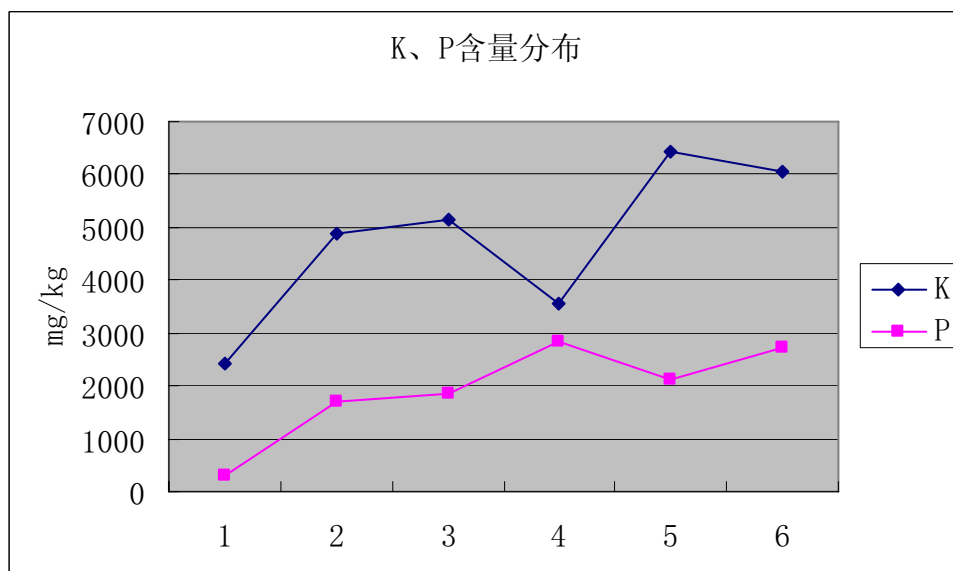


图 2 元素 K、P 含量分布

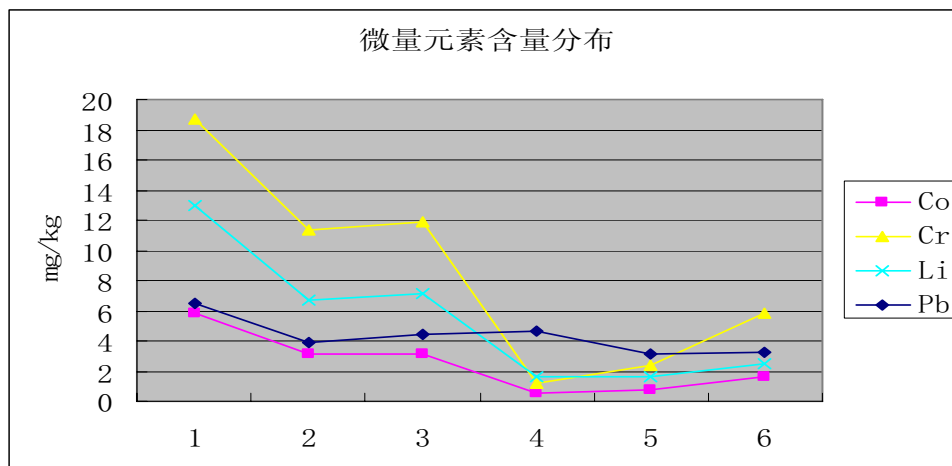


图 3 微量元素含量分布

从 Al、Ca、Fe、Mg、Co、Cr、Li、Pb 等元素都是 1 号样品最高，2、3 号样品次之，4、5、6 号样品最低，元素 K 和 P 则相反，（其中 4 号样品的 K 偏低，有待以后另文讨论）。而 K 和 P 这两个元素是植物孢子中的特征无机元素。

初步表明，1、2、3 号样品为掺杂红砖粉的伪劣海金沙，4、5、6 号为正品海金沙。

3.2 真伪海金沙的扫描电镜观察结果

用扫描电镜对样品进行形貌观察，结果见图 4-9。

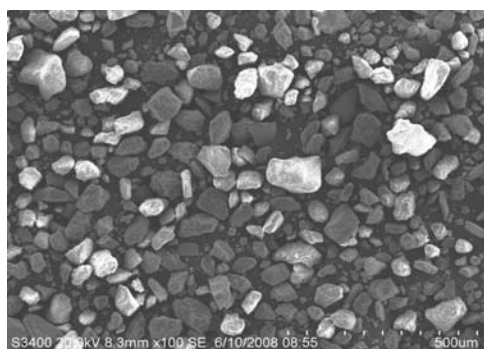


图 4 样品 1 扫描电镜形貌

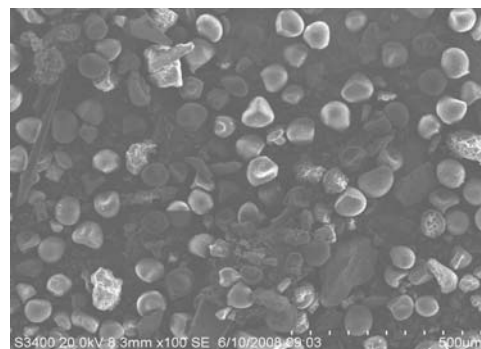


图 5 样品 2 扫描电镜形貌

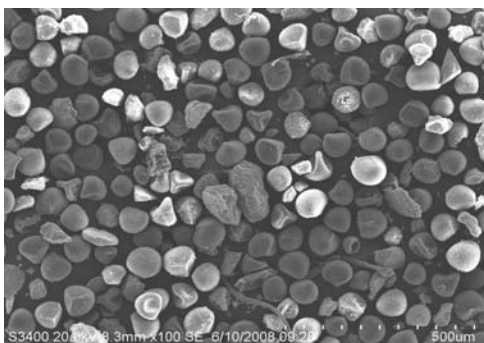


图 6 样品 3 扫描电镜形貌

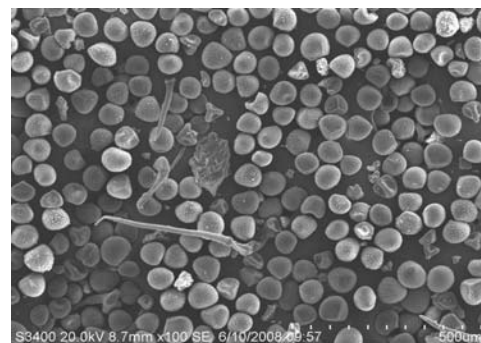


图 7 样品 4 扫描电镜形貌

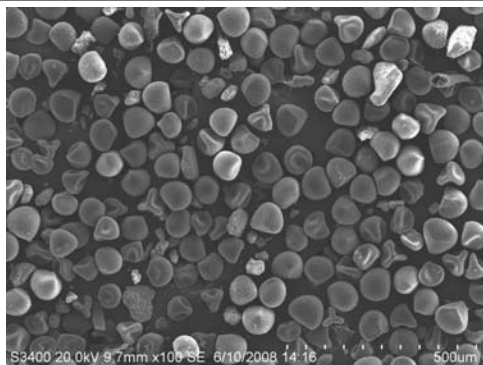


图 8 样品 5 扫描电镜形貌

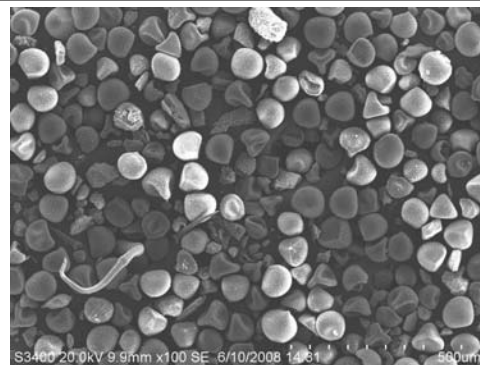


图 9 样品 6 扫描电镜形貌

由扫描电镜照片可以看出，1 号样品几乎全部为无定形的颗粒，2、3 号样品混有较多无定形的颗粒，4、5、6 号样品无定形的颗粒较少。

3.3 用扫描电镜对样品进行元素成分分析

结果如 10-11 图。

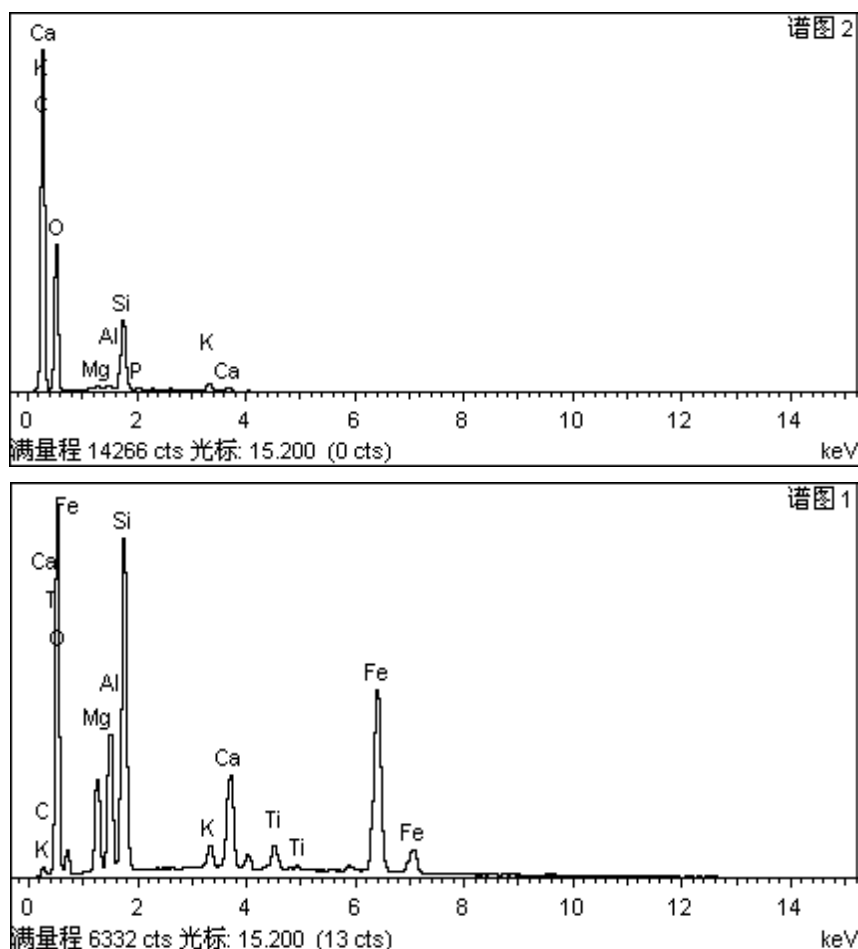


图 11 圆形孢子状颗粒的元素成分分析

由扫描电镜的元素成分分析表明，无定形的颗粒的主要无机元素为 O、Ca、Si、Fe、Mg、Al 等与砂石成分一致的元素，而圆形孢子状的颗粒主要无机元素为 C、O 等生物特征元素。

3.4 烧失量分析结果



对不同样品进行烧失量分析，结果见图 12。

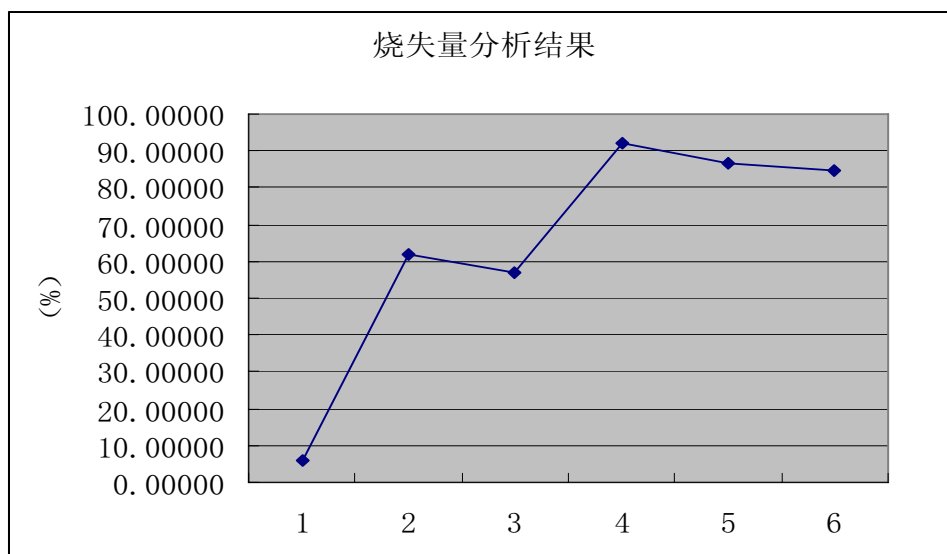


图 12 烧失量分析结果

烧失量分析结果表明，样品 1 主要为无机成分，样品 2、3 含有较多无机成分，样品 4、5、6 主要为有机成分。

这与无机元素含量分析及扫描电镜形貌观察及成分分析结果一致。

4 结论

根据 ICP-OES 及扫描电镜分析结果可以判定 1 号样品为由红砖粉冒充的伪海金沙，2、3 号样品为掺杂较多红砖粉的劣质海金沙，4、5、6 号为正品海金沙。



ICP-OES 测定废水中总磷

陈江* 金新华 吴惠英 吴杰

湖州市环境监测中心站, 浙江湖州 313000

摘 要 为研究 ICP-OES 法测定废水中总磷, 通过测定在不同射频功率、观测高度、载气流量和进样量条件下谱线的净强度, 得到了灵敏度的变化规律。进行仪器参数优化后, 测定样品。结果表明检出限为 0.50mg/L, 质控样相对误差为 1.21%, 相对标准偏差为 0.96% (n=6), 样品回收率 98.4%。该法试剂用量比常规的分光光度法少, 效率高, 用于测定废水中总磷是切实可行的。

关键词 ICP-OES; 总磷; 废水

中图分类号: 0657.31 文献标识码: A

Determination of Total Phosphorus in waste water by ICP-OES

CHEN Jiang JIN Xin-hua WU Hui-ying WU Jie

Huzhou Environmental Monitoring Center, Huzhou 313000

Abstract For the purpose of determining Total Phosphorus in waste water by ICP-OES, the law of spectrum sensitivity changes were obtained by determining the spectrum intensity on the different conditions of various RF Power, various observation height, various carrier gas flow and various injection volume. Samples were determined After optimizing the parameters of ICP. Results showed that the detection limit was 0.50 mg/L, the relative error of QC sample was 1.21 percent, RSD was 0.96 percent (n=6), recovery was about 98.4%. The amount of reagent is less than Spectrophotometry. The method of determining Total Phosphorus in waste water by ICP-OES which have the advantage of efficient was proved to be feasible.

Keywords ICP-OES, Total Phosphorus, waste water

1 引言

废水中总磷的测定方法通常有钼锑抗分光光度法和磷钼杂多酸分光光度法^[1]。这两种方法前处理时需要用到大量试剂, 这些试剂的排放会对环境会造成一定程度的危害。ICP 因其可同时测定多种元素而被广泛应用。利用 ICP 测定钢材等材料类样品中磷的方法已非常成熟^[2-3], 而水中总磷的 ICP 测定报道较少^[4]。本文对 ICP 测定废水中总磷各参数进行优化后确定了分析测试方法, 利用该法测定水质磷酸盐质控样, 结果准确。加标回收率良好, 证明

作者简介: 陈江 (1980—) 男, 浙江湖州人, 本科, 工程师, 现从事环境监测工作。13819237201, chemistryren@163.com



ICP-OES 测定废水中总磷是切实可行的。

2 实验部分

2.1 仪器

美国 PE2100 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)。

2.2 试剂

GSB07-1270-2000 磷酸盐磷标准溶液 (以下简称 P 标准溶液) 500mg/L (国家标准物质研究中心); HNO_3 优级纯 (国药集团化学试剂有限公司); HClO_4 分析纯 (上海桃浦化工厂); 实验用水为美国 Milipore 公司制水机制得电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理

吸取 25.0ml 水样置于锥形瓶中, 加数颗玻璃珠, 加 2ml HNO_3 , 在电热板上加热浓缩至约 10ml, 冷却后加 5ml HNO_3 , 再加热浓缩至约 10ml, 放冷。加 3ml HClO_4 , 加热至冒白烟, 在锥形瓶上加小漏斗, 使消解液在锥形瓶内保持回流状态, 直至剩下约 1ml 时拿下放冷, 转移至 50ml 容量瓶, 用去离子水定容。

2.3.2 仪器参数的优化

分别考察不同的射频功率、观测高度、载气流量、进样量对测定灵敏度的影响。

仪器软件默认参数: 射频功率 1300 瓦; 观测高度 15mm; 载气流量 0.8L/min; 进样量 1.5 mL/min; 水平观测。

P 标准溶液系列浓度为 0、0.20、0.50、1.00、2.00mg/L, HNO_3 浓度均为 1% (v/v)。测定谱线: P213.617nm。

射频功率的影响: 观察 P 标准溶液系列分别在射频功率 1000、1100、1200、1300、1400 瓦条件下谱线净强度的变化, 其余测量参数均为默认参数。

观测高度的影响: 观察 P 标准溶液系列分别在观测高度 13、14、15、16、17mm 处谱线净强度的变化, 其余测量参数均为默认参数。

载气流量的影响: 观察 P 标准溶液系列分别在载气流量 0.6、0.7、0.8、0.9、1.0L/min 条件下谱线净强度的变化, 其余测量参数均为默认参数。

进样量的影响: 观察 P 标准溶液系列分别在进样量 1.0、1.2、1.5、1.8、2.0mL/min 条件下谱线净强度的变化, 其余测量参数均为默认参数。

2.3.3 样品测定

当 2.3.2 完成后, 在优化条件下进行质控样和实际样品的测定, 并同时做加标回收试验。

3 结果与讨论

3.1 射频功率的影响

以射频功率 1000 瓦, P 标准系列的标准曲线斜率为参照, 将 1100、1200、1300、1400 瓦条件下测得各条标准曲线斜率与之相比。相对灵敏度随射频功率的变化情况见图 1。

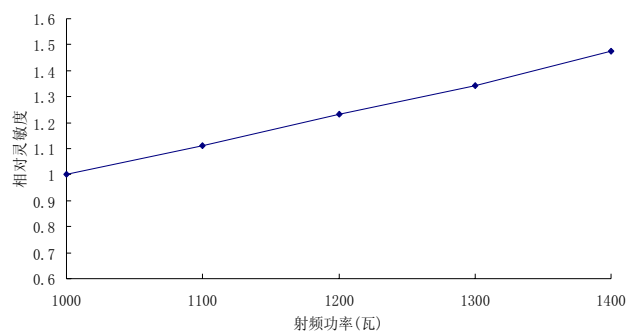


图1 水平观测时射频功率对灵敏度的

由图 1 可知, 水平观测时, 随着射频功率的增大, 标准曲线斜率逐渐增大, 灵敏度逐渐提高。

3.2 观测高度的影响

以观测高度 13mm, P 标准系列的标准曲线斜率为参照, 将观测高度 14、15、16、17mm 条件下测得各条标准曲线斜率与之相比。相对灵敏度随观测高度的变化情况见图 2。

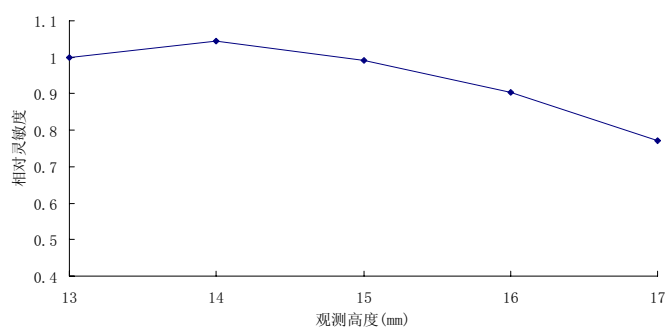


图2 水平观测时观测高度对灵敏度的影响

由图 2 可见, 水平观测时, 灵敏度最大值出现在观测高度 14mm 处。

3.3 载气流量的影响

以载气流量 0.6L/min, P 标准系列的标准曲线斜率为参照, 将载气流量 0.7、0.8、0.9、1.0L/min 条件下测得各条标准曲线斜率与之相比。相对灵敏度随观测高度的变化情况见图 3。

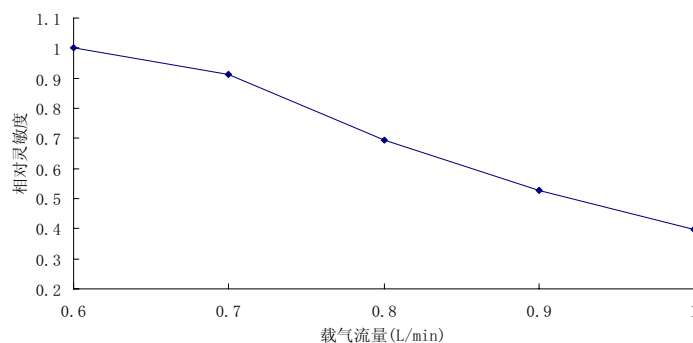


图3 水平观测时载气流量对灵敏度的影响



由图 3 可见，水平观测时，随着载气流量的增大，灵敏度逐渐降低。

3.4 进样量的影响

以进样量 1.0 mL/min，P 标准系列的标准曲线斜率为参照，将进样量 1.2、1.5、1.8、2.0 mL/min 条件下测得各条标准曲线斜率与之相比。相对灵敏度随观测高度的变化情况见图 4。

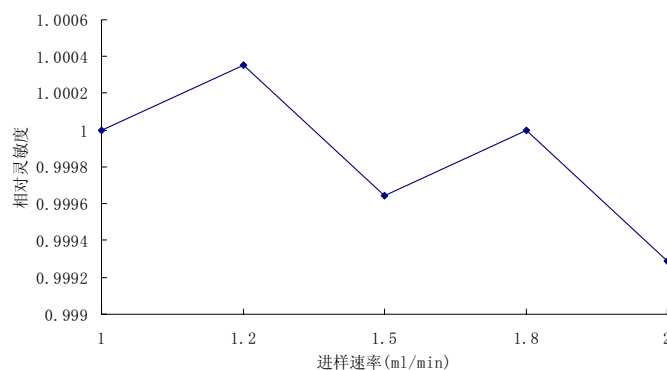


图 4 观测时进样量对各谱线灵敏度的影响

由图 4 可见，水平观测时，灵敏度随进样量的增大变化并不显著。

3.5 准确度与精密度

由 3.1~3.4 的结果得出水平观测灵敏度最大时的仪器优化参数为：射频功率 1400 瓦；观测高度 14mm；载气流量 0.6L/min；进样量 1.5 mL/min。

按此优化参数测定编号 203410 的磷酸盐水质控样 6 次，结果见表 1。

表 1 准确度与精密度 (n=6)

样品名称	测定均值(mg/L)	保证值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
203410 质控样	0.500	0.494±0.025	1.21	0.96

由表 1 可见，该法测定质控样的结果非常理想。

3.6 检出限

在 3.5 仪器参数条件下，测定空白溶液即 1% HNO₃ 溶液 20 次，3 倍标准偏差对应的浓度为 0.05mg/L。

3.7 样品测定

测定经 2.3.1 方法前处理后的某化工废水，并对样品进行加标回收实验，测定结果见表 2。

表 2 样品分析结果

样品名称	测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	回收量 (mg/L)	回收率 (%)
化工废水	1.67	1.00	0.984	98.4

4 结束语



通过优化仪器参数，ICP-OES 法测定废水中总磷的最佳条件为：射频功率 1400 瓦，观测高度 14mm；雾化器氩气流量 0.6L/min；进样量 1.5 mL/min。该法检出限 0.50mg/L，质控样相对误差 1.21%，相对标准偏差为 0.96% (n=6)，样品回收率 98.4%。该法试剂用量比常规的分光光度法少，效率高，用于测定废水中总磷是切实可行的。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法（第四版增补版）[M]. 北京：中国环境科学出版社，2002. 179-187.
- [2] 张仁才. ICP-OES 快速分析生铁中的硅、锰、磷[J]. 福建分析测试，2010，19（2）：42-43.
- [3] 陈菲菲，卢爱凤，陈传霞. ICP 光谱法测定硅锰中的磷[J]. 山东冶金，2009，31（2）：47-48.



微波消解 ICP-OES 法测定坚果中常微量元素的研究

杨理 孔德川 牛立元

河南科技学院实验中心, 河南 新乡 453003

摘 要 本实验以 8 种坚果(扁桃仁, 杏仁, 碧根果, 核桃, 夏威夷果, 开心果, 板栗, 腰果)为原料, 通过微波消解法对样品进行处理, 采用电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)对 8 种坚果中的 11 种常微量元素(Fe, Ca, Zn, Cu, Mn, Mg, Cr, Cd, Pb, As, Ni)含量进行测定。结果显示, 各种待测元素的线性系数在 0.9963-0.9999 之间, 标准曲线线性良好。样品回收率在 95%-105%之间。8 种坚果中 Mg, Ca, Zn, Fe 常微量元素含量较高, 而 Pb, Cd 重金属元素的含量较低, As、Ni 两种微量元素未检出。采用微波消解技术和 ICP-OES 法相结合检测多种微量元素具有省时、省力、环境污染小, 测定结果快速、准确, 灵敏度高等优点。

关键词 微波消解; 坚果; 等离子体发射光谱法(ICP-OES); 常微量元素

1 引言

坚果又称干果、壳果, 这类果实外都有坚硬的果壳包围, 食用部分多为果核内的种仁子叶或胚乳。是一类具有重要经济价值和营养保健功能的食物, 并且越来越多地被人们当作保健食品食用。杏仁、榛子、核桃和腰果并称为世界四大坚果, 产量位于世界前列。坚果不仅营养素种类齐全, 还含有许多功能性成分如必需脂肪酸、磷脂、微量元素、多酚、黄酮等而具有健胃、补血、润肺、益肾、补脑、延缓衰老、预防心脑血管疾病等多种功效。但不同种类坚果以及同一种类不同品种、产地的坚果的化学及营养成分含量差异很大, 口感及品质也有差别。因此, 了解不同坚果的营养特性对坚果类食物消费和营养价值的充分利用有重要的指导意义。坚果中存在的天然 MUFA 为油酸、棕榈油酸、芥酸, 具有降血糖、降血压和降胆固醇的作用, 调节血脂和保护心脏的作用, 因而对心脑血管疾病有很强的预防作用。现代医学已证明, 微量元素对人体健康、生长发育和防治疾病有密切关系, 而微量元素的含量测定研究为阐明坚果的保健功能作用机理提供了一定的参考依据。

本文以大杏仁, 开心杏仁, 碧根果, 核桃, 夏威夷果, 开心果, 板栗和腰果共八种坚果为原料, 采用微波消解法处理样品, 然后用电感耦合等离子体发射光谱法测定样品中各元素含量。

2 实验

2.1 原料

采集了新乡市超市售卖的扁桃仁(新疆, 甘肃), 杏仁(河北的张家口), 碧根果(云南), 核桃(陕西, 新疆), 夏威夷果(云南), 开心果(新疆), 板栗(湖南, 湖北), 腰果(海南, 云南)等 8 种坚果进行实验。



2.2 试剂

硝酸(优级纯, 洛阳昊华化学试剂有限公司); 超纯水(德国 SG 公司 Ultra lear UV plus 超纯水机制得); 双氧水(分析纯, 天津市光复精细化工研究所)。

2.3 仪器

Optima2100 DV 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (美国 PE 公司); MAS 微波消解仪 (美国 CEM 公司); 101A-2 型电热鼓风干燥箱 (上海市实验仪器总厂); TJ-EHP1000 电加热平板 (太极计算机公司分析仪器部); BS2240S 电子天平 (Made By Sartorius); 玻璃仪器气流烘干器 (巩义市于华仪器有限公司); 通风橱(德州市玻璃钢制品总厂)。

2.4 标准溶液的配制

混合标准储备液: Cr、Cd、Pb、As、Ni、Cu、Fe、Zn、Mn、Ca、Mg 等混合标准液均为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 标准液 (德国默克公司)。

标准溶液的配制: 将标准储备液用 2%的硝酸逐级稀释, Cr、Cd、Pb、As、Ni、Cu、Fe、Zn、Mn、Ca、Mg 等混合标准液按 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 $\mu\text{g/mL}$ 梯度进行配制。

2.5 样品的预处理

将所采集的不同地区的坚果样品去壳用自来水冲洗干净, 再用去离子水冲洗多次, 置于 101A-2 型电热鼓风干燥箱置于 105℃烘干 5h 至恒重。用研钵将样品研成粉末, 备用。

微波消解法:

将粉碎后的不同粉末样品称量 0.5000g 左右, 分别加入到不同的消化管中, 再向每个消化管中加入 12mL 左右 HNO_3 和 2mL H_2O_2 。静置隔夜, 再在一定程序下用微波消解仪进行消化, 待消化完全后, 将消化液转移至烧杯中, 然后在电热板上于 150℃进行赶酸, 待近干时, 停止赶酸, 冷却。最后用 2% HNO_3 定容到 25mL 容量瓶中, 待测。

3 结果与讨论

3.1 ICP-OES 工作条件优化

由于 ICP-OES 法对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线, 且同时具有同步背景校正功能, 因此实验中对每个测定元素选取 1 条谱线进行测定, 综合分析强度、干扰情况及稳定性, 选择谱线干扰少、精密度高的分析线。样品经过高压消解处理后, 采用 ICP-OES 法检测所含常量和微量元素含量, 考察了功率、载气流量等主要因素对元素测定的影响, 选定仪器工作参数如表 1 所示:

表 1 光谱操作参数

功率 (kW)	辅助气流量 (L/min)	冷却气流量 (L/min)	载气 (L/min)
1.3	0.2	1.5	0.8

由于硝酸不仅是分解基体的反应物, 也是良好的微波吸收体。本文通过多次试验对比, 发现用硝酸和双氧水 (12+2) 作消解液消解效果最佳。消解结束后, 消解液透明、无沉淀, 样品消解完全。同时通过试验考察了微波消解升温功率、升温时间、运行温度、保温时间等因素的影响。并确定了微波消解的最佳程序如表 2 所示:



表2 微波消解参数优化选择

程序	升温功率(W)	升温时间(min)	运行温度(℃)	保温时间(min)
1	800	5	120	3
2	800	3	140	3
3	800	5	160	20

3.2 各元素分析线选择及背景校正

选择各元素的分析谱线一般要遵循两个原则：一是选择的分析谱线不能受到其他谱线干扰；二是选择的分析谱线应有较大的信噪比。ICP-OES 对每种元素的测定都可以同时选择多条特征谱线，且具有同步背景校正功能。因此，试验选择谱线干扰少、精密度高的分析线。对该试验用的空白溶液进行了 6 次重复测定，测得 3 倍的空白的标准偏差对应的各元素的浓度值，即为各元素检出限；10 倍的空白的标准偏差对应的各元素的浓度值，即为各元素定量限。选择结果如表 3 所示：

表3 各元素分析线及检出限

	分析谱线 (nm)	检出限 (mg / L)	定量限 (mg / L)
As	193.696	0.0530	0.1767
Ca	317.933	0.0100	0.0333
Cd	228.802	0.0027	0.0900
Cr	267.716	0.0071	0.0237
Cu	324.752	0.0054	0.0180
Fe	259.939	0.0062	0.0207
Mg	279.077	0.0300	0.1000
Mn	257.610	0.0014	0.0047
Ni	231.604	0.0150	0.0500
Pb	220.353	0.0420	0.1400
Zn	213.857	0.0018	0.0060

3.3 ICP-OES 法所测 11 种元素的相关系数及线性方程

表4 元素相关系数及线性方程

元素	相关系数	线性方程
Ca	0.999894	$Y=2177X+127.9$
Cd	0.999123	$Y=1210X+7.3$
Cr	0.998482	$Y=646.7X+5.1$
Cu	0.999900	$Y=16880X+964.6$
Fe	0.999952	$Y=8977X+357.3$
Mg	0.999780	$Y=934.2X+79.2$
Mn	0.999954	$Y=56870X+2201.6$
Pb	0.998491	$Y=28.78X+0.9$
Zn	0.999885	$Y=7692X+472.2$
Ni	0.999913	$Y=27250X+160.2$
As	0.996278	$Y=573.8X+221.2$

由表 4 中可以看出，各种待测元素的相关系数在 0.9963-0.9999 之间。说明该标准曲线



的线性良好。

3.4 样品测定

采用微波消解法处理样品，测得坚果中微量元素含量的结果如表 5：

表5 坚果中微量元素的测定含量(mg/kg)

	扁桃仁	杏仁	板栗	腰果	核桃	碧根果	开心果	夏威夷果
As	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	3005.90	1396.87	496.39	286.30	1080.26	567.54	1023.90	503.13
Cd	0.05	—	—	—	0.06	0.16	0.10	—
Cr	29.77	24.42	26.44	27.09	30.85	24.18	17.82	20.60
Cu	9.58	15.94	5.22	16.27	19.18	3.32	1.57	2.52
Fe	160.37	119.45	15.83	70.60	134.56	104.36	28.15	42.42
Mg	3106.88	2307.44	1209.73	2545.06	1146.35	1266.88	996.05	707.43
Mn	23.52	10.66	47.43	16.37	97.26	19.93	3.60	45.39
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	—	7.21	—	—	—	—
Zn	169.12	750.65	118.70	85.42	192.78	214.49	30.13	189.10

“—”表示元素含量未检出。

由表中微波消解法处理样品测得的数据我们可以看出：8 种坚果中对人体健康有益的 Mg, Ca, Zn, Fe 等常微量元素含量较高，而对人体有害的 Pb, Cd 等重金属元素的含量较低，As, Ni 两种微量元素未检出。

3.5 回收率实验

从微波消解法处理的板栗样品中选四种元素（Mg, Ca, Zn, Mn）测定回收率。

表6 回收率试验

	测得含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	检测总量 (mg/L)	回收率 (%)
Mg	21.78	5	26.70	98.4
Ca	8.937	5	13.73	95.9
Zn	2.137	5	7.04	98.1
Mn	0.854	5	6.02	103.3

由表 6 可得：所测元素的回收率都在 95%-105%之间，验证了实验方法的可行性。

4 结论

从样品测定结果可知，8 种坚果中对人体健康有益的 Mg, Ca, Zn, Fe 等常微量元素含量较高，作为滋补食品，坚果确实可以补充人体所需的微量元素。本次实验采用微波消解技术和 ICP-OES 相结合定向观测测定元素含量具有省时、省力、环境污染小、基体效应小、稳定性好、灵敏度高、分析速度快、准确及实现多元素同时分析等优点。



氯化锂增敏电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水中铅锰

陈江* 费勇 吴锦芳 倪晓芳 吴惠英

湖州市环境监测中心站, 浙江湖州 313000

摘 要 采用氯化锂增敏电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 同时测定地表水中铅锰。通过试验确定了 ICP 分析条件、分析谱线和 LiCl 的浓度。结果表明, 水平观测时, 1% (m/v) LiCl 的存在, 使原子线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 的谱线灵敏度分别增强了 35%、41%、19%, 检出限也均有降低。用本法测定水质控样 201219 和 202508, 测定值与保证值基本一致。回收率为 95.7~97.2%, 说明 LiCl 增敏 ICP-OES 法测定地表水中 Pb、Mn 是可行的。

关键词 氯化锂; 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES); 铅; 锰

中图分类号: 0657.31

文献标识码: A

Determination of Lead and Manganese in surface water by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry with Lithium chloride as sensitizer

CHEN Jiang* FEI Yong WU Jin-Fang NI Xiao-Fang WU Hui-Ying

Huzhou Environmental Monitoring Center, Huzhou 313000, China

Abstract Determination of Lead and Manganese in surface water by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry (ICP-OES) with LiCl as sensitizer. The concentration of LiCl, the analysis conditions of ICP-OES and spectral lines for analysis were confirmed through experiments. The results showed, at the level of observation, sensitivity of the spectral lines Mn I 279.482nm, Mn I 403.075nm, Pb I 283.306nm respectively increased 35%, 41%, 19% with existence of 1% (m/v) LiCl, the detection limit were lower. This method was applied to the determination of water quality control samples 201219 and 202508. The measuring results was basically in accordance with the certified value. Recoveries are between 95.7% and 97.2%. Determination of Lead and Manganese in water by ICP-OES with Lithium chloride as sensitizer was proved to be feasible.

Keywords Lithium chloride; inductively coupled plasma Optical emission spectrometry (ICP-OES); Pb; Mn

铅、锰是衡量地表水体水质的重要指标^[1]。电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 因其能同时测定多元素的优点得到了广泛应用^[2-5]。游宗保等^[6]采用铜试剂富集和

作者简介: 陈江 (1980—), 男, 本科, 工程师, 环境监测; Tel: 13819237201, E-mail: chemistryren@163.com
基金项目: 浙江省科技厅重点科研社会发展项目《南太湖前置库净化能力及保护技术研究》(项目编号: 2006C23070) 资助



IRIS/AP-ICP-OES 法同时测定地表水中的 Cu、Pb、Zn、Mn 和 Cd。ICP-OES 法直接测定铅的灵敏度相对别的元素较低,且成分复杂的地表水存在较强的基体效应。光谱载体和光谱缓冲剂在 ICP-OES 法测定重金属离子时常用于抑制基体效应,是一种补偿干扰效应的有效方法^[7]。有时光谱载体和光谱缓冲剂没有明显的界限,一种添加剂往往同时起缓冲剂和载体的作用。国外学者对光谱载体和光谱缓冲剂作了一些研究。Boumans 等^[8]在讨论 ICP 放电中附随物干扰效应时,曾提到光谱缓冲剂可以在测定主要或痕量成分时使用。国内学者对光谱载体和光谱缓冲剂的研究报道甚少。陈金忠等^[9]研究了硫和碘在激光光源等离子体中对发射强度的增强效应。LiCl 在 ICP-OES 中的应用未见报道。本文研究了 LiCl 增敏 ICP-OES 法测定 Pb 和 Mn 的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器及其工作条件

PE2100 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

测试时主要参数为:射频功率 1300 瓦;观测高度 15mm;载气流量 0.8L/min;进样量 1.5 mL/min;水平观测。

1.2 试剂

GSB07-1282-2000Pb 标准溶液 500mg/L(国家标准物质研究中心)

GSB05-1127-2000Mn 标准溶液 500mg/L(国家标准物质研究中心)

LiCl 优级纯(上海恒信化学试剂有限公司)

HNO₃ 优级纯(国药集团化学试剂有限公司)

Pb、Mn 水质控样,质控样编号分别为 Pb(201219)、Mn(202508),(国家环境保护总局标准样品研究所)

实验用水为美国米立博纯水机制得电阻率 18.2MΩ·cm 的超纯水

1.3 标准曲线绘制

配制 LiCl 含量分别为 0%、0.5%、1%、3%、5% (m/v) 的 Pb、Mn 标准系列,Pb、Mn 浓度均为 0、0.50、1.00、2.00mg/L,硝酸浓度均为 1% (v/v)。

1.4 实验方法

分别测定谱线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm、Pb I 217.000nm、Pb I 283.306nm、Pb II 220.353nm 处不同 LiCl 含量的谱线净强度。根据测定结果,选择净强度增强的谱线作为分析线,并确定合适的 LiCl 含量。在此基础上,进行方法可行性的论证,进行四项指标的检验(包括检出限、准确度、精密度和加标回收率)。

2 结果与讨论

2.1 LiCl 含量与谱线的选择



以 0% (m/v) LiCl 含量时各条谱线的标准曲线斜率为参照, 将 0.5%、1%、3%、5% (m/v) LiCl 含量时各条谱线的标准曲线斜率与之相比, 可观察各谱线的相对灵敏度的变化。各谱线的相对灵敏度随 LiCl 含量的变化情况见图 1。

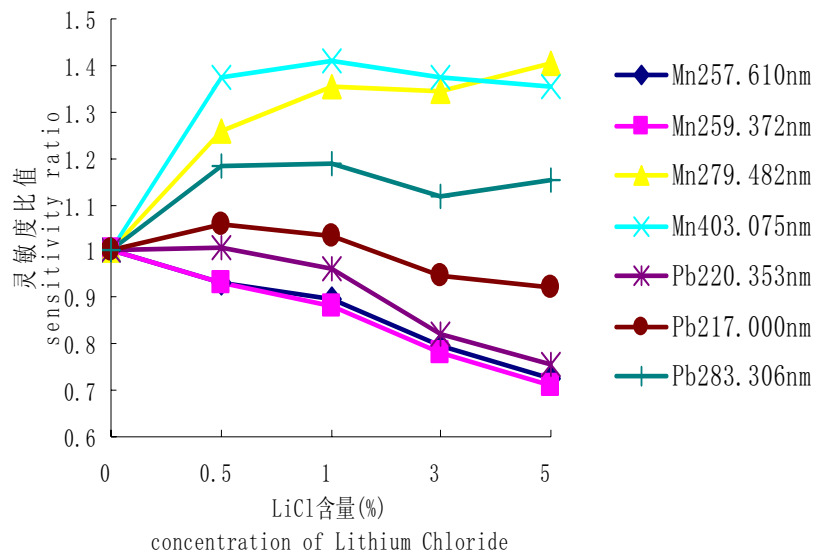


图 1 LiCl 含量对各谱线灵敏度的影响

Fig.1 Impact of LiCl concentration to various spectrum sensitivity

由图 1 可知, 1% (m/v) LiCl 的存在, 使原子线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 的谱线灵敏度有明显增强, 但 LiCl 含量大于 1% 后, 原子线灵敏度继续增强的幅度不大。离子线 Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm、Pb II 220.353nm 的灵敏度随着 LiCl 含量的增加不断减小。原子线 Pb I 217.000nm 的情况有点特殊, 0.5% (m/v) LiCl 使其谱线灵敏度略微增强, 之后随着 LiCl 含量的继续增大, 灵敏度不断减小。

综上, 选择 LiCl 含量为 1% (m/v), 选择测定谱线为 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm。

2.2 LiCl 对 Pb、Mn 测定的影响机理

待测元素的电离反应可用下式表示:



Li 是易电离元素, 它电离产生的电子能抑制待测元素的电离反应, 从而相对地增加待测元素中性原子浓度而降低离子浓度。LiCl 在水平观测时起到消除电离干扰的作用, 其作用与原子吸收光谱法中的消电离剂相似。

ICP-OES 中普遍存在的另一种效应是盐效应。辛仁轩^[10]指出, 随着溶液含盐量的增加, 溶液提升量及谱线强度逐渐降低, 其影响十分显著。用蠕动泵强制进样虽能降低溶液提升量的波动幅度, 但含盐量对进样效率及谱线强度的影响并不能消除。



因此, 在水平观测时, 由于 Li 电离产生的电子抑制了待测元素 Pb、Mn 的电离反应, 从而相对地增加了中性原子浓度而降低了离子浓度。因此, Pb、Mn 的原子线发射强度显著增强。而随着 LiCl 含量的增大, 盐效应体现得愈发显著, 离子线强度不断减弱, 而原子线由于 LiCl 的消除电离效应大于盐效应, 谱线强度仍有大幅度增强。结果如图 1 所示。

2.3 检出限

根据 2.1 的测定结果确定谱线与 LiCl 含量后, 分别测定不含 LiCl 与含 1% (m/v) LiCl 时的 Pb、Mn 空白溶液 20 次, 求得标准偏差, 比较两者的检出限。

标准曲线与检出限测定结果见表 1。

表 1 标准曲线及检出限

Table 1 Standard curve and detection limit

谱线 Spectrum	LiCl 含量 (m/v) % Concentration of LiCl (m/v) (%)	标准曲线 Standard curve	相关系数 Related coefficient	检出限 (ug/L) Detection limit (ug/L)
Mn279.482nm	0	$Y=323400X-1076$	0.9993	2.5
Mn279.482nm	1	$Y=437500X-832$	0.9996	2.0
Mn403.075nm	0	$Y=736500X-1609$	0.9999	0.8
Mn403.075nm	1	$Y=1039000X-1138$	0.9998	0.6
Pb283.306nm	0	$Y=45510X-825$	0.9996	15.1
Pb283.306nm	1	$Y=54050X-443$	0.9998	12.4

由表 1 可知, 1% (m/v) LiCl 的存在使 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 谱线的标准曲线斜率均比无 LiCl 时有提高。其中, Mn I 279.482nm 的斜率提高了 35%, Mn I 403.075nm 的斜率提高了 41%, Pb I 283.306nm 的斜率提高了 19%, 这说明 1% (m/v) LiCl 的存在使测定灵敏度提高了。各元素谱线测得的检出限比无 LiCl 时也都有不同程度的降低。

2.4 准确度与精密度

测定含 1% (m/v) LiCl 时水质控样 Pb (201219)、Mn (202508) 各六次, 计算测定值与保证值的偏差, 衡量准确度; 计算相对标准偏差 RSD, 以衡量精密度。准确度与精密度测定结果见表 2。

表 2 准确度与精密度

Table 2 Accuracy and precision

谱线 Spectrum	质控样保证值 (mg/L) Certificate values of QC (mg/L)	测定结果 (mg/L) Determination results (mg/L)	测定平均值 (mg/L) Average of determination (mg/L)	偏差 (%) Deviation	相对标准偏差 (%) (n=6) RSD (%)
Mn279.482nm	1.96	1.93, 1.95, 1.97 1.93, 1.95, 1.93	1.94	-1.0	0.77
Mn403.075nm	1.96	1.94, 1.93, 1.93 1.95, 1.95, 1.93	1.94	-1.0	0.46
Pb283.306nm	1.76	1.73, 1.75, 1.72 1.75, 1.75, 1.76	1.74	-1.1	0.79



由表 2 可见, Pb、Mn 水质控样的测定结果与保证值偏差较小, 且 RSD 较小, 说明 1%(m/v) LiCl 增敏测定 Pb、Mn 的精密度和准确度均令人满意。

2.5 加标回收率

测定地表水样 A 的浓度, 加入 Pb、Mn 标准溶液, 加标回收情况见表 3。

表 3 加标回收率

Table 2 Recovery of standard addition

谱线 Spectrum	样品 A 测定值 (mg/L) Determination results of sample A (mg/L)	加标量 (mg/L) Volume of standard addition (mg/L)	测定值 (mg/L) Determination results (mg/L)	回收率 (%) Recovery
Mn279.482nm	0.153	0.100	0.246	97.2
Mn403.075nm	0.153	0.100	0.244	96.4
Pb283.306nm	0.042	0.050	0.088	95.7

由表 3 可见, 1% (m/v) LiCl 增敏测定 Pb、Mn 的回收率均较理想。

3 结论

LiCl 是 ICP-OES 法测定 Pb、Mn 的良好载体。水平观测时, LiCl 的存在, 使原子线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 的谱线净强度与灵敏度有显著增强, 检出限均有不同程度的降低。1% (m/v) LiCl 增敏测定 Pb、Mn 的准确度、精密度和回收率均良好。综上, LiCl 增敏 ICP-OES 法测定水中 Pb、Mn 是切实可行的。

参考文献

- [1] GB/T 3838-2002 地表水环境质量标准[S].
- [2] 刘颖, 李景峰, 嘎日迪, 等. ICP-OES 法测定内蒙古地区六种沙生木本植物中金属元素[J]. 光谱学与光谱分析 (Spectroscopy and Spectral Analysis), 2006, 26 (2): 344-347.
- [3] 刘顺琼, 吕泽娥, 陈永欣, 等. 微波消解-等离子体发射光谱法测定锰矿石中硅铝铁磷[J]. 岩矿测试 (Rock and Mineral Analysis), 2007, 26 (3): 241-242.
- [4] 王本辉, 梁献雷, 彭西高, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定镁质耐火材料中次量及微量成分[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2009, 29 (2): 24-27.
- [5] 段旭川. 气态进样-电感耦合等离子体发射光谱法测定固体混合碱中的碳酸钠和碳酸氢钠[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2009, 29 (2): 45-48.
- [6] 游宗保, 罗建平, 陈建斌. 用 IRIS/AP-ICP-OES 法同时测定废水中的 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn[J]. 光谱实验室 (Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory), 2000, 17 (5): 599-601.



- [7] 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用 (Principle and application of Inductively coupled plasma spectrometry) [M]. 天津: 南开大学出版社, 1987. 216.
- [8] P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer. Studies of a radio frequency inductively coupled argon plasma for optical emission spectrometry—III. Interference effects under compromise conditions for simultaneous multi-element analysis[J]. Spectrochim. Acta, 1976, 31B: 355.
- [9] 陈金忠, 魏艳红, 郭庆林, 等. 光谱载体对激光光源等离子体中发射强度的增强效应[J]. 光谱学与光谱分析 (Spectroscopy and Spectral Analysis), 1997, 17(6): 36-39.
- [10] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析 (Analysis of Inductively coupled plasma-Optical Emission Spectrometry) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 156.



ICP-OES 径向观测与轴向观测直接测定尿铅含量的方法分析

邓亮¹ 吉莉丽²

1. 江西省上栗县疾病预防控制中心 337009

2. 江西省南昌铁路局疾病预防控制中心 330003

摘要 目的 建立利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 直接测定尿中元素铅含量的方法, 并通过径向观测与轴向观测的比较选取最优观测条件。**方法** 取采集的尿样, 用浓硝酸冷消解后, 分别在径向观测与轴向观测条件下用 ICP-OES 法直接测定尿中铅含量。**结果** 轴向观测检测限 0.0045mg/L, 相对标准偏差 1.26%, 加标回收率: 100-102%, 相关系数: 0.9999; 径向观测检测限 0.0105 mg/L, 相对标准偏差 1.18%, 加标回收率: 84.7-83.9%, 相关系数: 0.9998。结论: ICP-OES 在轴向观测条件下, 直接测定尿铅的方法, 样品前处理简单, 检出限低, 线性范围宽, 准确度高、重现性好, 适用职业卫生体检尿铅的大批量的快速检测。

关键词 尿铅; ICP-OES 方法; 径向观测; 轴向观测;

由于职业性接触铅及其化合物, 在无安全操作环境及不注意加强个人防护的条件下, 会引起铅中毒, 因中毒程度不同, 有不同的临床表现, 通常呈隐匿发展过程。工业性铅中毒在我国占慢性中毒首位, 接触铅的行业和工种主要有印刷, 蓄电池, 电焊, 化工等⁽¹⁾。尿铅是反映近期铅吸收量的重要指标, 尿液中的铅元素浓度与机体中浓度具有一定的相关性, 同时人体尿液的采集相对容易, 前处理简单⁽²⁾。常规尿铅的测定需要对样品进行消解或加入基体改进剂, 不能适应大批量体检的快速检测。再者, 在应用 ICP-OES 方法检测元素时, 通常在认识和习惯上将“单纯”些的样品采用轴向观测, “复杂”些的样品采用径向观测。径向观测和轴向观测各有特点, 轴向观测采光效率高、检测限好, 但是基体干扰大; 径向观测采光效率不如轴向观测, 同样条件下检测限也不如轴向观测, 但基体干扰较小。如何选取合适的观测方式, 获得更加精准的结果, 本实验室通过现场采集受检者的晨尿后, 立刻加入硝酸, 冷消解后, 直接上机测定尿中铅含量, 并在径向观测与轴向观测方法上进行了比较分析。

1 材料与方法

1.1 仪器与工作参数

PerkinElmer7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱光谱仪。铅元素测定波长选择, 仪器推荐的最优化波长 340.458nm; 射频功率 1.3 kW; 等离子体气体流量 15L/min; 辅助气体流量 0.2 L/min; 雾化器气体流量 0.8 L/min; 泵流量 1.5ml/min; 读数延迟时间 50S; 等离子观测方式: 轴向与径向。

1.2 试剂与标准品



铅标准溶液浓度为 1000 mg/L（钢铁研究总院分析测试研究所）。使用前用 5% HNO_3 溶液（与样品消解的浓度一致）逐级稀释成标准系列。硝酸为优级纯，所有实验用水均为一级超纯水。

1.3 样品的采集与处理

集中组织体检者（职业卫生体检，告知采样前一天建议素食）采集晨尿后，取 30ml 立刻加入 2ml 浓硝酸，室温静置，冷消解 5 小时以上，取上清液直接上机检测。采样与实验所有器皿均用 5% HNO_3 溶液浸泡过夜，超纯水冲洗。

1.4 测定与计算

标准曲线测定，线性范围：参考当地本底值及国家限值在 0.01—1.00mg/L；样品经硝酸冷消解后直接上机检测，分别在径向观测与轴向观测条件下，用 ICP-OES 法做标准曲线并测定尿中铅含量。同时做试剂空白。

由标准曲线浓度与对应的发射强度，计算出回归方程，在由回归方程计算出测定尿样浓度（mg/L）及试剂空白的浓度（mg/L），最终尿样浓度值减去试剂空白的浓度值为样品尿铅含量。若尿样需要稀释再乘以稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线，线性范围，检测限与精密度实验

取一定量铅标准溶液，用 5%的硝酸配制成浓度分别为：0.01 mg/L, 0.05 mg/L, 0.10 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L 的标准溶液，分别在轴向和径向观测条件下测定，绘制标准曲线，实验表明在方法的线性范围内，轴向和径向观测条件下铅元素含量与信号强度均呈线性关系；平行 10 次重复测定 5% HNO_3 溶液，以 3 倍的标准差所对应的浓度值为最低检出限；平行 7 次重复测定同一件尿样，计算出相对标准偏差（RSD）（见表 1）

表 1 尿中元素铅的标准曲线检测限精密度实验结果

观测方式	线性范围 (mg/L)	相关系数	检测限(mg/L)	RSD (%)
轴向观测	0.01-1.00	0.9999	0.0045	1.26
径向观测	0.01-1.00	0.9998	0.0105	1.18

2.2 回收率试验

在尿样中加入与样品等量的铅标准溶液，0.10 mg/L 和 0.20 mg/L 测定，计算回收率（见表 2）

表 2 尿中元素铅的回收率实验结果

观测方式	序号	本底值 (mg/L)	添加水平 (mg/L)	测得值 (mg/L)	回收率 (%)
轴向观测	1-1	0.019	0.1	0.121	102.0
	1-2	0.013	0.2	0.214	100.0
径向观测	2-1	0.015	0.1	0.862	84.7
	2-2	0.006	0.2	1.684	83.9



3 结 论

从实验结果表明采用 ICP-OES 法直接测定尿中元素铅，具有简单易行（无需消化，冷消解），快速（当天就可以出结果）的优点，通过对轴向和径向观测不同条件的实验比较，在用 ICP-OES 法直接测定尿中元素铅时，采用轴向观测可以得到更加准确的结果。

参考文献

- [1] 何国平，杨华. 职业卫生技术服务实用指南（J）江西高校出版社. 2008. 10.
- [2] 骆胜超，谭彩芹。体内微量元素的检测（J）. 孝感学院学报. 2004，24（3）：29-32.



用 ICP-OES 法测定高纯金属中多种微量元素方法的研究

肖艳玲 丁芳芳 吕大超

安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖, 241000

摘 要 使用 ICP-OES 法快速测定特种钢 T616 中杂质元素铬、锰、镍、钼、钨、硅、磷、钒、铅、铋、铊的含量以及紫铜样品中磷、锌、锡、镍、砷的含量。将样品采用适当的方法完全溶解后, 利用电感耦合等离子体发射光谱法进行测定。对仪器测试条件及元素谱线等进行校准和优化, 对基体干扰及方法的准确度和精密度进行研究, 并对照国家标准含量值进行验证。

关键词 ICP-OES、T616 特种钢、紫铜、微量元素

Study on determination of trace elements in the sample metal method by ICP-OES

XIAO YanLing DING Fang fang LV Da chao

College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal university, wuhu 241000, China

Abstract The determination method of Cr, Mn, Ni, Mo, W, Si, P, V in special steel T616 and P, Zn, Sn, Ni in nicked-based copper by ICP-OES was studied. The analysis condition, sampling preparation, and correction of calibration curves were discussed. Using the appropriate acid to dissolve the metal method into solution, then directly injected into the plasma flame for measure. Selecting the suitable background correction method and optimum wavelength of every elements. The experiments of interference by co-existing elements were carried out. The interfering coefficient method was employed to correct matrix effects and interference occurring among the elements determined. The same trade-mark standard samples were used as upper standard, the accuracy and precision of the method were estimated.

Keywords ICP-OES; special steel; red copper; micro-element

引言

特种钢由于组织结构的特殊性而使其具有优异性能, 强度高、硬度大、良好的可塑性、韧性、耐磨、耐腐蚀等。例如铬有很高的化学稳定性, 当铬含量超过 11.7% 时, 能使合金的电极电位明显提高, 从而有效地阻止了合金的进一步氧化。在铬钢中加入镍, 可提高合金在非氧化性介质中的耐腐蚀性能。但极少量的杂质元素如铅、铋、铊的存在会严重影响特种钢的强度和硬度, 产品性能降低; 纯铜金属优异的导电性能也使其成为电气工业的主角。但微量的磷、砷等存在会影响纯铜的组织结构, 降低铜的导电率、延展性所以测定特种钢中微量元素含量对了解和控制产品性质有重要意义。



电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES），具有检出限低、准确度高、线性范围宽并且同时测定多种元素等优点，已成为分析这类样品的重要方法。

本方法使用 Optima5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪，经对多项仪器条件进行优化、选择，对样品制备进行改进，与其他方法相比，准确度高，可应用于多种金属样品中多元素的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Optima5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪（美国 Perkin Elmer 公司），控温电热板，浓硝酸（优级纯），浓盐酸（优级纯），双氧水，氢氟酸，石英亚沸水，芜湖新联造船厂的 T616 钢样，紫铜样。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

特种钢 T616 样品制备

取 0.015g 左右的工厂钢样品三份至钢铁容量瓶中，分别加入到王水、王水+过氧化氢、王水+氢氟酸三种混合酸液中，高温溶解后用 4%硝酸定容至刻度。同时另取两个钢铁容量瓶和一个聚四氟乙烯烧杯，在相同实验条件下，加入等量的酸作为试剂空白，用 4%硝酸溶液定容至终点，因特种钢中 Ni 含量较高，仍不在测定范围内，需另外稀释 5 倍。

紫铜样品制备

称取 0.5g 左右的紫铜样共 25 个，另加两个作为试剂空白，向每份紫铜样中先加入 10ml 王水，在控温电热板上加热，在通风橱中进行，控制电压在 150V 左右，待王水蒸完后，再加入 10ml 王水，继续蒸发至完全，加入 1.5ml 浓硝酸，用二次水定容至 50ml。

金属样品测定

在 Optima5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）设置测定条件。按顺序依次将标准空白，试剂空白，标准溶液和处理好的试样溶液进行测定，在仪器最佳工作条件下，根据元素特征谱线的强度，测定试样中微量被测元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

等离子体原子发射光谱仪的工作参数对分析性能（如检出限、精密度、准确度和动态范围等）有影响，因此，需要综合考虑，选择合适的发射功率、气体耗量、进样量、高灵敏度和测量稳定性、辅助气流量、雾化效率等因素，以达到最佳的分析条件，以背景等效浓度值为参考指标，分别改变等离子体原子发射光谱仪的高频功率、载气流量和观测高度等主要参数，研究这些参数的变化对仪器分析性能的影响（见表1）。



表 1 仪器最佳工作条件

输出功率 W	冷却气 L/min	雾化气 L/min	辅助气 L/min	冲洗时间 S	积分时间 短波长、长波长		提升量 ml/min
1300	15	0.8	0.5	50	10	5	1.65

2.2 分析谱线的选择

经扫描每条谱线的光谱图，剔除基体存在干扰和元素间有相互干扰的谱线，保留不受干扰或干扰较小且信噪比高的灵敏线作分析线。选定各元素的分析谱线（见表 2）。

表 2 分析谱线波长

元素	Cr	Mn	Ni	Mo	W	Si	P	V	Zn	Sn
波长	267.7	257.6	341.4	203.8	207.9	288.1	178.2	290.8	213.8	235.4
λ /nm	283.5	259.3	231.6	204.5	239.7	251.6	213.6	309.3	334.5	283.9

2.3 背景校正

在分析线附近的干扰线可能对分析线形状产生影响。就背景的分布形式而言，有以下几种类型：平坦背景、线性斜坡背景、曲线背景。空白背景校正是常用的校正背景的方法，就是把所有的干扰因素都作为空白值（即对不含待测元素的样品进行分析而得到的分析结果）予以消除，因此背景校正能够提高分析的准确度。根据通过等离子体原子发射光谱仪扫描得到的分析线和干扰线的轮廓谱图决定采用单点法还是双点法（在分析线两侧选择的背景测量点的数量）对被分析元素的分析线进行背景校正，以保证在铜分析线和锡分析线上没有杂散的光谱信号。本仪器测得的元素分析线轮廓图左、右对称，所以选择采用两点校正法，为获得最好的检出限，以分析线轮廓图最低点作连续背景的背景扣除。

2.4 溶剂酸的种类及用量

电感耦合等离子体光谱法以水溶液进样，采用常规气动雾化进样方式。分析过程如下：被分析样品由载气（氩气）带入雾化系统，分析样品被雾化后以气溶胶的形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气氛中，样品被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线。被测元素的原子化效率越高，即被原子化的数目越多，灵敏度越高。

溶剂酸的种类及其浓度不仅对被测试溶液的雾化效率有影响，还会影响被测试溶液的物理性质（如被测试溶液的粘度不同，会影响样品的提升量；被测试溶液的表面张力不同，会影响气溶胶雾滴直径的大小），使样品的喷雾效率或待测元素的喷入速度发生变化，从而影响原子发射强度的变化。因此必须选择适当的溶剂酸及其浓度。

查阅相关盐酸、硝酸和硫酸对铜、锡测定的影响后，结果表明，以硝酸作为介质，当锡含量高时，析出 β 偏锡酸，试样不溶解；以盐酸作为介质，锡极易溶解，但是有些不活泼的金属不溶解；硫酸粘稠，雾化效率低；过氧化氢是弱酸性的氧化剂，在较低温度下即可分解出高能态活性氧，共用时，可以提高混合液的氧化能力；同时硅易溶解于氢氟酸中，因此检测特种钢中的金属微量元素时，采用多种酸溶解做对照试验，并比较其效果。

2.5 基体的干扰及其消除



按照1.2的试验方法测量光谱强度值，并与相同条件下，不加金属基体，只加标准溶液的同样试验所得光谱强度值进行比较。结果表明，有基体存在和无基体存在的标准工作曲线存在差异，证明实验过程中有一定的基体干扰。通过对分析线、高频强度、载气流量和观测高度进行优化并校正背景后，能减少化学干扰，而物理干扰主要来自试剂，依次对空白、标准溶液、样品溶液进行测定，采用仪器软件自动扣除试剂空白信号，可消除试剂对测定元素的影响。

3 检测结果分析（见表3、表4）

表3 T616 钢样测得结果

质量分数 (%)	样 1 (王水)	样 2 (王水+过氧化氢)	样 3 (王水+氢氟酸)	样 4 (稀释 5 倍)	国标值
Cr	0.048	0.046	0.047	—	11.0-13.0
Mn	1.256	1.308	1.278	—	0.50-0.10
Ni	0.003	0.003	0.002	—	0.50-1.10
Mo	0.003	0.001	0.001	—	0.75-1.25
W	0.004	0.003	0.002	—	0.70-1.25
Si	—	—	1.150	0.510	≤0.50
P	0.006	0.006	0.007	—	≤0.035
V	—	0.035	0.032	—	0.20-0.40

表 4: 紫铜样测量结果

元素	标准值	平均值	相对标准偏差
Zn	0.003-0.0350	0.003	3.95%
Sn	0.0001-0.0018	0.001	1.55%
Ni	0.002-0.0034	0.004	0.77%

P 元素波长在远紫外区，易被空气中的氧气，水汽，二氧化碳等吸收，光学室需在高纯氩下测量，因实验室条件所限，没有进行多次测定。

将特种钢中各元素测得结果于标准值进行对比，可知，厂商送来的待分析钢样并非特种钢，而是普通的锰钢。同时，钢样在王水与过氧化氢混合酸中溶解效果最好，测定结果也较理想。

通过回收精密度试验验证，表明此方法的准确度高，精密度好。

实验结果表明，本方法快速、准确，可以为产品研发，材料的应用、性能检测及制备等提供可靠的技术支持。

参考文献

[1] 雷宏田, 郝艳红. 用电感耦合等离子体发射光谱法测定铝锡合金中的铜和锡. [J] 汽车工艺与材料, 2010. (11): 68-70



- [2] 叶晓英, 李帆. ICP-OES 测定镍基高温合金中主量与杂质元素分析技术. [J] 材料工程, 2002 .12 (5): 23-24
- [3] 林丽华, 李洁云, 张伟超. ICP-OES测定铁矿石硅、磷、锰、砷、锌的研究. [J] 冶金丛刊, 2003. 8(4): 13-15
- [4] 王志, 周方钦, 沈真. ICP-OES法测定钢中钒、钛. [J] 冶金分析, 2005, 2 (1): 66-68
- [5] 杨毅. ICP-OES 在冶金分析中的应用. [J] 云南冶金, 2007, 36 (4): 98-100
- [6] 王静萍. ICP-OES法测定铜矿石中的主次成份的研究. [J] 山西师范大学学报(自然科学版), 2001, 15(1): 50-53
- [7] 菅豫梅, 王 培. ICP-OES法快速测定金属钴粉中的九种杂质元素. [J] 湖南有色金属, 2009, 25(6): 57-61
- [8] 吴云, 熊晓丽. ICP-OES法测定稀土镁合金(ZM6)中钕、锌、铅、铁、硅元素. [J] 分析测试技术与仪器, 2003, 9(4): 251-253
- [10] GB/T 21652-2008 铜及铜合金线材, TU2紫铜, [S]



微波消解—ICP-OES 测定钨钴基硬质合金中 钴镍铁铌钽钒铬

成勇

攀钢集团研究院有限公司,

钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000

摘 要 采取高压密闭微波加热方式, 以硝酸和磷酸 ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 5 : 1$) 消解钨钴基硬质合金样品, 用水定容后直接以电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定 1~10%Co 以及 0.005~1%Fe、Nb、Ta、V、Cr、Mo、Ni 的含量。考察了试剂组成、配比以及微波控制参数等最佳消解条件, 建立了一套微波消解—无机试剂络合稳定高钨基体的样品消解方法, 避免了因钨酸沉淀析出而导致部分待测元素损失和有机络合剂对光谱测定的干扰影响。结果表明: 样品采用以 5 min 升温至 130℃ 并保持 5 min, 再以 5 min 升温至 190℃ 并保持 15 min 的控制参数的消解效果较好; 试验优选的元素分析谱线、ICP 测定参数以及基体匹配和同步背景校正法消除了高钨基体的影响和光谱干扰, 确保了方法检测性能。背景等效浓度 5 $\mu\text{g/L}$ (Nb)~18 $\mu\text{g/L}$ (Fe), 元素检出限 4 $\mu\text{g/L}$ (Nb)~13 $\mu\text{g/L}$ (Fe), 用于测定上述合金或杂质元素, RSD<3%, 回收率 97.0%~103.5%, 与国家标准方法检测结果对照一致。

关键词 ICP-OES; 微波消解; 钨钴基硬质合金; 碳化钨; 钴; 镍; 铁; 铌; 钽; 钒; 铬;

Determination of cobalt nickel chromium iron niobium tantalum and vanadium in the tungsten carbide hard alloy by microwave digestion - inductively coupled plasma Optical emission spectrometry

CHENG Yong

PanGang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, china

Abstract Used nitric acid and phosphoric acid ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 5 : 1$) as the digestion reagent, and by taking high-pressure sealed microwave heating ways to achieve the tungsten-cobalt or tungsten-nickel tungsten carbide hard alloy sample digestion, after was diluted with water to volume, using inductively coupled plasma Optical emission spectrometry (ICP-OES) direct determination of 0.005 to 10 % Co, and 0.005 ~ 1% Fe, Nb, Ta, V, Cr, Mo, Ni concentration levels. Study the best digestion conditions, including reagent composition and ratio, and microwave control parameters, etc., in order to establish a microwave digestion - inorganic complexation reactions and stability of tungsten matrix sample digestion method, avoided because of tungstic acid deposition resulting in some loss of analyte and organic complexing agents on the impact of interference spectrometry. The results showed that: the sample using the 5 min heating to 130℃ and keep 5 min, then heated to 190℃ 5 min and 15 min



of the control parameters to maintain the digestion is better. By optimizing elemental analysis line, ICP measurement parameters and matrix matching and synchronization of background correction method to eliminate the high tungsten matrix effects and spectral interference, ensure the method of detection performance. Background equivalent concentration of $5\mu\text{g/L}$ (Nb) $\sim 18\mu\text{g/L}$ (Fe), elements of the detection limit of $4\mu\text{g/L}$ (Nb) $\sim 13\mu\text{g/L}$ (Fe), for the determination of impurities in the alloy or elements, RSD $<3\%$, recovery $97.0\% \sim 103.5\%$, the test results in control consistent with the national standard methods.

Keywords inductively coupled plasma Optical emission spectrometry (ICP-OES); microwave digestion; Tungsten carbide hard alloy; WC; cobalt; nickel; iron; niobium; tantalum; vanadium; chromium;

钨钴基钨基硬质合金是一种非常重要的功能材料,硬度与金刚石相近,广泛应用于宇航、核能、船舶汽车、电子电气、石油化工、金属加工及机械制造等军工与民用领域,主要以碳化钨粉为原料,钴为粘结剂,在真空或氢气还原炉中烧结而成的粉末冶金产品。钨基材料检测方法多有报道,光度法或重量法等化学方法、AAS、ICP-OES、ICP-MS 以及 XRF 等^[1-9]均有大量应用。目前钨基材料多以氨水-柠檬酸铵、氨水-酒石酸或草酸-过氧化氢、氢氟酸-硝酸等试剂组合进行样品消解,但此类方式用于消解钨钴基硬质合金则比较困难,而且使用有机试剂导致对 AAS、ICP-OES 等干扰严重,使用大量氢氟酸则易腐蚀检测仪器,并且钨酸沉淀析出导致部分待测元素因吸附包裹或共沉淀而损失导致检测结果偏低。本文建立了微波消解-ICP-OES 测定钨钴基硬质合金中杂质元素铁铌钽钒铬镍和合金元素钴的分析方法,采用微波加热方式以硝酸-磷酸消解样品,依靠磷酸络合作用避免高钨基体产生沉淀析出,解决了使用有机络合试剂对光谱测定的干扰,方法通过优选分析谱线、仪器参数以及采取基体匹配和同步背景校正等措施消除高钨基体效应和光谱干扰等影响,方法操作简便快捷,流程短步骤少,人为因素少,技术性能指标优良。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Mars-5 微波密闭消解系统; Optima5300DV 全谱直读等离子体发射光谱仪; Elix 纯水机。

光谱纯 Co、Ni、Fe、Nb、Ta、V、Cr、Mo 金属或氧化物,并配制成浓度为 1.0000 mg/mL 的单元素标准储备溶液;

HNO_3 , H_3PO_4 为优级纯,高纯金属钨 ($>99.99\%$);

1.2 仪器工作条件

微波控制参数:斜坡升温且压力 800 psi 以下,首先以 5 min 升温至 130°C 并保温 5 min ;然后再以 5 min 升温至 190°C 并保温 15 min 。

ICP 光谱仪工作条件:高频发射功率 1300 W ,等离子气 15 L/min ,辅助气流速 (Ar) 0.2 L/min ,雾化气流速 0.8 L/min ,蠕动泵流速 1.5 mL/min ,观察高度 11.5 mm ,测定积分时间 $1-5\text{ s}$ 。



分析谱线: Co 231.160 nm, Cr 206.149 nm, Ni 232.003 nm, Nb 309.418 nm, Fe 240.666 nm, Ta 240.063 nm, Mo 204.598 nm, V 310.230 nm。

1.3 实验方法

称取 0.1000g 试样于微波消解罐中,沿罐壁滴加 1.0mL H_3PO_4 和 5.0mL HNO_3 ,用约 15mL 水冲洗罐壁,送入微波消解炉内,按 1.2 所述微波消解程序设置并进行微波加热消解。消解完成后将试液冷却至室温,转移至 100mL 容量瓶中,水稀释至刻度,混匀。于 1.2 所述 ICP 光谱仪器工作条件下,在等离子体原子发射光谱仪上进行测定。

2 结果与讨论

2.1 消解试验

钨基硬质合金通常不溶于盐酸、硝酸、硫酸,虽溶于硝酸—氢氟酸,但钨酸沉淀析出导致部分元素回收率偏低,结果准确性差。常用过氧化钠—酒石酸、浓氨水—柠檬酸铵、浓氨水—酒石酸、硫酸—硫酸铵或硫酸—磷酸、焦硫酸钾—高氯酸—柠檬酸—过氧化氢等试剂组合消解含钨样品,通过有机络合反应避免析出钨酸沉淀。此类方法由于溶液组成复杂,盐类浓度高,有机试剂光谱干扰严重,以及氨水、过氧化钠等碱性介质不适宜 ICP—OES 测定。

本文试验研究了 1.2 与 1.3 所述钨钴基硬质合金样品消解方法和微波控制参数。通过在微波电磁辐射和高压密闭状态下,硝酸氧化分解钨基硬质合金中碳化钨基体和共存组分,同时磷酸与钨络合反应,确保基体元素钨以络合物离子形态存在于溶液中,避免黄色钨酸沉淀析出,杜绝了因沉淀包裹、吸附或共沉淀现象而导致待测元素的损失。

试验表明 0.1 g 钨钴基硬质合金以 1.0mL 磷酸和 5.0mL 硝酸在微波加热条件下可快速完全消解,基体及杂质全部以离子形态进入溶液,无钨酸沉淀产生,试液组成简单、盐类浓度低、酸度小,未使用强腐蚀性的 HF,磷酸浓度仅 1%,大大降低了对 ICP 测定的影响。

2.2 光谱干扰和分析谱线选择

由于未分离除去钨钴基体,逐一试验了钨钴等对分析谱线的影响情况,避免选择受到钨、钴元素光谱干扰的谱线用于对杂质的测定。

试验表明部分谱线受到钨基体严重光谱干扰,在谱线检测区域内钨干扰峰与待元素测量峰完全或部分重叠,检测信号为钨干扰谱线与待测谱线强度之和,因此这部分谱线在本方法中不可选用。例如, W237.860nm 对 Co237.862nm、W267.728nm 对 Cr287.716nm、W234.340nm 对 Fe234.349nm、W239.571nm 对 Fe239.562nm、W259.842nm 对 Fe259.837nm、W221.630nm 对 Ni221.647nm、W616.342nm 对 Ni316.340nm、W292.513nm 对 V292.464、W226.220nm 对 Ta226.230nm 产生严重的光谱重叠干扰。部分谱线也受到合金元素钴的光谱干扰,如 Fe238.184nm 受 Co238.175nm 重叠干扰,不能用作测定钨钴基硬质合金中铁分析线。

个别谱线虽然旁边存在钨干扰峰,但两个峰的主体部分基本上没有重叠。通过微调积分区域,将钨干扰峰排除在分析谱线信号检测范围以外,并且背景校正位置避开钨干扰峰即



可消除其影响或采用谱线拟合技术均可消除干扰影响。如, Co226.616nm、Co238.892nm、Cr287.716nm、Fe261.187nm 分别受 W228.629nm、W238.908nm、W267.728nm、W261.219nm 旁峰影响, 仍可选作分析谱线。

通过试验, 为各待测元素优选了没有受到基体钨和共存组分影响的分析谱线, 见 1.2。

2.3 校准曲线

为消除高浓度钨以及磷酸等的基体效应影响, 方法采取了基体匹配和同步背景校正方式。以高纯金属钨按 1.3 消解处理步骤制备钨基试剂溶液, 作为校准曲线的空白校正溶液和基体匹配底液, 然后在基体匹配底液中加入各待测元素的标准溶液, 配制成被测元素浓度为 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.4, 1.0 % 以及 5% 和 10% (仅 Co), 并且与钨钴基硬质合金样品溶液具有相近钨基体和磷酸等试剂组成的系列校准溶液。测定该系列校准溶液, 绘制被测元素校准曲线, 试验表明校准曲线的线性关系较好, 线性相关系数 $r \geq 0.9993$ 。

2.4 背景等效浓度以及检出限

用高纯金属钨粉 ($\geq 99.99\%$) 按试验方法 1.3 项进行消解处理成纯试剂基体空白溶液, 测定其浓度值以计算方法的背景等效浓度, 并且连续平行测定 11 次, 标准偏差 3 倍作为方法元素的检出限。结果见表 1。

表 1 背景等效浓度以及元素检出限 ($n=11, k=3$)

Table 1 The background equivalent concentration as well as

element detection limit		$\mu\text{g/L}$
元素	背景等效浓度	检出限
Element	BEC	Detection limits
Co	16	7
Cr	12	13
Ni	8	8
Nb	5	4
Fe	18	13
Ta	7	8
Mo	17	7
V	14	8

表 1 可见, 背景等效浓度 $5 \mu\text{g/L}$ (Nb) $\sim 18 \mu\text{g/L}$ (Fe), 表明钨基体及消解试剂的空白本底值低, 对检测影响小; 元素检出限 $4 \mu\text{g/L}$ (Nb) $\sim 13 \mu\text{g/L}$ (Fe), 可满足测定微量杂质的需要。

2.5 方法精密度

任选三个钨基硬质合金试样, 按实验方法平行制备 8 份溶液进行测定, 对测定结果进行数理统计, 计算出相对标准偏差, 结果如表 2 所示。

表 2 方法的精密度试验结果 ($n=8$)

Table 2 The accuracy experiments results of method

元素 Element	钨基硬质合金样品 1		钨基硬质合金样品 2		钨基硬质合金样品 3	
	测定平均值	相对标准偏差	测定平均值	相对标准偏差	测定平均值	相对标准偏差
	Average w/%	RSD /%	Average w/%	RSD /%	Average w/%	RSD /%
Co	0.027	2.88	6.23	0.713	0.372	2.37
Cr	0.009	2.97	0.013	1.57	0.088	0.86
Fe	0.030	2.49	0.033	2.21	0.031	2.49
Mo	0.003	4.46	0.002	3.09	0.010	2.70
Ni	0.002	4.39	0.002	3.92	0.0226	2.52
Ta	0.007	3.83	0.137	1.06	0.021	2.07
V	0.017	2.63	0.051	1.38	0.024	2.44
Nb	<0.001	/	<0.001	5.38	<0.001	/

表 3 可见：被测元素 $\geq 0.005\%$ 的相对标准偏差 $< 3\%$ ，表明方法精密度较好，可满足钨基硬质合金中微量杂质和常量合金元素测定的需要。

2.6 方法的回收率

按照实验方法，对实际钨基硬质合金试样进行分析，并进行加标回收试验，结果见表 3。

表 3 回收率试验结果

Table 3 Recovery test results

元素 Element	钨基硬质合金样品 4				钨基硬质合金样品 5			
	测定值	加标量	测得总量	回收率	测定值	加标量	测得总量	回收率
	Found w/%	Added w/%	Total found w/%	Recovery /%	Found w/%	Added w/%	Total found w/%	Recovery /%
Co	0.3697	0.0800	0.4515	102.25	0.0098	0.0200	0.0295	98.50
Cr	0.1088	0.0800	0.1899	101.38	0.0128	0.0200	0.0333	102.50
Fe	0.0112	0.0080	0.0195	103.75	0.0330	0.0200	0.0524	97.00
Mo	0.0087	0.0080	0.0165	97.50	0.0014	0.0200	0.0211	98.50
Ni	0.0226	0.0800	0.1001	96.88	0.0016	0.0200	0.0221	102.50
Ta	0.2289	0.0800	0.3078	98.63	0.0077	0.0200	0.0275	99.00
V	0.0004	0.0080	0.0085	101.25	0.0510	0.0200	0.0717	103.50
Nb	0.0005	0.0080	0.0085	100.00	0.0002	0.0200	0.0200	99.00

从表 4 可见，方法测定各待测元素回收率在 97.0%~103.5%之间，方法检测结果准确可靠，具有较好准确性。

2.7 分析结果对照试验

使用本文方法（ICP-OES）对钨基硬质合金产品进行检测分析，然后再采用 F-AAS 测定铁（GB/T20255.4-2006）以及 XRF 测定钴镍铬钽铌钒（GB/T26050-2010），不同方法结果对照见表 5。



表 4 不同分析方法检测实际样品结果对照 w/%

Table 4 Different analysis method examination actual sample

元素 Element	result comparison (w/%)					
	钨基硬质合金样品 6		钨基硬质合金样品 7		钨基硬质合金样品 8	
	本文方法 paper method	对照方法 control method	本文方法 paper method	对照方法 control method	本文方法 paper method	对照方法 control method
Co	5.900	6.100	6.010	6.030	6.040	6.080
Ni	0.019	0.016	0.016	0.015	0.030	0.027
Fe	0.012	0.020	0.020	0.024	0.0095	0.010
Cr	0.105	0.115	0.109	0.116	0.120	0.118
Ta	0.130	0.140	0.132	0.140	0.145	0.140
Nb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
V	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

从表 4 可见本方法测定结果与 FAAS、XRF 国家标准方法较为一致,表明本方法准确可靠。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. 硬质合金化学分析方法. [S]. GB/T 20255-2006.
- [2] 中华人民共和国国家标准. 硬质合金 X-射线荧光光谱法测定金属元素含量 熔融法 [S]. GB/T26050-2010.
- [3] 杨秀环, 李子先, 唐宝英, 张展霞等. GFAAS 直接法测定钨产品中杂质元素[J] 中山大学学
报 (自然科学版), 1998 Vol. 37(3): 85-90.
- [4] 杨秀环, 汪丽, 唐宝英, 张展霞等. ICP-OES 直接测定钨产品中杂质元素[J] 光谱学与光
谱
分析 (Spectroscopy and Spectral Analysis), 1998 Vol. 18(5): 576-579.
- [5] 范健, 黄进宇, 邹玫玫. ICP-OES 测定高纯钨中杂质元素[J] 中南工业大学学报, 1999
Vol. 30(1): 71-73.
- [6] 于文红. ICP-OES 法测定钨合金中镍、钴、铁、锰时酸度的影响[J] 光谱实验室 (Chinese
Journal of Spectroscopy Laboratory), 1994 Vol. 11(2): 52-56.
- [7] 钟道国 潘建忠等. 高纯钨中杂质的 ICP-MS 测定方法研究[J]. 中国钨
业, 2009, 24(1): 43-46
- [8] 时军波. X 射线荧光光谱法测定钨铁合金 (粉末) 中的钨, 铁, 硅, 锰, 铜[J]. 化学
分析计量, 2000, 9(4): 20-21
- [9] 唐华应, 方艳, 刘惠丽, 张映霞. 电感耦合等离子体发射光谱测定钨铁合金中铅锡铋[J].
冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2007 Vol. 27 (12): 43-45.



电感耦合等离子体发射光谱测定硅质耐火材料中硼

徐晓云 杨竞 刘军 贾德华 刘彦东

中冶建筑研究总院有限公司建筑工程检测中心, 北京 100088

摘 要 本文介绍了以 ICP-OES 法测定硅质耐火材料中硼的方法。以水和甘露醇溶解硅质耐火材料中的硼, 分析谱线 249.677nm, 以 ICP-OES 进行测定, 方法的回收率在 94.00 %~102.00 %间, 相对标准偏差小于 3 %, 测定结果与滴定法获得的结果相吻合, 建立了一种新型、便捷、可靠的测定硅质耐火材料中硼的方法。

关键词 硼; ICP-OES; 硅质耐火材料

硅质耐火材料是以二氧化硅为主要成分的耐火制品, 属于酸性耐火材料, 具有良好的抗酸性渣侵蚀的能力, 荷重软化温度高 (1640~1680℃), 导热性好, 砌筑气密性和结构强度优良。目前, 硅质耐火材料主要用于砌筑工作温度长期高于 600℃的炼焦炉、玻璃熔窑、高炉热风炉和陶瓷用隧道窑的拱顶等。含硼耐火材料是近年来出现的一种新型产品, 加入适量 B 可以提高耐火材料的抗氧化性能^[1-3]。硅质耐火材料中 B 的掺量约 0.1~1%, 加入的 B 与耐火材料中的残余石英及其他氧化物生成粘性的液态玻璃体, 分布在耐火材料的基质和间隙里, 使得结构更加紧密, 从而降低显气孔率和渗透性^[4], 增强了耐火材料抗碱性熔融金属的侵蚀性, 提高熔窑的使用寿命。

耐火材料中 B 的测定方法, 国内外报道不多, 已发表的相关方法有离子选择电极法^[5]、碱滴定法^[6-8]等, 硅质耐火材料中 B 的测定方法国内目前尚未查阅到相关报道。本文采用电感耦合等离子体发射光谱测定硅质耐火材料中的 B 含量, 适用于大批量样品的测定, 准确度较高, 重复性好, 提供了一种新型、便捷、可靠的测定方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ICP-OES: Optima 7300V, 美国珀金埃尔默公司; 固态 SCD 检测器; 40.68MHz 自激式固态高频发生器; 宝石同心雾化器, 耐高盐分, 耐 HF 酸雾化室; Winlab32 分析软件

电子天平: 感量值 0.1 mg, AB-104 S 型, 瑞士梅特勒公司

水: 二级水, UPH +UPR 型超纯水机, 成都优普公司,

Na₂CO₃: 优级纯, 国药集团化学试剂北京有限公司

盐酸: 优级纯, 国药集团化学试剂北京有限公司

硝酸: 优级纯, 国药集团化学试剂北京有限公司

B 标准溶液: GSB G 62003-90, 1mg/mL, 国家钢铁材料测试中心

甘露醇: 分析纯, 国药集团化学试剂北京有限公司



高纯氩气：纯度>99.999%，北京千禧京城气体公司

1.2 仪器工作条件

功率：1300W；等离子气：15L/min；辅助气：0.5L/min；雾化器流量：0.8L/min、蠕动泵速：1.5mL/min、冲洗时间：30s；进样时间：40s，积分时间：2s，读数延迟 25s；径向观测，观测高度 15。

1.3 工作曲线的绘制

分别吸取不同体积的 B 标准溶液，加入 0.2g 甘露醇，溶解后以水定容至 250mL 容量瓶中，B 的浓度如下：0.125%，0.25%，0.625%。线性计算截距。

1.4 分析步骤

将试样破碎至 6-7 mm 以下，按四分法缩分至约 100 g，然后将缩分的样品粉碎至 0.5 mm 以下，继续缩分，加工至全部通过 180 目的筛子，试样分析前在 105~110 °C 烘箱中烘 2h，取出后置于干燥器中冷却至室温。

准确称取在 105~110 °C 烘干至恒重的试样 0.2000g，加入 100ml 水，0.2g 甘露醇，充分搅拌后过滤，以水多次洗涤滤纸残余物，滤液收集于 250mL 容量瓶中，加水至刻度。此溶液用于 B 的测定。

空白试验同此步骤进行，所得溶液用于测定样品空白。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方法的选择

测定硅质耐火材料中的化学成分通常有以下几种样品处理方法：一 酸溶法，以氢氟酸、盐酸、硝酸等酸进行处理；二 碱熔法，以碳酸钠或碳酸钠+硼酸、四硼酸锂等熔剂熔融，以酸浸取。然而，B 的测定则需要考虑到适用性，若以氢氟酸处理样品，可能会造成 B 与 HF 生成挥发性的 BF_3 逸出使得测得结果偏低，另外也不能使用含硼的试剂来处理样品。由于硅质耐火材料中的硼来源于添加的适量硼酸，而硼酸可溶于水，因此可以尝试用水来溶解，但只用水可能不能将材料中的 B 完全溶出。甘露醇通常作为强化剂被用来进行硼的测定，它能够与 B 生成醇硼多元酸，其分子结构为甘露醇分子中的羟基和 B 以配位键连接，形成一个羟基的络合物，电离常数为 $K=6 \times 10^{-6}$ ，在水溶液中是相当稳定的，可以较好地把硼从样品中溶出。

因此本文将试验 3 种样品处理方法对结果的影响。选取一种已知含 B 量（经碱滴定法多次测定得到的平均值为 0.69%）的硅质耐火材料试样进行样品的分解试验，采用 3 种处理方式，分别为方法 I $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ 酸溶法；方法 II 无水碳酸钠熔融；方法 III 水+甘露醇溶解。

处理后的样品经 ICP-OES 仪器进行测定，以不同处理方法的测定值与原值的百分比作为硼的溶出率，不同处理方法的溶出率见表 1。

表 1 不同处理条件与 B_2O_3 的溶出率 (测定次数 $n=3$)

处理方法	HCl+HNO ₃ 处理	无水碳酸钠熔融	水+甘露醇
B_2O_3 的溶出率, %	95.65	101.74	99.56
	97.10	102.90	99.13
	94.20	104.35	98.41
RSD($n=3$), %	1.52	1.31	0.58

实验结果表明, 采用方法 I, 溶解 B 的效果相对较差, B 不易被全部解离出来, 使得测定结果偏低; 采用方法 II 能够将 B 完全溶出, 但测定的结果偏高; 方法 III 也能够将 B 较好地溶出。由 3 次测定的相对标准偏差来看, 方法 III 测定的精密度也优于方式 II, 考虑到方法 II 需要熔剂高温熔融, 过程较为繁琐, 耗时长, 且存在基体效应以及当试液中盐分浓度较高时易产生自吸效应, 故本试验选择用方法 III 水+甘露醇溶解试样, 方法简单, 且基体简单, 对 B 的测定不会造成干扰。

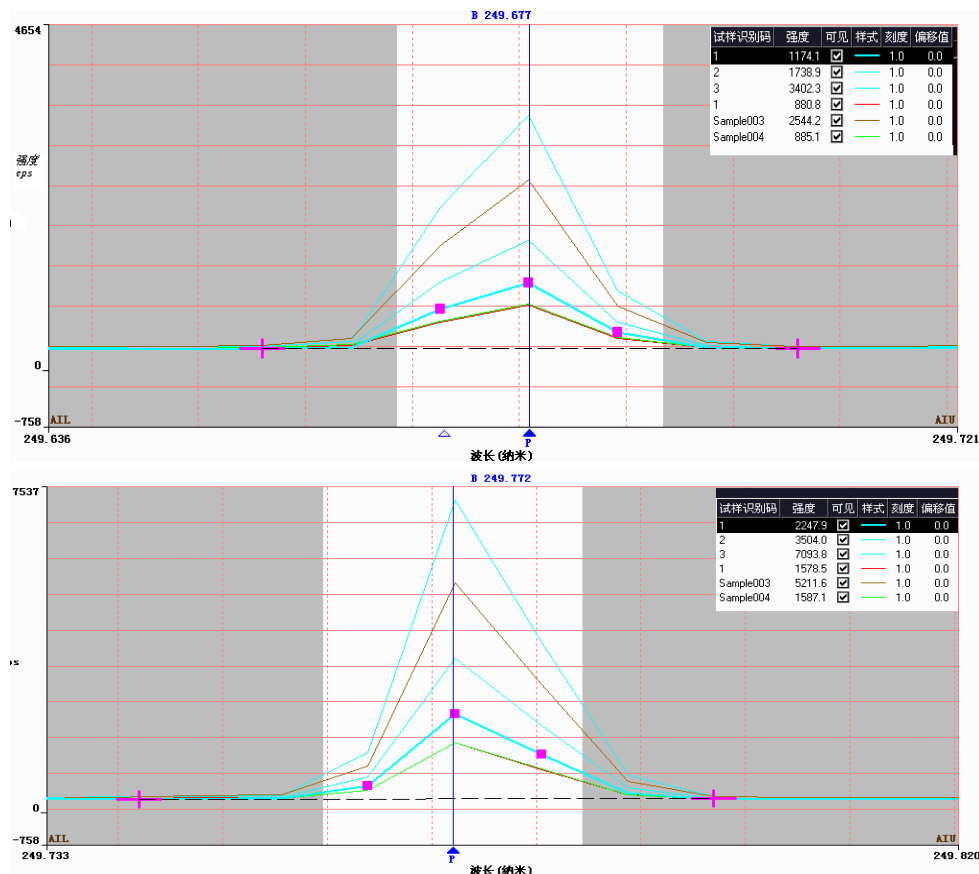
2.2 分析谱线及干扰

B 在 Optima 7300V 仪器上有 2 条分析线, 249.677nm 和 249.772nm, 2 条谱线的特征如表 2 所示, 测定样品的谱图如图 1 所示。

表 2 B 的谱线特征

分析线, nm	BEC, mg/L	检出限, mg/L	相对灵敏度	信噪比	强度
249.677	0.19	0.0057	79000	233.9	1150
249.772	0.16	0.0048	160000	457.9	2200

图 1 B 的测定谱图





由表 2 及图 1 可看出, 249.772nm 分析线的各项特征均优于 249.677nm 分析线。249.772nm 处存在 Fe 元素谱线干扰, 249.677nm 处 Cr 元素谱线干扰, 但强度很小。由于本试验方法存在的 Fe 元素与 Cr 元素含量很低, 因此谱线干扰几乎不影响测定, 2 条谱线测的结果相当。基体对测定也无影响。

2.3 回收率试验

应用本方法对 2 个不同含量的样品进行回收率试验, 在试样中加入 B_2O_3 基准试剂 (含量不低于 99.999 %), 以相同分析条件进行测定, 其结果见表 3。

由表 3 看出, 用 ICP-OES 法测定硅质耐火材料中的硼, 回收率在 94.00%~102.00% 间, 证明该方法较为可靠, 适用于硅质耐火材料中硼含量的测定。

表 3 B_2O_3 加标回收率

试样编号	B_2O_3 测定值, %	B_2O_3 加入量, %	B_2O_3 总量测定值, %	回收率, %
1#	0.90	0.50	1.37	94.00
	0.92	1.00	1.88	96.00
2#	0.60	1.00	1.58	98.00
	0.61	0.50	1.12	102.00

2.4 精密度实验

选取 3 组不同含量的含硼试样进行测定, 每个样品重复测定 6 次, 计算出各样品的相对标准偏差, 结果见表 4。

表 4 精密度分析结果

试样编号	分析结果, B_2O_3 % (n=6)	RSD %
1#	0.90; 0.91; 0.92; 0.90; 0.88; 0.88	1.78
2#	0.59; 0.60; 0.61; 0.62; 0.58; 0.58	2.74
3#	1.27; 1.30; 1.28; 1.24; 1.32; 1.26	2.24

试验结果显示, 对不同含量样品测定结果的相对标准偏差均小于 3 %, 说明该方法重复性可以满足分析测试要求。

2.5 不同方法分析结果对比

选取 2 组不同含量的含硼试样, 分别以滴定法和 ICP-OES 法进行测定, 测定结果见表 5。

表 5 不同方法分析结果对比

试样编号	滴定法分析结果, B_2O_3 %	ICP-OES 法分析结果, B_2O_3 %
1#	0.90	0.88
2#	0.59	0.62

试验结果显示, 以滴定法和 ICP-OES 法测试的结果基本一致, 说明该方法是准确可靠的。

3 结语

在本文选定试验条件下, 对样品的处理方式、精密度、样品回收率等进行了试验, 结果



表明,采用甘露醇水溶解,测定硅质耐火材料中的硼,方法简便、快速、准确,解决了其它方法分析周期长、操作复杂的问题,可以进行批量检测,有效地满足了科研及生产的实际需要,现已很好地应用于实际分析测试中。

参考文献

- [1] 连进,肖国庆,吕李华,刘洋 添加 MgB₂ 对镁碳耐火材料抗氧化性能的影响[J], 硅酸盐通报 2011, 30 (4): 870-874.
- [2] 贺智勇,彭小艳,李林,刘开 ZrB₂ 对低碳镁碳材料抗氧化性能的影响[J], 耐火材料, 2006, 40 (4): 280-282.
- [3] 王德伟,李友芬 ZrB₂ 加入量对 ZrO₂-C 材料抗氧化性的影响[J],耐火材料,2008,42(6): 416-418.
- [4] 孙伟 高硼硅酸盐玻璃的技术管理[J], 玻璃与搪瓷(Glass and Enamel), 2009, 37 (5): 11-18.
- [5] 吴建人,昃向君,鞠少波,周桂兰 离子选择电极电位法测定锆刚玉耐火材料中硼[J], 分析化学, 1987, 08, 56-57.
- [6] JB/T 7993-1999 碳化硼 化学分析方法[S]
- [7] DZ/T 0064.45-1993 地下水质检验方法 甘露醇-碱滴定法测定硼[S]
- [8] HG/T 2956.3-2001 硼镁矿石中三氧化二硼含量的测定 容量法[S]



ICP-OES 测定含铁尘泥中高含量钾、钠

丁美英 乔宇

内蒙古包钢集团公司技术中心, 内蒙古包头 014010

摘 要 建立了 ICP-MS 测定含铁尘泥中高含量钾、钠的分析方法。实验优化了仪器的工作参数, 选择了适合各元素测定的功率、雾化气、辅助气、冷却气等仪器条件, 讨论了基体效应等对测定元素信号的影响和消除, 钾、钠的测定范围为 K_2O 0.005%~40.00%, Na_2O 0.005%~30.00%。

关键词 ICP-OES; 含铁尘泥; 钾、钠。

随着含铁尘泥在烧结、高炉炼铁中的大量使用, 其有害成分 K_2O 、 Na_2O 的含量在烧结过程、高炉炼铁过程及球团生产过程中的行为备受冶炼专家的关注, 因此, 准确测定 K_2O 、 Na_2O 含量对铁尘泥的有效利用非常重要。目前, 冶金材料中高含量 K_2O 、 Na_2O 等元素尚无检测方法, 本文采用 ICP-OES 测定了含铁尘泥中高含量钾、钠的含量。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Optima 5300DV 型 (美国 PE 公司)

标准储备溶液: 钾 ($2000 \mu g/mL$), 钠 ($2000 \mu g/mL$), 根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液; 盐酸 ($\rho 1.19 g/mL$, 优级纯); 硝酸 ($\rho 1.40 g/mL$, 优级纯); 高氯酸 ($\rho 1.68 g/mL$, 优级纯); 蒸馏水 (不含钾、钠)。

1.2 实验方法

称 0.1000g 样品置于 250ml 聚四氟乙烯烧杯中, 加少量水使试样散开, 加 5ml 氟氢酸 ($p 1.13$), 10ml 盐酸 ($p 1.19$), 低温加热使试样分解后, 加 2ml 高氯酸 ($p 1.68$), 继续加热, 使高氯酸发烟至剩余体积 1ml 以下, 稍冷, 加 5ml 硝酸 (2+3), 溶解盐类, 有不溶物时, 补加 5ml 盐酸 ($p 1.19$) 继续加热至全部溶解后, 转入 250ml 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀, 随同带双试剂空白。采用电感耦合等离子体发射光谱法测定。

2 结果与讨论

2.1 仪器测试条件的选择

用含有铁基的钾、钠混合标准溶液, 依次进行了功率、雾化气流量、冷却气流量、测定方式 (轴向、径向) 等条件试验, 综合功率、测定元素性质及高低含量不同等因素, 结果为: 功率 1300W、雾化气流量 0.80L/min、冷却气流量 0.2L/min, 采用径向。

2.2 分析谱线的选择



在 ICP 光源中, 光谱干扰是不可忽视的。由于体系复杂, 本实验采用一定量的单元素标准液和一定量的混合标准液, 分别对各元素的分析谱线进行扫描, 同时查阅谱线库, 选择峰形好、干扰少、背景低的谱线作为钾、钠的分析线为: K 766.490nm, Na 589.529nm, 588.995nm。

2.3 共存元素干扰实验

2.3.1 主量元素钾对钠测定的影响

移取一定量的待测元素钠标准溶液, 依次加入相当于 0.1000g 样品中氧化钾的含量为 0.00%、1.00%、10.00%、20.00%、30.00%、40.00% 的钾标准溶液, 按实验方法进行测定, 钠测定回收率在 95%~105% 范围之内。即氧化钾 $\leq 40.00\%$ 时, 对钠的测定无显著干扰。

2.3.2 主量元素钠对钾测定的影响

移取一定量的待测元素钾标准溶液, 依次加入相当于 0.1000g 样品中氧化钠的含量为 0.00%、1.00%、10.00%、20.00% 的钠标准溶液, 按实验方法进行测定, 钾测定回收率在 95%~105% 范围之内, 即: 氧化钠 $\leq 20.00\%$ 时, 对钾的测定无显著干扰。

2.3.3 铁基体对各元素测定的影响

分别移取一定量的待测元素钾、钠标准溶液, 依次加入相当于 0.1000g 样品中 0.00、5mg、10mg、15mg、20mg 铁标准溶液, 按实验方法进行测定, 各元素测定回收率都在 95%~105% 范围之内, 即: 20mg 的铁对 K、Na 的测定无显著干扰。

2.3.4 其它共存元素的干扰

用每一种元素的标准溶液 (含量见表 6) 分别加入不同量的其它共存元素进行元素间的干扰试验, 结果表明: $Zn \leq 3.00\%$ 、 $Pb \leq 10.00\%$ 、 $Sn \leq 3.00\%$ 、 $P \leq 2.00\%$ 不干扰各元素的测定, 结果见表 1。

表 1 共存元素的影响 %

元素	K ₂ O	Na ₂ O
标准溶液	30.00	20.00
测定值	30.17	19.92
回收率	101	99.6

2.4 试样溶解

称 0.1000g 样品置于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加少量水使试样散开, 加 5mL 氟氢酸 (ρ 1.13), 10mL 盐酸 (ρ 1.19), 低温加热使试样分解后, 加 2mL 高氯酸 (ρ 1.68), 继续加热, 使高氯酸发烟至剩余体积 1mL 以下, 稍冷, 加 5mL 硝酸 (2+3), 溶解盐类, 有不溶物时, 补加 5mL 盐酸 (ρ 1.19) 继续加热至全部溶解后, 转入 100mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀, 采用等离子原子发射光谱法测定。

2.5 硝酸浓度的影响

移取一定量的钾、钠标准溶液, 分别加入不同量的硝酸, 按实验方法进行测定, 结果见



表 2。

表 2 硝酸浓度的影响 %				
元素	K ₂ O	允许差	Na ₂ O	允许差
标准溶液	30.00		20.00	
5%硝酸	30.17	0.6	19.92	0.6
10%硝酸	29.98		19.96	
15%硝酸	30.25		20.16	

可见，表中数据均在允许差内，即 5~15%的硝酸对各元素的测定没有影响，试验选用 5%的硝酸。

2.6 工作曲线、相关系数及测定范围的确定

采用系列标准溶液，以各元素的质量百分数为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制系列工作曲线，钾、钠测定的相关系数均在 0.999 以上。按工作曲线进行了回收率的测定，结合回收率实验及标准样品的准确度实验数据，本方法的测定上限定为：K₂O 40.00%，Na₂O 20.00%。

2.7 方法精密度、准确度的测定的检出限

按实验方法平行制备 11 份空白溶液进行测定，分别计算各元素的标准偏差，标准偏差的 3 倍为该元素的检出限，检出限的 10 倍为分析方法测定该元素的检出限。结果为 K₂O 0.006%；Na₂O 0.008%。

3 样品分析

分别采用含铁尘泥样品及含钾、钠等标准样品，按实验方法进行精密度、回收率的测定，结果见表 3。

表 3 精密度和回收率 (n=8)

Table 3 Precision and Recovery %					
元素 Element	认定值 Certified	相对标准偏差 RSD	标准加入量 Added	测定值 Fonnd	回收率 Recovery
钾长石标样 K ₂ O	9.60	0.44	30.00	39.85	101
含铁尘泥 K ₂ O	均值 39.63	0.66	/	39.60	/
钾长石标样 K ₂ O	9.60	0.93	10.00	19.45	98.5
含铁尘泥 K ₂ O	均值 15.65	1.39	/	15.72	/
含铁尘泥 K ₂ O	15.65	0.84	10.00	25.47	98
钾长石标样 K ₂ O	9.60	1.68	/	9.63	/
钠钙硅玻璃标 Na ₂ O	13.77	1.66	/	13.72	/
含铁尘泥 Na ₂ O					
钠钙硅玻璃标样 Na ₂ O	均值 23.30	0.80	/	23.42	/
含铁尘泥 Na ₂ O	13.77	0.78	10.00	23.51	97
钠标样	均值 23.30	0.72	10.00	33.56	103
	3.69	2.36	/	2.34	/



4 结论

建立了等离子发射光谱法快速测定含铁尘泥中钾、钠含量的检测方法, 测定范围为 K_2O 0.005%~40.00%, Na_2O 0.005%~20.00%。钾、钠测定相对标准偏差小于 4%, 方法精密度好, 利用标准样品进行测定, 获得了准确的结果, 样品加标回收率均在 95%~105%之间, 本方法简便、快速, 可以用于含铁尘泥中钾、钠的准确测定。



ICP-OES 测定铁矿石中钒、铬、钴、铜、锌、锡、铅

丁美英 郝英

内蒙古包钢集团公司技术中心, 内蒙古包头 014010

摘 要 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES) 测定铁矿石中钒、铬、钴、镍、铜、锌、锡、铅。对影响测定的各种因素进行了较为详细的研究, 确定了仪器的最佳工作参数, 选择了合适的分析谱线; 考察了铁基体元素及其它共存元素间的干扰情况。各元素的质量分数在 0~1% 范围内有良好的线性关系, 相关系数均在 0.999 以上。测定范围为 0.005%~1.00%。相对标准偏差小于 8%。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES); 铁矿石; 钒等元素

Determination of V,Cr,Co,Ni,Cu,Zn,Sn,Pb in the iron ores by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry

DING Mei-ying HAO Ying

Analysis Center of Baotou Iron & Steel Co.Ltd.,Baotou 014010,China

Abstract V,Cr,Co,Ni,Cu,Zn,Sn,Pb in the iron ores have been measured by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry(ICP-OES).Interferences of coexisting elements and matrix are tested.All the factors which will interfere in the determination are studied in detail. Working parameters of the instrument are optimized and suitable analytical lines are choosed.A good linear relationship was achieved when the mass fraction of each element was in the range of 0—1%, with the relative coefficient of 0.999, respectively.The range of determination is 0.005%—1%,and the relative standard deviation is less than 8%.

Keywords inductively coupled plasma Optical emission spectrometry(ICP-OES); iron ores; V etc. elements

目前, 铁矿石中钒^[1~11]等元素主要采用光度法等进行测定, 镍^[12~14]、铜^[15、16]主要采用原子吸收法测定。本文针对铁矿石中上述元素进行快速分析方法的研究, 本方法准确、快速、简便, 能够满足现行科研和生产的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Optima 5300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (美国 PE 公司); 无水碳酸钠和四硼酸钠混合熔剂 (2:1, 优级纯); 盐酸 (ρ 1.19 g/mL, 优级纯); 盐酸 (1+1); 单元素标准



储备溶液：1 000 $\mu\text{g/mL}$ ，根据需要配制适当浓度的标准工作溶液。

1.2 实验方法

称取 0.1000 g 试样置于铂金坩埚中，加 1.0 g 无水碳酸钠和四硼酸钠混合熔剂（2:1）并混匀，于 950℃ 马弗炉中熔融 15 min，取出稍冷，置于 250 mL 烧杯中，加 40 mL 盐酸（1+1），低温加热提取，洗净铂金坩埚，加热，使试样全部溶解后，冷却，转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。采用 ICP-OES 测定。

1.3 工作曲线

于 7 个 250 mL 烧杯中，分别加入 0.05 g 高纯铁和 40 mL 盐酸（1+1），加热溶解后，加 1.0 g 无水碳酸钠和四硼酸钠混合熔剂（2:1），溶解后转移至 250 mL 容量瓶中，分别加入不同量的钒、铬等元素标准溶液，配置成系列标准溶液。相当于 0.1000g 试样中含钒、铬等元素质量分数为 0.00%、0.005%、0.010%、0.050%、0.10%、0.50%、1.00%。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定，以质量分数为横坐标，强度为纵坐标，分段绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 仪器测试条件的选择

用含有钒、铬等的混合标准溶液，依次进行了功率（1 000 W 增至 1 450 W）、雾化气流量（0.75 L/min 增至 1.20 L/min）、冷却气（0.1 L/min 增至 0.4 L/min）流量、测定方式（轴向、径向）等条件试验，结果为：功率 1 300 W、雾化气流量 0.80 L/min、冷却气流量 0.2 L/min，采用轴向测定方式。

2.2 分析谱线的选择

在 ICP 光源中，光谱干扰是不可忽视的。由于体系复杂，本实验采用一定量的单元素标准液和一定量的混合标准溶液，分别对各元素的分析谱线进行扫描，同时查阅谱线库，选择峰形好、干扰少、背景低的谱线作为钒等元素的分析线，结果见表 1。

表 1 各元素分析谱线

Table 2 Analytical lines			
		nm	
元素	分析谱线	元素	分析谱线
Element	Analytical line	Element	Analytical line
V	311.071	Cu	324.752
Cr	267.716	Zn	334.501
Co	228.616	Sn	189.927
Ni	231.604	Pb	220.353

2.3 混合熔剂用量的影响

一般认为，易电离的碱金属离子的引入会大幅度降低 ICP 的工作温度，使其工作能力降低。钾、钠的存在使 ICP 的电子密度发生变化，从而影响样品的停留时间并产生复杂的谱线背景，给测定带来不利影响。由于样品溶解时会引进大量的碱金属元素钠，所以进行不同量混合熔剂对测定的影响试验。取一定量的钒等标准溶液，分别加入 0.8 g、1.0 g、1.2 g



的混合熔剂，按实验方法进行测定。结果表明，0.8 g~1.2 g 的混合熔剂中的碱金属元素钠对各元素的测定没有显著影响，本方法拟定工作标准溶液和样品均加入 1.0 g 混合熔剂。

2.4 盐酸浓度的影响

移取一定量的钒等标准溶液，分别加入 15 mL、20 mL、25 mL 盐酸，按实验方法进行测定。结果表明，15 mL~25 mL 的盐酸对各元素的测定没有影响，试验选用 20 mL 的盐酸。

2.5 共存元素干扰实验

2.5.1 铁基体对各元素测定的影响

分别移取一定量的待测元素钒等，依次加入不同量的铁标准溶液，按实验方法进行测定，各元素测定回收率都在 95%~105% 范围之内。结果表明，铁基体对钒等元素的测定无显著干扰。为了符合试样与校准溶液相类似的要求^[17]，在工作曲线绘制中匹配 50% (0.05g) 的高纯铁。

2.5.2 其它共存元素的干扰

用每一种元素的标准溶液，分别加入不同量的其它共存元素进行元素间的干扰试验，结果表明： $\text{Ca} \leq 10\%$ 、 $\text{Mg} \leq 5\%$ 、 $\text{Al} \leq 5\%$ 、 $\text{P} \leq 5\%$ 、 $\text{Mn} \leq 5\%$ 、 $\text{Ti} \leq 1\%$ 、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Sn、W、Pb $\leq 1\%$ 不干扰各元素的测定，结果见表 2。

表 2 共存元素的影响

Table 3 Influence of coexisting ions			%
元素 Element	标准加入量 Added	测定值 Found	回收率 Recovery
V	1.00	0.95	95
Cr	1.00	1.01	101
Co	1.00	0.96	96
Ni	1.00	1.02	102
Cu	1.00	1.04	104
Zn	1.00	0.97	97
Sn	1.00	0.99	99
Pb	1.00	1.04	104

2.6 工作曲线、相关系数及测定上限的确定

采用 1.3 所配制的系列标准溶液，以各元素的质量百分数为横坐标，发射强度为纵坐标，分段绘制系列工作曲线，各元素测定的相关系数均在 0.999 以上。按工作曲线进行了回收率的测定，结合回收率实验及标准样品的准确度实验数据，本方法的测定上限定为 1%。

2.7 方法的测定下限

按实验方法制备空白溶液，平行测定 11 次，分别计算各元素的标准偏差，标准偏差的 3 倍为该元素的检出限，检出限的 10 倍为分析方法的测定下限。各元素的测定下限均为 0.005%。



3 样品分析

精密度、准确度的测定

分别采用含钒等元素的铁矿石标准样品,按实验方法进行精密度、回收率的测定,结果见表 3。

表 3 精密度和回收率 (n=8)

Table 4 Precision and Recovery					%
元素 Element	认定值 Certified	相对标准偏差 RSD	标准加入量 Added	测定值 Fonnd	回收率 Recovery
V	0.320	1.57	0.500	0.830	98.8
Cr	0.024	7.71	0.500	0.525	100.2
Co	0.018	7.39	0.500	0.506	97.7
Ni	0.012	7.92	0.500	0.492	104.0
Cu	0.074	1.96	0.500	0.592	103.1
Zn	0.055	3.98	0.500	0.559	99.3
Sn	0.031	6.74	0.500	0.557	95.3
Pb	0.141	2.31	0.500	0.628	102.1

4 结论

建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法快速测定铁矿石中钒、铬、钴、镍、铜、锌、锡、铅 8 个元素含量的检测方法,元素测定的相对标准偏差小于 8%,方法精密度好,样品加标回收率均在 95%~104%之间,本方法简便、快速,可以用于铁矿石中钒、铬、钴、镍、铜、锌、锡、铅的准确测定。

参考文献

- [1] GB/T 6730.31-1986 苯甲酰苯胺萃取光度法测定钒量
- [2] GB/T 6730.32-1986 硫酸亚铁容量法测定钒量
- [3] GB/T 6730.30-1986 二苯基碳酰二肼光度法测定铬量
- [4] GB/T 6730.37-1986 4[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯光度法测定钴量
- [5] GB/T 6730.38-1986 亚硝基-R 盐光度法测定钴量
- [6] GB/T 6730.43-1986 示波极谱法测定锌量
- [7] GB/T 6730.44-1986 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚光度法测定锌量
- [8] GB/T 6730.33-1986 示波极谱法测定锡量
- [9] GB/T 6730.34-1986 邻苯二酚紫一溴化十六烷基三甲胺光度法测定锡量
- [10] GB/T 6730.41-1986 示波极谱法测定铅量
- [11] GB/T 6730.42-1986 双硫脲光度法测定铅量



- [12] GB/T 6730.39-1986 丁二酮肟光度法测定镍量
- [13] GB/T 6730.40-1986 极谱法测定镍量
- [14] GB/T 6730.60-2005 铁矿石 镍含量的测定火焰原子吸收光谱法
- [15] GB/T 6730.35-1986 双环己酮草酰二脲光度法测定铜量
- [16] GB/T 6730.36-1986 原子吸收分光光度法测定铜量
- [17] GB/T 6730.63-2006 铁矿石 铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法



ICP-OES 法测定海绵铁中钙、镁、铝、磷和硅

丁美英

内蒙古包钢集团公司技术中心, 内蒙古包头 014010

摘 要 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定了海绵铁中钙、镁、铝、磷和硅, 并对影响测定的各种因素和铁基体干扰进行了较为详细的研究, 确定了仪器的最佳工作参数, 选择了合适的分析线。钙、镁、铝、磷和硅的质量浓度在 0~200.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内有良好线性关系, 相关系数均在 0.999 以上。对 11 份空白进行测定, 得到钙、镁、铝、磷和硅的检出限分别为 0.0023%、0.0007%、0.0009%、0.003%、0.003%。相对标准偏差为 0.92%~7.92%, 回收率为 96.8~103%。本方法准确、快速、简便。

关键词 ICP-OES; 海绵铁

海绵铁是包钢近两年冶炼生产中大量使用的原材料, 目前海绵铁中钙、镁、铝等的测定方法既无国标, 也无企业标准, 其测定均套用铁矿石国家标准方法。由于国标分析周期长、操作繁琐, 不适用于日常生产分析, 针对上述问题我们进行了海绵铁中钙、镁等元素快速分析方法的研究, 取得较好的效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Optima 5300DV 型 (美国 PE 公司)

标准储备溶液: 硅 (2000 $\mu\text{g/mL}$), 铝 (1000 $\mu\text{g/mL}$), 钙 (1000 $\mu\text{g/mL}$), 镁 (1000 $\mu\text{g/mL}$), 磷 (1000 $\mu\text{g/mL}$), 根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液 (加入 85% 的高纯铁); 纯铁; 盐酸 (1+1); 无水碳酸钠+硼酸=2+1; 去离子水。

1.2 实验方法

称 0.5000g 试样于 250 mL 的烧杯中, 加入 (1+1) 的盐酸 20 mL, 低温溶解试样, 取下、过滤, 用 2% 的盐酸溶液洗涤残渣 8~10 次, 残渣连同滤纸移入铂金坩埚中, 低温灰化, 加入 1.0g 混合熔剂于 900℃ 的马弗炉中熔融 15 分钟取出冷却, 在母液中低温提取, 置于 200mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度、摇匀, 采用等离子发射光谱法测定, 以质量分数为横坐标, 强度为纵坐标, 绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 射频功率的影响

用含有一定量铁基体的混合标准溶液, 进行了不同功率的条件试验, 结果表明: 功率由 1000W 增至 1450W, Ca、Mg、Al、Si 等各元素的谱线强度增大, 背景强度也增大; 但每个元



素谱线的信噪比有所不同，综合考虑信噪比和发射强度，本文确定功率为 1300W。

2.2 冷却气流量

雾化器流量 (0.75 增至 1.20L/min) 由 0.75 至 0.95 各元素的谱线强度明显降低，光谱背景的发射强度也随之降低；0.95 至 1.20 各元素的谱线强度无明显变化。在 0.8~0.90L/min 时，多数元素信噪比基本达到最大，本文确定雾化气流量为 0.80L/min。

2.3 分析谱线的选择

在 ICP 光源中，光谱干扰是不可忽视的。铁是干扰材料中钙、镁、铝、硅、磷准确测定的主要因素。用单元素 20 μ g/mL 的标液（磷为 100 μ g/mL 的标液）和 10 μ g/mL（磷为 20 μ g/mL 的标液）的混合标液，分别对在水溶液和高纯铁基中各元素的分析谱线进行扫描，选择峰形好、干扰少、背景低的谱线作为钙、镁、铝、硅的分析线。由于本仪器无冲气设备，因此磷的分析线无法选择最灵敏线，因此本方法采用次灵敏线中的一条无铁干扰的谱线作为分析线，结果为：Ca 317.93 nm, Mg 279.08nm, Al 396.15nm, Si 251.61nm, P 214.92nm

2.4 试样溶解

由于海绵铁中含有大量的金属铁，同时需要分析 Al_2O_3 和 SiO_2 ，因此使用 (1+1) 的盐酸 20mL，低温溶解试样中大量的金属铁及其它易溶物，残渣连同滤纸移入铂金坩埚中，低温灰化，加一定量的混合熔剂于 900℃ 的马弗炉中熔融 15 分钟取出冷却，在母液中低温提取，置于 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度、摇匀，采用等离子发射光谱法测定。

2.5 铁含量对各元素测定的影响

分别称取 0.3500g、0.3750g、0.4000g、0.4500g、0.475g 的铁（相当于 70%、75%、80%、90%、95%、100% 的铁基体）溶解，再移取一定量的 Ca、Mg、Al、P、Si 标准溶液，配制成混合标准溶液，按实验方法进行测定。结果表明：0~15mg 的铁对各元素的测定没有影响。因此，在测定含铁量 70~99.% 的海绵铁中的 Ca、Mg、Al、Si、P 时，标准工作溶液需要匹配 85% 的基体铁即可。

2.6 混合熔剂用量的影响

称 0.425g 高纯铁，加 1+1 盐酸 40 mL 溶解，移取一定量的 Ca、Mg、Al、P、Si 标准溶液，分别加入 0.8g、1.0g 混合熔剂，按实验方法进行测定，结果表明：0.8~1.0g 的混合熔剂对各元素的测定无显著影响，本方法定为工作标准溶液和样品均加入 1.0g 混合熔剂。

2.7 共存离子的干扰

在铁基存在下，分别对 Ca、Mg、Al、P、Si 进行 Mn、V、Ni、Nb、Mo、Cr、Ti、Cu 的干扰测定，结果如下：Ti、Mn $\leq$ 2.1%，V、Ni、Nb $\leq$ 1%，Mo $\leq$ 0.5%，Cr、Cu $\leq$ 0.2% 不干扰各元素的测定，结果见表 1。

表 1 共存元素的影响

Table 1 Influence of coexisting ions					$\omega / \%$
元 素 Element	Ca	Mg	Al	Si	P



加标量 Added	4.00	1.00	3.00	4.00	1.00
测定值 Found	4.05	1.03	2.98	4.08	1.03

2.8 工作曲线、相关系数和检出限

吸取不同体积的各元素标准工作溶液，以各元素的质量百分数为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线，钙在 0~200.0 μ g/mL、镁在 0~75.0 μ g/mL、铝在 0~125.0 μ g/mL、硅在 0~200.0 μ g/mL、磷在 0~50.0 μ g/mL 范围内有良好线性关系，各元素测定的相关系数均在 0.999 以上。

按实验方法制备空白溶液进行检出限的测定，各元素的检测下限分别为：Al 0.009%，Ca 0.023%，Mg 0.007%，Si 0.03%，P 0.03%。

3 样品分析

3.1 精密度、回收率的测定

采用海绵铁样品，按实验方法进行回收率、精密度的测定，结果见表 2、表 3。

表 2： 回收率和精密度 (n=11)

Table 2: Recovery and Precision						ω /%
样品 sample	元素 Element	测定平均值 Average found	相对标准 偏差 RSD	标准加入量 Added	测定值 Found	回收率 Recovery
海绵铁	Al ₂ O ₃	1.53	1.57	2.00	3.62	102
	CaO	1.22	3.11	4.00	5.37	103
	MgO	0.85	3.40	2.00	2.76	96.8
	SiO ₂	8.01	0.92	0.50	8.63	101
	P	0.0116	7.92	2.00	2.018	101

4 结论

本方法采用等离子发射光谱法对海绵铁中钙、镁、铝、硅、磷进行了测定，利用基体匹配法可以测定含量在 0.03~8.0%的钙、0.007~5.0%的镁、0.009~5.0%的铝、0.03~8.0%的硅、0.03~2.0%的磷；本方法准确、简便、快速。



ICP-OES 法测定含水原油中铁、镍、铜、钒、钠金属元素

郭换如

中石化扬子石油化工有限公司研究院

摘 要 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定含水原油中金属元素铁、镍、铜、钒和钠,考察了不同的酸浓度对分析结果的影响和共存元素间的相互干扰,进行了方法的检出限、准确度和精密度试验。

关键词 ICP-OES 含水原油 金属元素

石油资源日趋紧缺,为了满足石化生产需求,引进的原油良莠不齐有的会含有一定量的水分,比如苏北原油、马林原油、多巴原油以及鲁宁管输油等,达混原油含水量甚至高达11%之多。石油中有几十种微量元素存在,到目前为止已从石油中检测出59种微量元素,其中金属元素45种。从目前看来,对石油加工影响最大的微量元素有钒(V)、镍(Ni)、铁(Fe)、铜(Cu),它们是催化裂化催化剂的毒物,而且在重油固定床加氢裂化过程中也能造成催化剂的失活和床层的堵塞;此外,钠(Na)也会使催化剂减活;在燃气透平中,燃料油中金属钒的存在会对透平叶片产生严重的熔蚀和烧蚀作用^[1]。因此准确测定原油中的微量金属元素含量对石化工业具有重要意义。

目前,原油中微量金属元素的测定方法主要有原子吸收光谱法(AAS)、X射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP—OES)以及ICP-MS等。AAS法存在的主要缺点是每次测定要换几次灯,测定过程中还得换气,非常麻烦。另外,原子吸收法测定时,共存元素相互干扰大,例如在空气—乙炔火焰中,钒对钙和镍的测定有干扰,镍对铁的测定有干扰,钙对钠的测定也有干扰^[2],要消除干扰,困难很多。在XRF分析中,试样的制备要求较高,因为XRF分析基本上是一种相对分析法,要求将标样和被测试样制备成相似的,可以重现的状态。本文采用ICP-OES技术,对含水原油中的金属元素进行测定,实现了多种元素同时快速测定,避免了各金属元素间的相互干扰,为石油加工提供了可靠的分析数据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪 美国 PE 公司 Optima2100DV

电热板 美国 Labtech 公司 温度范围 0-250℃

箱式电阻炉 通州沪通实验仪器厂 SX-4-10 温度范围 0-1000℃

石英自动双重纯水蒸馏器 江苏金坛亿通电子有限公司 1810-B 型

电子天平 Sartorius 公司 LE225D 称量范围 0.1mg-220g



盐酸 优级纯

铁、镍、铜、钒、钠单元素标准溶液 1000 ppm 国家标准物质研究中心

1.2 样品预处理

准确称取10克左右原油样品于50毫升石英坩埚中，先放置于105℃的电热板上将水分去除；再放在电炉上加热至有烟气产生时，用定性滤纸将其引燃，燃烧至烬，随后将坩埚移至马弗炉（箱式电阻炉）内，550℃煅烧3小时；冷却后取出加入10毫升1:1（体积比）盐酸，在140℃电热板上加热至1毫升，最后用二次蒸馏水定容至10毫升。同时制备样品空白。

1.3 仪器工作条件

高频发生器入射功率 1300W

观察高度 15mm

等离子气流量 15L/min

辅助气流量 0.2L/min

雾化气流量 0.8L/min

蠕动泵泵速 1.5ml/min

1.4 各元素分析线选择及标准曲线的绘制

将Fe、Ni、Cu、V、Na各单元素标准溶液配制出浓度分别为0、2、10ppm的混合标准溶液，以体积分数5%硝酸溶液为空白测得校准曲线，利用Winlab32软件中examine所提供的功能，逐一检查各元素波长的情况，得到各金属元素的最佳分析线见表-1。

表-1 各金属元素的最佳分析线(nm)

Fe	Ni	Cu	V	Na
238.204	231.604	327.393	292.464	589.592

1.5 样品测定

在与制作标准曲线相同的工作条件下测定已处理好的样品及样品空白。按式（1）计算可得到原油中各金属元素的含量：

$$C = (C_i - C_0) \times V / M \quad (1)$$

式中：C---原油中金属元素的含量，ug/g

C_i ---该元素在试液中的含量，ug/ml

C_0 ---该元素在空白液中的含量，ug/ml

V---试液的体积，ml

M---称取原油样品的质量，g

2 结果与讨论

2.1 共存元素的影响

原油中主要存在的金属元素有铁、镍、铜、钒、钙、镁、钠等，原油油种不同时，其中含有的金属元素也会有相应地变化。通常在样品处理过程中，通过取样量、最后溶液定容量将各元素的含量控制在几十ug/g以内，在这种情况下，实验考察共存元素间的干扰，结果



表明共存元素间无相互干扰现象。

2.2 酸度的影响

为了考察酸度对测试结果的影响，试验中配制一系列含有同样浓度的 Fe、Ni、Cu、V、Na 各元素的标样，分别加入不同量的盐酸，其酸度变化体积比分别为 1%、2%、3%、4%、5%。在完全相同的仪器操作条件下用等离子发射光谱仪测定这 5 组溶液中各元素的谱线强度，结果表明，随着酸浓度的增加，各个元素的谱线强度呈减弱的趋势。当酸度增加到一定的范围，谱线强度下降不再明显。无机酸浓度的增加将改变溶液的物理特性，致使提升量下降，并且因为酸的解离消耗能量而降低等离子体的温度，所以总体效应使谱线强度减弱。因此，在试验中应尽量保持标准、空白和试液酸度的一致。

2.3 加标回收率及准确度

为了考察测试结果的准确性，取原油（以鲁宁管输油为例）样品 10 g，加入混合标准溶液 2.00 mL 后，按 1.2 方法进行样品预处理后，实验结果见表 2，回收率在 97-103 之间，仪器精密性小于 1%，说明方法的准确度很好，能够满足测试的要求。

表-2 加标回收结果

元素名称	样品含量ug/g	标样加入量ug/ml	实际测定值ug/g	加标回收率%	RSD%
Fe	11.9	2	14.0	101	0.45
Ni	19.8	2	22.4	103	0.74
Cu	0.061	2	2.02	98	0.72
V	2.22	2	4.09	97	0.41
Na	23.4	2	25.9	101	0.57

2.4 方法的检出限

取 10 次测定试剂空白液的结果及 3 次测定 10ug/L 各元素标准溶液的结果，按下式计算检出限^[3]：

$$DL(ng/L) = [3 \delta_B / (S-B)] \times 10000 \quad (2)$$

式中： δ_B 为试剂空白的标准偏差，ng/L；S 为 10ug/L 各元素标准溶液的 CPS (counts per second，信号强度单位)；B 为试剂空白的 CPS。

表-3 各元素的检出限 DL

元素名称	Fe	Ni	Cu	V	Na
检出限ng/L	0.041	0.065	0.003	0.247	0.089

2.5 方法的精密度

对同一原油样品（以苏北原油为例）按照实验方法重复测定 5 次，结果见表-4。

表-4 方法精密度结果 (ug/g)

序号	1	2	3	4	5	平均值	相对标准偏差
Fe	2.71	2.70	2.65	2.63	2.64	2.67	1.19%
Ni	11.4	11.3	11.1	11.2	11.1	11.2	0.89%
Cu	0.094	0.092	0.089	0.090	0.088	0.091	2.20%
V	0.508	0.501	0.493	0.487	0.480	0.494	1.70%
Na	27.2	26.9	26.3	26.2	25.7	26.5	1.81%



由上表可以看出各元素的相对标准偏差低于3%，表明方法的精确度高，重现性好。

3 结论

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)，能够准确、快速地测定含水原油中金属元素铁、镍、铜、钒和钠的含量，达到检测原油质量的目的，为后续的原油加工提供可靠地数据支撑。

参考文献

- [1] 林世雄. 石油炼制工程. 北京：石油工业出版社，2005. 50
- [2] 李隆超. 原子吸收分析理论基础. 北京：高等教育出版社, 1988. 544
- [3] Yokogawa Analytical Systems Inc. HP4500 Application Handbook[M]. Japan: HP company, 1999: 1—24.



ICP-OES 法测定铅锭中元素

李艳秋 毛成涛

山东出入境检验检疫局 山东省青岛市 266500

摘 要 利用 ICP-OES 可一次性检测多种元素的优点,测定了铅锭中锌、铁等金属元素含量。以硝酸溶解样品,优化 ICP-OES 的测试条件,排除元素间干扰,选择检测谱线。测试该方法的检测限为 0.0003-0.0012 $\mu\text{g}/\text{ml}$,精密度为 2.675-0.75%,用化学方法进行结果对照。本方法简单高效,结果准确,可满足产品质量控制的需要。

关键词 铅锭;电感耦合等离子体发射光谱仪

铅广泛应用于汽车、电子、通讯等工业领域,不同领域对铅含量要求不同。按照 GB/T469-2005《铅锭》要求,铅锭牌号分为 Pb99.994、Pb99.990、Pb99.985、Pb99.970、Pb99.940。目前铅化学成分仲裁分析方法按照 GB/T4103-2000《铅及铅合金化学分析方法》^[1]检测,各种杂质元素的检测分别采用不同方法前处理和检测,过程繁琐。本方法利用 ICP-OES 基体匹配法测定了铅锭中锌、铁等元素含量^[2, 3, 4, 5],克服了化学方法中逐一检测元素的缺点。以稀硝酸溶解样品,优化 ICP-OES 测试条件^[6, 7, 8, 9],测试方法回收率、检测限和精密度,用经典化学法进行结果对照分析。本方法简单高效,结果准确,可满足产品质量控制的需要。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

铅溶液:称取 1.0000 g 高纯铅(含量>99.996%)置杯中,加入 40 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,加热溶解,冷却至室温。用少量水冲洗表面皿,移入 100 mL 容量瓶中,以去离子水稀至刻度,混匀备用。溶液 1 mL 含 10 mg 铅。

单元素标准溶液:10 种单元素标准溶液可向国家认可的销售标准物质单位购买,其质量浓度为 1000 mg/L(或 500 mg/L)。

标准系列溶液:分别取铅基体溶液和各元素标准溶液,使各元素浓度达到表 1 要求,以水稀释至刻度。



表 1 标准系列溶液浓度 (单位为微克每毫升)

Table 1 standard solution serial (μg/mL)

元素	Ag	Cu	Bi	As	Sb	Sn	Zn	Fe	Cd	Ni	Pb
M ₀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1000
M ₁	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	1000
M ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	1000
M ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1000
M ₄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1000
M ₅	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1000

仪器及工作条件: 美国 PE 公司 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪, 辅助气流量: 0.8LPM (litre per minute), 冷却气流量: 15LPM, 蠕动泵流量: 1.5mL/min。各元素分析线波长及测定参数如表 2 所示。

表 2 元素分析线波长及测定参数

Table 2 analysis parameter

元素	分析线波长 (nm)	测定时间 (秒)	观测方式	元素	分析线波长 (nm)	测定时间 (秒)	观测方式
Ag	328.068	auto	轴向	Sn	283.999	auto	轴向
Cu	324.754	auto	轴向	Zn	202.548	auto	轴向
Bi	306.772	auto	轴向	Fe	259.940	auto	轴向
As	228.812	auto	轴向	Cd	228.802	auto	轴向
Sb	252.852	auto	轴向	Ni	231.604	auto	轴向

1.2 样品处理

称取铅锭试样 0.1000 克左右, 置于 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 硝酸溶液 (1+1), 加热溶解。试样充分溶解后冷却, 移入 100 mL 容量瓶, 稀释至刻度, 混匀待测。

2 结果与讨论

2.1 溶解样品条件的选择

为确定酸液对待测元素的影响, 将溶解液加入标准溶液中, 分别检测了含 1ppm 待测元素溶液和在此基础上同时添加 5%硝酸的溶液 C₀ 和 C_i, 计算 C₀/C_i 得到下表:

表 3 干扰试验

Table 3 interference experiment

化学元素	C ₀ /C _i	添加	化学元素	C ₀ /C _i	添加
Ag	0.978	5%硝酸	Sn	0.973	5%硝酸
Cu	1.004	5%硝酸	Zn	1.001	5%硝酸
Bi	0.986	5%硝酸	Fe	0.975	5%硝酸
As	0.995	5%硝酸	Cd	0.982	5%硝酸
Sb	0.983	5%硝酸	Ni	1.001	5%硝酸

由表可知, 所用酸液对待测元素的测定没有显著影响, 并且将待测样品和标准品同等处理消除了酸液的影响。



2.2 谱线的选择

在无谱线干扰情况下,通常选取最灵敏检测谱线。铅锭中有高含量铅元素,需要验证谱线之间的干扰情况。在选择谱线时查询谱库,对共存元素存在干扰的谱线被舍弃,选择次灵敏线。

为了验证所选各元素谱线无相互干扰情况,配置了各元素系列标准溶液,同时添加高浓度 Pb (1000ppm) 溶液,各元素间达到了基线的分离。

2.3 方法准确度

选择铅锭标准样品,如本方法处理后检测各元素含量如下表(%)

表 4 样品检测结果

Table 4 Analysis result of sample

元素	标准值	检测值	元素	标准值	检测值
Ag	0.11	0.12	Sn	0.0062	0.0058
Cu	0.0021	0.0025	Zn	0.0021	0.0019
Bi	0.052	0.053	Fe	0.0025	0.0027
As	0.043	0.045	Cd	0.076	0.079
Sb	0.0081	0.0077	Ni	0.0034	0.0035

将铅锭样品分别用本方法与化学法进行检测^[10, 11, 12],所检测各元素含量比较如下表(%)

表 5 方法对照

Table 5 Contrast experiment

元素	其他方法	ICP-OES 法	元素	其他方法	ICP-OES 法
Ag	0.053	0.055	Sn	0.095	0.099
Cu	0.039	0.041	Zn	0.0051	0.0048
Bi	0.018	0.016	Fe	0.0005	0.0003
As	0.018	0.018	Cd	0.0021	0.0024
Sb	0.053	0.057	Ni	0.0010	0.0013

由上表可看出,本方法与经典检测方法检测结果差异不大。

2.4 方法精密度

选择日常检测样品为代表样品,将样品连续测试 9 次,进行精密度的计算。

表 6 精密度结果

Table 6 Precision result

元素	Ag	Cu	Bi	As	Sb	Sn	Zn	Fe	Cd	Ni
平均值 (%)	0.014	0.015	0.014	0.0023	0.012	0.0097	0.0044	0.0035	0.010	0.013
相对标准偏差 (%)	2.34	2.67	1.13	2.73	0.75	1.75	2.03	2.61	2.47	1.30

2.5 方法检出限

根据上述优化条件进行检出限实验。连续测定试剂空白溶液 11 次,以三倍标准偏差计算元素的检出限。



表 7 检测限

Table 7 Detection limit

元素	测量次数	检出限 $\mu\text{g/ml}$	元素	测量次数	检出限 $\mu\text{g/ml}$
Ag	11	0.0006	Sn	11	0.0003
Cu	11	0.0009	Zn	11	0.0006
Bi	11	0.0009	Fe	11	0.0012
As	11	0.0009	Cd	11	0.0009
Sb	11	0.0012	Ni	11	0.0003

参考文献

- [1] GB/T 4103-2000. Methods for chemical analysis of lead and lead alloys. 《铅及铅合金化学分析方法》
- [2] Liang Wen-jun, Zhu Hong-yu, Cai Si-lai (梁文君, 朱红玉, 蔡四来). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2008, 25(6): 1143~1146.
- [3] Tang Si-tian, Zhou Shi-jian (唐斯田, 周时建) PTCA (Part B Chem. Anal) (理化检验-化学分册), 2008, 44(6): 576~579.
- [4] Liang Wen-jun, Yang Jian-ming, Cai Si-lai (梁文君, 杨建明, 蔡四来). Yunnan Metallurgy (云南冶金), 2008, 37(5): 50~53.
- [5] Lei Su-han (雷素函). Hunan Nonferrous Metals (湖南有色金属), 2006, 22(4): 58~60.
- [6] Wang Jia-sheng (王嘉盛). Chinese Labat Man (蓄电池), 2004, 3: 141~142.
- [7] Wang Xiang-yang (王向阳). Chemical Analysis and Meterage (化学分析计量), 2005, 14(6): 22~24.
- [8] Huang Xing-hua, Ni Neng (黄兴华, 倪能). Analysis and Testing Technology and Instruments (分析测试技术与仪器), 2007, 13(2): 127~129.
- [9] Tu Xiao-hogn (涂小红). Hunan Nonferrous Metals (湖南有色金属), 2009, 25(1): 49~52.
- [10] Luo Shao-hua, Li Hua-chang (罗少华, 李华昌). Metallurgical Analysis (冶金分析), 2007, 27(7): 50~53.
- [11] Zhang Lin, Lu Yu-qi (张遴, 卢玉琦). PTCA (Part B Chem. Anal) (理化检验-化学分册), 2000, 36(1): 26~28.
- [12] Yuan Qi (袁齐). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 540~541.



ICP-OES法测定钽铝合金中铁和硅的含量

杨峥 庞晓辉

北京航空材料研究院, 北京100095

摘 要 介绍了用ICP-OES法测定钽铝合金中微量铁和硅的方法。本文从测量条件的选择谱线选择、基体影响等几个方面进行了试验。精密度和准确度结果表明, 本方法快速、准确, 可以满足钽铝合金中铁和硅的测定要求。RSD<2%, 回收率在99%~100%。

关键词 钽铝合金; 铁、硅的测定; ICP-OES

ICP-OES法因其激发能力强、稳定性好、干扰小、线性范围宽、检出限低, 且同时可以测定多种元素, 在金属及其合金成分分析中被广泛应用^[1]。金属钽是一种略呈蓝色的浅灰色金属, 由于具有许多奇异的特性, 有着广泛的应用领域, 钽能耐高温, 强度和刚度良好, 是提炼超强钢、耐蚀钢和耐热钢合金的重要元素, 可以提供发展火箭、宇宙飞船、喷气飞机等空间技术必需的特殊材料。因此被广泛的用于各种合金材料中, 钽铝合金作为高温合金和钛合金冶炼的一种原材料, 其纯度应严格控制, 因此, 建立一种快速准确的分析方法是很有必要的。钽铝合金中钽约80%, 铝约20%, 其他为杂质元素。其中以铁和硅的含量要严格控制, 本文提出了ICP-OES法测定钽铝合金中的铁和硅的含量, 优化了各项仪器参数和测定条件, 结果表明, 本法操作简便快速、检出限低、精密度好、干扰少, 应用于实际样品的分析, 获得满意结果。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

美国 PerkinElmer 公司生产的 Opama3000 全谱直读等离子体光谱仪。SCD(Segmented Array Chargecoupled-Detector)检测器, 波长范围165~403 nm, 403~782 nm, 十字交叉雾化器, 中阶梯光栅分光系统。HCl、HF为优级纯, 水为二次蒸馏水, 标准储备液: 铁、硅为国家标准物质研究中心配制, 浓度值均为1.00 mg/mL, 用时可进行逐级稀释。

1.2 仪器工作条件

高频功率: 1.3 kW, 高频频率40 MHz, 冷却气流量: 15L/min, 载气流量: 0.8L/min, 辅助气流量: 0.5L/min, 提升量: 1.0L/min, 冲洗时间50s, 积分时间: 5s分析元素谱线: Si 251.611 nm, Fe 239.562 nm。

1.3 实验方法

1.3.1 试样溶液的制备

称取0.1000 g试样于150 mL聚四氟乙烯烧杯中, 加入HCl 10 mL, HF两滴管, 水浴加热,



控温70℃左右直至试样完全溶解，冷却后定容于100mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

1.3.2标准溶液的制备低标溶液制备：以试剂空白溶液为低标溶液。高标溶液制备：于数个100 mL容量瓶中分别加入铁、硅标准溶液，以下按试样溶液的制备步骤进行。铁和硅标准溶液浓度见表1。

表 1 铁和硅的标准溶液的配制 (μg/mL)

元素	STD0	STD1	STD2	STD3
Fe	0.00	3.00	1.00	0.50
Si	0.00	3.00	1.00	0.50

1.3.3测量

于电感耦合等离子体光谱仪上测量各分析元素的百分含量。

2 结果与讨论

2.1试样的溶解

钽具有极高的抗腐蚀性，对HCl、浓HNO₃及“王水”都无所反应。实验证明，钽在常温下仅与HF有所反应。因此最后采用HCl和HF来溶解钽铝合金。由于HF会与试料中的含硅组分反映，生成四氟化硅，反映温度过高，四氟化硅容易挥发，从而影响硅的测定，所以采用水浴控温的方法，使其均匀受热，温度控制在70℃，使其反应充分。

2.2分析线的选择

分析谱线的选择应免受光谱干扰、足够的线性范围^[2]，根据电感耦合等离子体发射光谱仪谱线表提供的波长、背景等效浓度、检出限、信噪比、强度等参数，对在铁和硅较为灵敏的谱线进行初选。在初选谱线Fe 239.562 nm, 238.204nm, 259.939 nm; Si 251.611 nm, 288.158 nm的波长处用钽和铝的标准溶液扫描，观察铁和硅的谱线受干扰情况，发现Fe 239.562 nm, 259.939 nm, Si 288.158 nm受Ta的谱线干扰，铁和硅谱线之间无干扰，综合考虑干扰情况和灵敏度，确定后选择分析线为Fe 238.204 nm, Si 251.611 nm。

2.3基体的影响

基体效应是指基体元素对待测元素的信号强度产生抑制或增强的效应，使待测元素的谱线强度发生变化。从而影响分析结果，通过对钽的纯溶液测定，在铁和硅谱线中心波长附近的窗口范围内进行扫描，谱图表明基体钽对微量铁和硅的测定影响不大，虽然出现了一定的背景，但可以通过选择合适的背景点加以扣除，从而消除基体效应。扣除背景点如表2所示。

表2 背景的扣除

元素	波长/nm	左背景	右背景
Fe	238.204	-0.0023	0.0023
Si	251.611	-0.0023	0.0023

2.4 ICP工作参数的选择



2.4.1 载气流量的选择仪器工作条件的优化以提高检测的灵敏度为目标,载气流量是ICP分析方法关键的参数之一,影响中心通道内各种参数和分布,谱线强度随载气流速的变化而变化,因此需对载气流速进行优化。在保证其它条件不变的情况下,只改变载气流速,测量Si和Fe混合标液($0.5 \mu\text{g/mL}$)的强度,试验结果见图1。

图1表明。Si和Fe的谱线强度随载气流速的增大逐步增加,当载气流速在 0.8 L/min 时达到最大后,Si和Fe的谱线强度值又随载气流速增大呈下降趋势,所以本试验选择载气流速为 0.8 L/min 。

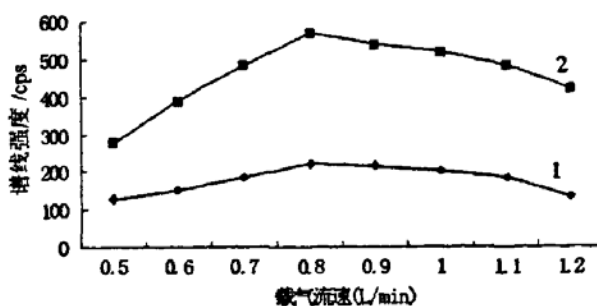


图1载气流速的影响

2.4.2 高功率的选择在保证其它条件不变的情况下,只改变高频功率,测量Si和Fe混合标准溶液($0.5 \mu\text{g/mL}$)的强度,实验结果见图2。

图2表明: Si和Fe的谱线强度随高频功率的增大而增大,但功率增大背景也随之增大,综合考虑本方法选择高频功率 1.3 kW 。

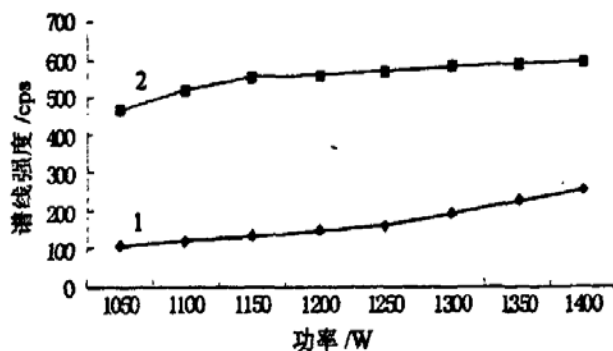


图2高频功率的影响

2.4.3 线性范围、相关系数和检出限在给定仪器工作条件下,用空白溶液和标准曲线溶液绘制工作曲线,并对空白溶液进行11此测定,计算其标准偏差,以3倍的标准偏差为其检出限,计算出铁和硅的检出限。见表3。

表3 线性范围、相关系数、检出限

元素	分析线 nm	线性范围 $\mu\text{g/mL}$	相关系数	检出限 $\mu\text{g/mL}$
Fe	238.204	0~3.00	0.9999	0.015
Si	251.611	0~3.00	1.0000	0.056



2.5 方法的精密度和准确度

为了评价方法的精密度和准确度,对两种样品进行了测定,试验结果(n=8)见表4,并进行了标准加入回收试验,试验结果(n=8)见表5。

表4 试样测试结果

样品	元素	平均值	RSD %
1#	Fe	0.0763	0.33
	Si	0.1392	0.10
2#	Fe	0.0252	0.52
	Si	0.0152	0.98

表5 回收试验结果

元素	加入值	平均值	回收率%	RSD %
Fe	0.05	0.0500	100	0.54
	0.02	0.0201	100.4	1.1
Si	0.05	0.0501	100.2	0.89
	0.02	0.0198	99.2	1.6

3 结论

本文采用ICP-OES法对钽铝合金中铁和硅元素进行了分析,回收率在99%—100%,RSD<2%,试验表明,本方法准确可靠,简便快捷,可以应用日常分析工作。

参考文献

- [1]邱德仁. 原子光谱分析. 上海: 复旦大学出版社. 2002
- [2]Akbar Montaser, DWGolightl. 感耦等离子体在原子光谱分析法的应用. 北京: 人民卫生出版社. 1992
- [3]陶俊. 理化检测(化学分册). 2007
- [4]戴亚明, 陶美娟. 马冲先. 理化检验(化学分册), 2004. 40(3)
- [5]张兴梅, 陈青云, 伊桂林. 锅炉制造. 2001



电感耦合等离子体原子发射光谱法测定齿科烤瓷修复用金基和钯合金中锌、镓、铍、铁、锰和锂

李显 郁丰善* 赵慧

徐州浩通新材料科技股份有限公司 江苏徐州 221004

摘 要 本文主要介绍了齿科烤瓷修复用金基和钯合金用王水溶解，在稀酸介质中，在于电感耦合等离子体原子发射光谱法选定的条件下，测定试液中锌、镓、铍、铁、锰和锂的质量浓度，计算试料中锌、镓、铍、铁、锰和锂的量。方法的回收率为 99.6%~103.6%，精密度小于 15.0%，同时测定 6 种杂质元素，能够满足齿科烤瓷修复用金基和钯合金产品的分析要求。

关键词 齿科烤瓷修复用金基和钯合金；电感耦合等离子体发射光谱法；多元素

1 引言

齿科烤瓷修复用金基和钯合金被广泛的应用于牙科，此合金中的非贵金属铸造合金成本低，符合当前我国人民生活的需要，在我国应用普遍，但据报道称，无论进口的还是国产的非贵金属烤瓷合金，所含有的铍元素对人体有毒性作用，合金中铍元素的副作用是降低熔点，含铍的镍铬烤瓷合金因其生物毒性和难以控制的表面氧化膜厚度，在临床上越来越显示其不足，而不含铍的镍铬烤瓷合金在国内牙科界越来越受到欢迎。另外齿科烤瓷修复用金基和钯合金中的其他的元素也不同程度的影响着烤瓷的质量，目前国内还没有一种方法检测这种合金中的杂质元素，我们结合仪器的特点，开展了 ICP-OES 测定齿科烤瓷修复用金基和钯合金中的杂质元素的研究，实验表明：拟定的分析方法具有成本低、结果准确度高特点，较好的解决了齿科烤瓷修复用金基和钯合金中的杂质元素的分析问题。

本文采用王水法溶解试料，在稀酸介质中，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪选定的条件下，测定试液中锌、镓、铍、铁、锰和锂的浓度，从而计算试样中锌、镓、铍、铁、锰和锂的含量。实验结果证明采用电感耦合等离子体原子发射光谱法对锌、镓、铍、铁、锰和锂等元素进行测定，元素的检出限、回收率和精密度都能达到分析要求，测定范围见表 1。

表1 测定范围

元素	测定范围, ω /%	元素	测定范围, ω /%
Be	0.01~0.10	Mn	0.05~0.50
Ga	1.00~10.00	Fe	0.10~0.50
Zn	0.10~10.00	Li	0.02~0.50

2 实验部分

2.1 试剂

2.1.1 氩气（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）。



- 2.1.2 盐酸 (ρ 1.19g/mL), 优级纯。
- 2.1.3 盐酸 (1+1)。
- 2.1.4 硝酸 (ρ 1.42g/mL), 优级纯。
- 2.1.5 硝酸 (1+1), 优级纯。
- 2.1.6 锌标准贮存溶液: 称取 0.1000g 金属锌 ($w_{Zn} \geq 99.99\%$) 于同一个 200mL 烧杯中, 加入 10mL 硝酸 (2.1.5), 加热溶解后, 煮沸, 取下冷却, 以水稀释至刻度, 混匀。上述溶液 1mL 含有 1.00mg 锌。
- 2.1.7 镓标准贮存溶液: 称取 0.1000g 金属镓 ($w_{Ga} \geq 99.99\%$) 于一组 200mL 烧杯中, 分别加入 15mL 硝酸 (2.1.5), 加热使其溶解, 煮沸除去氮的氧化物, 冷却。将溶液移入同一个 100mL 容量瓶中, 以水定容, 混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 镓。
- 2.1.8 铍标准贮存溶液: 称取 0.1000g 金属铍 ($w_{Be} \geq 99.99\%$), 于一组 200mL 烧杯中, 分别加入 15mL 硝酸 (2.1.5), 加热使其溶解, 煮沸除去氮的氧化物, 冷却。将溶液移入同一个 100mL 容量瓶中, 以水定容, 混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 铍。
- 2.1.9 铁标准贮存溶液 称取 0.1000g 金属铁 ($w_{Fe} \geq 99.99\%$), 于一组 200mL 烧杯中, 分别加入 15mL 硝酸 (2.1.5), 加热使其溶解, 煮沸除去氮的氧化物, 冷却。将溶液移入同一个 100mL 容量瓶中, 以水定容, 混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 铁。
- 2.1.10 锰标准贮存溶液 称取 0.1000g 金属锰 ($w_{Mn} \geq 99.99\%$), 于一组 200mL 烧杯中, 分别加入 15mL 硝酸 (2.1.5), 加热使其溶解, 煮沸除去氮的氧化物, 冷却。将溶液移入同一个 100mL 容量瓶中, 以水定容, 混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 锰。
- 2.1.11 锂标准储备贮存溶液: 称取 0.5323 g 碳酸锂置于 50mL 烧杯中, 加 20 mL 盐酸 (2.1.3), 加热溶解, 冷却, 移入 100mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 锂。
- 2.1.12 镓标准溶液: 移取 10.00mL 镓 (2.1.7) 标准贮存溶液于 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 盐酸 (2.1.3), 以水稀释至刻度, 混匀。上述溶液 1mL 含有 100.00 μ g 镓。
- 2.1.13 铁标准溶液: 移取 10.00mL 铁标准贮存溶液 (2.1.9) 于 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 盐酸 (2.1.3), 以水稀释至刻度, 混匀。上述溶液 1mL 含有 100.00 μ g 铁。
- 2.1.14 锰标准溶液: 移取 10.00mL 锰标准贮存溶液 (2.1.10) 于 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 盐酸 (2.1.3), 以水稀释至刻度, 混匀。上述溶液 1mL 含有 100.00 μ g 锰。
- 2.1.15 铍标准溶液: 移取 10.00mL 铍标准贮存溶液 (2.1.8) 于 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 盐酸 (2.1.3), 以水稀释至刻度, 混匀。上述溶液 1mL 含有 100.00 μ g 铍。
- 2.1.16 锂标准溶液: 移取 10.00mL 锂标准贮存溶液 (2.1.11) 于 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 盐酸 (2.1.3), 以水稀释至刻度, 混匀。上述溶液 1mL 含有 100.00 μ g 锂。
- 2.1.17 锌标准溶液: 移取 10.00mL 锌标准贮存溶液 (2.1.6) 于 100mL 容量瓶中, 加入 10mL 盐酸 (2.1.3), 以水稀释至刻度, 混匀。上述溶液 1mL 含有 100.00 μ g 锌。

2.2 仪器



电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Optima 2100DV)。

在仪器最佳工作条件下凡是能达到下列指标者均可使用：光源为氩等离子体光源，发生器最大输出功率不小于 1.30kW；分辨率在 200nm 时光学分辨率不大于 0.010nm，400nm 时光学分辨率不大于 0.020nm；仪器稳定性为仪器 1h 内漂移不大于 2.0%。

2.3 元素分析线及基体干扰实验

用 1mg/mL Au 的基体溶液、1mg/mL Pd 的基体溶液和 0.5mg/mL Au 的基体溶液和 0.5mg/mL Pd 的基体溶液的混合液在 Zn, Ga, Be, Fe, Mn, Li 的谱峰处作轮廓扫描，结果表明 1mg/mL Au 对 Zn, Ga, Be, Fe, Mn, Li 和 1mg/mL Pd 基体溶液对 Zn, Ga, Be, Fe, Mn, Li 的分析线无光谱干扰。

经过比较，选择 Zn 213.856nm，Ga 294.364nm，Be 313.042nm，Fe 259.940nm，Mn 257.610nm，Li 670.784nm 分别作为测定波长。

2.4 仪器检出限和方法测定下限

测定 11 次试剂空白溶液，计算标准偏差，以 3 倍的标准偏差为检出限，5 倍的检出限为测定下限，结果见表 2。有表 2 中数据可见各元素的测定下限均能满足方法中的最低浓度要求。

表 2 仪器检出限和方法的检测下限

元素	Zn	Ga	Be	Fe	Mn	Li
检出限 / $\mu\text{g/mL}$	0.0021	0.19	0.00060	0.022	0.0057	0.0066
测定下限 / $\mu\text{g/mL}$	0.010	0.95	0.0030	0.068	0.028	0.033

结果表明，ICP-OES 方法检出限和测定下限能满足方法标准要求。

2.5 酸度影响

试料主要以盐酸溶解后，因此考察了盐酸酸度对被测元素谱线强度的影响。取质量浓度为 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 的 Zn, Ga, 1.00 $\mu\text{g/mL}$ Be, Fe, Mn, Li 溶液，试验了盐酸体积分数 2.5%、5.0%、7.5% 时对其测定的影响。结果见表 3。

表 3 酸度影响

元素	加入量 $\rho / (\mu\text{g/mL})$	测得量 $\rho / (\mu\text{g/mL})$		
		$\phi(\text{HCl}) = 2.5\%$	$\phi(\text{HCl}) = 5.0\%$	$\phi(\text{HCl}) = 7.5\%$
Zn	10.00	9.98	10.03	10.08
Ga	10.00	10.09	10.01	10.08
Be	1.00	1.05	1.09	1.01
Fe	1.00	1.02	1.07	1.06
Mn	1.00	1.04	1.06	1.08
Li	1.00	1.00	1.05	1.08

实验表明，盐酸体积分数 2.5%、5.0%、7.5% 时对各元素的测定基本无影响，考虑到溶样的需要，选择体积分数 5% HCl 作为测定介质。

2.6 工作曲线的配制

按 2.3 所示仪器的分析线，于电感耦合等离子体发射光谱仪上测量工作曲线溶液中待测元



素的光谱强度，并由计算机自动绘制工作曲线。

采用上述仪器参数，测量被测元素的光谱强度。结果见表4。

表4 工作曲线

元素	标准点浓度/ $\mu\text{g/mL}$							相关系数
	0	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	20.0	
Be	0.25	49.80	251.1	506.7				0.99990
Fe	0.036		1.79	3.61	17.88			0.99995
Mn	0.055		9.36	18.88	97.50			0.99999
Li	-0.43	10.34	51.65	101.9	500.1			0.99995
Zn	-0.0014			56.44	285.8	572.1	1143.8	0.99993
Ga	0.025			0.75	3.88	7.77		0.99992

由表4可见，工作曲线的相关系数均大于0.999，满足分析要求。

2.7 试样分析

2.7.1 试样分析方法

表 5

质量分数 $w/\%$	试料 m/g	试液总体积 V/mL	分取试液体积 V/mL	测定溶液体积 V/mL
$0.01\% \leq w(\text{Be}) \leq 0.1\%$	0.10	100	---	---
$0.1\% \leq w(\text{Fe}) \leq 0.5\%$	0.10	100	---	---
$0.05\% \leq w(\text{Mn}) \leq 0.5\%$	0.10	100	---	---
$0.1\% \leq w(\text{Zn}) < 1\%$	0.10	100	---	---
$1\% \leq w(\text{Ga}) \leq 10\%$	0.10	100	10	100
$0.02\% \leq w(\text{Li}) \leq 0.5\%$	0.10	100	---	---

将试料置于 200mL 烧杯中，加入 40mL 盐酸（2.1.2），7mL 硝酸（2.1.4），加热至试料完全溶解，蒸发至约 1mL。取下稍冷，加入 8mL 盐酸（2.1.3），用水吹洗表皿和烧杯壁，并稀释溶液至约 50mL，低温加热至沸，取下冷却。按表 1 将试液移入相应体积的容量瓶中。以水定容，混匀待测。与标准系列溶液同时，按选择的仪器测量参数，进行 ICP-OES 测定。

2.7.2 方法的准确度试验

表 6 试样加标回收率

元素	加入量 $\rho / (\mu\text{g/mL})$	测得量 $\rho / (\mu\text{g/mL})$	回收率 /%
Be	5.00	5.18	103.6
Fe	5.00	4.98	99.6
Mn	5.00	5.08	101.6
Li	5.00	5.02	100.4
Zn	20.00	20.09	100.4
Ga	20.00	20.68	103.4

2.8 方法重复性限

由于未找到质量分数合适的试样进行方法重复性限的试验，采用加标的方式合成试样，



具体方法为:

2.8.1 称取 0.10g JC-2 样品, 分别加入 1mL 100 μ g/mL Fe 标准溶液 (2.1.13), 0.1mL 100 μ g/mL Be 标准溶液 (2.1.15), 0.2mL 100 μ g/mL Li 标准溶液 (2.1.16), 5mL 1000 μ g/mL Ga 标准贮存溶液 (2.1.7), 0.5mL 100 μ g/mL Mn 标准溶液 (2.1.14), 1mL 100 μ g/mL Zn 标准溶液 (2.1.17), 合成样品一, 试样编号 NO.1, 样品用盐酸、硝酸溶解后, 装入 100mL 容量瓶中。Fe 的理论含量为 0.1%, Ga 的理论含量为 5%, Zn 的理论含量为 0.1%, Li 的理论含量为 0.02%, Be 的理论含量为 0.01%, Mn 的理论含量为 0.05%, 。

2.8.2 称取 0.10g JC-5 样品, 分别加入 5mL 100 μ g/mL Fe 标准溶液 (2.1.13), 0.5mL 100 μ g/mL Be 标准溶液 (2.1.15), 1mL 100 μ g/mL Li 标准溶液 (2.1.16), 2mL 100 μ g/mL Mn 标准溶液 (2.1.14), 10mL 100 μ g/mL Zn 标准溶液 (2.1.17) 合成样品二, 试样编号 NO.2, 样品用盐酸、硝酸溶解后, 装入 100mL 容量瓶中。Fe 的理论含量为 0.5%, Zn 的理论含量为 1.0%, Li 的理论含量为 0.1%, Be 的理论含量为 0.05%, Mn 的理论含量为 0.2%。

2.6.3 称取 0.10g JC-9 样品, 分别加入 1mL 100 μ g/mL Be 标准溶液 (2.1.15), 5mL 100 μ g/mL Li 标准溶液 (2.1.16), 10mL 1000 μ g/mL Ga 标准贮存溶液 (2.1.7), 5mL 100 μ g/mL Mn 标准溶液 (2.1.14), 10mL 1000 μ g/mL Zn 标准贮存溶液 (2.1.6), 合成样品三, 试样编号 NO.3, 样品用盐酸、硝酸溶解后, 装入 100mL 容量瓶中。Zn、Ga 的理论含量为 10%, Li 的理论含量为 0.5%, Be 的理论含量为 0.1%, Mn 的理论含量为 0.5%,

每种合成样分别试验 11 次, 得到 11 个测定值, 计算其平均值及的标准偏差, 结果见表 7。

表 7 合成样的精密度分析

	Be	Fe	Mn	Li	Zn	Ga
No. 1 样测定值 w/%	0.0987	0.103	0.0511	0.0201	0.11	5.030
	0.0990	0.108	0.0516	0.0207	0.102	5.087
	0.104	0.110	0.0520	0.0205	0.105	5.111
	0.0994	0.0998	0.0511	0.0210	0.105	5.095
	0.0998	0.0986	0.0503	0.0213	0.108	5.010
	0.103	0.110	0.0504	0.0208	0.101	5.090
	0.101	0.112	0.0512	0.0219	0.115	5.001
	0.108	0.105	0.0519	0.0201	0.112	5.094
	0.105	0.103	0.0498	0.0203	0.103	5.087
	0.0990	0.100	0.0523	0.0198	0.105	4.989
	0.0988	0.0998	0.0496	0.0195	0.107	5.165
平均值 w/%	0.101	0.104	0.051	0.021	0.106	5.069
标准偏差	0.0031	0.0048	0.00090	0.00069	0.0043	0.054
RSD	3.1	4.6	1.8	3.4	4.1	1.1
No. 2 样测定值	0.0512	0.503	0.207	0.103	1.036	1.058
	0.0508	0.509	0.209	0.109	1.035	1.017
	0.0514	0.518	0.205	0.102	1.031	1.033



$w/\%$	0.0516	0.503	0.207	0.115	1.022	1.038
	0.0503	0.508	0.210	0.116	1.018	1.032
	0.0509	0.501	0.201	0.107	1.002	1.008
	0.0511	0.507	0.203	0.118	1.069	1.015
	0.0504	0.504	0.206	0.114	1.071	1.027
	0.0508	0.512	0.215	0.106	1.038	1.039
	0.0502	0.515	0.214	0.105	1.014	1.002
	0.0501	0.518	0.203	0.118	1.018	1.008
平均值 $w/\%$	0.0508	0.509	0.207	0.110	1.032	1.025
标准偏差	0.00050	0.0061	0.0045	0.0061	0.022	0.017
RSD/%	0.99	1.2	2.1	5.5	2.09	1.64
No. 3 样测定值 $w/\%$	0.101	0.206	0.510	0.503	10.11	10.15
	0.102	0.205	0.517	0.516	10.09	10.19
	0.101	0.192	0.512	0.508	10.06	10.06
	0.102	0.198	0.519	0.509	10.03	10.08
	0.103	0.195	0.508	0.511	10.06	10.16
	0.108	0.197	0.516	0.513	10.19	10.19
	0.107	0.208	0.507	0.507	9.95	10.22
	0.111	0.203	0.500	0.504	10.03	10.02
	0.106	0.206	0.502	0.505	10.08	10.08
	0.105	0.202	0.503	0.502	10.02	10.15
	0.103	0.208	0.511	0.508	10.15	10.02
平均值 $w/\%$	0.104	0.202	0.510	0.508	10.07	10.12
标准偏差	0.0032	0.0055	0.0063	0.0043	0.066	0.071
RSD/%	3.1	2.7	1.2	0.85	0.65	0.70



电感耦合等离子体发射光谱法测定三苯基膦 氯化铈催化剂中铈的含量

郁丰善 李显 赵慧

徐州浩通新材料科技股份有限公司 江苏徐州 221004

摘 要 本文主要介绍了用硫酸、过氧化氢和盐酸分解试料，在 ICP-OES 选定的最佳工作条件下测定铈量。方法的检出限为 0.0009 $\mu\text{g/mL}$ ，样品的加标回收率为 95.94~102.60%，能够满足三苯基膦氯化铈催化剂中铈量的分析要求。

关键词 三苯基膦氯化铈催化剂；电感耦合等离子体发射光谱法

1 引言

含铈催化剂用于汽车工业的废气排放的控制和磷配合物的合成，加氢反应和加氢甲酰化（即羰基化）。三苯基膦氯化铈催化剂为液态，主要成分为 0.3%正丁醛、0.9%正辛醇化合物、22%十二醇化合物，74%十六醇及以上化合物，含铈量为 500 $\mu\text{g/mL}$ 左右。使用一定时间后铈的催化活性减弱以致失效，但含量不变，价值犹存。

随着国民经济的飞速发展，汽车制造业和化工行业对含铈催化剂的用量越来越大。我国铈资源贫乏，主要依赖国际市场，对含铈二次资源的回收利用是我国资源再生的大事，铈二次资源的综合利用越来越受到重视。

微量铈的测定方法主要有重量法[1]、火焰原子吸收光谱法[2]、分光光度法[3][4]和电感耦合等离子体发射光谱法[5][6]等，电感耦合等离子体发射光谱法是一种简单、准确、快速的方法。对于三苯基膦氯化铈催化剂中铈的测定则需考虑基体以及无机酸存在对测定的影响。本文研究了三苯基膦氯化铈催化剂中铈的 ICP-OES 测定方法，进行了仪器参数的选择，样品的分解、无机酸的影响、基体影响、样品的加标回收和样品分析的误差统计。结果表明：以低浓度硫酸为介质，用标准曲线法进行样品分析，方法的检出限为 0.0009 $\mu\text{g/mL}$ ，样品的加标回收率为 95.94~102.60%。

2 实验部分

2.1 试剂

2.1.1 硫酸（ ρ 1.84g/mL）。

2.1.2 过氧化氢（ ρ 1.11g/mL）。

2.1.3 盐酸（ ρ 1.19g/mL）。

2.1.4 硫酸（1+1）。

2.1.5 盐酸（1+1）。



2.1.6 氩气（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）

2.1.7 铈标准溶液（ $1000\mu\text{g/mL}$ ）

称取 0.3856g 氯铈酸铵（光谱纯）于 100mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸（2.1.5），溶解后转移至 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 $1000\mu\text{g}$ 铈。

2.1.8 铈标准溶液（ $100\mu\text{g/mL}$ ）

移取 10mL 铈标准溶液（2.1.7）至 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 $100\mu\text{g}$ 铈。

2.2 仪器

Optima2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪。

在仪器最佳工作条件下凡是能达到下列指标者均可使用：

—光源：氩等离子体光源，发生器最大输出功率不小于 1.30KW。

—分辨率：200nm 时光学分辨率不大于 0.007nm；400nm 时光学分辨率不大于 0.020nm。

—仪器稳定性：仪器 1h 内漂移不大于 2.0%。

2.3 试料预处理

将装有试样的试样瓶置于 80°C 的保温箱中保温 30min，取出充分混匀，保存于干燥器中备用。

2.4 实验方法

趁热取出约 2g 试料，冷却至室温后，称取其质量（精确至 0.0001g），置于 250mL 烧杯中，加入 10mL 硫酸（2.1.1），盖上表面皿，于电炉或电热板上加热至近干，使试料完全炭化，随同试料做空白试验。

取下冷却至室温，逐滴加入 5mL 过氧化氢（2.1.2），将溶液加热至近沸，保持此状态，每隔 5min 加入 1mL 过氧化氢（2.1.2），至烧杯中的溶液呈清亮状态为止。取下稍冷，加入 10mL 盐酸（2.1.5），加热至沸腾。冷却至室温，转移至 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

将制备的试料溶液于电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。铈的分析线为 343.489nm。

2.5 工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL、20.00mL 铈标准溶液（2.1.8）于一组 100mL 容量瓶中，分别加入 2.0mL 硫酸（2.1.4），以水稀释至刻度，混匀。于电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。以铈元素浓度为横坐标，测定强度值为纵坐标，绘制工作曲线。工作曲线的相关系数应不小于 0.9998。

2.6 分析结果的表述

按公式（1）计算铈的质量分数 ω_{Rh} ，数值以 % 表示：



$$\omega_{Rh} = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得试料的铑的质量浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——自工作曲线上查得空白溶液的铑的质量浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液总体积, 单位为毫升 (mL);

m ——试料的质量, 单位为克 (g)。

分析结果保留小数点后第三位。

3 结果与讨论

3.1 测量参数的优化

使用仪器标准调试溶液, 经实际调试确定最佳工作参数如表 1 所示:

表 1 仪器工作参数

观察方式	高频发生器功率 (W)	载气流速 (L/min)	雾化气流速 (L/min)	辅助气流速 (L/min)	进样泵流速 (mL/min)
轴向	1300	1.50	0.80	0.20	1.50

3.2 正丁醛质量浓度对 Rh 测定的影响

一定浓度铑离子 ($5\mu\text{g/mL}$) 和酸度 (2%v/v 硫酸) 条件下, 考察了 0.3%~2.0% 正丁醛对铑测定的影响, 用 ICP-OES 法测定, 测定结果见图 1。

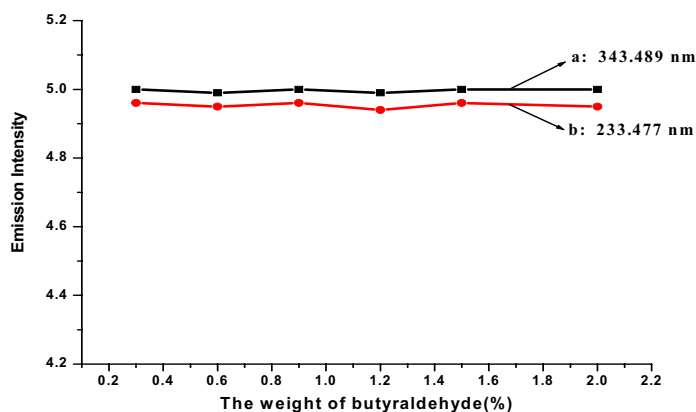


图 1 正丁醛对铑测定的影响

由图 1 可见, 在选定的 343.489nm 和 233.477nm 波长处检测溶液中的铑的原子发射强度, 正丁醛质量的变化对铑浓度的测定没有影响, 因为正丁醛已经被硫酸炭化, 生成 CO_2 和 H_2O ; 343.489nm 处所检测的铑的灵敏度比 233.477nm 波长处的高。

3.3 正辛醇化合物质量浓度对 Rh 测定的影响

一定浓度铑离子 ($5\mu\text{g/mL}$) 和酸度 (2%v/v 硫酸) 条件下, 考察了 0.9%~4.0% 正辛醇对铑测定的影响, 用 ICP-OES 法测定, 测定结果见图 2。

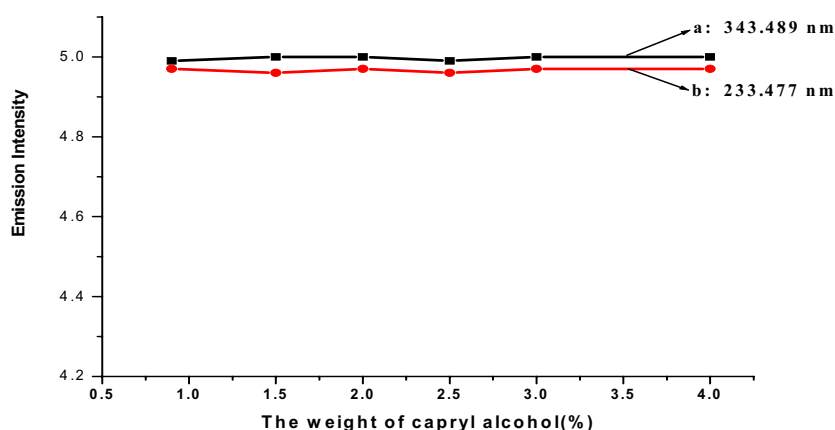


图 2 正辛醇对铈测定的影响

由图 2 可见,在选定的 343.489nm 和 233.477nm 波长处检测溶液中的铈的原子发射强度,正辛醇质量的变化对铈浓度的测定没有影响,因为正辛醇已经被硫酸炭化,生成 CO_2 和 H_2O ; 343.489nm 处所检测的铈的灵敏度比 233.477nm 波长处的高。

3.4 十二醇化合物质量浓度对 Rh 测定的影响

一定浓度铈离子 ($5\mu\text{g/mL}$) 和酸度 (2%v/v 硫酸) 条件下,考察了 22.0%~50.0% 十二醇对铈测定的影响,用 ICP-OES 法测定,测定结果见图 3。

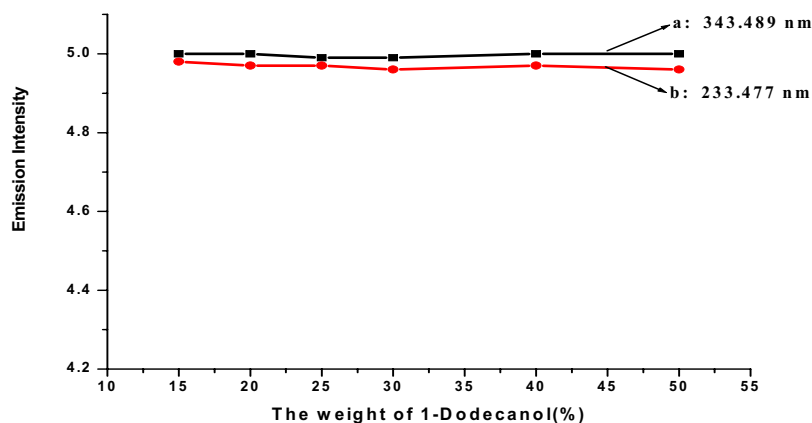


图 3 十二醇对铈测定的影响

由图 3 可见,在选定的 343.489nm 和 233.477nm 波长处检测溶液中的铈的原子发射强度,十二醇质量的变化对铈浓度的测定没有影响,因为十二醇已经被硫酸炭化,生成 CO_2 和 H_2O ; 343.489nm 处所检测的铈的灵敏度比 233.477nm 波长处的高。

3.5 十六醇及以上化合物质量浓度对 Rh 测定的影响

一定浓度铈离子 ($5\mu\text{g/mL}$) 和酸度 (2%v/v 硫酸) 条件下,考察了 74.0%~98.0% 十六醇对铈测定的影响,用 ICP-OES 法测定,测定结果见图 4。

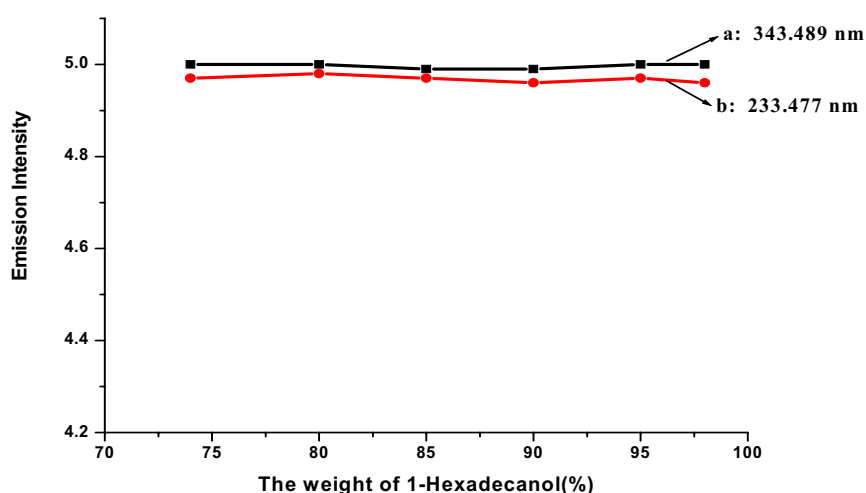


图 4 十六醇对铈测定的影响

由图 4 可见,在选定的 343.489nm 和 233.477nm 波长处检测溶液中的铈的原子发射强度,十六醇质量的变化对铈浓度的测定没有影响,因为十六醇已经被硫酸炭化,生成 CO_2 和 H_2O ; 343.489nm 处所检测的铈的灵敏度比 233.477nm 波长处的高。

3.6 硫酸、硝酸炭化试料结果比较

取 2 个不同样品,每个样品取两份,一份按 (2.3, 2.4) 处理,一份用硝酸溶解,分别进行实验,结果列于表 2

表 2 硫酸、硝酸溶解试料结果比较

		样品 1 #	样品 2 #
Rh 质量分数 (%)	硫酸炭化测定值	0.0348	0.0327
	硝酸炭化测定值	0.0336	0.0319
	生产厂提供的数据	0.0350	0.0330

由上表可见,硫酸处理的结果比硝酸更为接近真实值,硝酸处理的结果偏低,所以选择硫酸处理试料。

3.7 氧化剂的选择

选择两种常用氧化剂,高氯酸和过氧化氢进行试验,在加热过程中,高氯酸反应剧烈,容易发生爆炸,而过氧化氢的试验结果与生产厂家提供的数据相吻合。因此,为了安全选用过氧化氢作为氧化剂。

3.8 硫酸对 Rh 测定的影响

保持样品中所含正丁醛、正丁醇、十二醇和十六醇的比例,一定浓度铈离子 ($5\mu\text{g}/\text{mL}$),考察 1.0%~5.0% 的硫酸对铈浓度测定的影响,用 ICP-OES 法测定,测定结果见图 5。

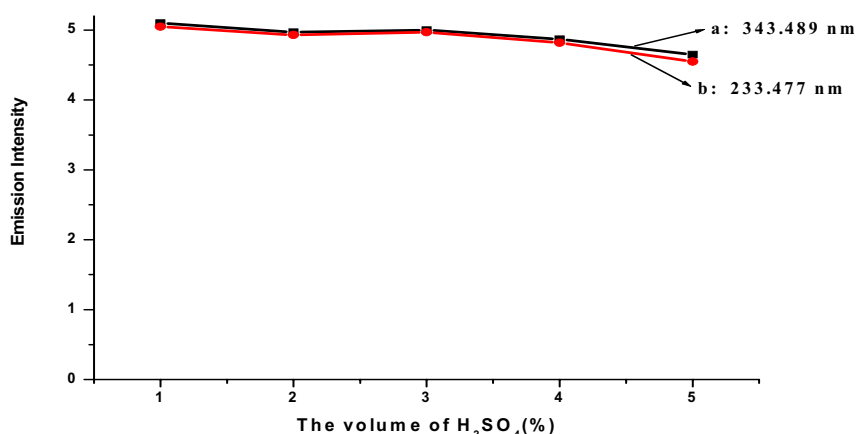


图 5 硫酸对铈测定的影响

由图 5 可见,在选定的 343.489nm 和 233.477nm 波长处检测溶液中的铈的原子发射强度,随着硫酸浓度的增加,铈的原子发射强度逐渐变小,而在 2% 的硫酸对铈原子发射强度几乎没有影响,343.489nm 处所检测的铈的灵敏度比 233.477nm 波长处的高。

3.9 分析波长的选择

343.489nm 处所检测的铈的灵敏度比 233.477nm 波长处的高,因此选择 343.489nm 为最佳检测波长。

3.10 工作曲线中盐酸对体系的影响

表 3 盐酸对体系的影响

样品名	样品中铈的质量分数 (%)	盐酸量 (%)		
		0%	5%	10%
1 #	0.0350	0.0349	0.0350	0.0348
2 #	0.0326	0.0325	0.0326	0.0324

由上表可见,试料溶液中盐酸的加入量对体系的测定几乎没有影响,因此在工作曲线中没有加入盐酸。

4 检出限实验

根据已选择的优化条件,按照载体所含的比例配制铈浓度为 0.00, 1.00, 5.00, 10.00, 20.00mg/L 匹配 2.0%v/v 硫酸的标准系列溶液,测量工作曲线后将空白溶液作为样品,测量 11 次,统计其标准偏差为 0.0003 $\mu\text{g/mL}$,样品检出限为 0.0009 $\mu\text{g/mL}$ 。

5 试料的加标回收实验

取三个样品按 (2.3, 2.4) 处理后分别进行加标回收实验,结果列于表 4。

表 4 加标回收实验

样品号	加入的 Rh 质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	测得的 Rh 质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	Rh 的回收率 (%)



	0	6.672	
1 #	5.00	11.721	100.98
	10.00	16.385	97.13
	0	6.500	
2 #	5.00	11.297	95.94
	10.00	16.760	102.60
	0	6.252	
3#	5.0	11.352	102.00
	10.00	16.113	98.61

由表 4 可知, Rh 的加标回收率在 95.94~102.60%, 表明该方法达到分析精度要求。

6 精密度分析

按 (2.3, 2.4) 进行样品处理后, 用 ICP-OES 仪进行多次测定, 结果列于表 5。

表 5 试样分析及误差统计结果

	样品 1 #	样品 2 #
Rh 质量分数测定值 (%)	0.0348	0.0330
	0.0350	0.0326
	0.0351	0.0327
	0.0351	0.0323
	0.0349	0.0321
	0.0352	0.0326
	0.0349	0.0326
	0.0347	0.0329
	0.0350	0.0325
	0.0351	0.0324
	0.0354	0.0324
平均值 (%)	0.0350	0.0326
标准偏差 (%)	0.0002	0.0003
相对标准偏差 (%)	0.57	0.92

7 试料分析

按 (2.3, 2.4) 进行样品处理后, 用 ICP-OES 仪和紫外-可见分光光度计^{[5][6]}进行多次测定, 不同测定方法结果对照列于表 6。

表 6 两种方法试样分析及误差统计结果

	样品 1#		样品 2#	
	ICP-OES 法	分光光度法	ICP-OES 法	分光光度法
Rh 质量分数测定值 (%)	0.0349	0.0347	0.0329	0.0325
	0.0348	0.0346	0.0321	0.0320
	0.0353	0.0350	0.0327	0.0323
	0.0349	0.0348	0.0327	0.0318
	0.0352	0.0349	0.0322	0.0324



	0.0351	0.0351	0.0324	0.0332
	0.0353	0.0348	0.0326	0.0326
	0.0347	0.0347	0.0329	0.0330
	0.0354	0.0352	0.0325	0.0326
	0.0349	0.0347	0.0326	0.0319
	0.0353	0.0349	0.0323	0.0315
平均值 (%)	0.0351	0.0349	0.0325	0.0323
标准偏差 (%)	0.0002	0.0002	0.0003	0.0008
相对标准偏差 (%)	0.57	0.57	0.92	2.47

由表可见，ICP-OES 法与比色法测定结果吻合。

8 结论

用该分析方法测定三苯基膦氯化铑催化剂中铑量与实际回收的金属量吻合，方法适用、分析速度快，适用于三苯基膦氯化铑催化剂样品分析。

参考文献

- [1] GB/T 1773-2008 片状银粉
- [2] GB/T 25934.3-2010 高纯金化学分析方法 第3部分：乙醚萃取分离 ICP-OES 法 测定杂质元素的含量
- [3] YS/T 561-2009 贵金属合金化学分析方法 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合铂重量法
- [4] 韩梅，程舫，顾士芳. 火焰原子吸收光谱法测定有机残液中的铑. 光谱学与光谱分析，第23卷，第1期，2003年2月.
- [5] 郑萍，潘再富，姜婧. 紫外分光光度法测定一氯三(三苯基膦)合铑(I)的含量. 贵金属，2010年第3期.
- [6] GB/T 23277-2009 贵金属催化剂化学分析方法 汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑量的测定 分光光度法
- [7] HJ 509-2009 车用陶瓷催化转化器中铂、钯、铑的测定 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法
- [8] 段旭川. 在线化学蒸气发生-电感耦合等离子体发射光谱法测定废催化剂中的微量铑. 分析化学，2010年03期.



电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼铁中硅、磷、铜

刘爱坤

山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 山西太原 030003

摘要 建立电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 法测定钼铁中硅、磷和铜元素的分析方法。研究了基体元素及共存元素的光谱干扰情况, 选择出合适的分析谱线; 优化了仪器工作条件, 测定了元素的检出限、测定下限, 进行了精密度和准确度试验。按所提出方法测定了样品 11 次, 各元素测定值的相对标准偏差 < 5%, 加标回收率在 95%~105% 之间。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法 钼铁 硅 磷 铜 MSF

Determination of Si、P and Cu in Ferro-molybdenum by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

LIU Ai-kun

Technology center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co. Ltd., Taiyuan 030003, China

Abstract A method for simultaneous determination of Si、P and Cu in Ferro-molybdenum were studied. The analytical spectral lines and determination conditions were optimized. The detection limits and determination low limits of the method were achieved. The precision and accuracy of method were tested. The relative standard deviations ($n=11$) are less than 5%, The recovery rates in range of 95%-105%. The method is simple and Rapid.

Keywords Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, Si, P, Cu, MSF

1 前言

钼铁作为冶炼不锈钢的重要合金原料之一, 其中的硅、磷、铜等元素的分析一直采用传统的化学湿法分析, 重量法测定硅^[1], 钼蓝光度法测定磷^[2], 原子吸收分光光度法测定铜^[3], 操作过程复杂, 分析流程长, 且不同元素要分别采用不同的方法测定, 需要大量人力物力。本方法采用 ICP-OES 法测定钼铁中的硅、磷、铜元素, 可以实现多元素同时快速分析。

2 试验部分

2.1 仪器及仪器测量条件

美国 PE 公司 Optima 5300V 型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪。

仪器测量条件见表 1。



表1 仪器测量条件

高频功率	冷却气流量	载气流量	辅助气流量	观测高度	蠕动泵提取量	积分时间
1300W	15L/min	0.8L/min	0.2L/min	15mm	1.5mL/min	1~5s

2.2 主要试剂及标准溶液

2.2.1 盐酸, ρ 约 1.19g/mL。

2.2.2 硝酸, ρ 约 1.42g/mL。

2.2.3 盐酸溶液 (1%)。

2.2.4 硝酸, 1+1。

2.2.5 硝酸, 1+3。

2.2.6 标准溶液^[4]

2.2.6.1 硅标准溶液

准确称取0.2140g二氧化硅, 置于铂坩埚中, 加1g无水碳酸钠, 与二氧化硅分层铺于坩埚锅中, 于马弗炉900℃加热熔融30min, 冷却, 用热水分数次提取, 移入100mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。储存于聚乙烯瓶中。

此溶液1mL含1000μg硅。用时稀释至100μg/mL。

2.2.6.2 磷标准溶液

准确称取4.3937g预先在115℃烘至恒重并保存于干燥器中的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4), 于200mL烧杯中, 用盐酸溶液 (1%) 溶解, 移入1000mL容量瓶中, 用盐酸溶液 (1%) 稀释至刻度, 混匀。

此溶液1mL含1000μg磷。用时稀释至50μg/mL。

2.2.6.3 铜标准溶液

准确称取1.0000g金属铜, 于200mL烧杯中, 加入15mL硝酸 (1+1), 盖上表面皿, 微热溶解后, 加热至微沸, 回流5min, 冷却后, 移入1000mL容量瓶中, 再加入10mL硝酸 (1+1), 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液1mL含1000μg铜。用时稀释至100μg/mL。

所用试剂为光谱纯或分析纯, 实验室用水为蒸馏水或与其纯度相当的水。

2.3 试验方法

准确称取试料0.1000g, 置于150mL锥形瓶中, 加30mL硝酸 (1+3) 放置于电热板上, 低温溶解, 溶解完全后, 取下冷却, 移入100mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。随同试料做空白试验。

2.4 工作曲线的绘制

分别称取五份0.065g金属钼粉 (光谱纯) 和0.035g高纯铁粉 (GBW01402, 99.98%), 于150mL锥形瓶中, 按照试验方法进行操作, 依次加入硅、磷、铜标准溶液, 配制成标准系列溶液, 见表2。将溶液引入等离子体发射光谱仪上进行测定, 以净发射强度为纵坐标, 以分析元素



的质量分数为横坐标绘制工作曲线，计算曲线的相关系数，相关系数必须大于0.999。

表2 标准系列

	Si (100 μ g/mL)	Si/%	P (50 μ g/mL)	P/%	Cu (100 μ g/mL)	Cu/%
STD1	0.00mL	0.00	0.00mL	0.00	0.00mL	0.00
STD2	0.10mL	0.01	0.10mL	0.005	0.10mL	0.01
STD3	2.00mL	0.20	1.00mL	0.05	2.00mL	0.20
STD4	10.00mL	1.00	2.00mL	0.10	10.00mL	1.00
STD5	25.00mL	2.50	4.00mL	0.20	20.00mL	2.00

3 结果与讨论

3.1 称样量的选择

考虑到试样的硅元素含量高时容易析出，通过采取减少称样量可以有效避免其析出；同时为了确保样品的代表性，称样量又不能太小。综合考虑，本方法选择称样量为0.1000g。

3.2 溶样条件的选择

溶样酸的选择以能使试料全部溶解为目的，试液中酸度的不同，黏度、表面张力等物理性质也随之不同，导致提升量的不一致，最终影响发射谱线的强度。试验选取同一标准样品，分别称取数份，分别加入不同量的溶样酸溶解，稀释至一定体积并混匀，在等离子体发射光谱仪上测定元素的发射强度，试验结果表明：溶样酸用量的多少对分析元素发射强度的影响不大，在制备试料时通过控制酸量的一致即可以有效地消除其干扰。同时考虑到硅元素含量高时容易析出，特采取稀酸低温溶样。所以，本方法选择硝酸(1+3)30mL低温溶解试样。

3.3 分析谱线的选择

由于ICP放电具有较强的激发和电离能力，因而具有较丰富的原子谱线和离子谱线。全谱直读等离子体原子发射光谱仪最大优点是分析线的选择非常灵活，可最大限度地避开所测元素的谱线干扰。本方法根据全谱仪每个元素可同时选择多条谱线的特点，每个元素选择多条谱线进行测定，观察各元素分析线的谱线干扰情况，选择灵敏度高、光谱干扰小且光谱干扰易被扣除的谱线为分析线，见表3。

磷178.221、177.434谱线虽然是磷的灵敏线，但由于谱线处在真空紫外区，对吹扫气的要求很高，一般要求吹扫高纯氮（或高纯氩）4h以上；固选择磷的次灵敏线磷213.617谱线，试验证明磷213.617谱线通过光谱干扰校正可以得到满意结果。

表3 分析谱线

元 素	Si	P	Cu
波 长 /nm	288.158	213.617	327.393

3.4 仪器测量条件的选择

在 ICP 发射光谱中，影响分析性能的因素较多。高频功率、载气流量和观测高度是主要影响仪器性能的分析参数，适当地优化这些分析参数可以获得较好的分析性能^[5]。



增加高频功率, 元素的发射强度会有所增加, 但同时背景强度也显著增加, 各有利弊^[5]; 考虑到保护高频功率的使用寿命的因素, 所以不宜选择太高的高频功率, 本方法选择高频功率仪器推荐值 1300W。

载气流量主要影响雾化效率、雾粒质量、分析物在 ICP 通道的停留时间和功率的匹配程度。固定高频功率 1300W、选择观测高度 15mm, 改变载气流量, 结果表明随着载气流量的增加, 硅、磷、铜元素信噪比都是先增后减, 在流量为 0.8-0.9 L/min 时元素信噪比出现最大值, 综合考虑, 选择载气流量为 0.8 L/min。

固定高频功率 1300W、载气流量 0.8 L/min, 改变观测高度, 结果表明在观测高度 15mm 时, 硅、磷、铜元素的发射强度和信噪比都最大。所以本方法选择观测高度 15mm。

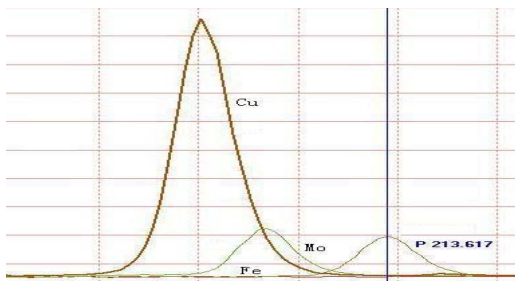
3.5 干扰及其消除

3.5.1 基体效应

试液中盐量不同, 粘度也不同, 结果导致提升量不一致, 应在标准系列溶液中加入与试样基体一致的铁量和钼量; 通过基体匹配可以有效地消除基体效应。

3.5.2 共存元素的干扰及校正

分别取与试料中元素含量相近的铁、钼、硅、磷、铜四种单一基体纯标准溶液, 在所选分析谱线处进行元素干扰扫描试验, 观察试料中基体元素和共存元素的存在对分析谱线的干扰情况。试验发现在硅 251.611nm 处有钼元素的严重干扰, 不建议使用^[6]; 硅 288.158nm, 铜 327.393nm 处基本不存在共存元素的谱线干扰, 可以选用; 在磷 213.617nm 左侧有钼、铜元素的谱线干扰, 见图一。



图一 磷 213.617nm 谱线扫描图

由于磷 213.617 谱线有钼、铜元素的谱线干扰, 为了对其干扰进行准确校正, 特采用 PE 公司专有的 MSF (多谱拟合) 校正技术。MSF (多谱拟合) 校正技术是一种通过建立数学模型而实现的有效的光谱校正技术, 它分别对干扰元素、分析元素或空白溶剂进行测定, 在一定的波长范围内计算出干扰元素、分析元素或空白溶剂各自所有谱线的多元线性方程, 该方程只与谱线的形状有关, 而与其强度无关。通过已建立的多元线性方程, 把待测谱线从干扰谱线、背景中分离出来, 成为较为单纯的检测谱线, 从而获得较为准确的结果。以磷 213.617nm 波长分别扫描出空白、干扰元素及分析元素的特征谱图, 以此为基础建立 MSF 模型。当实测样品时, 仪器根据已建立的 MSF 模型拟合分离出磷 213.617nm 的谱线峰形, 从而校正了钼、铜对磷的干扰, 试验证明可以得到比较满意的结果。

3.6 工作曲线的相关系数



按试验条件测量标准系列溶液，绘制工作曲线，计算硅、磷、铜工作曲线的相关系数分别为 0.9996、0.9996、0.9999。

3.7 方法的检出限和测定下限

应用所建立的工作曲线，测定空白溶液 11 次，测定结果标准偏差的 3 倍作为方法检出限；为确保分析精度，以检出限的 5 倍作为该方法的测定下限^[5]，结果见表 4。

表4 方法检出限

元素	空白溶液的标准偏差/%	检出限/%	测定下限/%
Si	0.0004	0.0012	0.006
P	0.0014	0.0042	0.02
Cu	0.0003	0.0009	0.005

3.8 精密度及准确度试验

按试验方法分别测定钼铁标准样品（BH0314-4，GBW01423）各 11 次，结果见表 5。

表5 精密度试验结果

元素	标准样品编号	测定平均值/%	标准偏差/%	RSD/%	标准值/%
Si	BH0314-4	0.443	0.008	1.81	0.45
	GBW01423	0.217	0.007	3.23	0.23
P	BH0314-4	0.0221	0.0010	4.52	0.023
	GBW01423	0.0237	0.0011	4.64	0.025
Cu	BH0314-4	0.190	0.003	1.58	0.191
	GBW01423	0.177	0.004	2.26	0.177

分别称取钼铁标准样品（BH0314-4，GBW01423），加入一定量的待测元素的标准溶液，按试验方法进行加标回收率试验，结果见表 6。

表6 加标回收率结果

元素	标准样品编号	标准值/%	加入量/%	测定值/%	回收率/%
Si	BH0314-4	0.45	0.30	0.74	96.67
	GBW01423	0.23	0.50	0.73	100.00
P	BH0314-4	0.023	0.020	0.044	105.00
	GBW01423	0.025	0.040	0.063	95.00
Cu	BH0314-4	0.191	0.100	0.288	97.00
	GBW01423	0.177	0.150	0.330	102.00

由表 5、表 6 可见，本方法精密度和准确度良好。

4 结论

试验结果表明：本法快速、准确，能满足钼铁中硅、磷、铜的分析要求。



参考文献

- [1]GB 5059.5-1986 钼铁化学分析方法：重量法测定硅量[S].
- [2]GB 5059.6-1986 钼铁化学分析方法：钼蓝光度法测定磷量[S].
- [3]GB 5059.3-1985 钼铁化学分析方法：原子吸收分光光度法测定铜量[S].
- [4]李云巧. 实验室溶液制备手册[M]. 北京，化学工业出版社，2006.
- [5]辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京，化学工业出版社，2005.
- [6]王立新. 冶金仪器分析技术与应用[M]. 北京，化学工业出版社，2010.



电感耦合等离子体发射光谱法测定汽车用镀锌钢板 预磷化膜中的镍锰

李红伟

一汽大众汽车有限公司质保部材料技术中心

摘 要 样品经超声波清洗去除表面油污,用铬酸溶液溶解镀锌钢板上的预磷化膜,应用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定汽车用镀锌钢板预磷化膜中镍锰元素的含量。对脱膜剂的选择、脱膜剂溶剂的浓度,侵蚀时间及温度的影响及分析线选择等进行了研究。选择波长为 231.604nm 及 257.6nm 谱线作为测定镍锰的分析线。应用此法测定了上海宝钢生产的电镀锌钢板预磷化膜中的镍锰元素含量,回收率在 96.2% - 103.5%之间,相对标准偏差(n=10)小于 3%。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法;镀锌钢板;磷化处理;预磷化膜;脱膜剂;镍、锰的三元锌;镍;锰

为了提高金属件的耐蚀性,镀锌钢板越来越多的作为汽车车身的材料。特别是镀锌钢板再经过磷化处理与不磷化的处理比较,经过涂漆后,其抗蚀性更可提高几倍。近年来,国内很多汽车工业广泛应用含镍、锰的三元锌系磷化处理的镀锌钢板,其镀锌钢板上的磷化膜中镍锰元素必须满足一定的含量范围要求。因此,它已成为国内外最新的磷化发展趋势。

对镀锌板进行预磷化处理中,加入镍、锰离子可对其表面形成类磷叶石的结构,称其为“三元合金锌-锰-镍磷化剂”。分子式: $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, 它的结晶紧密、更细,所生成的磷化膜有较低的化学活性,确保了与钢板上油漆涂层之间的良好附着性,可以显著提高汽车钢板的可涂装性。^[1]

对钢板上的预磷化膜中锰镍元素含量进行分析,对镀锌钢板性能及油漆工艺具有重大的意义。而测定的难点主要在于预磷化膜的正确剥离。方法有用重铬酸铵、三氧化铬及三乙醇胺混合溶液进行去除^[2]。但侵蚀温度和时间均比较长。同时,对磷化膜中化学元素的测定方法国内还没有报道,而一些光度分析方法和原子吸收光谱法的测试方法,由于受到不同元素不能同时测定等因素影响,造成分析流程长,较为繁琐。

本方法用超声波清洗去除表面油污,用铬酸溶液溶解镀锌钢板预磷化膜,选择合适的分析谱线,用电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定溶出液中锰、镍的含量,试验结果表明,采用此进行剥离磷化膜简单、耗时短。测定误差和精密度结果满意。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂



Perkin Elmer Optima 7300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪

锰标准储备溶液：取 10ml 锰标准溶液 $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ （北京纳克分析试剂生产）置于 100ml 容量瓶中，以蒸馏水定容至刻度，混合摇匀。锰的质量浓度为 $100\text{ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

镍标准储备溶液：取 1ml 镍标准溶液 $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ （北京纳克分析试剂生产）置于 100ml 容量瓶中，以蒸馏水定容至刻度，混合摇匀。镍的质量浓度为 $10\text{ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

脱膜剂：称取 8.5000g 三氧化铬放置 1000ml 烧杯中，以蒸馏水定容至刻度，混合摇匀。该铬酸溶液浓度为 1%

清洗剂：无水乙醇（分析纯）。

1.2 仪器工作条件

高频发生器，玻璃雾化器及雾室系统。高频功率为 1300W，等离子气流量 $15\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，辅助气流量 $0.2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，雾化器流量为 $0.8\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，蠕动泵流量 $1.5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，氩气（纯度为 $>99.99\%$ ）。

镍的分析线为 231.604nm，锰的分析线为 257.610nm。

1.3 试验方法

1.3.1 样品测定

将镀锌钢板制备成约 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 样品，以无水乙醇做为清洗溶剂去除钢板表面油污。在温度 25°C 下，采用超声波清洗 5min，取出后以水进行冲洗，吹干至室温。称量重量 (W_A)，精确到 0.1 毫克 (x.xxxx)。

将称重后的试样 (A) 置于 500mL 烧杯中，加入脱膜剂 (1% 的铬酸溶液) 40mL，在 (25°C) 温度状态下，浸蚀 5min。待脱膜完成后用镊子取出钢板试样，并用蒸馏水淋洗钢板样品表面，冲洗液并入烧杯中。脱膜后的试液置于 100mL 容量瓶中，以蒸馏水定容。

脱膜后的钢板样品吹干至室温后，再次称量 (W_B)。磷化膜去除前后称量之差即为试样质量。

按仪器工作条件测定镍、锰的含量。

1.3.2 镍锰百分含量计算公式：

$$\frac{\text{测量值}}{(W_A - W_B) \times 10^{-6}} \times 100$$

W_A ——钢板磷化膜溶解前的质量 (g)

W_B ——钢板磷化膜溶解后的质量 (g)

测量值——镍锰含量实际测量结果 ($\text{ug}\cdot\text{mL}^{-1}$)

1.3.3 工作曲线绘制

分别移取镍锰标准储备溶液置 100mL 容量瓶中配制成混合标准溶液，并加入脱膜剂 (1% 的铬酸溶液) 40mL。镍锰的质量浓度见表 1。按仪器工作条件测得 $S_0\sim S_5$ 混合标准溶液的发射强度，绘制工作曲线。



表 1 混合标准溶液

编号	各元素的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	
	Mn	Ni
S ₀	0	0
S ₁	1.0	0.4
S ₂	2.0	0.6
S ₃	3.0	0.8
S ₄	4.0	1.0
S ₅	5.0	1.2

2 结果与讨论

2.1 脱膜剂的选择

对于镀锌钢板采用“三元合金锌-锰-镍磷化膜”的磷化处理工艺中,要想准确测定镍锰的含量,选择合适的脱膜剂是非常重要的。国内外也没有具体的报道。但国家标准(GB/T9792-2003)^[2]中显示可以采用重铬酸铵、三氧化铬及三乙醇胺混合溶液作为镀锌钢板“磷化锰膜及磷化锌膜”的脱膜剂。

因此,本方法中,对三种脱膜剂进行了脱膜方法、脱膜时间及脱膜要求的研究试验。发现用重铬酸铵、三乙醇胺脱膜方法中,温度较高,氨气味很重,必须在通风柜中进行,操作繁琐。而采用三氧化铬溶液做为脱膜剂能够完全溶解镀锌钢板中的预磷化膜。经过试验证明,选择 1% 铬酸浓度为脱膜剂的方法,结果一致性最好、最简便、快速。完全可以把预磷化膜去除。试验结果见表 2。

表 2 脱膜溶剂比对分析

脱膜剂	重铬酸铵	三氧化铬	三乙醇胺	备注
脱膜方法	25%左右的氨水 溶液混合配制	以水混合配制 (1%铬酸溶液)	以水混合配制	
脱膜时间	常温 5min 常温 25 °C	常温 5min 常温 25 °C	常温 5min 加热至 75°C	采用上海宝钢生 产的镀锌预 磷化膜钢板 (ZSTE180BH+ ZE75/75) , 尺寸: 50×50mm
脱膜要求	氨气味大, 须在通风柜中		氨气味大, 须在通风柜中	
磷化膜结果 (g)	0.012	0.010	0.009	
	0.014	0.011	0.010	
	0.010	0.012	0.014	
	0.010	0.012	0.012	
	0.011	0.011	0.009	

2.2 分析线的选择与干扰的消除

在 ICP-OES 系统中,由于光谱中出现许多由于电感耦合等离子体光源激发能量很高,每种元素的分析线均收到不同程度的干扰,选择分析线一方面要保证所选分析线有足够的灵敏度,另一方面要尽量避免其它谱线重叠干扰。试验选择分析线为镍 231.604nm、锰 257.610nm。采用背景扣除及基体匹配法,可消除脱膜剂中大量铬离子的干扰,一定含



量的锌离子对试验无干扰。

2.3 回收率试验

取一块尺寸为 50×50mm 的镀锌钢板样品，按试验方法对其磷化膜进行脱膜后，进行了加标的回收试验。按仪器工作条件进行测定，回收率结果见表 3。

表 3 回收率试验

样品	Mn			Ni		
	加标量 ug. mL ⁻¹	测定值 ug. mL ⁻¹	回收率 %	加标量 ug. mL ⁻¹	测定值 ug. mL ⁻¹	回收率 %
1	1.00	1.022	102.2	0.20	0.197	98.5
2	2.00	1.986	99.3	0.30	0.309	103.0
3	3.00	3.125	104.2	0.40	0.393	98.2

2.4 样品分析

按仪器工作条件对镀锌钢板预磷化膜进行测定，根据磷化膜中锰、镍元素含量范围绘制标准工作曲线（按 1.3.3 项）。结果均符合德国大众汽车有限公司范围标准范围要求^[3]。见表 4。

表 4 样品分析结果（n=10）

样 品	测定元素及范围 ^[3]	平均值 ω /%	RSD/%
汽车用电镀锌钢板 (ZSTE180BH+ZE75/75) 上海宝钢	Mn 3 - 8%	3.65	1.29
	Ni 0.7 - 1.3%	0.86	2.09

参考文献

- [1] 姜泽、牛丽媛 汽车零部件的磷化膜质量及磷化发展趋势 汽车工艺与材料 2006 第 7 期
- [2] 王菊荣、谢蕴丹等 金属材料上的转化膜单位面积膜质量的测定 国家标准 GB/T 9792-2003
- [3] 电镀锌钢板中预磷化膜质量要求(德国大众汽车有限公司标准) QP A012-2006



电感耦合等离子体发射光谱法测定铁矿石中铌、钨

郝英 丁美英

内蒙古包钢集团公司技术中心, 内蒙古包头 014010

摘 要 采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定铁矿石中铌、钨。对影响测定的各种因素进行了较为详细的研究, 确定了仪器的最佳工作参数, 选择了合适的分析谱线; 考察了铁基体元素及其它共存元素间的干扰情况。两元素的质量分数在 0~1% 范围内有良好的线性关系, 相关系数均在 0.999 以上。测定范围为 0.005%~1.00%。相对标准偏差小于 3%。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES); 铁矿石; 铌; 钨

目前, 铁矿石中铌^[1]主要采用光度法等进行测定, 而钨尚无国标和企标方法。本文针对铁矿石中铌、钨进行快速分析方法的研究, 本方法准确、快速、简便, 能够满足现行科研和生产的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Optima 5300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PE 公司); 无水碳酸钠和四硼酸钠混合熔剂 (2:1, 优级纯); 盐酸 (ρ 1.19 g/mL, 优级纯); 盐酸 (1+1); 酒石酸 (60 g/L, 优级纯); 单元素标准储备溶液: 1000 μ g/mL, 根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液。

1.2 实验方法

称取 0.100 0 g 试样置于铂金坩埚中, 加 1.0 g 无水碳酸钠和四硼酸钠混合熔剂 (2:1) 并混匀, 于 950 $^{\circ}$ C 马弗炉中熔融 15 min, 取出稍冷, 置于 250 mL 烧杯中, 加 20 mL 盐酸 (1+1), 50 mL 酒石酸 (60 g/L), 低温加热提取, 洗净铂金坩埚, 加热, 使试样全部溶解后, 冷却, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

采用电感耦合等离子体发射光谱法测定, 以质量分数为横坐标, 强度为纵坐标, 分段绘制工作曲线。随同试样做空白试验。

1.3 工作曲线

于 7 个 250 mL 烧杯中, 分别加入 0.05g 高纯铁和 20 mL 盐酸 (1+1), 加热溶解后, 加 1.0 g 无水碳酸钠和四硼酸钠混合熔剂 (2:1), 溶解后转移至 250 mL 容量瓶中, 加 50 mL 酒石酸 (60 g/L), 分别加入不同量的铌、钨标准溶液, 配置成系列标准溶液。采用电感耦合等离子体发射光谱法测定, 以质量分数为横坐标, 强度为纵坐标, 分段绘制工作曲线。



2 结果与讨论

2.1 仪器测试条件的选择

用含有铌、钨的混合标准溶液,依次进行了功率、雾化气流量、冷却气流量、测定方式(轴向、径向)等条件试验,结果为:功率 1300 W、雾化气流量 0.80 L/min、冷却气流量 0.2 L/min,采用轴向测定方式。

2.2 分析谱线的选择

在 ICP 光源中,光谱干扰是不可忽视的。由于体系复杂,本实验采用一定量的单元素标准液和一定量的混合标准溶液,分别对两元素的分析谱线进行扫描,同时查阅谱线库,选择峰形好、干扰少、背景低的谱线作为铌、钨的分析线,铌 269.706,钨 207.912。

2.3 混合熔剂用量的影响

取一定量的铌、钨标准溶液,分别加入 0.8 g、1.0 g、1.2 g 的混合熔剂,按实验方法进行测定。结果表明,0.8 g~1.2 g 的混合熔剂中的碱金属元素钠对两元素的测定没有显著影响,本方法拟定工作标准溶液和样品均加入 1.0 g 混合熔剂。

2.4 盐酸浓度的影响

移取一定量的铌、钨标准溶液,分别加入 15 mL、20 mL、25 mL 盐酸,按实验方法进行测定。结果表明,15 mL~25 mL 的盐酸对两元素的测定没有影响,试验选用 20 mL 的盐酸。

2.5 酒石酸的影响

取 100.0 μ g/mL 的铌、钨混合标准溶液 1mL,分别加入 40 mL、50 mL、60 mL 的酒石酸(60g/L),加入 20 mL 盐酸,进行铌、钨的测定。结果表明,40 mL~60 mL 的酒石酸对铌、钨的测定无显著影响,本方法确定为 50 mL。

2.6 共存元素干扰实验

2.6.1 铁基体对各元素测定的影响

分别移取一定量的待测元素铌、钨标准溶液,依次加入不同量的铁标准溶液,按实验方法进行测定,各元素测定回收率都在 95%~105%范围之内。结果表明,铁基体对铌、钨的测定无显著干扰。为了符合试样与校准溶液相类似的要求^[2],在工作曲线绘制中匹配 50% (0.05g) 的高纯铁。

2.6.2 其它共存元素的干扰

用每一种元素的标准溶液,分别加入不同量的其它共存元素进行元素间的干扰试验,结果表明: $\text{Ca} \leq 10\%$ 、 $\text{Mg} \leq 5\%$ 、 $\text{Al} \leq 5\%$ 、 $\text{P} \leq 5\%$ 、 $\text{Mn} \leq 5\%$ 、 $\text{Ti} \leq 1\%$ 、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Sn、W、Pb $\leq 1\%$ 不干扰各元素的测定,结果见表 3。

表 3 共存元素的影响

Table 3 Influence of coexisting ions			%
元素 Element	标准加入量 Added	测定值 Found	回收率 Recovery
Nb	1.00	1.03	103
W	1.00	1.05	105

2.7 工作曲线、相关系数及测定上限的确定



采用 1.3 所配制的系列标准溶液, 以元素的质量百分数为横坐标, 发射强度为纵坐标, 分段绘制系列工作曲线, 两元素测定的相关系数均在 0.999 以上。按工作曲线进行了回收率的测定, 结合回收率实验及标准样品的准确度实验数据, 本方法的测定上限定为 1%。

2.8 方法的测定下限

按实验方法制备空白溶液, 平行测定 11 次, 分别计算两元素的标准偏差, 标准偏差的 3 倍为该元素的检出限, 检出限的 10 倍为分析方法的测定下限。两元素的测定下限为 0.005%。

3 样品分析

精密度、准确度的测定

分别采用含铌、钨的铁矿石标准样品, 按实验方法进行精密度、回收率的测定, 结果见表 4。

表 4 精密度和回收率 (n=8)

Table 4 Precision and Recovery					%
元素 Element	认定值 Certified	相对标准偏差 RSD	标准加入量 Added	测定值 Fonnd	回收率 Recovery
Nb	0.133	0.81	0.500	0.624	101.4
W	0.500*	2.84	0.500	1.026	102.6

* 注: 元素 W 的认定值为通过三氧化钨合成样品理论计算得出的数值。

4 结论

建立了电感耦合等离子体发射光谱法快速测定铁矿石中铌、钨含量的检测方法, 元素测定的相对标准偏差小于 3%, 方法精密度好, 样品加标回收率在 101%~103%之间, 本方法简便、快速, 可以用于铁矿石中铌、钨的准确测定。

参考文献

- [1]GB/T 6730.47-1986 氯代磺酚 S 光度法测定铌量
- [2]GB/T 6730.63-2006 铁矿石 铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法



电感耦合等离子体发射光谱法快速测定不锈钢中铬、镍含量

牛湖霞 溥旺 徐晓云

中冶建筑研究总院有限公司建筑工程检测中心, 北京 100088

摘 要 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定不锈钢材料中 Cr、Ni 元素的含量。采用基体匹配原则, 用盐酸-硝酸-水(1+1+2)混合酸溶液溶解不锈钢样品, 选择钇元素作为内标元素, 选择波长为 205.560nm、231.606nm 作为 Cr、Ni 元素的分析线, 经对标准样品的测定, 测的结果与标准值基本吻合。

关键词 ICP-OES; 不锈钢; 铬; 镍

不锈钢具有优良的抗氧化、抗腐蚀性能, 已广泛应用于军事、工业及生活用品中^[1]。根据用途的不同, 不同型号的不锈钢产品被用于制造观赏品和日用品, 还用在建筑、冶金、环保等行业用来承担一定的耐腐蚀作用。材料中各种元素的含量直接影响不锈钢的性能, 尤其对于最广泛使用的奥氏体不锈钢, 对 Cr、Ni 元素的含量有严格的要求。Cr、Ni 元素在不锈钢中主要起到形成奥氏体结构, 奥氏体结构是不锈钢抗腐蚀的主要原因。我国的不锈钢产品的国家标准中对 Cr、Ni 元素的含量均有规定, 而且从标准的变更中可以明显看出来, 对 Cr、Ni 元素的要求在不断提高。

然而, 目前市场中不锈钢的质量参差不齐, 假货横行导致市场上真假莫辨。随着人民质量意识的提高及对不锈钢需求不断增大, 不锈钢的质量检验需求急剧增加。传统检测不锈钢的方法是各元素分别进行试验, 尤其是 Cr、Ni 元素是采用化学滴定法测定^[2~3], 试验周期长, 过程繁琐。本方法采用电感耦合等离子体发射光谱法检测不锈钢中 Cr、Ni 元素, 采用基体匹配原则消除干扰^[4~9], 避免传统方法中滴定速度不易控制, 终点不易判断, 过程繁琐, 试验过程长的缺点, 具有较大的优越性, 节约了大量时间和人力, 提高了工作效率。

1 试验步骤

1.1 主要仪器与试剂

ICP-OES: Optima 7300V, 美国珀金埃尔默公司; 固态 SCD 检测器; 40.68MHz 自激式固态高频发生器; 宝石同心雾化器, 耐高盐分, 耐 HF 酸雾化室; Winlab32 分析软件
电子天平: 感量值 0.1 mg, AB-104 S 型, 瑞士梅特勒公司
水: 二级水, UPH +UPR 型超纯水机, 成都优普公司
盐酸: 优级纯, 国药集团化学试剂北京有限公司
硝酸: 优级纯, 国药集团化学试剂北京有限公司



高纯铁：纯度 $\geq 99.99\%$ ，国家一级标准物质 GBW01402-1，中国山西太钢技术中心研制

高纯氩气：纯度 $> 99.999\%$ ，北京千禧京城气体公司

1.2 仪器工作条件

样品冲洗时间：30s；射频功率：1300W；雾化器流压力： $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ；辅助气流量： $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ；蠕动泵速： $1.5 \text{ mL}/\text{min}$ ；进样时间：40s，积分时间：2s，读数延迟 30s；径向观测，观测高度 15。

1.3 工作曲线

工作曲线采用标准样品来配制。精确称取 0.1000g 标准样品，加入盐酸-硝酸-水(1+1+2)混合酸溶液溶解，制成如表 1 中相应元素和浓度的混合系列工作溶液，其酸度与消解定容后的样品完全匹配。

表 1 工作标准曲线浓度溶液的配制

标准样品	元素	元素浓度 (%)
高纯铁	Cr	0
	Ni	0
GSB 03-2031-2006 (含钼铜铌氮不锈钢)	Cr	20.22
	Ni	7.66
GSB 03-2033-2006 (含钼铜铌氮不锈钢)	Cr	15.37
	Ni	15.92
材字 308 (铬镍钢)	Cr	18.55
	Ni	9.55

1.4 试验方法

将不锈钢样品制成碎屑，称取试样 0.1000g，置于 200 mL 三角瓶中，加入 10mL 水、5 mL 盐酸、5mL 硝酸溶液，加热溶解，待试样充分溶解后冷却，移入 100mL 容量瓶内，以水稀释至刻度，摇匀，待测。

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择

待测元素的分析线的选择是分析过程中的重要环节，分析线选择是否恰当，直接影响检测结果的准确度和可信度，选择被测元素的分析线必须考虑其灵敏度、背景干扰等因素。本法分析线的选择，采用干扰少，灵敏度高，强度大^[1, 4]，标准工作曲线相关系数接近 1 的原则，分析 2 个标准样品，选择标准样品的测定结果最接近标准值的作为本方法的分析线。本方法选用六条分析线，根据上述原则选择 205.560nm、231.606nm 分别为铬、镍的分析线。试验结果如图 1、图 2、表 2。



图1 Cr测定工作曲线

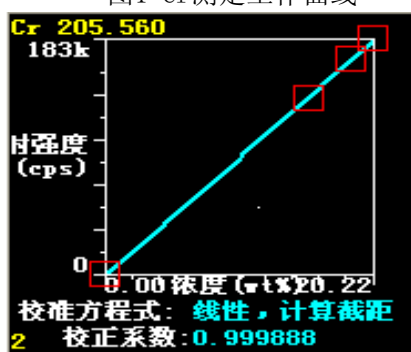


图2 Ni测定工作曲线



表2 标准样品的测定结果

元素	分析线 (nm)	标准值 (%)	测定值 (%)
Cr	205.560	15.37	15.42
Ni	231.606	15.92	15.95
Cr	205.560	17.53	17.60
Ni	231.606	8.30	8.25

2.2 基体干扰效应

不锈钢中的干扰主要来源于合金元素和铁基体的干扰, 对于合金元素的干扰, 采用标准样品作为标准曲线来消除, 铁基体的干扰采用纯铁作为空白来消除。

2.3 方法的检出限与准确度

检出限的测定方法为按试剂空白液重复测定10次所得到的标准偏差的3倍计算检出限, 实验结果如表3。

表3 检出限

元素	标准偏差 (%)	检出限 (%)
Cr	0.021	0.063
Ni	0.014	0.042

采用2个不锈钢标准样品验证方法的准确性, 实验数据见表4。

由结果看出, 测定值与标准值基本吻合, 方法准确性较高。

表4 铬、镍元素测定结果 (n=5)

样品名称	元素	标准值 (%)	测定值 (%)	RSD (%)
材字308	Cr	18.55	18.58	0.28
铬镍钢	Ni	9.55	9.60	0.13
第129号	Cr	17.53	17.49	0.19
铬镍钢	Ni	8.30	8.26	0.42

2.4 本方法的优点

传统测定不锈钢中的Cr元素采用过硫酸铵容量法测定, 此方法是氧化还原滴定, 对滴定速度有较高的要求, 滴定速度过快, 氧化还原反应未完成, 从而导致滴定液过量, 测定结果偏高; 测定不锈钢中的Ni元素方法较多, 有容量法、重量法等, 这些方法过程繁琐, 需要时间长。而采用ICP-OES测定, 不仅过程简单, 还可以节省大量时间, 提高效率。



3 结论

本法利用基体匹配法建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定不锈钢中Cr、Ni元素含量的检测方法。具有较低的检出限和较高的准确性，避免了传统方法的缺点，通过对标准样品的测定，测定值与标准值基本吻合。本方法具有简便、快速的特点，在实际分析中有非常实用的价值。

参考文献

- [1]王国新等 电感耦合等离子体发射光谱法测定不锈钢中8种合金元素[M]《理化检验(化学分册)》2011年第01期
- [2]YBJ222-1990 冶金建设实验检验规程 第三分册 化学分析[M]，48~54.
- [3]GBT 223.25-1994 钢铁及合金化学分析方法 丁二酮肟重量法测定镍量[S]
- [4]胡艳君.电感耦合等离子体发射光谱法中质量控制法应用于金属材料中高含量元素的测定.21世纪材料高速分析论文集 第三届全国告诉分析学术交流会，62~63
- [5]刘虹，杨胜喜. ICP-OES法测定不锈钢中多种元素[J] 冶金分析，2002，22(6)：40
- [6]费浩等 电感耦合等离子体发射光谱法测定不锈钢中元素 [J] 分析试验室 2009.05 (25) 268~271
- [7]郑洪 黎晓阳 ICP-OES测定不锈钢中主量元素《探索创新交流-中国航空学会青年科技论坛文集》831
- [8]朱兴江等 ICP-AE测定不锈钢中钒、钛、铌的研究现状及展望[J]《现代冶金》2011.12 (6) 第39卷
- [9]李艳秋等 ICP-AES法测定不锈钢中元素 [J] 检验检疫学刊，2010 年第2期：18~20.



电感耦合等离子体发射光谱法同时测定沉淀硬化不锈钢中 锰铬镍钼铝方法的优化

沈英姬

中航宏远航空锻造有限责任公司检测中心, 陕西西安 713801

摘 要 本文针对日常试验分析中用不锈钢分析方法同时测定沉淀硬化不锈钢中Mn、Cr、Ni、Mo、Al时, Mo、Al含量数据重现性差, Ni含量超出标准要求的情况, 对等离子体发射光谱法同时测定沉淀硬化不锈钢中Mn、Cr、Ni、Mo、Al的方法进行了优化, 基于等离子体发射光谱法快速、简便、灵敏度高和选择性好的优点, 通过对基体与共存元素干扰的分析, 选择了分析谱线和观测方向, 通过加标回收率试验以及对标准样品与实际样品中Mn、Cr、Ni、Mo、Al的测定, 该方法回收率在99.0%-101.8%之间, 标准样品测定结果与认可值吻合较好, RSD均小于5% (n=8), 该方法提高了沉淀硬化不锈钢中Mn、Cr、Ni、Mo、Al同时测定的准确度与精密度, 具有简便、快速、准确、稳定等优点。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法; 同时测定; 沉淀硬化不锈钢; 锰; 铬; 镍; 钼; 铝; 优化

随着飞机专用材料的不断增多, 试验室现有标准样品与试验方法很难满足分析要求。本文中沉淀硬化不锈钢在使用不锈钢分析方法多元素同时测定时, Mo、Al含量数据重现性差, 遇到镍含量在Mn、Cr、Ni、Mo、Al同时测定时超出标准要求上限8.50%的情况, 造成原材料成分分析结果的错误判断, 若同时测定始终不合格, 选择单独测定镍含量, 又会影响分析效率。用原有的分析方法进行试验, 测定结果平行性差、误差大。经常遇到边缘数据, 无法得出准确的分析结论, 降低了分析效率。在这里我们采用了一种快速、准确同时测定沉淀硬化不锈钢中Mn、Cr、Ni、Mo、Al的方法。

电感耦合等离子体发射光谱法具有基体干扰小、线性范围宽、分析精度高的优点。对于沉淀硬化不锈钢中杂质元素Mn, 主量元素Cr、Ni、Mo、Al的同时检测进行了研究, 对于难于实现湿化学分析的Mn元素与湿化学分析方法相当繁琐的Ni元素具有相当重要的意义。此方法已用于日常生产中飞机用沉淀硬化不锈钢中Mn、Cr、Ni、Mo、Al的同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

仪器: Optima 5300 DV电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国PE)

工作条件:

功率: 1.3KW 等离子体: 15L/min

雾化气: 0.80L/min 辅助气: 0.2L/min

读数时间: 自动1S~5S 样品冲洗时间: 30s



冲洗流量: 1.5mL/min 试样流量: 1.5mL/min
读数延迟时间: 15s 观测方向: 径向
积分方式: 峰面积 光谱点数: 3 (Al 1)
测定次数: 3 积分方式: 单点峰高 (Ni)

1.2试剂

硝酸: 分析纯

盐酸: 分析纯

水: 纯水

硫磷酸: (1+2) 优级纯

标准溶液: Mn、Cr、Ni、Mo、Al、V、Ti、Fe标准溶液

1.3分析方法

称取0.1000g试样于200ml锥形瓶中, 加入5ml盐酸、5ml硝酸, 于电炉上低温加热溶解, 加入3ml硫磷混酸发烟溶解盐类后, 冷却至室温, 定容于200ml容量瓶, 于仪器上逐一测定。

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择

同时选择多条谱线作为分析线, 通过对沉淀硬化不锈钢溶液进行测定观察分析线释放峰, 共存元素的干扰情况及稳定性, 选择谱线干扰少、精密度好、背景低的谱线作为分析线, 从中选择出的分析线为Mn 257.610nm、Cr 267.716nm、Ni 231.604nm、Mo 203.845nm、Al 394.401nm的谱线作为分析线。

2.2 观测方向的选择

用径向和轴向观测方向分别测定, 径向观测方式能获得准确而稳定的试验数据, 因此选择径向观测方式。

2.3 基体与共存元素的干扰

2.3.1 基体的干扰

沉淀硬化不锈钢中铁为基体元素, 用75%的标准铁溶液不加待测元素, 按试验方法进行试验, 基体干扰测定结果见表一, 由表一数据得出基体铁对待测元素无明显干扰。

2.3.2 共存元素的干扰及消除

沉淀硬化不锈钢中铁为基体元素, Cr、Ni、Mo、Al为主量元素, 其它共存元素有Mn, 在多元素同时测定时, 干扰主要来自这些元素。按试验方法进行共存元素干扰试验, 结果见表二, 由表二结果, Ni干扰Al的测定, 采用单点峰面积测定以消除干扰; Cr对Mo有微弱干扰, 优选203.845nm波长的Mo线; Co对Ni有干扰, 选择单点峰高避免干扰; Mn、Cr均不受其它元素的干扰。

2.4 方法的准确度与精密度

2.4.1 标准样品的分析



表一 基体影响的测定结果

元素	Mn	Cr	Ni	Mo	Al
测定值	0.00050	0.0035	0.0030	0.0010	0.0017

表二 共存元素干扰试验结果

元素测定值 溶液	Mn	Cr	Ni	Mo	Al
75mgFe+12mgCr	0.00045	11.94	0.0031	0.010	0.0020
75mgFe+1mgAl	0.00052	0.0032	0.0035	0.0014	0.98
75mgFe+8mgNi	0.00045	0.0036	7.96	0.0012	0.0193
75mgFe+2mgMo	0.00050	0.0033	0.0032	2.05	0.0017
75mgFe+0.1mgMn	0.102	0.0034	0.0036	0.0015	0.0022

表三 标准样品的分析结果 (n=8)

标样	分析元素	认可值 (%)	测定值 (%)								平均值 (%)	相对标准偏差 RSD (%)
BY-1	AL	1.09	1.085	1.098	1.093	1.097	1.082	1.095	1.092	1.091	1.092	0.51
BY-2	Mn	0.070	0.0676	0.0674	0.0676	0.0679	0.0682	0.0680	0.0674	0.0678	0.0677	0.42
	Cr	12.81	12.860	12.848	12.875	12.806	12.833	12.837	12.829	12.843	12.841	0.16
BY-3	Mo	1.28	1.288	1.292	1.284	1.288	1.291	1.272	1.275	1.289	1.285	0.58
	Ni	8.52	8.508	8.519	8.493	8.514	8.512	8.523	8.504	8.518	8.511	0.11

表四 回收率试验结果 (n=4)

标样	分析元素	认可值 (%)	加入量 (%)	测定值 (%)	回收率 (%)
BY-1	AL	1.09	0.5	1.591	100.1
			1	2.093	100.1
BY-2	Mn	0.070	0.1	0.173	101.8
			0.5	0.571	100.2
	Cr	12.81	1	13.82	100.1
			2	14.82	100.1
BY-3	Mo	1.28	0.5	1.786	100.3
			1	2.282	100.1
	Ni	8.52	1	9.428	99.0
			2	10.510	99.9

按试验方法对三个标准样品BY-1、BY-2、BY-3中Mn、Cr、Ni、Mo、Al进行同时测定，标准样品的分析结果见表三，由表三的分析结果可以看出：测定值与认可值吻合较好，各元素测定结果的标准偏差均小于5%。

2.4.2 回收率试验

为了验证方法的准确度，在BY-1、BY-2、BY-3的标准样品中准确加入各待测元素的标准溶液，按试验方法进行回收率试验，结果列于表四，回收率在99.0%-101.8%之间。



2.4.3 实际样品的分析

以13-8Mo为例,按本方法对试样中Mn、Cr、Ni、Mo、Al进行同时测定,与以前分析条件所测结果进行比对,结果见表五,由于原谱线干扰等问题的存在,导致试样中Ni含量结果平行性差、误差大,不合格,Mo、Al结果重现性差,结果偏高。

表五 试样分析结果比对表 (n=8)

试样 牌号	请验 编号	试验 方法	元 素	测定值 (%)								平均值 (%)	相对标准 偏差RSD (%)
13-8 Mo	1#	原	Mn	0.0047	0.0045	0.0048	0.0046	0.0051	0.0050	0.0048	0.0047	0.0048	4.15
			Cr	12.841	12.837	12.853	12.842	12.796	12.786	12.835	12.856	12.831	0.20
			Ni	8.882	8.734	8.652	8.844	8.667	8.725	8.585	8.637	8.716	1.18
			Mo	2.419	2.430	2.441	2.475	2.481	2.451	2.487	2.454	2.455	1.00
			Al	1.123	1.119	1.117	1.123	1.126	1.098	1.110	1.125	1.118	0.85
13-8 Mo	1#	现	Mn	0.0050	0.0052	0.0046	0.0047	0.0046	0.0048	0.0049	0.0046	0.0048	4.59
			Cr	12.796	12.808	12.837	12.823	12.842	12.812	12.865	12.845	12.828	0.18
			Ni	8.425	8.431	8.435	8.443	8.429	8.451	8.464	8.443	8.440	0.15
			Mo	2.402	2.428	2.441	2.418	2.439	2.429	2.427	2.393	2.422	0.70
			Al	1.069	1.072	1.075	1.061	1.068	1.063	1.083	1.069	1.070	0.65

3 结论

采用电感耦合等离子体发射光谱法对沉淀硬化不锈钢中Mn、Cr、Ni、Mo、Al进行了同时测定,选择了仪器最佳的工作条件,并对原分析方法进行了优化,方法的回收率在99.0%-101.8%之间,RSD在5%以下。在实际样品的分析中取得了良好的分析结果,提高了分析效率与准确性。

参考文献

- [1] 徐秋心主编.实用发射光谱分析 [M].成都:航空分析化学检测人员资格鉴定委员会.
- [2] 美国PE公司,Optima系列培训手册



镀锌钢丝镀层中铅含量的检测

闻德月

倍耐力轮胎有限公司

摘要 提出采用氨水-过氧化氢混合溶解镀锌钢丝绳试样镀层,用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)来测定热镀锌钢丝镀层中的杂质铅。通过对试样溶解、仪器分析参数、共存元素干扰等因素进行实验条件的优化,确定了最佳试验条件。结果表明,该方法操作简单、快速,并且结果的重复性和再现性均符合国家标准。

关键词 电感耦合等离子发射光谱仪; 镀锌钢丝; 铅含量

迄今为止、用镀锌钢丝绳作为输送带的骨架材料已有较长的历史。与镀铜钢丝绳相比,镀锌钢丝绳具有优异的防锈性,特别是在要求耐水(耐湿性)的潮湿环境中。镀锌钢丝绳帘线是对表面未经处理的钢丝绳帘线进行镀锌处理。其处理方法可以是电镀法,也可以是热浸镀法。对于钢丝绳帘线而言,也可以镀铜,但镀铜环保要求高,作为要求使用寿命长的输送带来说,从钢丝绳帘线的防锈、耐久性方面考虑,镀锌钢丝绳帘线是首选的。其中热镀锌钢丝绳是在加温的情况进行镀锌。将锌熔化成液态后,使母材浸入其中,这样锌就会与母材形成互渗,结合得比较紧密,但是中间难免残留其它杂质或缺陷,其中的杂质Pb、Cd、Sn的含量超过一定范围便会导致晶间腐蚀加剧。因此测定热镀锌钢丝中的铅含量对输送带的生产过程具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

ICP-OES Optima 7300V 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司)

Pb的标准储备液(1000mg/l),盐酸(质量分数为37.6%)和硝酸(质量分数为65%)均为优级纯;超纯水,电阻率 $> 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$;工作气为氩气(纯度99.999%)。

1.2 系列标准溶液的配制

精确移取8 ml Pb的标准溶液(1000 mg/l),加入100 ml硝酸[w(HCl) 65.0%]。然后用超纯水定容至1000 ml,摇匀,配制成Pb质量浓度为8 mg/l的高标准溶液。从该高标准溶液中分别移取10 ml, 5 ml, 2.5 ml的溶液置于三个容量瓶中,并用超纯水定容到100 ml,配制成Pb质量浓度分别为0.8 mg/l, 0.4 mg/l, 0.2 mg/l的系列标准溶液。空白中直接加入10 ml硝酸,用超纯水定容至100 ml,摇匀即可。

1.3 样品处理

称取样品约1 g,置于烧杯中。用石油醚清洗两次后放入烘箱中烘5-10 分钟,冷却至室



温并准确称取样品质量, 精确至0.0001 g。加入20.0 ml 氨水及0.5 ml 30%过氧化氢溶液两次, 最后用超纯水清洗。然后将溶液并入另一洁净烧杯中, 蒸干溶液后冷却至室温。用 1.0 ml 的1:1盐酸将烧杯内残留物溶解, 倒入100 ml 容量瓶中, 并用超纯水定容至刻度。同时把消解后的样品烘干, 称重, 与消解前的重量差即为消解的镀层重量。最后将溶液摇匀, 用ICP进行检测即可。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数

RF功率 kw	观察高度 mm	泵速 ($\text{r} \cdot \text{s}^{-1}$)	积分时间 s	测定 次数	等离子气流 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	辅助气流 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	分析谱线 nm
1.30	15	1.5	60	3	15	0.2	Pb220.353

2.2 消解液的选择

称取1.0000克样品于烧杯中, 分别加入不同量和不同比例的混合溶液。通过对试样消解时间的长短和效果进行对比, 本方法所选择的消解液为20 ml 氨水及0.5 ml 30%的过氧化氢, 其溶解时间为5分钟左右。

2.3 分析谱线的选择

选择分析谱线主要考虑该谱线的灵敏度及共存元素对其干扰程度。经过多次实验对比, 本方法所选的铅元素分析谱线为Pb220.353, 该谱线的优点在于信号强, 干扰小且背景简单, 极大的满足测试要求。

2.4 方法的精密度

按照本方法的实验条件, 对同一试样连续平行测定5次, 得到铅的浓度分别为0.039 mg/l, 0.040 mg/l, 0.046 mg/l, 0.042 mg/l, 0.045 mg/l 平均值为0.042 mg/l, 相对偏差为6.90%。

2.5 加标回收试验

在已知测定值的3个热镀锌钢丝试样中, 分别加入0.08 mg/l 铅标准溶液5.0 ml, 测得的总样品浓度分别为0.063 mg/l, 0.061 mg/l, 0.060 mg/l 回收率分别为105.0%, 100.0%, 97.5%。

3 结论

结果表明: 采用ICP-OES法分析热镀锌钢丝镀层中铅, 测定结果与标准值相符, 均在国家标准允许差范围内, 回收率在95.5~105.0%之间。本方法快速、简单、试剂用量少, 空白值低, 测定结果准确, 完全能够满足生产工艺的要求, 在实际生产中有很好的应用价值。

参考文献



- [1] 李九岭. 带钢连续热镀锌[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [2] 张 虹, 贾 琼. 镀锌钢丝绳芯输送带; 2002
- [3] 陈新坤, 电感耦合等离子体光谱法原理和应用; 天津: 南开大学出版社, 1987
- [4] 金泽祥, 林守麟. 原子光谱分析 [M] . 北京: 中国地质大学出版社, 1990: 102—110.
- [5] 柏义盛, 铅烟尘污染的防治, 金属制品, 1994, 20 (1): 48~50
- [6] 金属制品, 1 985(3) 51—55



电感耦合等离子体发射光谱法测定甲基三氧化铷中铍、镁、铝、钾、钙、钛、铬、锰、铁、钴、铜、锌和钼

赵慧 郁丰善* 李显

徐州浩通新材料科技股份有限公司 江苏徐州 221004

摘 要 本文主要介绍了甲基三氧化铷用硝酸和硫酸溶解，在稀硝酸介质中，在电感耦合等离子体发射光谱法选定的条件下，测定试液中铍、镁、铝、钾、钙、钛、铬、锰、铁、钴、铜、锌和钼的质量浓度，计算试料中铍、镁、铝、钾、钙、钛、铬、锰、铁、钴、铜、锌和钼的量。方法的回收率为 91.80%~102.00%，精密度小于 15.0%，同时测定 13 种杂质元素，能够满足甲基三氧化铷产品的分析要求。

关键词 甲基三氧化铷；电感耦合等离子体发射光谱法；多元素

1 引言

甲基三氧化铷的测定，化学法测定其主品位已经不能满足要求，只能通过测定其中的杂质含量来评判甲基三氧化铷的质量水平。关于测定杂质方面的分析方法，可检索的资料不多。对此，我们利用甲基三氧化铷的性质，结合仪器的特点，开展了 ICP-OES 测定甲基三氧化铷中杂质元素的研究，实验表明：拟定的分析方法具有成本低、结果准确度高等特点。较好的解决了甲基三氧化铷的分析问题。

本文采用硝酸和硫酸溶解试料，在稀硝酸介质中，在电感耦合等离子体发射光谱仪选定的条件下，测定试液中铍、镁、铝、钾、钙、钛、铬、锰、铁、钴、铜、锌和钼的浓度，从而计算试样中铍、镁、铝、钾、钙、钛、铬、锰、铁、钴、铜、锌和钼的含量。实验结果证明采用电感耦合等离子体发射光谱法对钾、钙、钼、铁、铜、锰、钡、铍、钴、锌、镁、铝、钛、铬等元素进行测定，元素的检出限、回收率和精密度都能达到分析要求，测定范围见表 1。

表1 测定范围

元素	测定范围, ω /%	元素	测定范围, ω /%
Be	0.0005~0.010	Mn	0.0001~0.010
Mg	0.0001~0.010	Fe	0.0001~0.0080
Al	0.0001~0.0020	Co	0.0004~0.010
K	0.0001~0.0070	Cu	0.0005~0.010
Ca	0.0005~0.010	Zn	0.0001~0.0060
Ti	0.0001~0.0080	Mo	0.0005~0.010
Cr	0.0001~0.020		

2 实验部分

2.1 试剂



- 2.1.1 氩气（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）。
- 2.1.2 盐酸（ $\rho 1.19\text{g/mL}$ ），优级纯。
- 2.1.3 盐酸（1+9）。
- 2.1.4 硝酸（ $\rho 1.42\text{g/mL}$ ），优级纯。
- 2.1.5 硫酸（ $\rho 1.84\text{g/mL}$ ），优级纯。
- 2.1.6 硫酸（1+4）。
- 2.1.7 混合酸：三单位体积的盐酸（2.1.2）与一单位体积的硝酸（2.1.4）混匀，用时配制。
- 2.1.8 聚乙烯容量瓶，50mL。
- 2.1.9 石英烧杯，100mL。
- 2.1.10 铍标准贮存溶液：称取 0.5000g 金属铍（质量分数 $\geq 99.99\%$ ）于 100mL 烧杯中，加入 10mL 盐酸（2.1.2）及少量水，缓缓加热至溶解，冷却后移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 铍。
- 2.1.11 镁标准贮存溶液：称取 0.1658g 于 800 $^{\circ}\text{C}$ ~850 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒重的高纯氧化镁，溶于 2.5mL 盐酸（2.1.2）及少量水中，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 镁。
- 2.1.12 铝标准贮存溶液：称取 0.5000g 金属铝（质量分数 $\geq 99.99\%$ ），置于 100mL 烧杯中，加入 20mL 混合酸（2.1.7），盖上表皿，低温溶解，加入 10mL 盐酸（2.1.2），加热至溶液低于 20mL，冷却后移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 铝。
- 2.1.13 钾标准贮存溶液：称取 0.1907g 于 500 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒重的氯化钾（基准试剂），溶于 50mL 水，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 钾。
- 2.1.14 钙标准贮存溶液：称取 0.2497g 于 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重的碳酸钙（基准试剂），溶于 10mL 盐酸（2.1.2），移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 钙。
- 2.1.15 钛标准贮存溶液：称取 0.5000g 金属钛（质量分数 $\geq 99.99\%$ ），加入 50mL 水，在搅拌及冷却下缓慢加入 5mL 硫酸（2.1.5），加热溶解并蒸至三氧化硫白烟冒尽，加入 10mL 混合酸（2.1.7），盖上表面皿，驱出氮的氧化物，取下，冷却，用水洗涤表皿及杯壁，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 钛。
- 2.1.16 铬标准贮存溶液：称取 0.2829g 重铬酸钾（基准试剂），溶于 50mL 水中，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 铬。
- 2.1.17 锰标准贮存溶液：称取 0.5000g 金属锰（质量分数 $\geq 99.99\%$ ），置于 200mL 烧杯中，加入 50 mL 硝酸（2.1.4），盖上表皿，低温溶解，驱出氮的氧化物，取下，冷却，用水洗涤表皿及杯壁，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 锰。
- 2.1.18 铁标准贮存溶液：称取 0.5000g 金属铁（质量分数 $\geq 99.99\%$ ），置于 200mL 烧杯中，缓慢加入 40mL 硝酸（2.1.4），盖上表皿，低温溶解，驱出氮的氧化物，取下，冷却，用水洗涤表皿及杯壁，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μg 铁。
- 2.1.19 钴标准贮存溶液：称取 0.5000g 金属钴（质量分数 $\geq 99.99\%$ ），置于 200mL 烧杯中，



加入 50 mL 硝酸 (2.1.4), 盖上表皿, 低温溶解, 驱出氮的氧化物, 取下, 冷却, 用水洗涤表皿及杯壁, 移入 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μ g 钴。

2.1.20 铜标准贮存溶液: 称取 0.5000g 金属铜 (质量分数 $\geq$ 99.99%), 置于 300mL 烧杯中, 缓慢加入 40mL 硝酸 (2.1.4), 盖上表皿, 低温溶解, 驱出氮的氧化物, 取下, 冷却, 用水洗涤表皿及杯壁, 移入 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此溶液 1mL 含 1000 μ g 铜。

2.1.21 锌标准贮存溶液: 称取 0.5000g 金属锌 (质量分数 $\geq$ 99.99%), 置于 200mL 烧杯中, 加入 50 mL 硝酸 (2.1.4), 盖上表皿, 低温溶解, 驱出氮的氧化物, 取下, 冷却, 用水洗涤表皿及杯壁, 移入 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μ g 锌。

2.1.22 钼标准贮存溶液: 称取 0.5000g 金属钼 (质量分数 $\geq$ 99.99%), 置于 250mL 烧杯中, 溶于 25mL 硝酸 (2.1.4) 及 25mL 水中, 缓慢加热溶解, 冷却后移入 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 1000 μ g 钼。

2.1.23 钾、钙混合标准贮存溶液: 分别移取 5.00mL 钾标准贮存溶液 (2.1.13) 和钙标准贮存溶液 (2.1.14) 于 250mL 容量瓶中, 加入 5mL 盐酸 (2.1.2), 用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 20 μ g 钾和钙。

2.1.24 铍、镁、铝、钛、铬、锰、铁、钴、铜和锌混合标准贮存溶液: 分别移取 5.00mL 铍标准贮存溶液 (2.1.10)、镁标准贮存溶液 (2.1.11)、铝标准贮存溶液 (2.1.12)、钛标准贮存溶液 (2.1.15)、铬标准贮存溶液 (2.1.16)、锰标准贮存溶液 (2.1.17)、铁标准贮存溶液 (2.1.18)、钴标准贮存溶液 (2.1.19)、铜标准贮存溶液 (2.1.20) 和锌标准贮存溶液 (2.1.21) 于 250mL 容量瓶中, 加入 5mL 盐酸 (2.1.2), 用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 20 μ g 铍、镁、铝、钛、铬、锰、铁、钴、铜和锌。

2.1.25 钼标准贮存溶液: 移取 5.00mL 钼标准贮存溶液 (2.1.22) 于 250mL 容量瓶中, 加入 5mL 盐酸 (2.1.2), 用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 20 μ g 钼。

2.2 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪 (Optima 2100DV)。

在仪器最佳工作条件下凡是能达到下列指标者均可使用: 光源为氩等离子体光源, 发生器最大输出功率不小于 1.30kW; 分辨率在 200nm 时光学分辨率不大于 0.007nm, 400nm 时光学分辨率不大于 0.020nm; 仪器稳定性为仪器 1h 内漂移不大于 2.0%。

2.3 试样

样品粒度应不大于 100 μ m, 样品应在 100 $^{\circ}$ C~105 $^{\circ}$ C 烘干 1h 后置于干燥器中冷却至室温备用。

2.4 试料溶液的制备

将试料 (2.3) 置于 100mL 石英烧杯 (2.1.9) 中, 用少量水润湿, 加入 2mL 硝酸 (2.1.4), 在低温下缓慢加热使其溶解。取下稍冷, 缓慢加入 5mL 硫酸 (2.1.5), 加热蒸发至三氧化硫白烟冒尽。取下冷却, 缓慢加入 1mL 硫酸 (2.1.5) 和 3~5 滴硝酸 (2.1.4), 加热蒸发至三氧化硫白烟冒尽, 重复此操作至无黑色残渣。冷却后用少量水冲洗杯壁, 加入 1mL 硝酸



(2.1.4)，加热使可溶性盐类溶解，冷却后移入50mL聚乙烯容量瓶(2.1.8)中，以水稀释至刻度，混匀。

2.5 工作曲线的绘制

2.5.1 钾，钙工作曲线的绘制

移取0mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL钾、钙混合标准贮存溶液(2.1.23)，置于一组100mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。在电感耦合等离子体发射光谱仪上，在选定的仪器工作条件下，绘制标准工作曲线，工作曲线的相关系数应不小于0.9995。

2.5.2 铍、镁、铝、钛、铬、锰、铁、钴、铜和锌工作曲线的绘制

移取0mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL铍、镁、铝、钛、铬、锰、铁、钴、铜和锌混合标准贮存溶液(2.1.24)，置于一组100mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。在电感耦合等离子体发射光谱仪上，在选定的仪器工作条件下，绘制标准工作曲线，工作曲线的相关系数应不小于0.9995。

2.5.3 钼工作曲线的绘制

移取0mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL钼标准贮存溶液(2.1.25)，置于一组100mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。在电感耦合等离子体发射光谱仪上，在选定的仪器工作条件下，绘制标准工作曲线，工作曲线的相关系数应不小于0.9995。

2.6 试液的测定

在电感耦合等离子体发射光谱仪上，按表2、表3选定的工作条件和所绘制的标准曲线，进行试液与空白试液的测定。

表2 元素谱线

元素	检测波长/nm	元素	检测波长/nm	元素	检测波长/nm
Be	313.042	Ti	337.279	Cu	327.393
Mg	280.271	Cr	205.560	Zn	213.857
Al	394.401	Mn	259.372	Mo	203.845
K	766.490	Fe	239.562		
Ca	317.933	Co	230.786		

表3 仪器工作参数

观测方式	发射器功率 (kW)	载气流量 (L/min)	雾化气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)
轴向	1.30	1.50	0.80	0.20

2.7 分析结果的表述

被测元素的含量以质量分数 w_{Me} 计，数值以%表示，按公式(1)计算：

$$\omega_{Me}(\%) = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$



式中:

ρ —仪器测得试液中杂质元素的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 —仪器测得空白试液中杂质元素的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V —试液的体积, 单位为毫升 (mL);

m —试料的质量, 单位为克 (g)。

分析结果表示至小数点后四位。

3 结果与讨论

3.1 酸度的影响

由于甲基三氧化铯中的杂质元素含量很低, 酸的加入量对 Mg, Fe, Al 的测定有影响, 因此溶解试料时需定量加入, 同时做样品空白。

3.2 测量参数的优化

采用配制好的混合标准溶液, 进行了发射器功率、观测方式、载气流量、雾化气流量、辅助气流量的优化试验。实验表明, 低发射器功率时, 各元素的强度均降低很多, 但稳定性较好, 随着功率的增大, 谱线强度增大, 但背景也随之增高, 为提高元素灵敏度, 选择较高的功率; 雾化器流量减少, 各元素强度普遍增加, 但过低后, 稳定性变差; 由于试样中所含杂质含量比较低, 所以采用轴向的观测方法进行测定, 因为轴向的观测方式灵敏度高; 载气流量过大, 会影响元素的激发, 就会降低灵敏度; 辅助气流量对测量影响不大。在综合考虑灵敏度和稳定性最佳匹配时, 仪器测量条件见表3。

3.3 分析谱线的选择

由于甲基三氧化铯基体的谱线比较复杂, 所以选择了各杂质元素没有受到干扰且灵敏度相对较高的谱线。各元素的分析谱线见表2。

3.4 基体干扰试验

由于铯的谱线非常丰富, 测量环境中存在的大量铯所辐射的强度会覆盖待测元素的谱线强度, 因而对待测元素的测定造成干扰。

配制浓度分别为 $100\mu\text{g/mL}$ 、 $50\mu\text{g/mL}$ 、 $10\mu\text{g/mL}$ Re 标准基体并含待测元素浓度为 $0.50\mu\text{g/mL}$ 的混合溶液, 测其各元素的浓度, 结果见表4。

表4 铯对杂质元素测定的影响

元素	$\mu\text{g/mL}$		
	100Re+0.50	50Re+0.50	10Re+0.50
Be	0.536	0.519	0.504
Mg	0.512	0.506	0.501
Al	0.590	0.547	0.511
K	0.550	0.520	0.505
Ca	0.609	0.542	0.515
Ti	0.521	0.509	0.503
Cr	0.643	0.603	0.518



Mn	0.523	0.510	0.502
Fe	0.530	0.514	0.504
Co	0.525	0.513	0.502
Cu	0.542	0.525	0.505
Zn	0.782	0.602	0.527
Mo	0.746	0.607	0.535

测定结果表明：对这13个杂质元素的测定均有不同程度的干扰，但随着铯的浓度减小，其谱线的强度逐渐减弱，其谱线对杂质元素的影响也逐渐减弱。所以在实验中应降低基体的浓度，实验证明10 $\mu\text{g/mL}$ 的铯对杂质元素的测定影响很小。

3.5 方法的检出限

按表2和表3的仪器参数，用空白溶液连续测定11次，其结果的3倍标准偏差所对应的浓度值即为检出限。本方法测的检出限如表5。

表5 方法的检出限

元素	检测波长/nm	检出限/ $\mu\text{g/mL}$	元素	检测波长/nm	检出限/ $\mu\text{g/mL}$
Be	313.042	0.0021	Fe	239.562	0.0057
Mg	280.271	0.0023	Co	230.786	0.0036
Al	394.401	0.0018	Co	230.786	0.0036
K	766.490	0.051	Cu	327.393	0.0034
Ti	337.279	0.0017	Zn	213.857	0.0014
Cr	205.560	0.0025	Mo	203.845	0.0019
Mn	259.372	0.0020			

3.6 加标回收率

为了防止样品元素的互相干扰，分三组进行回收率试验。每组分别称取2.0g甲基三氧化铯于100mL石英烧杯中，然后加入下表所示量的杂质元素溶液，按照试料溶解方法处理，同时作空白溶液。求出方法的回收率，见表6。

表6 各元素回收率的测定结果

元素	原浓度($\mu\text{g/mL}$)	加入量($\mu\text{g/mL}$)	测定值($\mu\text{g/mL}$)	回收率(%)
Be	0.0004	0.01	0.0102	98.00
Mg	0.0000	0.01	0.0097	97.00
Al	0.0004	0.01	0.0101	97.00
K	0.1150	0.10	0.2068	91.80
Ca	0.0002	0.01	0.0103	101.00
Ti	0.0028	0.01	0.0121	93.00
Cr	0.0003	0.01	0.0102	99.00
Mn	0.0118	0.01	0.0214	96.00
Fe	0.0002	0.01	0.0099	97.00
Co	0.0003	0.01	0.0105	102.00
Cu	0.0003	0.01	0.0104	101.00
Zn	0.0098	0.01	0.0191	93.00
Mo	0.0000	0.01	0.0094	94.00



3.7 精密度

由于杂质元素含量很低，低于方法的检出限，因此对元素做了加标，进行精密度试验。称取2.0g甲基三氧化铼于100mL石英烧杯中，然后分别加入K、Ca杂质元素标准溶液25μL，Be、Mg、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn杂质元素标准溶液25μL，Mo杂质元素标准溶液30μL（各元素标准溶液浓度均为1000μg/mL），按照试料溶解方法处理，同时作酸空白溶液，测定结果见表7

表7 试料分析及误差统计结果(测量值以元素的质量百分比表示)

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
Be	0.0012	0.0013	0.0012	0.0011	0.0012	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.00006	5.00
Mg	0.0012	0.0011	0.0012	0.0010	0.0012	0.0013	0.0012	0.0014	0.0012	0.0012	0.0012	0.00010	8.33
Al	0.0011	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0012	0.00005	4.17
K	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015	0.0015	0.0015	0.0014	0.00005	3.57
Ca	0.0012	0.0013	0.0012	0.0013	0.0012	0.0013	0.0012	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.00005	3.85
Ti	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0012	0.0011	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.00005	4.17
Cr	0.0012	0.0012	0.0013	0.0011	0.0012	0.0012	0.0013	0.0012	0.0012	0.0014	0.0012	0.00008	6.67
Mn	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012	0.0013	0.0012	0.0013	0.00005	3.85
Fe	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0012	0.0012	0.0011	0.0012	0.00005	4.17
Co	0.0015	0.0010	0.0013	0.0014	0.0012	0.0013	0.0012	0.0011	0.0012	0.0013	0.0012	0.00014	11.67
Cu	0.0013	0.0011	0.0013	0.0013	0.0014	0.0014	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.00009	6.92
Zn	0.0011	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012	0.0013	0.0010	0.0012	0.00009	7.50
Mo	0.0015	0.0016	0.0014	0.0014	0.0013	0.0011	0.0014	0.0013	0.0013	0.0013	0.0014	0.00014	10.00

4 结论

从上面的实验结果可以看出，电感耦合等离子体发射光谱法分析甲基三氧化铼中的杂质元素具有良好的精密度和回收率，能满足产品分析的要求。



快速分析锂电正极材料中的杂质含量*

肖伶俐^a 刘佩^a 何小毛^a 吴清国^{a,b}

^a浙江瓦力新能源科技有限公司 浙江慈溪 315301

^b宁波大学 材料科学与化学工程学院 浙江宁波 315211

摘 要 采用微波快速消解样品-电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定电池正极材料中的杂质元素 (Zn, Fe, Mg, Cu, Cr, Ca, Na, K, Si, Al) 的含量。试样加入一定量的 HCl (1+1) 后, 置于微波消解仪的反应罐中, 利用微波温控方案, 采用 3 步法对样品进行消解; 采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 对所得的样品溶液进行杂质元素的分析, 利用拟样品标液以及基体匹配的方式降低测定误差。结果表明: 采用此方法溶样温度低、时间短、效率高, 得到的结果更为准确、可靠, 适合工业生产中大批量的检测。

关键字 电池正极材料; 微波消解; ICP-OES

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A

Quickly Analysis of Impurities in the Cathode Materials

XIAO Lingli^a LIU Pei^a HE Xiaomao^a WU Qingguo^{a,b,*}

^aZhejiang WELLY Energy Corporation, 48 Xingyuan Rd, Cixi, Zhejiang 315301, P. R. China

^bCollege of Mater. Sci. & Chem. Eng., Ningbo University, 818 Fenghua Rd, Ningbo, Zhejiang 315211, P. R. China

Abstract The sample digestion by microwave and ICP-OES were used for the determination of the impurity elements such as Zn, Fe, Mg, Cu, Cr, Ca, Na, K, Si, Al in cathode materials. A certain amount of HCl(1+1) was added to the sample, and it was put in the reaction tank of microwave digestion instrument, then the sample is digested by using microwave temperature control program, and adopting 3-step heating system. ICP-OES was used to analyze impurities in the sample solution obtained from microwave digestion. Matrix matching way and Standard solutions that were confected to simulate that of samples were used to reduce instrument measurement error. Lower dissolving temperature and shorter dissolving time were used for the Microwave digestion method, which shows much more efficient, accurate and reliable. It is suitable for the large quantities of samples analysis during the industrial production, and it has a great significance for rapid and accurate determination of the impurity elements in the cathode materials.

Keywords cathode materials; microwave digestion; ICP-OES;

基金来源: 浙江省宁波市科技计划项目。联系人: 肖伶俐, 15867865081, Email: lingli171@163.com

作者简介: 肖伶俐 (1984-) 女, 湖南株洲人, 工程师, 研究方向为锂离子电池分析检测。



锂离子电池具有高能量密度, 高功率的特性, 被认为是最有前途的能量储存设备^[1], 而锂离子电池性能的提升关键在于材料性能的提高, 为此精确控制合成产物中的杂质元素的含量对控制产品质量非常重要^[2]。目前, 测定电池正极材料中的杂质元素含量大多采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 或原子吸收光谱法 (AAS) 等仪器方法, 而其样品的前处理一般采用低温加热板溶解试样, 耗时长, 且样品在溶解的过程中易挥发, 使测定结果准确度降低^[3]。本工作用 HCl (1+1) 作为溶剂, 采用微波消解样品-电感耦合等离子体发射光谱法测定电池正极材料中的杂质元素 (Zn, Fe, Mg, Cu, Cr, Ca, Na, K, Si, Al) 的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Optima7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES); MDS-6 型微波消解/萃取仪; 普通低温加热板。

ICP 检测杂质元素用标准溶液为拟样品标液, 其杂质元素含量为 10 ppm。

试验用盐酸为优级纯, 使用用水为去离子水

1.2 仪器工作条件

等离子体射频功率为 1300 W, 工作气体为高纯氩气, 等离子体气体流量 $15 L \cdot min^{-1}$, 辅助气流量 $0.2 L \cdot min^{-1}$, 雾化器气体流量 $0.8 L \cdot min^{-1}$, 泵流量 $1.5 L \cdot min^{-1}$ 。各元素分析谱线^[4]为见表 1。

表 1 各元素分析谱线波长
Tab. 1 Elements' wavelength

Impurity Elements	λ / nm	Impurity Elements	λ / nm
Zn	206.200	Ca	396.847
Fe	259.939	Na	589.592
Mg	280.271	K	766.490
Cu	324.752	Si	251.611
Cr	267.716	Al	396.153

1.3 实验方法

称取两份三元电池正极材料试样 0.1000 g, 一份放入干净的小烧杯中, 加入 HCl (1+1) 10 ml, 盖上表面皿, 采用低温电热板加热溶解; 另一份放入干净的微波消解罐中, 加入 HCl (1+1) 10 ml, 采用微波温控方案, 设置 3 步法对样品进行消解, 消解完毕后, 冷却 5 min。溶解完的转入 100 ml 容量瓶中, 用去离子水定容, 按仪器工作条件进行测定, 采用拟样品标液和基体匹配的方法考察检测误差。

2 结果与讨论

2.1 溶样温度的考察

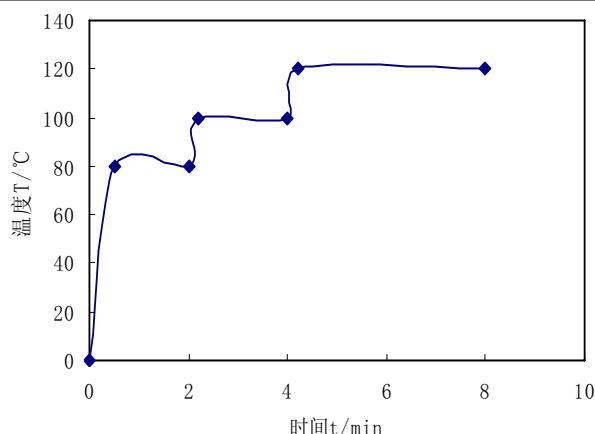


图 1 微波消解三元正极材料样品的温度变化曲线图

Fig. 1 Temperature curve of microwave digestion of NCM cathode material

采用普通低温加热板对样品进行溶解，温度一般控制在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，温度太高，容易造成样品的爆沸。微波消解样品，采用微波温控方案，设置 3 步法对样品进行消解，其三步分别为：1). $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 min , 600 W ; 2). $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 min , 600 W ; 3). $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 min , 600 W 。其罐内温度的变化为图 1 所示。由此可知，微波消解样品大大降低了溶样的温度。

2.2 溶样时间的考察

采用普通低温加热板加入溶解样品，在温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，所需的时间在 1.5 h 左右，而采用微波消解样品所需的时间可以缩短至 8 min 。这只要是由于密闭微波消解可通过提高温度/压力协助作用，使反应物在需要的特定温度下发生快速分解，从而减少分解所需要的时间，提高工作效率。

2.3 不同溶样方法 -ICP 检测三元锂电试样中的杂质元素

2.3.1 标准工作曲线的绘制

为避免基体干扰，采用拟样品标液方法进行基体匹配，排除了作为基体添加的 Ni, Co, Mn, Li 标液中含有被测的杂质元素，因此首先以标准加入法推算标准溶液中各种杂质元素的准确含量^[5]。实验结果表明：Zn, Fe, Mg, Cu, Cr, Ca, Na, K, Si, Al 元素在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 内呈线性。

2.3.2 方法的检出限和精密度实验

按试验方法对空白溶液重复测定 20 次，10 种元素的检出限在 $1\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间，相对标准偏差 ≤ 5.0 。

2.3.3 稳定性的比较

考察了两种不同溶样方式，ICP 检测杂质元素结果的稳定性，对同一批样品，分别采用两种不同的溶样方式做对比试验，按试验方法，其对比结果如表 2。由表 2 可知，method 1 得到的结果变化较大，而采用微波消解溶样得到的结果基本一致。因此，采用微波消解样品 -ICP 检测电池正极材料中的杂质元素，得到的结果更为稳定。



表 2 两种不同溶样方式的分析结果对比 (n=4)

Tab. 2 Comparison of analytical results among two different ways of dissolving

Impurity Elements	Method 1					Method 2		
	Result 1	Result 2	Result 3	Result 4	Result 1	Result2	Result3	Result 4
	$\mu\text{g}L^{-1}$	$\mu\text{g}L^{-1}$	$\mu\text{g}L^{-1}$	$\mu\text{g}L^{-1}$	$\mu\text{g}L^{-1}$	$\mu\text{g}L^{-1}$	$\mu\text{g}L^{-1}$	$\mu\text{g}L^{-1}$
Zn	81.23	81.33	81.39	81.19	81.42	81.38	81.39	81.38
Fe	19.67	19.55	19.50	19.45	19.62	19.60	19.62	19.68
Mg	217.2	215.8	209.5	213.6	218.1	218.3	218.2	218.5
Cu	31.84	32.74	31.56	30.21	32.57	32.63	32.60	32.62
Cr	27.30	26.01	28.48	27.93	28.43	28.39	28.41	28.44
Ca	280.6	281.3	283.1	281.9	282.9	283.9	283.4	283.3
Na	72.16	72.55	71.17	70.08	73.10	72.90	73.00	73.06
K	26.82	25.99	27.01	26.64	28.55	28.37	28.46	28.51
Si	95.39	95.83	96.11	95.53	96.18	96.30	96.24	96.28
Al	31.83	32.50	30.87	32.88	32.83	32.91	32.87	32.90

*Method1: 低温加热板溶样-ICP 结合; Method2: 微波消解溶样-ICP 结合。

2.3.4 准确性的比较

考察了两种不同溶样方式结果的准确性, 其结果见表 3。由表可知, 采用微波消解样品-ICP 检测杂质元素的结果, 其测定值的相对标准偏差 $\leq 0.8\%$, 相较于普通低温加热板溶解样品得到的杂质元素的含量都有偏高。这主要是由于采用微波消解样品, 消解罐是密封的, 可以防止因溶液的挥发带走少量的杂质, 从而影响测定的结果。由此可知, 采用微波消解样品-ICP 检测正极材料中的杂质元素, 得到的结果更为准确可靠。

表 3 不同溶样方式-ICP 检测结果与相对标准偏差

Tab. 3 The results and RSD of different way of dissolving

Impurity Elements	Method 1		Method 2		Impurity Elements	Method 1		Method 2	
	Result		Result			Result		Result	
	/	RSD/%	/	RSD/%		/	RSD/%	t/ $\mu\text{g}L^{-1}$	RSD/ %
Zn	81.33	0.19	81.39	0.12	Ca	282.3	1.58	283.4	0.73
Fe	19.55	2.46	19.62	0.77	Na	72.55	1.16	73.00	0.71
Mg	215.8	1.16	218.2	0.29	K	27.99	0.31	28.46	0.30
Cu	32.54	0.85	32.60	0.12	Si	96.23	0.37	96.24	0.08
Cr	28.01	1.10	28.41	0.41	Al	32.50	0.68	32.87	0.50

*Method1: 低温加热板溶样-ICP 结合; Method2: 微波消解溶样-ICP 结合。

2.3.5 回收实验

按试验方法, 对微波消解样品方式-ICP 检测进行加标回收实验, 移取消解定容后的样



品 10ml, 加入一定量标准溶液, 再次定容至 100ml 的容量瓶, 其加标回收率结果如表 4 所示。

表 4 回收率试验结果 (n=5)

Tab. 4 Results of test for recovery

元素	测得量 ρ $/\mu g \cdot L^{-1}$	标准加入量 $\rho / \mu g \cdot L^{-1}$	测得总量 ρ $/\mu g \cdot L^{-1}$	回收率 $/\%$
Zn	8.1	100.0	108.8	108.6
Fe	2.0	100.0	101.8	90.0
Mg	21.8	100.0	122.5	103.2
Cu	3.3	100.0	103.1	93.9
Cr	2.8	100.0	102.7	96.4
Ca	28.3	100.0	127.1	95.8
Na	7.3	100.0	107.8	106.8
K	2.8	100.0	102.6	92.8
Si	9.6	100.0	110.3	107.3
Al	3.3	100.0	103.5	106.1

3 总结

微波制样是一种高效的样品预处理的方法, 结合了高压消解和微波快速加热两个方面的特性。采用微波消解样品温度低、时间短、效率高, 采用拟样品标液的方法, 由 ICP-OES 检测得到的结果更为准确、可靠, 适合工业生产中大批量的检测, 对正极材料中杂质元素的快速准确的测定意义重大。

参考文献

- [1]. 张玲, 付大勇, 李永坤. 锂离子电池正极材料中高含量锂的测定[J]. 电池, 2004, 34(1): 73-74
- [2]. 陈平, 张玲, 陈金花, 张涛. 锂电池正极材料中微量元素的测定[J]. 电池, 2005, 2(35): 162-163.
- [3]. 李芬, 周西林. 微波消解样品-电感耦合等离子体发射光谱法分析铁基粉末合金[J]. 理化检验-化学分册, 2011, (47): 692-694.
- [4]. 王桂群, 许祥红, 刘洪清. ICP-OES 法测定锰矿和烧结锰中锰铁钙镁铝钛磷[J]. 理化检验-化学分册, 2005, 41(11): 849-850.
- [5]. 崔雪红, 李廷发, 张颖, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钴酸锂材料中的杂质元素[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 11(45): 1346-1351.



微波消解等离子发射光谱法测定催化裂化原料油中 铁、铜、镍、钒

李群英 张岩 于宏伟

中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714

摘 要 采用微波消解对催化裂化原料油进行了处理, 制备原料油样品水相测定溶液, 用等离子发射光谱法对样品中的铁、铜、镍、钒进行了测定。考察了微波消解条件, 并进行精密度和准确度实验, 各元素的回收率均在96~105%之间, 相对标准偏差均小于5%。

关键词 微波消解; 等离子发射光谱; 催化裂化原料油; 铁; 铜; 镍; 钒

1 前言

重油催化裂化装置所加工的原料是常压渣油、蜡油和减压渣油、或蜡油与脱沥青油、或蜡油与焦化蜡油的掺合混合物, 这些原料在加工过程中会使重金属沉积。重金属含量过高可以造成催化剂中毒, 从而使催化剂的使用寿命缩短, 影响装置的平稳运行。因而准确测定原料油中重金属含量, 对有效监测催化剂污染程度有很大的指导作用。

目前油品中铁、铜、镍、钒的测定一般采用化学法^[1]和光谱法(等离子发射光谱法^[2]、等离子体质谱法^[3]和原子吸收光谱法)。化学法操作繁琐, 化学反应条件难以控制, 误差较大; 原子吸收光谱法单元素测定, 耗时长; 等离子体质谱法虽然快速, 但仪器较昂贵; 等离子发射光谱法以其简单快速的优点得到普及。

传统的油品处理方法是干法灰化, 即在电炉上加热, 形成焦炭, 再放入高温炉中 550℃ 灰化 6-10 小时, 冷却后用稀酸(如盐酸、硝酸等)加热溶解。该方法的优点是设备简单, 取样量较大, 溶剂用量少。缺点是操作复杂, 加热时间长, 一些元素会粘附在坩埚壁上造成损失, 还对环境造成污染。而微波消解样品是在密闭容器内进行, 样品无损失, 消解速度快, 几十分钟即可完成。

本文采用微波消解技术处理油样, 对微波消解条件进行了考察, 等离子发射光谱法测定试样溶液中铁、铜、镍、钒的含量。各元素回收率在 96~105%之间, 相对标准偏差小于 5%, 方法操作简便、快速、准确、灵敏度高, 精密度好, 便于应用。

2 实验部分

2.1 仪器及工作条件

美国 PE 公司 Optima5300DV 全谱直读等离子体发射光谱仪; 波长范围 165~782nm; SCD 分段式电荷耦合固体检测器。测试条件, 见表 1。



表 1 ICP 的测试条件

功率 (W)	频率 (MH)	积分时间 (s)	等离子体 (l/min)	辅助气 (l/min)	雾化器 (l/min)
1300	40.68	10	15	0.2	0.8

2.2 试剂及材料

硝酸：优级纯，65%；盐酸：优级纯，37%；

铁、铜、镍、镁标准溶液：1000 μ g/mL，购自国家标准物质研究中心，使用时稀释至 50 μ g/mL 备用；

双氧水：优级纯，30%；去离子水；氩气：高纯气体，99.99%。

2.3 实验步骤

2.3.1 样品预处理

准确称取催化裂化原料油样品 0.4000 g 于消解罐中，加入浓硝酸 10ml，双氧水 2ml，盖好外盖拧紧。把样品均匀地放在样罐架上，按最佳消解程序进行设定并开始样品消解。消解结束后把样品罐取出，冷却至室温，然后打开所有样品罐将消解液转入 50 ml 烧杯中，在赶酸板上加热使残余的酸挥发，冷却后用水溶解，转移入 25 ml 容量瓶中，用 1%硝酸定容至刻度，待测定。按上述条件同时做空白实验。

2.3.2 标准系列溶液的配制

分别取 50 μ g/ml 铁、铜、镍、钒标准溶液 0、0.5、1、2、4、5ml 于 25ml 容量瓶中，用 1%硝酸定容至刻度，铁、铜、镍、钒的标准系列为 0、1、2、4、8、10 μ g/ml，按选定好的工作条件进行测定，在测定标准系列后立即测定试液中铁、铜、镍、钒的含量。

3 结果与讨论

3.1 微波消解条件的考察

3.1.1 微波消解样品量的确定

由于催化裂化原料油样品中含有大量的有机物，如称样量太多，在消解过程中会产生大量的气体，使消解罐中的压力瞬时增大，反应过于剧烈，易引起反应失控，产生不安全因素。据文献^[4]报道，密闭罐微波消解有机样品称样量一般应限制在 0.5 g 以下。但称样量太少，会影响某些元素测定的准确度。经过大量实验发现，如果称样量控制在 0.4~0.5 g 左右，既可达到安全消解的目的，又可满足测定准确度的要求。

3.1.2 微波消解酸种类和用量的考察

消解有机物一般用 HNO₃ 和 H₂SO₄，考虑到 H₂SO₄ 的粘度较大，会引入较大的背景，因此选用 HNO₃。为使反应完全，消解彻底，需加入 H₂O₂ 进行辅助。本实验选用 68% 的 HNO₃ 和 30% 的 H₂O₂ 作为消解酸。HNO₃ 和 H₂O₂ 的加入量分别按 (1) 10 ml+1.5ml，(2) 10 ml+2ml，(3) 12 ml+1.5 ml，(4) 12ml+2ml，(5) 14ml+1.5ml，(6) 14ml+2ml 量进行。实验发现，只有 (2)、(4) 和 (6) 消解效果最好，消解液均为黄色透明液，其它溶液分别呈黑褐色浑浊或深黄色溶液。因此，



本实验选用的消解酸用量为10mlHNO₃和2mlH₂O₂。

3.1.3 微波消解程序的考察

对微波消解功率、温度和消解时间进行了考察，选择的原则是：微波功率和消解温度尽可能低，消解时间尽可能短。但实验发现，温度低，消解时间太长；功率设置太低，消解后溶液不够澄清，消解不完全。为了避免消解时反应过于激烈，压力瞬间过高，采用分段升温方式，通过大量的实验得到最佳微波消解程序见表2。

表2 最佳微波消解程序

步骤	功率 (w)	升温时间 (m)	温度 (℃)	保持时间 (m)
1	400	5	110	3
2	800	4	150	10
3	800	4	180	20

3.2 重复性试验

用同一原料油样品，由同一操作人员，在同一台仪器上，在不同时间里做6套试验，每套重复测定5次，测定结果见表3。

表3 分析元素测定重复性

元素	平均值	重复性	标准偏差	相对标准偏差 (%)
Fe	0.255	0.036	1.1×10^2	4.17
Cu	0.067	0.007	2.1×10^3	3.19
Ni	0.116	0.010	2.6×10^3	2.22
V	0.147	0.012	4.6×10^3	3.11

由表3可见，相对标准偏差均小于5%。

3.3 准确度试验

3.3.1 加入回收试验

为了证实本方法的可靠性，称取同一样品四份各0.4000g于石英坩埚内，在其中三份中加入不同量的铁、铜、镍、钒标准溶液，按1.3.1处理样品定容25ml容量瓶中，按规定的测定条件，测定各元素的含量，回收率结果见表4。

表4 回收率试验结果

元素	样品含量 (μg/g)	加入量 (μg/g)	测得量 (μg/g)	回收率 (%)
Fe	0.218	0.200	0.413	97.5
		0.500	0.730	102.0
		1.000	1.236	101.8
Cu	0.065	0.200	0.258	96.5
		0.500	0.571	101.2
		1.000	1.067	102.2



		0.200	0.321	102.5
Ni	0.116	0.500	0.598	96.4
		1.000	11.088	97.2
		0.200	0.348	102.5
V	0.141	0.500	0.664	104.6
		1.000	1.111	97.0

表 4 可见各元素的回收率均在 96~105%之间。

3.3.2 对比试验

为了验证结果的准确度,用实际样品进行本方法与采用干法灰化原子吸收光谱法^[4]的对比试验,结果见表 5。

		表 5 样品分析结果对照				单位： μg/g	
元素		样品号					
		1#	2#	3#	4#	5#	6#
Cu	AAS	0.639	0.143	0.519	0.076	0.088	0.065
	ICP	0.620	0.147	0.502	0.077	0.090	0.059
Fe	AAS	0.469	0.302	2.043	5.002	5.872	3.551
	ICP	0.490	0.297	2.098	4.954	5.698	3.702
V	AAS	0.436	0.352	0.101	0.222	0.299	0.209
	ICP	0.424	0.359	0.103	0.218	0.290	0.217
Ni	AAS	0.536	0.234	0.269	2.435	1.088	2.065
	ICP	0.548	0.230	0.254	2.321	1.098	2.041

由表 5 可见,两个单位测定结果基本一致,证明本方法测定结果可靠。

4 结论

用等离子发射光谱法测定催化裂化原料油中铁、铜、镍、钒含量,可以获得比较满意的结果,该方法操作简便、快速、准确、测定各元素的回收率在 96~105%之间,本方法是测定催化裂化原料油中铁、铜、镍、钒比较理想的方法,可推广应用。

参考文献

- [1] 蒋英等,分光光度法测定加氢裂化原料油中铁的含量,华东理工大学学报. 2006, (8): 922-924.
- [2] 张金生等,分析化学研究简报,微波消解-微波等离子体炬原子发射光谱法测定原油和渣油中的铁、镍、铜和钠. 2005, 5 (33): 690-694.
- [3] 张萍等,电感耦合等离子体质谱法测定渣油中微量金属元素,冶金分析. 2009, 29(7): 14-18.
- [4] 阎军,现代科学仪器, 2001, (2): 4-7.



湖州土壤重金属污染趋势预测及环境容量评价

陈江* 吴杰 杨国祥

湖州市环境监测中心站, 浙江省湖州市长兴路 128 号 313000

摘 要 测定了湖州市表层土壤的重金属含量, 对各元素的累积趋势进行了预测, 利用克里格插值法揭示了该地区土壤中重金属环境容量的空间分布特征。结果表明: 各元素的累积增长率大小顺序为: $Cd > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr > Hg > As$; 90%以上面积的土壤处于高、中容量区, 5.6%土壤处于低容量区, 0.9%土壤处于警戒区, 2.5%土壤处于超载区。

关键词 土壤; 重金属; 趋势预测; 环境容量

中图分类号: X53 文献标识码: A

Prediction of trend for soil pollution of heavy metals and evaluation of environmental capacity about soils of Huzhou

CHEN Jiang WU Jie YANG Guoxiang

Huzhou Environmental Monitoring Centre, Huzhou 313000, China

Abstract Contents of heavy metal were determined to predict the trend for pollution of heavy metal in surface soils of Huzhou. Kriging method was applied to disclose the spatial distribution of environmental capacity for heavy metal in surface soils. The results showed that the accumulation increasing ratio of different heavy metals was in an order of $Cd > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr > Hg > As$; Area of high and moderate capacity were above 90%, area of low capacity was 5.6%, area of alert capacity was 0.9%, area of overload capacity was 2.5%.

Keywords soil; heavy metal; trend prediction; environmental capacity

随着人口和经济的迅速增长, 污染日益严重, 近年来土壤重金属污染已引起社会高度关注。土壤环境容量是指在一定区域与一定时限内, 遵循环境质量标准, 既保证农产品生物学质量, 也不使环境遭到污染时土壤所能容纳污染物的最大负荷量^[1]。众多学者对土壤重金属污染预测模型及环境容量进行了研究^[2-6]。陈江^[7]已对湖州土壤中重金属含量及潜在生态风险进行了报道,

本文对该地区土壤重金属的污染趋势进行预测, 并估算了该区域土壤的重金属环境容量。

1 研究区概况

基金项目: 环境保护部全国土壤现状调查及污染防治项目(2110402)资助; 湖州市科技局科研项目《湖州市土壤环境质量信息管理系统研究》(2007YS19)资助

作者简介: 陈江(1980—), 男, 浙江湖州人, 工程师, 从事环境监测工作, chemistryren@163.com



湖州市位于浙江省北部，是苏浙皖三省交界的重要交通枢纽，地理位置东经 $119^{\circ} 14'$ — $120^{\circ} 29'$ ，北纬 $30^{\circ} 22'$ — $31^{\circ} 11'$ 。地势平坦，属于杭嘉湖平原，平均海拔仅 3 米。该区域总面积约 5818 平方公里，其中，耕地 1644 平方公里，占土地总面积 28.3%，林地 2259 平方公里，占土地总面积 38.8%。

2 材料与方法

2.1 样品采集

在研究区域内采集 0~20cm 表层土壤，共计样品 89 个。采样点位见图 1。

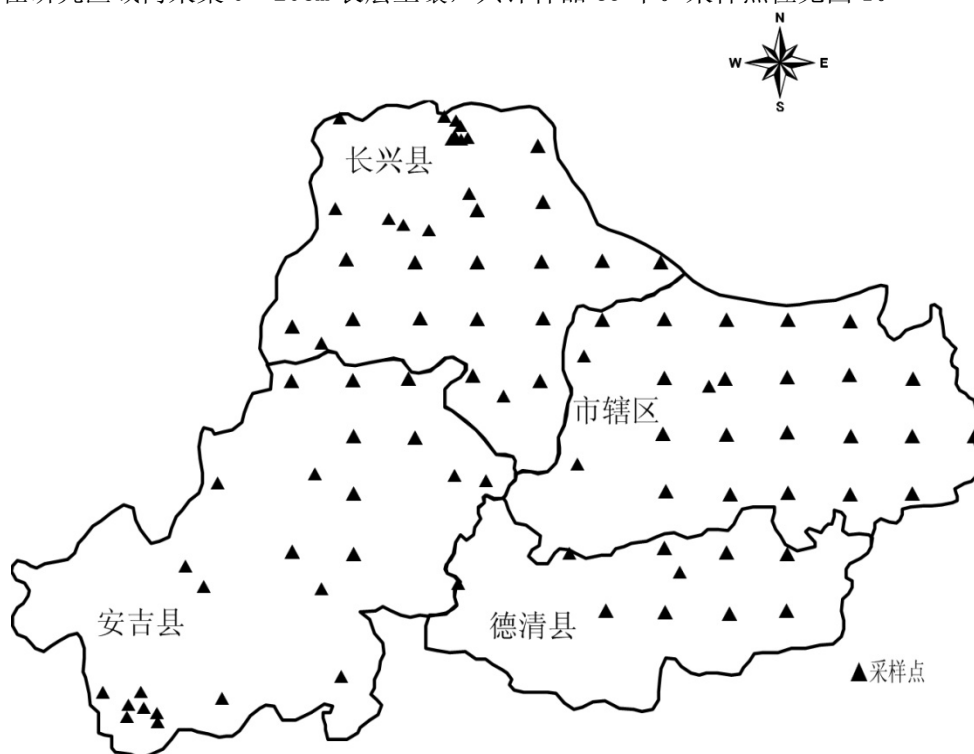


图 1 土壤采样点分布图

Fig.1 Distribution pattern of soil sampling sites

2.2 分析方法与实验仪器

分析项目为 Cu、Zn、Ni、Cr、Pb、Cd、Hg、As。其中，Cu、Zn、Ni、Cr 采用微波消解后 ICP-OES 测定；Pb、Cd 采用微波消解后石墨炉原子吸收测定；Hg、As 水浴消解后原子荧光测定。所用设备仪器为：ETHOS 微波消解仪（意大利 Milestone 公司），PE2100 型等离子体发射光谱仪（美国珀金-埃尔默仪器有限公司），原子吸收光谱仪，原子荧光光谱仪。

3 结果与讨论

3.1 土壤重金属污染累积趋势预测

据研究^[1,8]，重金属在土壤中不易被自然淋溶迁移，残留率一般在 90%左右。土壤重金属的污染输入量除灌溉外还与农药、化肥施用、大气降水、降尘、固废排放等有关，故残留率一般可估算作 95%。若计算 n 年后重金属的含量，可按下式进行预测：



$$C_n = C_i + \frac{RK(1-K^n)}{2250(1-K)} \quad (1)$$

式中, C_n 为 n 年后土壤中重金属含量 (mg/kg), C_i 为观察起始年土壤中重金属实测值 (mg/kg), R 为各途径污染输入总量, K 为残留率 0.95, 2250 为耕作层单位面积土壤重量 (t/hm^2)。

湖州市曾参与 1984 年浙江省地质调查, 两次调查的全市均值见表 1。

表 1 土壤调查结果对比

Table1 Comparison of investigation results for soils

重金属元素		镉	汞	砷	铜	铅	铬	锌	镍
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
均值	1984 年	0.120	0.143	10.2	16.0	19.3	55.0	53.1	20.2
	本调查	0.245	0.146	10.3	23.2	33.0	61.9	83.8	22.8

根据表 1 数据, 按公式 (1) 计算得出各重金属元素的 R 值, 见表 2。

表 2 土壤重金属污染输入总量

Table2 Input of heavy metals in soils

	镉	汞	砷	铜	铅	铬	锌	镍
$R (g/hm^2)$	20.9	0.5	16.7	1204	2291	1154	5135	435

由此得出自本次调查 (2008 年) 起 n 年后土壤中各元素的含量预测模式, 见表 3。

表 3 土壤重金属含量预测模型

Table3 Prediction of pattern for concentration of heavy metals in soils

元素	预测模式
镉	$C_n = 0.245 + \frac{20.9 \times 0.95(1-0.95^n)}{2250 \times (1-0.95)}$
汞	$C_n = 0.146 + \frac{0.5 \times 0.95(1-0.95^n)}{2250 \times (1-0.95)}$
砷	$C_n = 10.3 + \frac{16.7 \times 0.95(1-0.95^n)}{2250 \times (1-0.95)}$
铜	$C_n = 23.2 + \frac{1204 \times 0.95(1-0.95^n)}{2250 \times (1-0.95)}$
铅	$C_n = 33 + \frac{2291 \times 0.95(1-0.95^n)}{2250 \times (1-0.95)}$
铬	$C_n = 61.9 + \frac{1154 \times 0.95(1-0.95^n)}{2250 \times (1-0.95)}$
锌	$C_n = 83.8 + \frac{5135 \times 0.95(1-0.95^n)}{2250 \times (1-0.95)}$
镍	$C_n = 22.8 + \frac{435 \times 0.95(1-0.95^n)}{2250 \times (1-0.95)}$



若干年后土壤中各元素的含量见表 4。各元素累积增长率见图 2。

表 4 土壤重金属污染预测

Table4 Prediction of pollution for heavy metals in soils

	2008 年	2020 年	2030 年	2040 年	2050 年
镉 (mg/kg)	0.245	0.326	0.364	0.387	0.401
汞 (mg/kg)	0.146	0.148	0.149	0.149	0.150
砷 (mg/kg)	10.30	10.36	10.40	10.41	10.42
铜 (mg/kg)	23.20	27.87	30.08	31.40	32.19
铅 (mg/kg)	33.00	41.89	46.09	48.60	50.10
铬 (mg/kg)	61.90	66.38	68.49	69.76	70.51
锌 (mg/kg)	83.80	103.7	113.1	118.8	122.1
镍 (mg/kg)	22.80	24.49	25.28	25.76	26.05

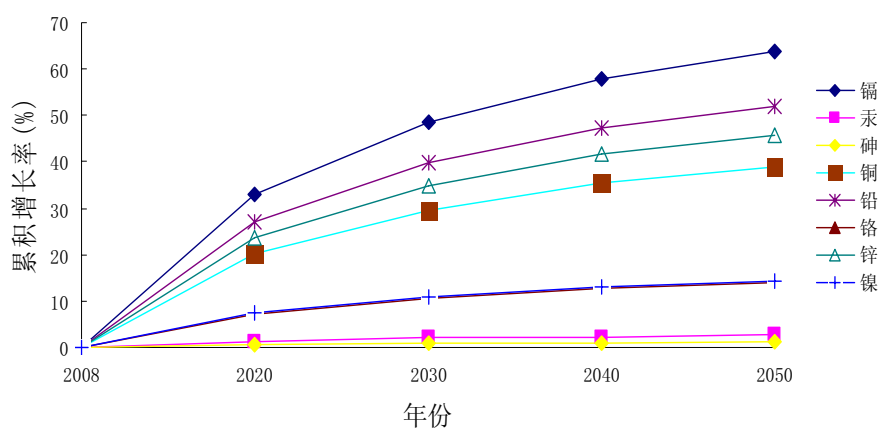


图 2 土壤重金属累积增长率

Fig2 Accumulation increasing ratio of heavy metals in soils

3.2 土壤容量估算

土壤中各元素单因子环境容量、各元素现存容量及容量综合指数的计算分别如下式：

$$C_{ss} = M(C_{ic} - C_{ib}) \quad (2)$$

$$C_{sp} = M(C_{ic} - C_{ip}) \quad (3)$$

$$PI = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_{sp}}{C_{ss}} \quad (4)$$

式中， C_{ss} 为某重金属污染物达到临界含量时的单因子环境容量 (kg/hm^2)， C_{sp} 为某重金属现存容量， PI 为土壤容量综合指数， M 为单位面积土壤重量，计算时取 $2250 (\text{t}/\text{hm}^2)$ ， C_{ic} 为土壤重金属临界含量 (mg/kg)， C_{ib} 为重金属土壤背景值 (mg/kg)， C_{ip} 为土壤重金属实测值 (mg/kg)。



土壤元素的临界含量是指土壤元素既不影响农产品产量和生物学质量,又不导致地表水和地下水污染的最大含量^[5]。一些学者对土壤中重金属的临界含量进行了研究^[9,10]。根据这些研究结论,结合湖州地区的土壤类型确定了该区域土壤重金属元素的临界含量。并据此计算出全市土壤总环境容量和现存容量,结果见表 5。

表 5 土壤重金属环境容量

Table5 Environmental capacity of heavy metals in soils

元素	土壤元素临界含量 (mg/kg)	土壤背景值 (mg/kg)	实测平均值 (mg/kg)	总环境容量 (kg/hm ²)	现存容量 (kg/hm ²)	用完现存容量所需时间 (年)
镉	1	0.170	0.245	1.87	1.70	82
汞	1	0.092	0.146	2.04	1.92	3840
砷	20	6.94	10.3	29.4	21.8	1306
铜	100	17.2	23.2	186	173	144
铅	100	28.8	33.0	160	151	66
铬	100	49.4	61.9	114	85.7	75
锌	300	64.6	83.8	530	486	95
镍	50	19.1	22.8	69.5	61.2	141

土壤容量综合指数可划分为五个等级,湖州市土壤容量等级状况见表 6。将土壤重金属容量进行克里格插值后,其空间分布见图 3。

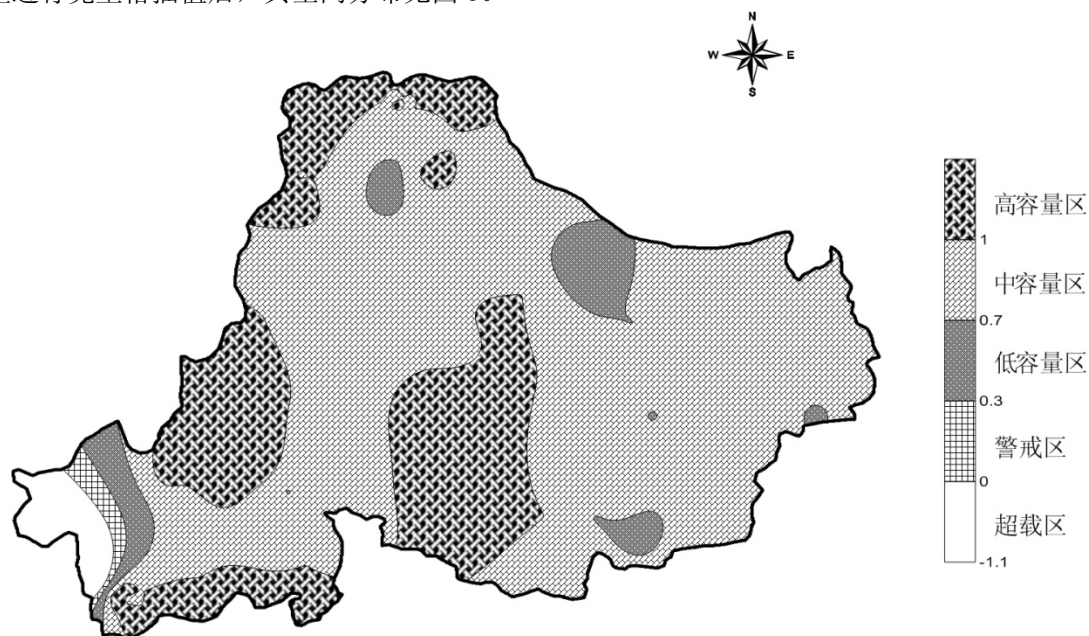


图 3 土壤重金属环境容量空间分布

Fig3 Spatial distribution of environmental capacity for heavy metals in soils



表 6 土壤重金属环境容量指数

Table6 Index of environmental capacity for heavy metals in soils

容量综合指数范围	$PI > 1$	$0.7 < PI \leq 1$	$0.3 < PI \leq 0.7$	$0 < PI \leq 0.3$	$PI \leq 0$
容量等级	高容量区	中容量区	低容量区	警戒区	超载区
各等级土壤面积比率 (%)	25.8	65.2	5.6	0.9	2.5
平均容量综合指数	0.88				
容量等级	中容量区				

由表 5、表 6 及图 3 可见，湖州市表层土壤平均容量等级处于中容量区，大部分土壤处于中、高容量区，低容量区土壤占总面积的 5.6%，仅有 2.5% 面积土壤处于超载区。元素间环境容量差别巨大，且消耗容量的速度也有很大差异。虽然计算结果显示消耗完现存容量时间尚不算太短，但这是假定污染输入量不变情况下计算所得结果，将来随着经济的迅猛发展，污染物输入量是否维持目前水平还不得而知。所以，加强土壤环境保护，对重污染区域土壤进行修复是势在必行的。

参考文献

- [1] 夏增禄. 中国土壤环境容量. 北京: 地震出版社, 1992: 1-3.
- [2] 杜金辉, 王菁, 王学珍, 等. 崂山风景区土壤重金属元素环境容量的计算[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2007, 17 (1): 27-30.
- [3] 杨忠平, 卢文喜, 龙玉桥, 等. 长春市城区土壤重金属污染趋势预测预警[J]. 城市环境与城市生态, 2010, 23 (3): 1-4.
- [4] 许芳, 梁合诚, 樊娟, 等. 福州地区农业用地土壤重金属环境容量评价[J]. 安全与环境工程, 2009, 16 (4): 6-8.
- [5] 易秀, 郭婷婷, 谷晓静. 陕西省泾惠渠灌区土壤重金属污染累积趋势预测[J]. 生态环境学报, 2010, 19 (9): 2209-2213.
- [6] 夏增禄. 中国主要类型土壤若干重金属临界含量和环境容量区域分异的影响[J]. 土壤学报, 1994, 31 (2): 161-169.
- [7] 陈江, 张海燕, 何小峰, 等. 湖州市土壤重金属元素分布及潜在生态风险评价[J]. 土壤, 2010, 42 (4): 595-599.
- [8] 丁桑岚. 环境评价概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 186-235.
- [9] 青长乐, 牟树森, 蒲富永, 等. 论土壤重金属毒性临界值[J]. 农业环境保护, 1992, 11 (2): 51-56.
- [10] 土壤环境容量协作组. 中国主要类型土壤 Cd, Pb, Cu 和 As 主要生态学指标和临界含量[J]. 环境科学, 1999, 12 (4): 29-34



光谱载体氯化锂对 ICP-OES 法测定铅锰的影响研究

陈江¹ 杨晓红 叶敏 何晔波 张海宾

浙江省湖州市环境监测中心站, 湖州 313000

摘要 研究了光谱载体 LiCl 对 ICP-OES 法测定 Pb、Mn 的影响。通过测定在不同 LiCl 浓度、射频功率、观测高度、载气流量、进样量和观测方向条件下谱线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm、Pb I 217.000nm、Pb I 283.306nm、Pb II 220.353nm 的净强度, 得到了各谱线灵敏度的影响规律。证明 LiCl 是 ICP-OES 法测定 Pb、Mn 的良好光谱载体。

关键词 LiCl; ICP-OES 法; Pb; Mn; 原子线; 离子线

Study on the impact of spectrum carrier Lithium Chloride in the determination of Lead and Manganese by ICP-OES

Chen Jiang Yang Xiao-Hong Ye Ming He Ye-Bo Zhang Hai-Bin

Huzhou Environmental Monitoring Center, Huzhou 313000

Abstract Study on the Impact of spectrum carrier LiCl in the determination of Lead and Manganese by ICP-OES. The law of spectrum sensitivity changes was obtained by determining the spectrum net intensity of Mn I 279.482nm, Mn I 403.075nm, Mn II 257.610nm, Mn II 259.372nm, Pb I 217.000nm, Pb I 283.306nm, Pb II 220.353nm on the different conditions of various concentration of LiCl, various RF Power, various observation height, various carrier gas flow, various injection volume, various observation position. LiCl was proved to be good spectrum carrier for determining Lead and Manganese by ICP-OES.

Keywords LiCl, ICP-OES, Pb, Mn, Optical line, ion line

1 引言

光谱载体和光谱缓冲剂在 ICP-OES 法测定重金属离子时常用于抑制基体效应, 是一种补偿干扰效应的有效方法^[1]。有时光谱载体和光谱缓冲剂没有明显的界限, 一种添加剂往往同时起缓冲剂和载体的作用。国外学者对光谱载体和光谱缓冲剂作了一些研究。Boumans 等^[2]在讨论 ICP 放电中附随物干扰效应时, 曾提到光谱缓冲剂可以在测定主要或痕量成分时使用。Newman 等^[3]曾观察到低功率氩气-ICP 放电中, CsCl 对 Mn I 及 Pb I 283.3nm 的有效增强

¹ 陈江: 男, 汉族, 1980 年出生, 本科学历, 工程师, 从事环境监测工作, chemistryren@163.com
基金项目: 浙江省科技厅重点社会发展项目(2006C23070)经费支持



效应。国内学者对光谱载体和光谱缓冲剂的研究报道甚少。陈金忠等^[4]研究了硫和碘在激光光源等离子体中对发射强度的增强效应。光谱载体 LiCl 在 ICP-OES 中的应用未见报道。本文研究了光谱载体 LiCl 对 ICP-OES 法测定 Pb 和 Mn 时的影响规律。

2 实验部分

2.1 仪器

美国 PE2100 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)。

2.2 试剂

GSB07-1282-2000Pb 标准溶液 500mg/L (国家标准物质研究中心)

GSB05-1127-2000Mn 标准溶液 500mg/L (国家标准物质研究中心)

LiCl 优级纯 (上海恒信化学试剂有限公司)

HNO₃ 优级纯 (国药集团化学试剂有限公司)

2.3 实验方法

分别考察不同的 LiCl 浓度、射频功率、观测高度、载气流量、进样量、观测方向对测定 Pb、Mn 灵敏度的影响。

仪器软件默认参数：射频功率 1300 瓦；观测高度 15mm；载气流量 0.8L/min；进样量 1.5 mL/min。

Pb、Mn 混合标准溶液系列浓度为 0、0.50、1.00、2.00mg/L，硝酸浓度均为 1% (v/v)。测定谱线：Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm、Pb I 217.000nm、Pb I 283.306nm、Pb II 220.353nm。

2.3.1 LiCl 浓度的影响

配制 LiCl 含量分别为 0%、0.5%、1%、3%、5% (m/v) 的 Pb、Mn 混合标准溶液系列，Pb、Mn 浓度均为 0、0.50、1.00、2.00mg/L。测定时参数为仪器软件默认参数。测定后绘制标准曲线，观察谱线净强度的变化。

2.3.2 射频功率的影响

观察 1%LiCl 含量的 Pb、Mn 混合标准溶液系列分别在射频功率 1000、1100、1200、1300、1400 瓦条件下测定时谱线净强度的变化，其余测量参数均为默认参数。

2.3.3 观测高度的影响

观察 1%LiCl 含量的 Pb、Mn 混合标准溶液系列分别在观测高度 13、14、15、16、17mm 处测定时谱线净强度的变化，其余测量参数均为默认参数。

2.3.4 载气流量的影响

观察 1%LiCl 含量的 Pb、Mn 混合标准溶液系列分别在载气流量 0.6、0.7、0.8、0.9、1.0L/min 测定时谱线净强度的变化，其余测量参数均为默认参数。

2.3.5 进样量的影响



观察 1%LiCl 含量的 Pb、Mn 混合标准溶液系列分别在进样量 1.0、1.2、1.5、1.8、2.0mL/min 测定时谱线净强度的变化,其余测量参数均为默认参数。

2.3.6 观测方向的影响

2.3.1~2.3.5 试验均进行水平和垂直两个方向观测,观察谱线净强度在不同观测方向的变化情况。

3 结果与讨论

3.1 LiCl 浓度的影响

以 0%LiCl 浓度时各条谱线的标准曲线斜率为参照,将 0.5%、1%、3%、5%LiCl 浓度各条谱线的标准曲线斜率与之相比。各谱线的相对灵敏度随 LiCl 浓度的变化情况见图 1 和图 2。由图 1 可知,水平观测时,1%LiCl 的存在,使原子线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 的谱线灵敏度有明显增强,但 LiCl 浓度大于 1%后,原子线灵敏度继续增强的幅度不大。离子线 Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm、Pb II 220.353nm 的灵敏度随着 LiCl 浓度的增加不断减小。原子线 Pb I 217.000nm 的情况有点特殊,0.5%的 LiCl 使其谱线灵敏度略微增强,之后随着 LiCl 浓度的继续增大,灵敏度不断减小。

由图 2 可知,垂直观测时,随着 LiCl 浓度的增大,各原子线、离子线的谱线灵敏度均明显减小。其中,离子线 Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm、Pb II 220.353nm 减小幅度比原子线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 大,而原子线 Pb I 217.000nm 灵敏度的减小幅度介于两者之间。

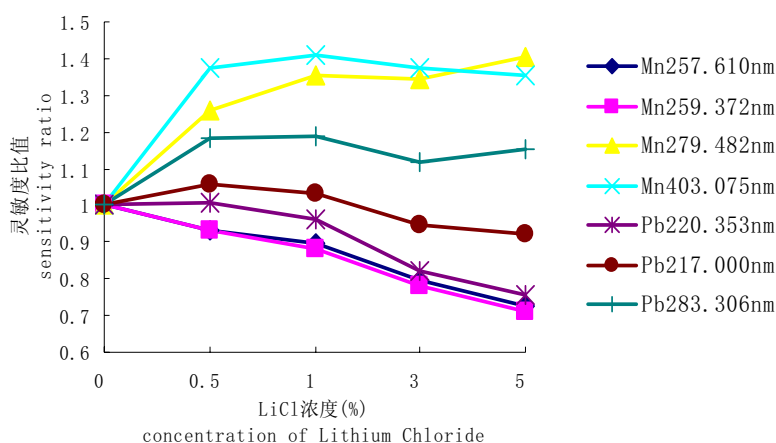


图 1 水平观测时 LiCl 浓度对各谱线灵敏度的影响

Fig.1 Impact of LiCl concentration to various spectrum sensitivity at horizontal observation position

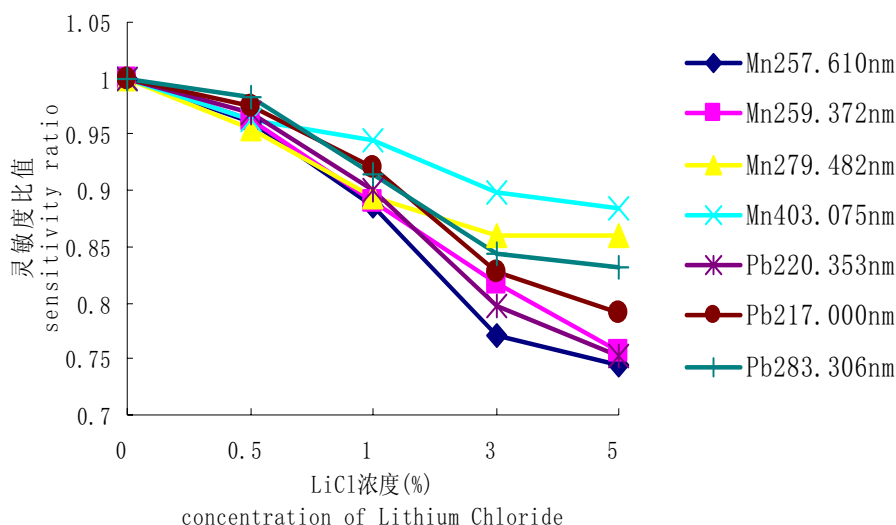


图 2 垂直观测时 LiCl 浓度对各谱线灵敏度的影响

Fig.2 Impact of LiCl concentration to various spectrum sensitivity at vertical observation position

3.2 射频功率的影响

以射频功率 1000 瓦，含 1%LiCl 的 Pb、Mn 标准系列所测各条谱线的标准曲线斜率为参照，将 1100、1200、1300、1400 瓦条件下测得各条谱线的标准曲线斜率与之相比。各谱线的相对灵敏度随射频功率的变化情况见图 3 和图 4

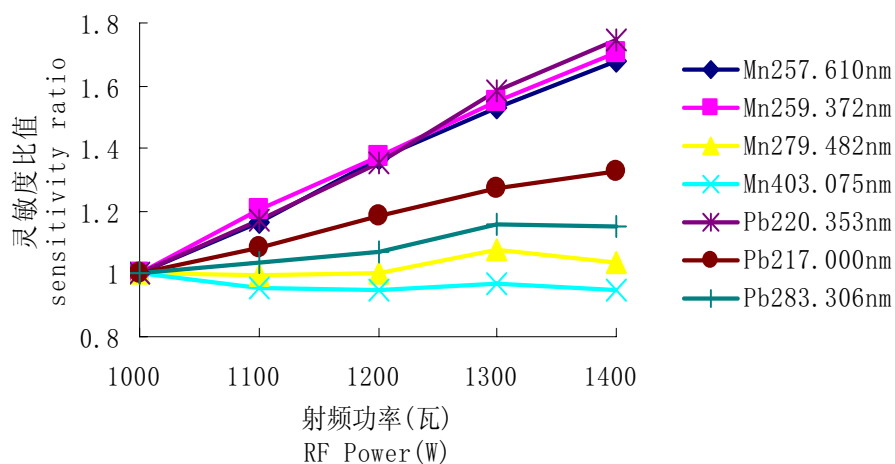


图 3 水平观测时射频功率对各谱线灵敏度的影响

Fig.3 Impact of RF Power to various spectrum sensitivity at horizontal observation position

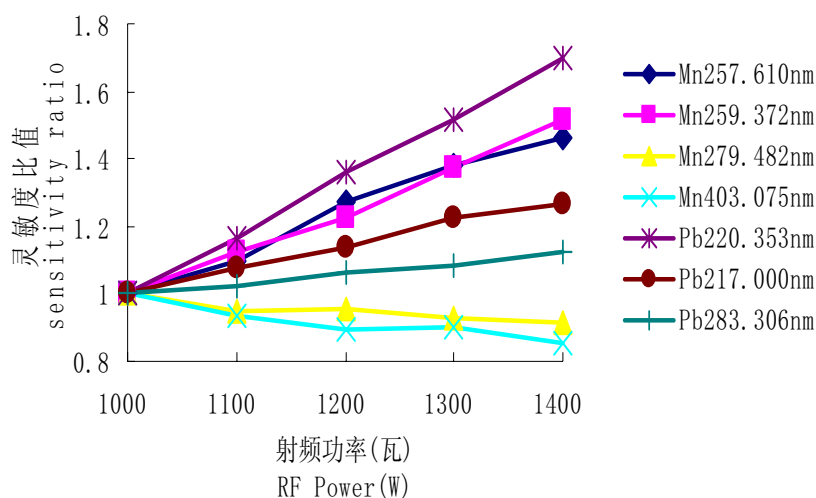


图 4 垂直观测时射频功率对各谱线灵敏度的影响

Fig.4 Impact of RF Power to various spectrum sensitivity at vertical observation position

由图 3 可知,水平观测时,随着射频功率的增大,原子线 Mn I 403.075nm 的灵敏度略微减小,但趋势并不明显;原子线 Mn I 279.482nm 和 Pb I 283.306nm 的灵敏度有略微增强,趋势同样不明显;原子线 Pb I 217.000nm 的灵敏度有较明显的增强;离子线 Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm、Pb II 220.353nm 灵敏度的增强幅度较之原子线要显著得多。

由图 4 可知,垂直观测时,各谱线灵敏度随射频功率的变化情况与水平观测相似。但与水平观测不同的是,原子线 Mn I 403.075nm 灵敏度的减小幅度比水平观测更大,原子线 Mn I 279.482nm 的灵敏度随射频功率增大而略有减小,其余各条谱线的灵敏度增强幅度均比水平观测时小。

3.3 观测高度的影响

以观测高度 13mm,含 1%LiCl 的 Pb、Mn 标准系列所测各条谱线的标准曲线斜率为参照,将观测高度 14、15、16、17mm 条件下测得各条谱线的标准曲线斜率与之相比。各谱线的相对灵敏度随观测高度的变化情况见图 5 和图 6。

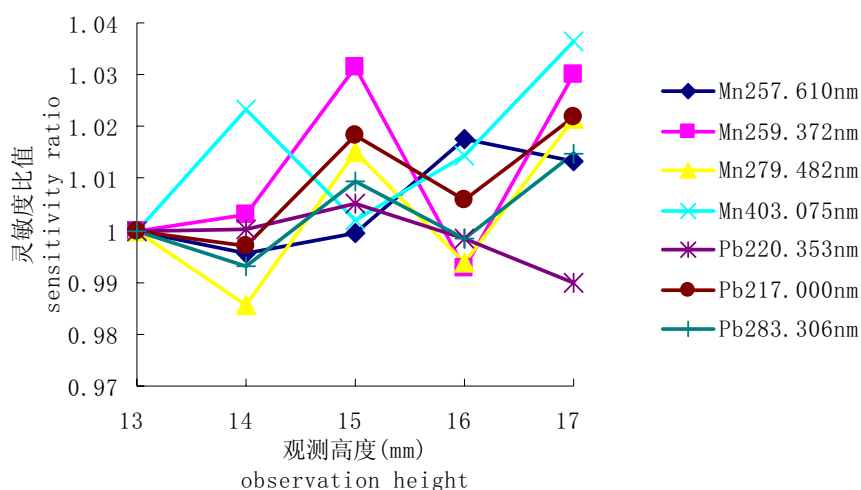


图 5 水平观测时观测高度对各谱线灵敏度的影响

Fig.5 Impact of observation height to various spectrum sensitivity at horizontal observation position

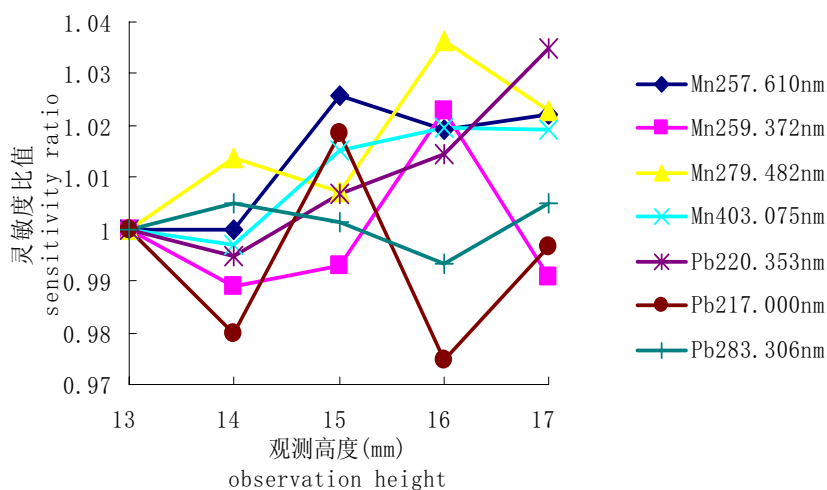


图 6 垂直观测时观测高度对各谱线灵敏度的影响

Fig.6 Impact of observation height to various spectrum sensitivity at vertical observation position

由图 5 和图 6 可见, 水平观测和垂直观测时, 各谱线灵敏度随观测高度的变化均较小, 且杂乱无章, 说明在 13~17mm 观测高度处, 各谱线的灵敏度变化不显著。

3.4 载气流量的影响

以载气流量 0.6L/min, 含 1%LiCl 的 Pb、Mn 标准系列所测各条谱线的标准曲线斜率为参照, 将载气流量 0.7、0.8、0.9、1.0L/min 条件下测得各条谱线的标准曲线斜率与之相比。各谱线的相对灵敏度随观测高度的变化情况见图 7 和图 8。

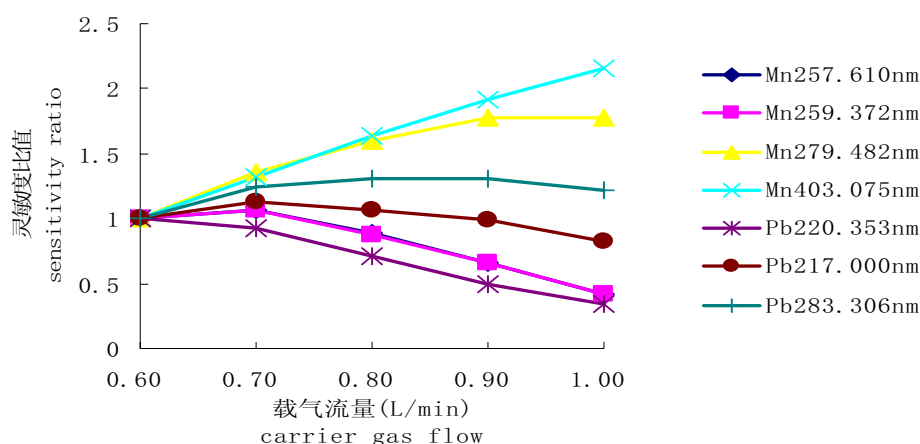


图 7 水平观测时载气流量对各谱线灵敏度的影响

Fig.7 Impact of carrier gas flow to various spectrum sensitivity at horizontal observation position

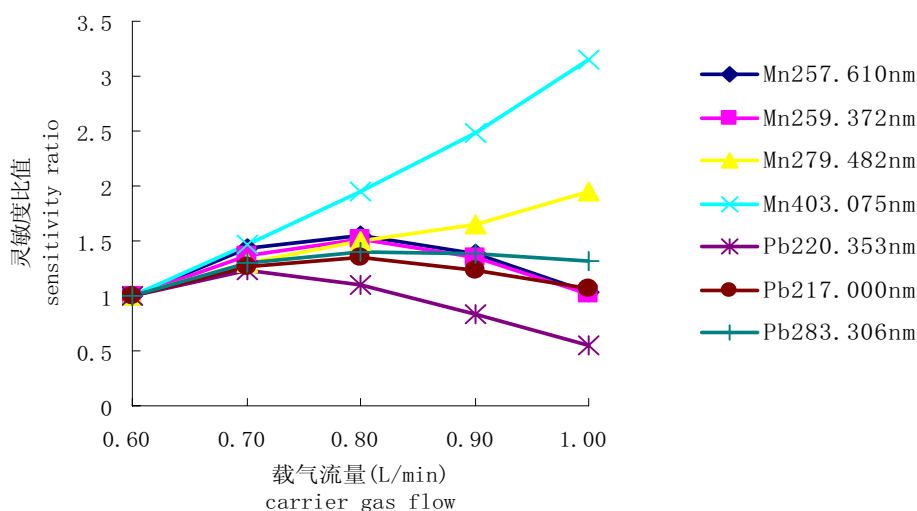


图 8 垂直观测时载气流量对各谱线灵敏度的影响

Fig.8 Impact of carrier gas flow to various spectrum sensitivity at vertical observation position

由图 7 可知, 水平观测时, 原子线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 的灵敏度随着载气流量的增大有明显的增强, 离子线 Pb II 220.353nm 的灵敏度随着载气流量的增大而逐渐减小, 离子线 Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm 和原子线 Pb I 217.000nm 的灵敏度在载气流量 0.7L/min 时最大, 随着载气流量的继续增大, 灵敏度逐渐减小。

由图 8 可知, 垂直观测时, 原子线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 的灵敏度的变化趋势与水平观测相似, 但 Mn I 403.075nm 灵敏度的增强幅度大于水平观测。离子线 Mn II 257.610nm、Mn II 259.372nm 和原子线 Pb I 217.000nm 的灵敏度在载气流量 0.8L/min 时



最大, 离子线 Pb II 220.353nm 的灵敏度在载气流量 0.8L/min 时最大, 随着载气流量的继续增大, 其灵敏度逐渐减小。

3.5 进样量的影响

以进样量 1.0mL/min, 含 1%LiCl 的 Pb、Mn 标准系列所测各条谱线的标准曲线斜率为参照, 将进样量 1.2、1.5、1.8、2.0 mL/min 条件下测得各条谱线的标准曲线斜率与之相比。各谱线的相对灵敏度随观测高度的变化情况见图 9 和图 10。

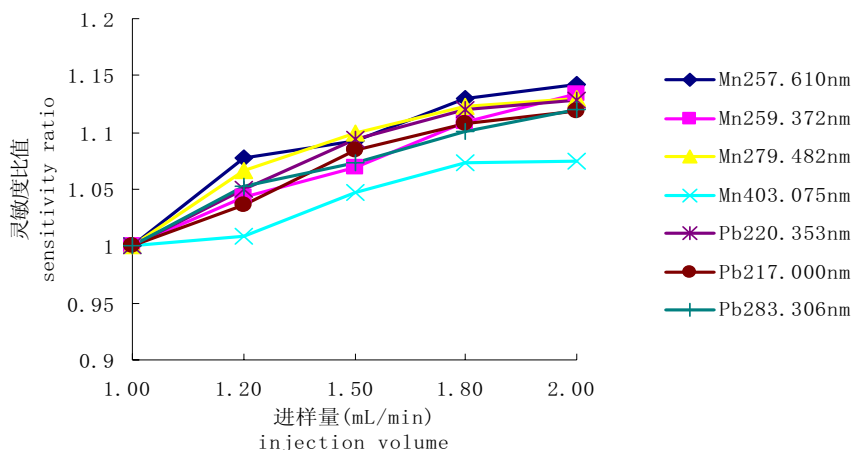


图 9 水平观测时进样量对各谱线灵敏度的影响

Fig.9 Impact of injection volume to various spectrum sensitivity at horizontal observation position

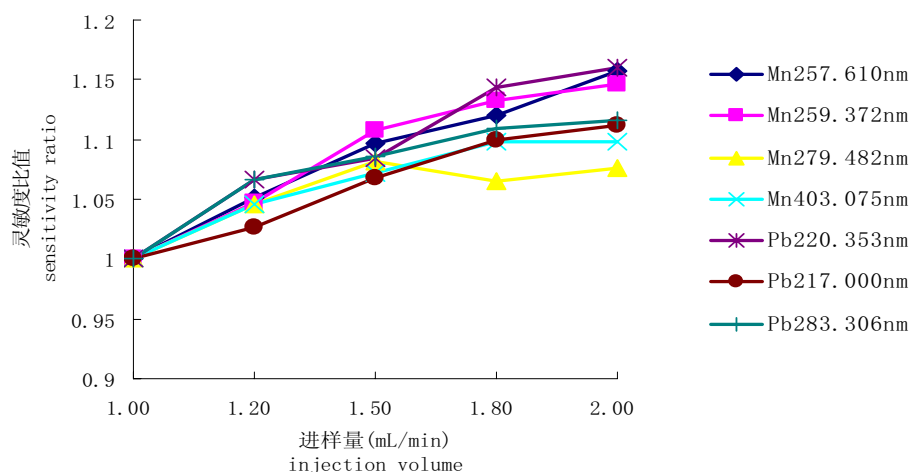


图 10 垂直观测时进样量对各谱线灵敏度的影响

Fig.10 Impact of injection volume to various spectrum sensitivity at vertical observation position

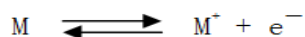
由图 9 和图 10 可知, 水平观测时, 各谱线灵敏度随进样量的增大逐渐增强, 但增强幅



度不大, 灵敏度相对比值最大仅 1.14。垂直观测时各谱线灵敏度的变化情况与水平观测类似, 灵敏度增强幅度也不大。

3.6 LiCl 对 Pb、Mn 测定的影响机理

待测元素的电离反应可用下式表示:



Li 是易电离元素, 它电离产生的电子能抑制待测元素的电离反应, 从而相对地增加待测元素中性原子浓度而降低离子浓度。LiCl 在水平观测时起到消除电离干扰的作用, 其作用与原子吸收光谱法中的消电离剂相似。

ICP-OES 中普遍存在的另一种效应是盐效应。辛仁轩^[5]指出, 随着溶液含盐量的增加, 溶液提升量及谱线强度逐渐降低, 其影响十分显著。用蠕动泵强制进样虽能降低溶液提升量的波动幅度, 但含盐量对进样效率及谱线强度的影响并不能消除。

因此, 在水平观测时, 由于 Li 电离产生的电子抑制了待测元素 Pb、Mn 的电离反应, 从而相对地增加了中性原子浓度而降低了离子浓度。因此, Pb、Mn 的原子线发射强度显著增强。而随着 LiCl 浓度的增大, 盐效应体现得愈发显著, 离子线强度不断减弱, 而原子线由于 LiCl 的消除电离效应大于盐效应, 谱线强度仍有大幅度增强。结果如图 1 所示。在垂直观测时, 由于电离效应比水平观测小很多, LiCl 起到消除电离干扰的作用很小, 这时盐效应占主导作用, 导致原子线和离子线强度均下降。而由于 LiCl 对原子线的微弱增强作用, 使得原子线谱线强度的减小幅度比离子线小。结果如图 2 所示。

4 结论

(1) LiCl 是 ICP-OES 法测定 Pb、Mn 的良好载体。水平观测时, LiCl 的存在, 使原子线 Mn I 279.482nm、Mn I 403.075nm、Pb I 283.306nm 的谱线净强度与灵敏度有显著增强。垂直观测时, LiCl 的存在, 使 Pb、Mn 各原子线与离子线的净强度与灵敏度均显著下降。

(2) 射频功率、载气流量、进样量对 ICP-OES 法测定 Pb、Mn 均有一定影响, 但对原子线与离子线的影响程度各不相同。在 13~17mm 观测高度处, 各原子线与离子线的灵敏度变化不显著。

参考文献

- [1]Chen Xin-Kun (陈新坤). Principle and application of Inductively coupled plasma spectrometry(电感耦合等离子体光谱法原理和应用). Tianjing(天津): Nankai University Press (南开大学出版社), 1987: 216
- [2]P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, Spectrochim. Acta, 1976, 31B: 355
- [3]E. J. Newman, R. N. Farrow, Proc. Anal. Div. Chem. Soc, 1978, 15: 311
- [4]Chen Jin-Zhong(陈金忠). Chinese J. Spectroscopy and Spectral Analysis. (光谱



学与光谱分析), 1997, 17(6): 36~39

[5]Xin Ren-Xuan (辛仁轩). Analysis of Inductively coupled plasma-Optical Emission Spectrometry (等离子体发射光谱分析). Beijing (北京): Chemistry Industry Press (化学工业出版社), 2004:



ICP-OES 利用多谱拟合测定钢中铌

刘钢耀 乔宇 王宴秋

内蒙古包钢集团公司技术中心, 内蒙古包头 014010

摘 要 采用 ICP-OES 法测定钢中微量铌, 通过谱线干扰选择、多谱拟合校正技术、结果比对试验等实验解决了铌的光谱干扰问题, 该方法准确、快速、简便。

关键词 ICP; MSF; Nb

前言

铌作为钢中的一种合金元素可使钢的晶粒细化, 改善钢的焊接性能, 提高耐热钢的强度和耐蚀性等。因此, 准确、快速地测定稀土钢中铌的总量, 对冶炼工艺等研究起着非常重要的作用。本方法主要利用多谱拟合技术准确快速测定样品中的铌。通过研究, 采用 5300DV 等离子体光谱仪利用多谱拟合技术可以解决光谱干扰问题, 提高标准工作曲线的工作相关系数, 完全可以准确、快速测定样品。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作参数

ICP-OES: 美国 PE 公司生产, OPTIMA5300DV 双向观测型全谱直读等离子光谱仪, 固体检测器 (CCD), 波长范围 190~780nm, 中阶梯光栅, 宝石十字交叉雾化器, SCOTTON 雾室, winXP 计算机操作系统, Winlab32 软件, 工作参数见表 1。

表 1 工作参数表

参数	高频频率	功率	冷却气流量	辅助气流量	载气流量	溶液提升量
数值	40.68MHZ	1300W	15L/min	0.2L/min	0.7L/min	1.5mL/min
参数	冲洗时间	预燃时间	积分时间	读数延时	观测高度	观测方式
数值	8s	45s	1~5s 自动	30s	15mm	轴向

1.2 试剂及样品

高纯铁、铌标准溶液铌贮存液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、铌标准溶液 (10 $\mu\text{g/mL}$) ; 盐酸 (ρ 1.19g/mL)、硝酸 (ρ 1.42g/mL)、氢氟酸 (1.13) 均为优级纯; 去离子水。

1.3 工作曲线的绘制

1.3.2 铌的标准系列溶液

分别吸取 0.2000g 高纯铁于 6 个聚乙烯容量瓶中打底液, 加入 20mL 盐硝混酸 (1+1+3), 再加入 2 mL 氢氟酸, 配制成含铌标准溶液系列 0.00%、0.0025%、0.005%、0.010%、0.050%、0.100%, 按照仪器设定的工作条件待仪器稳定后以元素浓度为横坐标, 发射强度为纵坐标绘



制系列工作曲线。

1.4 实验方法

称取0.2000g试样于聚四氟乙烯中，加入20mL盐硝混酸（1+1+3）和2mL过氧化氢于低温电热板加热溶解试样，待试样溶解完毕后取下，冷却至室温，转移定容至100mL聚乙烯容量瓶中用于仪器测定。将溶液引入ICP光源，以试剂空白为参比，按照仪器分析程序进行分析，测定铌量。

2 结果与讨论

2.1 光谱干扰及多重谱线拟合（MSF）的校正

2.1.1 光谱干扰实验

根据仪器主要推荐分析谱线对含1 μg/mL铌及主要共存元素铁及可能存在共存元素硅、锰、磷、铬、镍、铜、钒、钛、钼、镁、砷、锑、铋、锡、铅、汞、锌、钨等共存元素进行光谱扫描。光谱干扰见表2。

表2 光谱干扰实验结果

分析元素	分析波长（nm）	干扰情况（nm）
Nb	309.418	钒309.417与之全部光谱重叠，见图1。
Nb	269.706	左侧铁存部分光谱重叠，见图2。

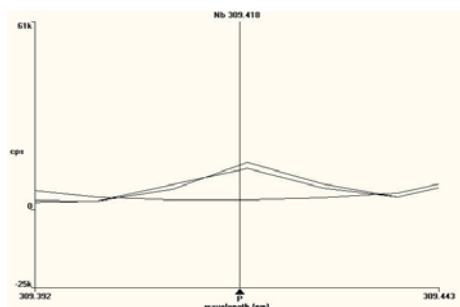


图1

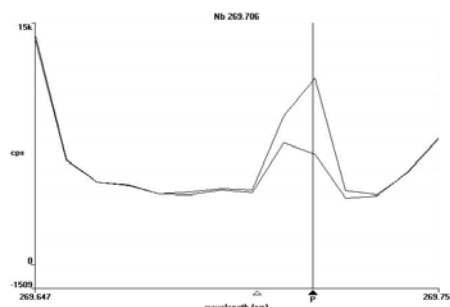


图2

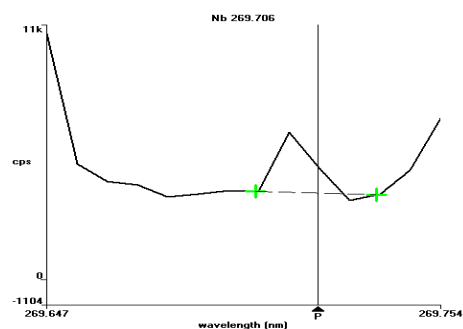
2.1.2 光谱干扰元素的校正

用多组分光谱拟合法（MSF）来校正其光谱干扰问题。多组分光谱拟合法是采集主体元素、干扰元素和分析元素的光谱轮廓线，由此推算出的拟合的各自数学模型，再从采集到的实际样品的光谱分析信号中，扣除由数学模型推算出基体及干扰元素造成的总体干扰背景，从而获得分析元素的净强度信号^[1]。

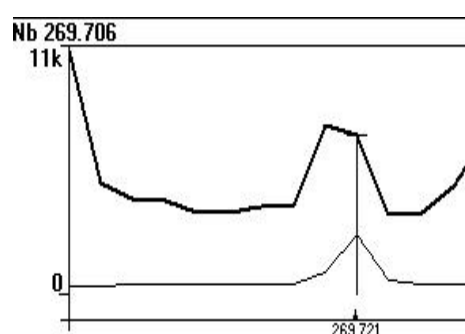
多谱拟合模式的建立：通过对空白溶液、单一含量与被测元素相近的纯标液及干扰组份进行光谱扫描，建立多谱拟合（MSF）模式，对测定元素进行分析，通过 MFS 校正前和校正后分析光谱图对照 变化可以看出建立 MSF 模式不但可以消除干扰元素的光谱干扰而且可以降低背景强度。



MFS 校正前光谱干扰图



MFS 校正后光谱干扰图



2.1.3 铌 MFS 校正前和校正后工作曲线相关系数对照

通过对 MFS 校正前和校正后工作曲线相关系数对照（见表三），可以明显看出校正后的工作曲线相关系数可以提高 1-2 个数量级。

表三 MFS 校正前和校正后工作曲线相关系数对照

测定元素及波长	MFS 校正前相关系数 r	校正后工作曲线相关系数 r
Nb 309.418nm	0.97652	0.99915
Nb 269.706nm	0.99845	0.99995

2.1.4 校正前和校正后测定结果对照

2.1.4.1 铌分析结果对照

按照方法溶解样品，通过对空白溶液、Nb 标液及 Fe 和 V 干扰组份进行光谱扫描，建立多谱拟合（MSF）模式，对测定元素进行分析，实验结果见表 4。

结论：实验结果表明，利用 269.706nm 谱线测定铌时，当铌含量小于 0.02%时，利用 MSF 可以得到准确测定结果，而非光谱拟合测定结果由于铁量相对低含量铌量强度比较大而使测定结果偏低；当铌含量大于 0.02%利用 MSF 校正前后对测定结果一致，均可满足分析要求；利用 309.418nm 谱线测定铌时随着干扰元素 V 量的增加，非光谱拟合测定结果偏差较大，无法满足分析要求。而利用 MSF 模式测定铌在 V 含量小于 0.30%时可以得到准确测定值，当 V 含量小于 0.30%时，由于 V 的特征谱线 309.417nm 与被测元素强度比较大而影响拟合测定结果。

表 4 MSF 前后测定铌结果比较

样品编号	分析元素 Nb	相对存在干扰量%	校正前%	绝对误差	校正后%	绝对误差	标准值
钢 BH0503-1A	269.706	100 的 Fe	0.0061	0.0019	0.0079	0.0001	0.008
	309.418	100 的 Fe 和 0.002V	0.0077	0.0003	0.0078	0.0002	
钢 7131	269.706	100 的 Fe	0.0088	0.0062	0.014	0.002	0.015
	309.418	100 的 Fe 和 0.002V	0.013	0.002	0.013	0.002	



钢	269.706	100 的 Fe	0.020	0.002	0.020	0.002	0.022
YSBC18203-94	309.418	100 的 Fe 和 0.451V	0.056	0.034	0.029	0.007	
合成标样	269.706	100 的 Fe	0.031	0.001	0.032	0.002	0.030
	309.418	100 的 Fe 和 0.30V	0.046	0.016	0.035	0.005	
合成标样	269.706	100 的 Fe	0.032	0.002	0.031	0.001	0.030
	309.418	100 的 Fe 和 0.29V	0.042	0.012	0.034	0.004	
钢	269.706	100 的 Fe	0.073	0.001	0.073	0.001	0.072
	309.418	100 的 Fe 和 0.061V	0.078	0.006	0.073	0.001	
钢 12MnTiNb	269.706	100 的 Fe	0.046	0.001	0.047	0.002	0.045
	309.418	100 的 Fe 和 0.032V	0.051	0.006	0.046	0.001	
钢 80103	269.706	100 的 Fe	0.121	0.002	0.122	0.001	0.123
	309.418	100 的 Fe 和 0.238V	0.161	0.038	0.127	0.004	

2.2 测定下限的确定

按样品实验方法处理,加入相当于被测样品含量的标准溶液进行加标回收实验来确定分析下限,实验结果见表 5。

表 5 分析下限确定

元素(Nb)	加人量%	测定值%	回收率%	测定下限%
269.706nm	0.00200	0.00196	98	0.00200
309.418nm	0.00200	0.00210	105	0.00200

2.3 准确度及精密度实验

按试验方法对钢标准样品进行精密度实验 (n=10) 结果见表6。

表6 精密度实验

样品	元素	测定值 %	平均值 %	标准值 %	标准偏差 %	相对标准 偏差%
钢 BH0503-1A	Nb	0.0079, 0.0075, 0.0082, 0.0084, 0.0078,	0.00795	0.008	0.030	3.71
		0.0082, 0.0081, 0.0077, 0.0076, 0.0081				
钢 80103	Nb	0.123, 0.121, 0.124, 0.124, 0.124,	0.1225	0.123	0.232	1.89
		0.126, 0.119, 0.122, 0.124, 0.119				

结论: 从表15看, 该方法的RSD均小于5%, 具有较好的精密度。

3 结论

本方法过利用多谱拟合技术扩展了铌干扰分析谱线的应用,有效的利用发挥了仪器的检测功能。该方法具有操作简便、快速,分析成本低、准确度高等优点,完全能满足日常生产分析检测要求。

参考文献

- [1] Optima5300发射光谱仪的中文使用手册及说明书



电感耦合等离子体发射光谱法测定高温合金中贵金属元素

庞晓辉^{1,2} 高颂¹ 高帅¹ 房丽娜¹ 白雪峰¹ 王桂军¹

1 北京航空材料研究院 ,

2 中航(试金石)检测科技有限公司, 北京 100095

摘 要 介绍了采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定高温合金中贵金属元素 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的方法,试样采用盐酸、硝酸溶解,进行了仪器工作参数和待测元素分析线的选择试验,确定了仪器最佳工作条件,考察了合金基体和共存元素对待测元素的影响,确定了的各待测元素分析线分别为 Pt 265.945 nm、Pd 340.458 nm、Ir 224.268 nm、Ru 240.272 nm、Rh 343.489nm、Au 242.795 nm。通过基体匹配消除基体的影响,实现了用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高温合金中贵金属元素 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的含量。进行了加入回收试验,回收率在 84~112%之间,方法的检出限是 0.003 ~ 0.01μg/mL,相对标准偏差小于 8%。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 高温合金; 贵金属元素

中图分类号: 0657.31 **文献标识码:** A

Determination of precious metals Pt, Pd, Ir, Ru, Rh and Au in Superalloy by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry

PANG Xiaohu^{1,2} GAO Song¹ GAO Shuai¹ FANG Lina¹ BAI Xuefeng¹ WNAG Guijun¹

1 Beijing Institute of Aeronautical materials,

2 AVIC Testing Innovation Cooperation Beijing 100095,China)

Abstract A method for determination of precious metals Pt,Pd,Ir,Ru,Rh and Au in Superalloy by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry (ICP-OES) is proposed. All the influencing factors on spectrum measuring were investigated .The sample was decomposed by mixed acid(HCL,HNO₃),the experiment of instrument parameters , selection of analysis lines was studied ,the optimal determination conditions of instrument were obtained ,the analytical lines were Pt 265.945 nm,Pd 340.458 nm,Ir 224.268 nm,Ru 240.272 nm,Rh 343.489nm,Au 242.795 nm respectively . The matrix effect was corrected by matrix matching. The detection limit of this method is 0.003~0.01 ug/mL, the recovery rate is from 84% to 112%, the RSD are less than 8%

1 引言

高温合金是制造飞机发动机的关键材料,镍基高温合金是高度复杂化的合金,通常含有 6~10 个合金化元素,如铬、钨、铌、钼、钴、铝等,以提高其抗氧化抗热腐蚀能力,对合



金中低熔点杂质元素有严格限制, 新型高温合金对含有的贵金属元素也提出检测要求¹, 目前对高温合金中贵金属元素 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 等的分析并没有标准测定方法, 如果采用化学方法分析需要对试样进行多道前处理过程, 操作繁琐, 分析周期长, 消耗试剂多, 易引入干扰, 精密度差, 检出限高等, 难以满足日常检测要求。

电感耦合等离子体原子发射光谱法相对于化学分析方法而言有线性范围宽、基体效应小、检出限低、灵敏度高、快速、简便等特点, 在冶金、地质、环境等领域被广泛应用²⁻⁴。本文对高温合金中贵金属元素 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的分析进行了研究, 对高温合金样品的溶解、待测元素分析线选择、基体及共存元素干扰等进行了的试验, 建立了适于测定高温合金中贵金属元素 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的分析方法, 并应用于实际样品分析中。

2 实验部分

2.1 仪器和工作条件

美国 Perkin Elmer 公司生产的 Optima5300V 型全谱直读电感耦合等离子体光谱仪。分段式电感耦合检测器 SCD; 高频频率: 40MHz; 高频功率: 1.3kW, 观测高度: 15mm, 冷却气流量: 15L/min, 雾化气流量: 0.9L/min, 辅助气流量: 0.5L/min; 积分时间: 5s

分析线波长: Pt 265.945 nm、Pd 340.458 nm、Ir 224.268 nm、Ru 240.272 nm、Rh 343.489nm、Au 242.795 nm

2.2 试剂

Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 单标准储备液 1.00 mg/mL, 国家标准溶液, 钢铁研究总院制, 使用时逐级稀释, 柠檬酸(优级纯)溶液:200 mg/mL。

实验用盐酸、硝酸、均为优级纯, 水为二次蒸馏水, 镍和其他元素单标准溶液均用质量分数大于 99.95%的纯金属配制。

2.3 样品处理方法

称取 0.1000g 合金试样置于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 盐酸、5mL 硝酸、低温加热溶解完全, 含有高钨的试样再加入 5mL 柠檬酸溶液, 继续低温加热直至溶液澄清, 冷却后转移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。标准曲线溶液配制时进行基体和酸度匹配。

2.4 测定

于 Optima5300V 型全谱直读光谱仪上, 在选定的工作条件下测量, 以浓度为横坐标, 以强度为纵坐标, 绘制工作曲线, 测量试样溶液中各贵金属元素的含量。

3 结果与讨论

3.1 溶解试验

镍基高温合金比较难溶, 而样品溶解完全, 是保证分析结果准确、可靠的必要条件。针对含有高钨、高铬的难溶镍基合金样品, 加入不同体积比的盐酸、硝酸混和酸的进行溶解试



验, 选用 20mLHCL 和 5mLHNO₃ 的混和酸溶解时效果最好。试样中含钨较高时 (大于 5%), 溶液中钨易水解生成沉淀, 使测定结果偏低, 必须加入柠檬酸络合钨。

3.2 分析谱线的选择

待测元素的分析线应免受光谱干扰、足够的线性范围、灵敏度高, 根据电感耦合等离子体原子发射光谱仪谱线库提供的 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 元素的推荐谱线及背景等效浓度、检出限、信噪比、强度等参数, 对 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的谱线进行初选, 选择 2~3 条灵敏线考察, 用浓度为 1 μ g/mL 的 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的单标准溶液在选定的波长处进行谱图扫描, 再用基体和主量元素镍、铬、钨、铈、钼、钴、铝的单标准溶液在同一波长处扫描, 叠加谱图, 观察谱线受干扰情况, 结果见表 1

表 1 谱线受干扰情况		
元素	波长 nm	干扰情况
Pt	265.945	有背景干扰
	214.423	基体谱线重叠干扰
	204.937	灵敏度低
Pd	340.458	灵敏度高, 无干扰
	363.470	基体干扰
	324.270	灵敏度低
Rh	343.489	钼在左侧翼干扰
	223.477	灵敏度低
Ir	205.222	灵敏度低, 基体干扰
	224.268	有背景,
Ru	240.272	有背景,
	279.535	基体干扰
Au	267.595	铬干扰
	242.795	钼侧翼干扰
	208.209	灵敏度低

经试验发现高温合金基体和共存元素对待测元素谱线有不同程度的干扰, 需要选择合适的灵敏线作为分析线并选择适当位置扣背景以消除干扰, 结果见表 2

表 2 分析线波长及扣背景点			
元素	波长 nm	左背景点 nm	右背景点 nm
Pt	265.954	-0.023	0.024
Pd	340.458	-0.023	0.022
Rh	343.489	0.012	0.023
Ir	224.268	-0.023	0.024
Ru	240.272	-0.023	0.024
Au	242.795	-0.013	0.023

3.3 线性范围、相关系数和检出限



根据待测试样中 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的含量范围和高温合金基体成分, 进行基体匹配制备工作曲线, 考察其线性范围、相关系数和检出限。

方法检出限是选用的分析方法和所用仪器进行分析的重要技术指标, 它表明该方法所能检测元素的最低浓度, 在确定的测量条件下对空白溶液进行了 11 次测定, 计算其标准偏差, 以 3 倍的标准偏差为其检出限, 计算出 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的检出限, 见表 3。

表 3 线性范围、相关系数、检出限

元素	线性范围 (w %)	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
Pt	0~0.30	0.9996	0.01
Pd	0~0.30	0.9999	0.003
Rh	0~0.30	0.9999	0.005
Ir	0~0.30	0.9995	0.007
Ru	0~0.30	0.9999	0.006
Au	0~0.30	0.9994	0.003

3.4 仪器工作条件选择

3.4.1 雾化气流速的选择

仪器工作条件的优化以提高检测的灵敏度为目标, 雾化气流量是 ICP 分析方法关键的参数之一, 影响中心通道内各种参数和分布⁽⁵⁾, 因此需对雾化气流速进行优化。在保证其它条件不变的情况下, 只改变雾化气流速, 测量 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的谱线强度, 结果表明, 待测元素的谱线强度基本上随载气流速的增大逐步增加, 当雾化气流速在 0.9 L/min 时达到最大后, 谱线强度值又随雾化气流速增大而减小, 本试验选择雾化气流速为 0.9 L/min。

3.4.2 高频功率的选择

在保证其它条件不变的情况下, 只改变高频功率, 测量 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的强度, 结果表明, 谱线强度随高频功率的增大而增大, 但功率增大背景也随之增大, 综合考虑本方法选择高频功率 1.3 kW。

3.5 方法的回收率和精密度

按所确定的仪器工作参数与实验方法, 对 DZ125 高温合金标准作标准加入回收率和精密度试验 (n=11), 结果见表 4

表 4 回收率, 精密度

元素	测定值	加入值%	回收值%	回收率%	RSD %
Pt	0	0.025	0.022	84	6.9
		0.10	0.095	95	2.3
Pd	0.005	0.025	0.031	104	4.2
		0.10	0.106	103	2.4
Rh	0	0.025	0.024	96	3.1
		0.10	0.103	103	1.9
Ir	0.003	0.025	0.029	104	5.8
		0.10	0.103	100	2.3



Ru	0	0.025	0.024	96	2.1
		0.10	0.102	102	3.5
Au	0	0.025	0.026	104	4.3
		0.10	0.103	103	5.1

3.6 分析样品

按所确定的仪器工作参数与实验方法, 对高温合金样品作进行测定, 结果见表 5。

表 5 样品加入回收的分析结果

样品号	原素	测定值%	加入值%	回收值%	回收率%
1114537#	Pt	0.05	0.025	0.074	96
			0.05	0.098	96
			0.10	0.152	102
	Pd	0.08	0.025	0.105	100
			0.05	0.132	104
			0.10	0.183	103
	Rh	0	0.025	0.0261	104.
			0.05	0.0508	102
			0.10	0.102	102
	Ir	0	0.025	0.0273	109
			0.05	0.051	102
			0.10	0.103	103
	Ru	0.03	0.025	0.0567	107
			0.05	0.081	102
			0.10	0.132	102
	Au	0	0.025	0.028	112
			0.05	0.056	112
			0.10	0.106	106

4 结论

本方法对高温合金中贵金属元素 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的测定进行了研究, 确定了样品的溶解方法, 选择灵敏度高, 干扰小的谱线为分析线, 在适当的波段扣背景消除基体和共存元素的谱线干扰, 在校准曲线溶液中进行基体匹配, 消除基体效应, 优化了仪器工作参数。进行了加入回收试验, 结果表明, 本方法快速、准确, 可用于高温合金中贵金属元素 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 和 Au 的测定。

参考文献

- [1] 张光, 高霞. 理化检验-化学分册, 2003, 39(2): 85-87..
- [2] 李合非, 瞿丽, 江阔等. 稀有金属材料与工程 2006. 8; 1323-1325.
- [3] 张秋月, 郑国经. 冶金分析 2005. 8, 25-28
- [4] 张兴海. 理化检验-化学分册, 2001, 37(10): 470-471.
- [5] 邱德仁. 原子光谱分析[M], 上海: 复旦大学出版社, 2002. 210-219.



电感耦合等离子体发射光谱法测定钛合金中贵金属元素

耿小颖¹ 庞晓辉^{1,2} 高 颂¹

1 北京航空材料研究院, 北京 100095;

2 中航(试金石)检测科技有限公司, 北京 100095

摘 要 样品经盐酸、氢氟酸和硝酸溶解后以电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定钛合金中贵金属元素 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 含量。进行了仪器工作参数和待测元素分析线的选择试验,确定了仪器最佳工作条件并选择了不受合金基体和共存元素干扰的待测元素分析线,分别为 Ir 311.071nm, Au 267.595 nm, Pd 340.458 nm, Rh 343.489 nm, Ru 279.535 nm。基体钛对测定的影响通过基体匹配方法消除。方法的检出限分别是 0.0030 $\mu\text{g/mL}$ (Ir, Au), 0.002 $\mu\text{g/mL}$ (Pd), 0.0028 $\mu\text{g/mL}$ (Rh) 和 0.0001 $\mu\text{g/mL}$ (Ru)。方法用于钛合金样品分析,测定结果的相对标准偏差小于 14%,加标回收率在 90%~113%之间。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法; 钛合金; 贵金属元素

中图分类号: 0657.31 **文献标识码:** A

Determination of precious metals in titanium alloy by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry

GXIAO Xiao-ying¹ PANG Xiao-hui^{1,2} GAO Song¹

1 Beijing Institute of Aeronautical materials, Beijing 100095, China:

2 AVIC Testing Innovation Cooperation, Beijing 100095, China

Abstract A method for determination of precious metals Ir, Au, Pd, Rh, Ru in titanium alloy by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry (ICP-OES) is proposed. All the influencing factors on spectrum measuring were investigated. The sample was decomposed by mixed acid (HCL, HF, HNO₃), the experiment of instrument parameters, selection of analysis lines was studied, the optimal determination conditions of instrument were obtained, the analytical lines were Ir 311.071nm, Au 267.595 nm, Pd 340.458 nm, Rh 343.489 nm, Ru 279.535 nm respectively, the effect of matrix and coexist elements on the determination was carried out. The matrix effect was corrected by matrix matching, the experimental results by test showed that there was no interference among coexist elements. The detection limit of this method is 0.0001~0.003 $\mu\text{g/mL}$, the recovery rate is from 90% to 113%, the RSD are less than 14%.

Keywords inductively coupled plasma Optical emission spectrometry; titanium alloy; precious metals.

TC4 钛合金是一种中等强度的两相钛合金,含有 6%的 α 稳定元素铝和 4%的 β 稳定元素钒,具有优异的综合性能,获得广泛的应用,是飞机结构中重要的承力构件。钛合金强韧化



研究机理表明,降低杂质元素含量可以提高合金的断裂韧度,降低疲劳裂纹扩展速度,因此有必要严格控制钛合金中杂质含量^(1~2)。钛合金中加入某些少量贵金属元素如钯,可以大幅提高其抗腐蚀能力和抗燃烧能力;而钛材表面涂上活化金属(通常是贵金属或它的氧化物)如铱、钌和铑等则成为钛活化涂层的阳极,使钛材具有抗化学腐蚀的能力,被广泛使用⁽³⁾,因此钛合金中 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 等贵金属元素含量需要准确测定。如果采用化学方法测定,操作繁琐,试验周期长,消耗试剂量大,测定下限难以满足新材料的研究和生产要求。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)相对于经典化学分析方法具有线性范围宽、基

体效应小、检出限低、灵敏度高、快速、简便等特点,在冶金、地质、环境等领域被广泛应用^(4~6),用电感耦合等离子体发射光谱法测定钛合金中贵金属元素未见报道。本文对钛合金样品的溶解、分析谱线选择、基体及共存元素干扰、仪器条件的优化等进行了系统的试验,建立了适于测定钛合金中贵金属元素 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 的分析方法,并应用于实际样品分析中。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

Optima5300V 型全谱直读电感耦合等离子体光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

分段式电感耦合检测器 SCD; 高频频率: 40 MHz; 高频功率: 1.3 kW, 观测高度: 15 mm, 冷却气流量: 15 L/min, 雾化气流量: 0.9 L/min, 辅助气流量: 0.2 L/min; 积分时间: 5s
分析线: Ir 311.071 nm, Au 267.595 nm, Pd 340.458 nm, Rh 343.489 nm, Ru279.535nm。

1.2 试剂

Ir、Au、Pd、Rh、Ru 单元素标准储备溶液(钢铁研究总院): 1.00 mg/mL, 使用时逐级稀释。

盐酸、硝酸和氢氟酸均为优级纯, 实验用水为二次蒸馏水, 钛、铝和钒单元素标准溶液均用质量分数大于 99.95% 的纯金属配制。

1.3 实验方法

称取 0.1000g 钛合金样品置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 10 mL 盐酸、0.5 mL 氢氟酸, 低温加热溶解, 再加入 2mL 硝酸使样品溶解完全, 冷却后转移入 100mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。校准曲线溶液配制采用纯钛进行基体和酸度匹配。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

根据待测谱线应免受光谱干扰、足够的线性范围和灵敏度高的谱线选择原则和光谱仪谱线库提供的 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 元素的推荐波长及背景等效浓度、检出限、信噪比、强度



等参数, 对各待测元素的分析线进行选择。配制含 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 为 $1 \mu\text{g/mL}$ 和钛、铝、钒分别为 $900 \mu\text{g/mL}$ 、 $60 \mu\text{g/mL}$ 、 $40 \mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液 (钛、铝、钒浓度与试样溶液中钛、铝、钒浓度相当), 在选定的 2~3 条待测元素谱线的波长处进行扫描, 记录光谱。利用光谱仪 WinLab 软件中的 Examine 功能对各谱线的谱图逐一叠加处理, 观察各元素的谱线的谱图形状和相互干扰情况。从扫描图中可看出, Ir、Au、Pd、Rh、Ru 等待测元素之间没有谱线干扰, 钛合金中共存元素铝和钒对待测元素的谱线基本也没有干扰, 基体钛对被测元素有明显的背景影响。综合考虑干扰情况和灵敏度, 确定分析线为 Ir 311.071nm、Au 267.595 nm、Pd 340.458 nm、Rh 343.489 nm、Ru 279.535 nm。

2.2 线性范围、相关系数和检出限

根据待测样品中被测元素的含量范围和基体成分, 配制校准曲线溶液, 以纯钛进行基体匹配, 各元素的浓度见表 1。

方法的检出限是选用的分析方法和所用仪器进行分析的重要技术指标, 它表明该方法所能检测元素的最低浓度。在确定的仪器测量条件下, 将校准曲线溶液引入光谱仪进行测定, 以溶液浓度为横坐标, 以发射的谱线强度为纵坐标绘制校准曲线。对空白溶液进行了 11 次测定, 计算标准偏差, 以 3 倍的标准偏差为检出限。检出限, 线性范围、相关系数如表 2 所示。

表 1 校准溶液浓度

Table 1 Concentrations of calibration solution						$\mu\text{g/mL}$
元素 Element	Ir	Au	Pd	Rh	Ru	Ti
STD0	0	0	0	0	0	900
STD1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	900
STD2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	900
STD3	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	900
STD4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	900
STD5	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	900

表 2 线性范围、相关系数、检出限

Table 2 Linear range, relative coefficient and detection limit				
元素 Element	分析线波长 Wavelength of analytical line /nm	线性范围 Linear range w /%	相关系数 Relative coefficient	检出限 Detection limit /($\mu\text{g/mL}$)
Ir	311.071	0~0.2	0.9998	0.003
Au	267.595	0~0.2	0.9997	0.003
Pd	340.458	0~0.2	0.9997	0.002
Rh	343.489	0~0.2	0.9996	0.0028
Ru	279.535	0~0.2	0.9999	0.0001

2.3 基体和共存元素的干扰



通过扫描待测元素波长附近谱图, 显示基体元素钛对待测元素的谱线强度有影响, 谱线的背景相应增强, 这种影响可以通过基体匹配进行消除。因此, 在配制校准曲线溶液时应进行基体匹配。

2.4 溶解试验

钛合金可以采用稀硫酸溶解, 但溶解速度慢且溶解过程不易控制。随着溶液加热时间延长, 溶液体积减小, 稀硫酸的浓度增加, 溶解速度减慢, 需加水稀释溶液, 而且随着样品溶解溶液中出现三价钛离子, 颜色为深蓝色, 在烧杯中不容易观察到样品溶解是否完全, 需加硝酸把三价钛氧化成五价钛, 溶液变成无色才便于观察, 而一旦加入硝酸后样品就很难再溶解, 所以用稀硫酸溶解钛合金样品速度慢且不好控制溶解过程。另外, 使用硫酸溶解样品时, 溶液粘度增大, 样品提升量降低, 硫酸对分析元素的谱线强度有明显的抑制作用⁽⁷⁾, 分析线的灵敏度降低。用盐酸加少量氢氟酸可很快溶解钛合金样品, 加硝酸可以使合金中的贵金属更好的溶解, 所以本方法采用盐酸、氢氟酸加硝酸的溶解方法。

2.5 仪器工作参数的优化

2.5.1 雾化气流量的选择

仪器工作条件的优化是以提高检测的灵敏度为目标。雾化气流量是 ICP-OES 分析方法关键的参数之一, 影响中心通道内各种参数和分布⁽⁸⁾, 因此需对雾化气流量进行优化。将 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 的混标溶液 ($1 \mu\text{g/mL}$) 引入进样系统, 在保证其它条件不变的情况下, 只改变雾化气流量, 测量待测元素 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 的溶液的谱线强度, 结果见图 1。

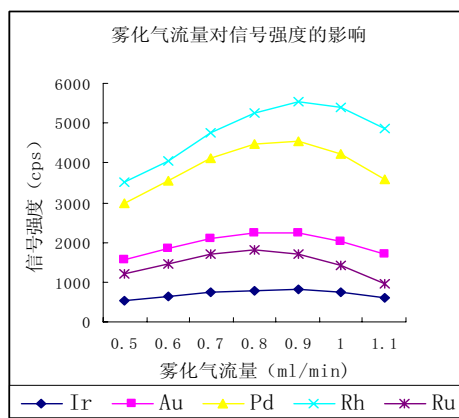


图 1 雾化气流量对信号强度的影响

Fig.1 Effect of carrier gas flow on signal intensity

结果表明, 待测元素的谱线强度随雾化气流量的增大逐步增加, 当雾化气流量在 0.9 L/min 时达到最大后待测元素的谱线强度值又随雾化气流量增大而减小, 雾化气流量由小变大, 谱线背景由高变低, 综合考虑, 本试验选择雾化气流量为 0.9 L/min 。

2.5.2 高频功率的选择

在保证其它条件不变的情况下, 只改变高频功率, 测量待测元素 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 的谱线强度, 结果见图 2

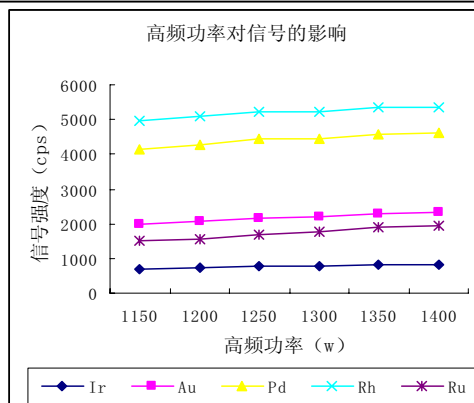


图 2 高频功率对信号强度的影响

Fig.2 Effect of power on signal intensity

结果表明, Ir、Au、Pd、Rh、Ru 的谱线强度随高频功率的增大而缓慢增大, 但功率增大背景也随之增大, 信噪比反而下降, 综合考虑本方法选择高频功率 1.3 kW。

2.5.3 观测高度的选择

在保证其它条件不变的情况下, 只改变观测高度, 试验发现 Ir、Au、Pd、Rh、Ru 的谱线强度随观测高度降低而明显增强, 但背景也快速增长, 观测高度增高, 背景明显下降; 但谱线强度也快速下降, 因此选择适中的观测高度为 15mm。

2.6 方法的回收率和精密度

按所确定的仪器工作参数与实验方法, 对 TC4 钛合金标准样品 (GSBH64001-1997) 作标准加入回收试验和精密度试验, 结果见表 2。

表 2 回收率, 精密度

Table2 Recovery, precision

元素 element	加标量 add	测得值 found						回收率 recovery	精密度 RSD
Ir	0.010	0.011	0.012	0.009	0.013	0.012	0.011	113	13.7
	0.050	0.054	0.051	0.052	0.051	0.053	0.051	104	2.6
Au	0.010	0.011	0.010	0.012	0.012	0.012	0.010	110	10
	0.050	0.052	0.050	0.052	0.051	0.051	0.052	102	1.6
Pd	0.010	0.010	0.010	0.010	0.011	0.012	0.011	104	2.6
	0.050	0.052	0.051	0.053	0.051	0.052	0.051	103.2	1.6
Rh	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.012	0.010	105	8.4
	0.050	0.052	0.050	0.053	0.053	0.051	0.052	103.6	2.4
Ru	0.010	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.010	101.6	4.2
	0.050	0.054	0.049	0.051	0.051	0.052	0.053	103.2	3.6

3 样品分析

按所确定的仪器工作参数与实验方法, 对钛合金样品作进行加入回收试验 (n=6), 结果见表 3。



表 3 钛合金样品分析结果

Table 3 Determination results of titanium alloy samples

样品 Sample	元素 Element	本底值 Original	加入值 Add	测得总量 Total found	回收率% Recovery	相对标准 偏差 RSD (%)
钛合金 1# Titanium alloy 1#	Ir	0.01	0.010	0.019	90	6.8
			0.10	0.109	90	4.9
	Au	/	0.010	0.011	110	10.3
			0.10	0.108	108	6.4
	Pd	0.12	0.010	0.131	110	11.1
			0.10	0.22	100	5.8
	Rh	/	0.010	0.009	90	6.6
			0.10	0.095	95	4.3
	Ru	0.04	0.010	0.05	100	9.6
			0.10	0.139	97.5	5.7

参考文献

- [1] TC 莫畏. 钛【M】. 北京: 冶金工业出版社, 2008:899-917.
- [2] 曲恒磊, 周义刚, 周廉, 等. 近几年新型钛合金的研究进展[J]. 材料导报 (Journal of Materials), 2005, 19(2):
- [3] 张晓云, 汤智慧, 孙志华. 钛合金的电偶腐蚀与防护[J]. 材料工程 (Journal of Materials Engineering) 2010. 11: 74-75.
- [4] GB/T4698.21-1996 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法: 发射光谱法测定锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜、锆[S].
- [5] HB 7716-2002. 13 钛合金化学成分光谱分析方法: 电感耦合等离子体原子发射法测定铝、铬、铜、钼、锰、钨、锡、钒、锆含量[S].
- [6] 杜米芳, 电感耦合等离子体原子发射法测定钛合金中硼[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2010. 30(11):50-53
- [7] 张兴海, ICP-OES 法测定镍基合金中合金元素含量[J]. 理化检验: 化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis), 2001, 37(10): 470-471.
- [8] 邱德仁. 原子光谱分析[M], 上海: 复旦大学出版社, 2002: 210-219.



ICP-OES 法测定水体中 Cu 含量的不确定度评定

梁高锋

青浦区环境监测站, 上海, 201799

摘 要 对 ICP-OES 法测定水体中铜含量的不确定度进行了分析讨论, 建立了用 ICP-OES 法测定某一特定浓度时不确定度的评测方法, 可用于不同浓度的测定时的不确定度评定, 也可用于原子吸收分光光度法、原子荧光法, 电感耦合等离子体光谱法测定金属元素的不确定度评定的参考。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES), 不确定度, 铜 (Cu)

前言

为了在测量数据的处理, 测量结果的表达, 测量结果质量评定等方面规范有序, 提供科学、有效、公正、可靠的数据, 不确定度作为测量学领域新的概念, 在表述测量质量方面已得到全球的普遍认可和推广^[1], 从某种意义上来说, 测量结果有了不确定度的表述, 才算是完整的, 有意义的^[2]。本文以 Cu 为例, 对 ICP-OES 测定水体中金属的不确定度进行了评定, 分析了不确定度的来源, 定量, 合成不确定度的计算等内容, 从而对 ICP-OES 法测定水体中痕量元素的不确定度做出正确评估, 以满足仪器及方法对检测的要求, 使检测数据准确, 可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PerkinElmer Optima 7000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪;

硝酸、盐酸: 均为优级纯;

氩气: 钢瓶气, 纯度 $\geq 99.999\%$;

超纯去离子水;

美国 Spex CertiPrep 公司多元素混合标准溶液, 100.0 mg/L。

1.2 仪器工作环境和条件

工作环境: 温度 20—30℃, 全天中央空调控制; 相对湿度 85%。

仪器工作条件: 冷却气流量: $15\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 辅助气流量: $0.2\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 雾化气流量: $0.8\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 高频功率: 1300w; 铜的分析谱线: 327.393nm; 观测高度: 15mm; 观测方向: 水平观测; 积分时间: 自动; 进样量: 1.5 ml/min 。

2 测量数学模型

2.1 标准曲线回归方程



计算标准曲线回归方程为: $Y = bX + a$

式中: Y——峰面积 (IR);

X——Cu 的含量, $\mu\text{g/L}$;

b——斜率;

a——截距。

2.2 水中的 Cu 含量 M

$$M = X = \frac{Y - a}{b} \quad (\text{单位: } \mu\text{g/L})$$

由于科学技术的发展,电脑与检测仪器的结合,使我们测量时只需将未知溶液自动进样,即可从电脑中读出其浓度值。故数学模型为:

$$M = P$$

式中: P——电感耦合等离子光谱的浓度读出值;

M——被测溶液的浓度测定结果。

3 不确定度的来源

本次实验不确定度的来源主要包含:标准样品浓度及配置的稀释,标准曲线的拟合,仪器稳定性等方面。其中仪器稳定性以样品测定的重复性和加标回收率来表征。

由测定数学模型可知,各不确定度分量之间互不相关,按不确定度传播规律,得到其合成不确定度为:

$$U(M) = \sqrt{U^2(C) + U^2(\overline{Std}) + U^2(\overline{M}) + U^2(\overline{Rec})}$$

式中: $U(C)$ ——标准溶液贮备液引起的不确定度;

$U(\overline{Std})$ ——标准溶液配制过程中移液管及容量瓶引起的不确定度;

$U(\overline{M})$ ——样品重复性引起的不确定度;

$U(\overline{Rec})$ ——样品加标回收率的不确定度。

4 不确定度的评定过程和结果

4.1 标准溶液贮备液的相对不确定度

标准物质证书中所给的标准贮备液浓度为 100.0 mg/L, 相对扩展不确定度为 $\pm 0.20\%$, 取包含因子 $k = 2$, 则标准物质引入的不确定度为:

$$U(c) = \frac{U}{k} = \frac{0.20\%}{2} = 0.10\%$$

4.2 标准溶液配制引起的不确定度

标准溶液配制过程: 取 100.0 mg/L 标准溶液, 逐级稀释成 1000 $\mu\text{g/L}$, 600 $\mu\text{g/L}$, 200 $\mu\text{g/L}$ 和 50.0 $\mu\text{g/L}$ 铜标准溶液和 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的样品溶液; 该过程引起的不确定度, 主要来



源于移液管和容量瓶。

4.2.1 移液管引起的不确定度

1) 10mL 单标移液管示值允差为 ± 0.02 mL, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$, 则

$$u(v_{01}) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.012 \text{ mL}$$

2) 10mL 单标移液管读数重复误差为 ± 0.01 mL, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$, 则

$$u(v_{02}) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.006 \text{ mL}$$

3) 实验室有中央空调, 温度约为 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 则

$$u(v_{03}) = a V \Delta t = 2.1 \times 10^{-4} \times 10 \times 2 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

4) 移液管引起的不确定度为:

$$u(v_0) = \sqrt{u^2(v_{01}) + u^2(v_{02}) + u^2(v_{03})}$$

$$= \sqrt{0.012^2 + 0.006^2 + (4.2 \times 10^{-3})^2} = 0.014 \text{ mL}$$

$$\text{则: } u(v_0) = \frac{u(v_0)}{v_0} = \frac{0.014}{10} = 0.14\%$$

4.2.2 容量瓶引起的不确定度

1) 250mL 单标线容量瓶示值允差为 ± 0.15 mL, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$, 则

$$u(v_{11}) = \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087 \text{ mL}$$

2) 250mL 单标线容量瓶读数重复误差为 ± 0.01 mL, 取包含因子 $k = \sqrt{3}$, 则

$$u(v_{12}) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.006 \text{ mL}$$

3) 实验室有中央空调, 温度约为 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 则

$$u(v_{13}) = a V \Delta t = 2.1 \times 10^{-4} \times 250 \times 2 = 0.105 \text{ mL}$$

4) 移液管引起的不确定度为:

$$u(v_1) = \sqrt{u^2(v_{11}) + u^2(v_{12}) + u^2(v_{13})}$$

$$= \sqrt{0.087^2 + 0.006^2 + 0.105^2} = 0.14 \text{ mL}$$

$$\text{则: } u(v_1) = \frac{u(v_1)}{v_1} = \frac{0.14}{250} = 0.06\%$$

4.2.3 标准溶液配制过程引起的不确定度

根据以上内容, 标准溶液配制过程引起的不确定度为:

$$U(\text{Std}) = \sqrt{u^2(v_0) + u^2(v_1)} = \sqrt{(0.14\%)^2 + (0.06\%)^2} = 0.15\%$$



4.3 测定 Cu 含量的重复性引起的不确定度

在一段时间内连续测定 25.0 μg/L 的已知样品 8 次，计算标准偏差和相对不确定度，测定结果如下：

某已知样品 (25.0 μg/L) 测定 8 次的结果汇总							单位: μg/L
1	2	3	4	5	6	7	8
24.28	26.46	26.08	26.19	26.34	26.08	25.89	25.99

样品含量平均值为 25.91 μg/L，标准偏差为 0.685 μg/L。

4.3.1 重复性不确定度计算

在一段时间内对样品多次连续测定，其精密度的相对不确定度分量为：

$$U(\bar{M}) = \frac{0.685}{25.91} \times 100\% = 2.64\%$$

4.4 测定 Cu 的回收率

在一组等精密度测定中，平均值的标准偏差为 $S_{\bar{x}} = S/\sqrt{n}$ ，n 为得到一个平均值的测定次数。在不确定分量的计算中， $u = S_{\bar{x}}$ 。实验结果，平均回收率为 100.75%，相对标准偏差为 3.00%，。则 Rec 的相对不确定度为：

$$U(\overline{Re\ c}) = \frac{0.030}{\sqrt{8} \times 1.0075} \times 100\% = 1.05\%$$

4.5 其他因素的不确定度

本实验不确定度还包括曲线拟合中的不确定度分量，因为在重复性和回收率测定中，都使用了拟合的曲线进行校准，测定样品含量，所有这些不确定度分量实际已经包含在精密度和回收率不确定度中。

5 合成不确定度的计算

5.1 计算合成不确定

根据以上的不确定度分量的数值，可以计算 M 的合成不确定度，M 的相对合成不确定度为：

$$\begin{aligned}
 U(M) &= \sqrt{U^2(C) + U^2(Std) + U^2(\bar{M}) + U^2(Rec)} \\
 &= \sqrt{(0.10\%)^2 + (0.15\%)^2 + (2.64\%)^2 + (1.05\%)^2} = 2.85\%
 \end{aligned}$$

5.2 计算扩展不确定度

取扩展系数为 2 (置信区间为 95%)，则 M 的扩展不确定度为：

$$U(M) = 2 \times 2.85\% = 5.70\%$$

6 结论

通过计算，本次以 ICP-OES 测定 25ug/L Cu 元素的实验测定结果的不确定度为 5.70%，



其主要来源于重复性的测定和加标回收的测定。以上评定方法过程清晰、直观，基本反映了测量结果的科学性，有利于数据的检测数据的有效性和准确性，对实验室质量控制也起到一定的作用。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家计量技术规范. JJF1059 - 1999 《测量不确定度评定与表示》[S]. 国家质量技术监督局发布, 1999-01-11 发布, 1999-05-01 实施.
- [2] 李慎安. 测量不确定度表达百问[M]. 北京:中国计量出版社, 2000, 99~104.



铝合金中锌含量测定时不确定度的评定

关宁昕 文宏渊

核工业理化工程研究院

摘 要 对比和讨论了电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 和火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 影响测定高强铝合金中锌元素含量的不确定度因素及其贡献, 并对这两种方法测量锌含量的不确定度进行了评定。

关键字 原子发射光谱法, 火焰原子吸收光谱法, 不确定度评定

引言

合金材料的验收工作中, 测定的成分数据有时会较为接近控制范围的上下限, 而上下限是衡量材料成分是否合格的重要标准, 为科学判定材料成分含量是否合格, 特引入不确定度的概念。本文使用火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 和电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES), 以高强铝合金的锌元素为例, 对锌含量测定结果的不确定度进行了研究。

不确定度是与测量结果相联系的, 表征合理地赋予被测量值的分散性的参数^[1~2]。因此, 引入了测量不确定度的概念, 通过测量不确定度的评定来定量评价测量结果的质量, 并表示测量的可信程度。

本文分别对 FAAS 法和 ICP-OES 法的测定不确定度进行溯源、评定, 选出高强铝合金化学成分验收的最佳方法, 并与出厂检验值进行直观的比较, 对材料成分含量合格与否的判定将更为科学可靠。同时, 通过不确定度的评定, 可以对数值较大的不确定度分量采取相应措施, 以降低误差, 进而提高测定结果的准确度。

1 实验材料

1.1 实验试剂

优级纯硝酸、优级纯盐酸、 H_2O_2 、二次去离子水 (大于 $18M\Omega$)。

LC4、高强铝合金

1.2 仪器分析条件

Optima 7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司); 火焰原子吸收光谱仪; METTLER AE240 型电子天平; 莱伯泰克 EH-20A 型电热板。

2 实验方法

2.1 评定火焰原子吸收光谱法的不确定度

2.1.1 建立数学模型



为分析测量不确定度的影响因素，首先建立数学模型： $w_{Zn}/\% = \frac{C_0 \times V}{m} \times 100$ ，其中 w_{Zn} 为锌元素的质量百分含量， C_0 为样品溶液中锌的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)； m 是样品的质量 (g)； V 是样品溶液的体积 (ml)。

2.1.2 分析不确定度各分量

与 C_0 有关：样品测量值重复性的不确定度、移液管引入的不确定度、仪器显示分辨力的不确定度；

与 m 有关：天平称量的不确定度；

与 V 有关：容量瓶体积校准的不确定度、温度对容量瓶影响的不确定度和体积测量重复性的不确定度。

2.1.3 计算不确定度各分量

2.1.3.1 与 C_0 有关的不确定度分量

样品测量值重复性的不确定度：根据 n 次测定样品的结果，得到平均值 $\bar{x}$ ，计算标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \text{ 样品重复测量的标准不确定度为 } u(S) = s/\sqrt{n}, \text{ 相对标准不确定度即}$$

为 $u_{rel}(S) = u(S)/w_{Zn}$ 。

移液管引入的不确定度：用火焰原子吸收法测定试液中锌的浓度，需校准原子吸收光谱仪。由标准储备液配制标准溶液时，会引入移液管的不确定度。本实验使用 B 级 5ml 移液管，由 GB/T12807-91 中可知 B 级 5 ml 移液管允许差为 $\Delta = \pm 0.050\text{ml}$ ，其容积误差可认为呈三角分布，取 $k = \sqrt{6}$ ，移液管的标准不确定度 $u(v_{5.0}) = \Delta/\sqrt{6} = 0.0204\text{ml}$ ，相对标准不确定度

$u_{rel}(v_{5.0}) = u(v_{5.0})/v_{5.0} = 4.08 \times 10^{-3}$ 。则配制标准溶液所产生的不确定度为

$$u_{rel}(C_0) = \sqrt{5 \times u_{rel}(v_{5.0})^2} = 9.12 \times 10^{-3}。$$

仪器显示分辨力的不确定度：测量仪器显示的最小单位为 δx ，其标准不确定度为 $u(\delta x) = \delta x/K_p$ ，仪器读数的相对不确定度为 $u_{rel}(\delta x) = u(\delta x)/w_{Zn}$ ，相对于测量的重复性分量 $u_{rel}(S)$ 、 $u_{rel}(S_R)$ 和 $u_{rel}(\delta x)$ 可忽略不计。

2.1.3.2 与 m 有关的不确定度分量

称量引起的不确定度主要有 2 个因素，即称量的重复性和称量的误差。称量的重复性已包括在测量的重复性中，不再计算。根据仪器说明书，天平的称量误差为 S_p （表示被测量的实际质量与天平示值之差），按均匀分布，称量的标准不确定度为 $u(m)' = S_p/\sqrt{3}$ ，而称量样品时需使用两次天平（一次空盘，一次样品），则称量样品的标准不确定度及相对标准不确定度分别为 $u(m) = \sqrt{2 \times u(m)'^2}$ 和 $u_{rel}(m) = u(m)/m_R$ 。



2.1.3.3 与 V 有关的不确定度分量

容量瓶体积校准的不确定度：由 GB/T12806-91 可知 A 级 100ml 容量瓶的允许差为 $\Delta = \pm 0.10\text{ml}$ ，允许差可认为是误差的极限，容积误差可认为呈三角分布，取 $k = \sqrt{6}$ ，标准不确定度 $u(v) = \Delta / \sqrt{6} = 0.0408\text{ml}$ ，相对标准不确定度 $u_{rel}(v) = u(v) / v_{100} = 4.08 \times 10^{-4}$ 。

温度对容量瓶影响的不确定度：液体体积的膨胀系数（水， $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ）显著大于容量器皿的体积膨胀系数（硼硅酸盐玻璃， $1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ），在统计时一般只考虑前者，忽略温度对器皿本身体积的影响。溶液在测量前和测量后温度没有变化，因此不需要对溶液的体积进行校正。

体积测量重复性的不确定度：每次将溶液稀释到刻度，其实际体积总不可能完全一致，存在一定的偏差，但是在以后的步骤中将计算测量结果的重复性不确定度，而体积测量的重复性已包含其中，因此不再评定。

2.1.4 计算合成不确定度和扩展不确定度

合成标准不确定度是根据各分量的方差的标准不确定度计算得到，测量的各分量各不相关，用方和根求其相对合成相对不确定度：
 $u_{rel,Zn} = \sqrt{u_{rel}^2(C_0) + u_{rel}^2(v) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(S) + u_{rel}^2(\delta x)}$ ，合成不确定度： $u_{Zn} = W_{Zn} \times u_{rel,Zn}$ ，再选取恰当的包含因子 k ，计算扩展不确定度 $U = k u_{Zn}$ 。

2.1.5 成分分析结果的表示

报出的测定结果必须包含被测定量的最佳估计值（平均值）与描述测定量值分散性的不确定度，所以样品中被测元素含量的测定结果应为： $W_{Zn} = (w_{Zn} \pm U)\%$ 。

2.2 评定原子发射光谱法的不确定度

2.2.1 建立数学模型

原子发射光谱法是根据元素在其分析线处的光谱强度的大小，通过测量标准样品中锌元素的含量，间接地确定样品中的锌的含量，该分析方法的数学模型为 $w_{Zn} / \% = \frac{\rho_{Zn} \times V}{m \times 10^6} \times 100$ ，式中 w_{Zn} 为锌元素的质量百分含量， ρ_{Zn} 为样品溶液中锌的质量浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）， m 是样品的质量（g）， V 是样品溶液的体积（ml）。

2.2.2 分析不确定度各分量

与 ρ_{Zn} 有关：样品测量值重复性的不确定度、标准物质中被测元素含量的不确定度、校准时测量变动性引起的不确定度、仪器显示分辨力的不确定度；

与 m 有关：天平称量的不确定度；

与 V 有关：容量瓶体积校准的不确定度、温度对容量瓶影响的不确定度和体积测量重复性的不确定度。



2.2.3 计算不确定度各分量

2.2.3.1 与 ρ_{Zn} 有关的不确定度分量

样品测量值重复性的不确定度：同 2.1.3.1 中样品测量值重复性的不确定度所述，同样计算即可。

标准物质中被测元素含量的不确定度：根据标准物质证书的信息，标准物质标明被测元素的含量 $w_{R,Zn}$ ，定值标准偏差 s_r ，定值测量组数 N 。那么被测元素认定值的标准不确定度和相对标准不确定度分别为 $u(w_{R,Zn}) = s_r / \sqrt{N}$ 和 $u_{rel}(w_{R,Zn}) = u(w_{R,Zn}) / w_{R,Zn}$ 。

校准时测量变动性引起的不确定度：在测量中可采用经验数据计算变动性的分量。通常校准用的标准物质含量与被测量值接近，而且又在同一台仪器上测量，因此可引用样品测量的变动性来估计标准物质测量的标准不确定度。因而，可得 $s_R = s$ ，测量 n 次，则校准时测量变动性引起的不确定度为 $u(S_R) = s / n$ ，相对标准不确定度为 $u_{rel}(S_R) = u(S_R) / \bar{x}_R$ 。

仪器显示分辨力的不确定度：同 2.1.3.1 中仪器显示分辨力的不确定度所述，同样计算即可。

2.2.3.2 与 m 有关的不确定度分量

天平称量的不确定度：样品称量的不确定度与 2.1.3.2 相同，同样计算即可。

本方法需引入标准物质，因此除了样品称量的不确定度外，还要考虑标准物质称量的不确定度。对于标准物质只测量一次，无称量重复性数据，而已知天平的误差界限的半宽度为 Δx ，设为正态分布，查出在所取置信度时的包含因子，计算标准物质称量重复性的标准不确定度为 $u(m_R)' = \Delta x / K_p$ ，从而计算得出称量引起的合成不确定度为 $u(m_R) = \sqrt{u(m_R)'^2 + u(m)^2}$ ，相对不确定度为 $u_{rel}(m_R) = u(m_R) / m_R$ 。

2.2.3.3 与 V 有关的不确定度分量

容量瓶体积校准的不确定度：该方法选用与 FAAS 法同等级的容量瓶，因此标准不确定度及相对标准不确定度为 $u(v) = \Delta / \sqrt{6} = 0.0408 \text{ ml}$ ， $u_{rel}(v) = u(v) / v = 4.08 \times 10^{-4}$ 。

而温度对容量瓶影响的不确定度和体积测量重复性的不确定度，均与 2.1.3.3 所述相同，即不需评定。

2.2.4 计算合成不确定度和扩展不确定度

计 算 相 对 合 成 不 确 定 度 为 $u_{rel,Zn} = \sqrt{u_{rel}^2(v) + u_{rel}^2(S) + u_{rel}^2(w_{R,Zn}) + u_{rel}^2(S_R) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(m_R) + u_{rel}^2(\delta x)}$ ，合成标准不确定度： $u_{Zn} = W_{Zn} \times u_{rel,Zn}$ ，扩展不确定度为 $U = k u_{Zn}$ 。

2.2.5 成分分析结果的表示

同 2.1.5 所述，样品中被测元素含量的测定结果应为： $W_{Zn} = (W_{Zn} \pm U)\%$ 。

2.3 高强铝合金样品中锌含量测定的不确定度的评定

2.3.1 高强铝合金样品处理



分别称取 0.1000 克高强铝合金样品两份, 用 5ml 10% 的 NaOH 溶液初步溶解, 冷却后加入 2ml 30% 的 H_2O_2 溶液, 蒸干后加入 30 ml 煮沸的去离子水, 加热 25min, 将溶液转移至盛有 10ml 1+1 ($3HNO_3+2HCl$) 混酸的玻璃烧杯中, 使样品完全溶解, 再将溶液转移至 100ml 容量瓶中, 并稀释至刻度。

2.3.2 高强铝合金样品中锌含量的测定

制作 FAAS 法的工作曲线。测定 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 $\mu g/ml$ 5 种标准溶液的吸光度, 每个浓度测定 3 次, 拟合出工作曲线, 测定处理好的铝合金样品的锌含量。

制作 ICP-OES 法的工作曲线。另外称取 0.1000 克的 LC4 标准样品, 溶解方法与样品相同, 用电感耦合等离子体发射光谱仪测定浓度, 制作工作曲线, 再测定另一份处理过的铝合金样品的锌含量。

3 实验结果

3.1 FAAS 法和 ICP-OES 法测定

表 1 两个批次铝合金样品的锌含量测定结果

测定元素	批次 1 #		批次 2 #	
	FAAS 法	ICP-OES 法	FAAS 法	ICP-OES 法
Zn	8.037	8.049	8.321	8.382
	8.021	8.007	8.269	8.356
	8.029	8.031	8.243	8.410

3.2 不确定度的评定

3.2.1 不确定度分量的评定

根据表 1, 计算各分量的标准不确定度及相对不确定度, 具体计算结果如下:

表 2 ICP-OES 法各分量的标准不确定度

批次	$u(v)$	$u(S)$	$u(w_{R,Zn})$	$u(S_R)$	$u(m)$	$u(m_R)$	$u(\delta x)$
1 #	0.0408	0.012%	0.013%	0.006%	0.082mg	0.097mg	0.00051%
2 #	0.0408	0.016%	0.013%	0.008%	0.082mg	0.097mg	0.00051%

表 3 FAAS 法各分量的标准不确定度

批次	$u(v_{5.0})$	$u(v)$	$u(m)$	$u(S)$	$u(\delta x)$
1 #	0.0204	0.0408	0.082mg	0.005%	0.00051%
2 #	0.0204	0.0408	0.082mg	0.023%	0.00051%

表 4 ICP-OES 法各分量的相对不确定度

批次	$u_{rel}(v)$	$u_{rel}(S)$	$u_{rel}(w_{R,Zn})$	$u_{rel}(S_R)$	$u_{rel}(m)$	$u_{rel}(m_R)$	$u_{rel}(\delta x)$
1 #	0.000408	0.0015	0.0024	0.0011	0.00082	0.00097	0.000064
2 #	0.000408	0.0019	0.0024	0.0014	0.00082	0.00097	0.000061



表 5 FAAS 法各分量的相对不确定度

批次	$u_{rel}(C_0)$	$u_{rel}(v)$	$u_{rel}(m)$	$u_{rel}(S)$	$u_{rel}(\delta x)$
1 #	0.00912	0.0015	0.00082	0.0006	0.000064
2 #	0.00912	0.0019	0.00082	0.0028	0.000061

3.2.2 合成不确定度、相对合成不确定度、扩展不确定度评定

由表 4-5 中各分量的相对不确定度的数据, 分别计算出两个批次锌含量的合成不确定度, 并且取包含因子为 2, 计算扩展不确定度, 结果见表 6。

表 6 两个批次锌含量测定的相对合成不确定度、合成不确定度和扩展不确定度

批次	Zn 含量					
	FAAS 法			ICP-OES 法		
	$u_{rel,Zn}$	u_{Zn}	U	$u_{rel,Zn}$	u_{Zn}	U
1 #	0.0093	0.075%	0.15	0.0033	0.026%	0.052%
2 #	0.0098	0.081%	0.16	0.0036	0.030%	0.060%

3.3 样品的成分分析结果

正式报告报出铝合金中锌含量的测定结果如下:

表 7 两个批次的样品中锌含量

批次	Zn 含量		
	FAAS 法	ICP-OES 法	出厂值
1#	(8.029±0.15)%	(8.029±0.052)%	8.05
2#	(8.278±0.16)%	(8.383±0.060)%	8.40

4 讨论

由表 4、5 可以看出, 在 FAAS 方法测定中, 测量试液中锌浓度 C_0 的不确定度、试液定容体积 V 的不确定度是影响测量不确定度的主要因素, 在 ICP-OES 方法测定中, 影响测量不确定度的主要因素是标准物质中被测元素含量的不确定度、校准时测量变动性引起的不确定度、测量的重复性引起的不确定度。可通过使用相应的手段, 降低其不确定度分量, 提高测量结果的可靠性。

由表 6 可看出, 在相同的置信度下 FAAS 法测定的结果分散性较大。所以建议不使用该方法作验收工作。ICP-OES 法的测定结果更精确。

由表 7 可以得到的结论是两种方法的结果均与出厂值一致, 不存在系统误差。

结论

在相同的置信度下 FAAS 法测定的结果分散性较大。所以不建议使用该方法作验收工作。



ICP-OES 法的测定结果更精确，而且与出厂值之间并不存在误差，两者的数据是一致的。

FAAS 方法测定的诸多不确定度分量中，测量试液中锌浓度 C_0 的不确定度、试液定容体积 V 的不确定度是贡献较大的分量。

ICP-OES 方法测定中样品重复测量的标准不确定度、标准物质中被测元素含量的不确定度、校准时测量变动性引起的不确定度所占的比例较大。

FAAS 方法可以通过减少稀释次数降低不确定度分量的贡献；ICP-OES 方法中通过增加测定样品的次数以及进行多次校正，则可显著降低其不确定度分量，提高测量的可靠性。

参考文献

- 1 孙锡丽等. 火焰原子吸收光谱法测定铁矿石中铜含量的不确定度的分析. 冶金分析, 2004, 1: 69~72
- 2 曹宏燕. 分析测试中主要不确定度分量的评定. 冶金分析, 2005, 3: 82~87
- 3 GB12806-91: 51. 中华人民共和国国家标准. 实验室玻璃仪器单标线容量瓶
- 4 GB12807-91: 67. 中华人民共和国国家标准. 实验室玻璃仪器分度移液管



防腐高效反应釜-ICP-MS 测定生物体中 As、Hg 等 9 种微量元素

殷学博 曾志刚 王晓媛

中国科学院海洋研究所 青岛 266071

摘 要 随着电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 的普及, 其功能发挥的淋漓尽致, 在地质、环境、石油、化工、食品以及生命等领域得到了广泛的应用。其前处理技术也相应发展, 应用比较多的为开口溶样法、普通消解罐法、微波消解法及高压反应釜法, 本文采用防腐高效反应釜法, 是在以往高压反应釜的基础上, 钢体外壳采用防腐处理, 能够有效预防高温、高压作业由于操作不当造成的腐蚀, 同时对整个反应釜优化设计, 酸不挂壁, 不挂顶, 高温高压条件实现自密封, 实验消解国家标准物质 GBW08517 (海带)、GBW08571 (贻贝)、GBW08573 (黄鱼)、GBW10016 (茶叶)、GBW07602 (灌木枝叶) 及 GBW07603 (灌木枝叶), 采用标准模式测试了 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Pb、Se 与 Zn 元素, 测试结果均与标准值相符合, 克服了以往由于消解不完全需采用多种模式方法测试的问题, 此方法具有操作简单、速度快、试剂用量少、样品不易污染、安全可靠、可批量处理 (一次完成 200 个样品) 等优点, 可在生物样品及环境样品分析中广泛应用。

关键词 ICP-MS 防腐高效反应釜 标准物质

1 介绍

生物体中的微量元素越来越成为人们关心的焦点, 这些元素在生物体内的变化影响着其生物功能和代谢过程, 在体内必须保持一定的浓度范围, 否则不论是过量还是缺少都会影响其生物功能。因此生物样品中微量元素的测定在生命科学中有重要的意义。随着分析技术的发展, 不同的仪器运用到生物样品检测中来。刘志伟^[1]等运用火焰原子吸收测试生物样品中的微量元素, 贺广凯^[2]等采用微波消解-原子吸收法测试海洋生物样品中的 4 个微量元素, 曾宪津^[3]、甘志勇^[4]、DeBratter^[5]、Doner^[6]与 Kira^[7]等采用电感耦合等离子发射光谱 (ICP-OES) 测定了生物样品的常量与部分微量元素, 近年来随着质谱技术的发展成熟, ICP-MS 在食品科学中得到了广泛的应用。与原子吸收 (AAS)、电感耦合等离子发射光谱 (ICP-OES) 等相比, ICP-MS 具有低检测限、多元素同时检测、谱图简单、干扰少、以及高达 9 个数量级的动态检测范围^[8], 为分析工作者所接受, 王佳丽^[9]、刘江晖^[10]、刘扬^[11]、索卫国^[12]、赖国新^[13]、李文龙^[14]以及 Elene^[8]等国内外学者和专家采用微波消解处理样品并配合电感耦合等离子质谱来测试生物样品中的微量元素。然而由于生物样品含有大量的碳, 不能对其进行有效消解, 完全去除碳元素, 易形成 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, 影响到 ^{52}Cr , 一般采用反应池模式测试, 影响测试的稳定性与测试效率。微波消解能力比较有限一次消解 8-16 个样品, 目前高通量微波消解配备有 40 个消解罐, 不能满足突发事件样品测试需要, 限制了 ICP-MS 分析速度, 并且微波消解需要高温高压, 具有一定的操作风险, 仪器成本较高, 不容易普及应用。本文采用防腐高效反应釜消解生物样品, 样品溶液消解清澈透亮, 能有效去消除 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr , 防止样



品污染与元素挥发、降低成本、提高效率等优点，一批次可完成 200 余件样品的消解，适合精度好、准度高、速度快等测试要求。

2 实验部分

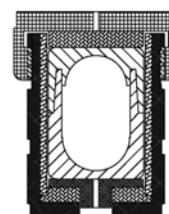
2.1 仪器设备

ICP-MS: 美国 Perkin Elmer 公司的 Elan DRC II, 配带动态反应池 (DRC), 本文所测试元素均采用标准模式。

防腐高效反应釜 (如右图): 青岛科迪生物技术有限公司, 容积为 15ml, 消解温度可达 200℃。

防腐电热板: 青岛科迪生物技术有限公司, 可控温度为 0-200℃。

防腐烘箱: 青岛科迪生物技术有限公司, 控温为 0-200℃, 控时为 0-9999 分钟。



防腐高效反应釜

硝酸: 电子纯 (MOS) 硝酸;

双氧水: 电子纯 (MOS);

纯水: 采用蒸馏水过 Elga 纯水机, 电导率为 18.2 MΩ cm.

标准溶液: 美国 Perkin Elmer 公司的混标溶液, 10mg/L;

标准物质: 从国家标准物质中心购置的海带、黄鱼、贻贝、茶叶与灌木枝叶标准物质;

2.2 仪器条件

表 1 ICP-MS 仪器条件

Table 1 ICP-MS operating conditions

项目	条件	项目	条件
RF 功率	1250W	Mg (1ppb)	11142 cps
模拟电压	-2300V	In (1ppb)	36223 cps
脉冲电压	1200V	U (1ppb)	20257 cps
雾化器流速	0.80 L/min	Ce (1ppb)	42510 cps
采样锥锥孔	1.1 mm	Ba (10ppb)	372120 cps
截取锥锥孔	0.9 mm	220 (background)	1.6 cps
辅助器	1.20 L/min	8.5 (background)	1.8 cps
等离子气流速	15 L/min	CeO/Ce	2.20%
数据采集模式	跳峰模式	Ba ²⁺ /Ba	1.80%

2.3 实验方法

方法: ①准确称取 100mg 样品到聚四氟消解内罐中, 加入 2ml 硝酸与 1 ml 双氧水溶液, 静置 2 小时;

②放入防腐反应釜内, 置于 150℃防腐烘箱内, 恒温消解 12 小时, 冷却;

③纯水准确定质量到 20 克, 待上机测试;

2.4 标准曲线



本次实验用到标准溶液为 0, 1ppb, 5 ppb, 10ppb 浓度的标准溶液制备标准曲线, PE 标准溶液配制成 100ppb 标准溶液, 再用 2%HN03 溶液配制 0, 1ppb, 5 ppb, 10ppb 浓度标准溶液 (As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Pb、Se 与 Zn), 所有元素的标准曲线相关系数均在 0.999 以上。采用在线内标法对信号加以校正, 内标核素为 ^{187}Re 。

3 结果与讨论

3.1 方法检测限

本实验方法检测限为过程空白连续 10 次测定浓度值的 3 倍偏差, 乘以稀释倍数所得到的数值。

表 2 方法检测限 Table 2 Method limits

元素	Cr (10^{-9})	Mn (10^{-9})	Cu (10^{-9})	Zn (10^{-9})	As (10^{-9})	Se (10^{-9})	Cd (10^{-9})	Hg (10^{-9})	Pb (10^{-9})
方法检测限	4.8	9.5	7.6	5.2	8.0	18.6	8.2	10.8	15.2

3.2 结果与讨论

本次实验对国内生物标准物质 GBW08517 (海带)、GBW08571 (贻贝)、GBW10016 (茶叶)、GBW07602 (灌木枝叶) 与 GBW07603 (灌木枝叶) 进行前处理并测试了 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Pb、Se 与 Zn 元素, 表 3 为标准物质测试结果与标准值。

对数据结果分析发现: 除了 Se、Hg、Pb 元素外, 含量在 0.1×10^{-6} 以上, 标准偏差都小于 10%, 含量在 0.1×10^{-6} 以下, 平行样品偏差都小于 20%, 而 Se 等三个元素偏差较大, 主要是 Se 与 Hg 元素灵敏度较低, 产生信号强度低, 波动较大造成的, 而 Pb 元素属于易污染元素, 容易受到外界环境影响, 造成检测限偏高。

把标准物质的测试值与标准值对比, 可以看出 Cr、Mn、As、Cd 元素与标准值比较一致, 其中低含量值差别较大, 如 GBW07603 (灌木枝叶) 的 Cd 元素, 证书中只给出了参考值, 并未给出确定范围, 此数据具有一定的定值参考价值; GBW08573 (黄鱼) 中的 Cr 含量也只给出了参考值, Mn 元素含量较低, 同样易受环境影响, 造成结果偏差较大; Cr 元素在微波消解-ICP-MS 法测试过程中, 一般采用 DRC 反应模式去除 ArC 对 Cr 的干扰[15], 而本方法采用防腐高效反应釜可有效消解生物体内有机质, 去除碳, 避免了其对 Cr 的干扰, 简化了方法流程, 提高了测试的准确度;

As、Se 与 Hg 元素容易形成氢化物, 以原子荧光光谱仪测试分析占主导地位, ICP-MS 测试受到一定局限, 主要电离能较高, 不易电离, 灵敏度较低, 样品前处理过程中容易早成挥发, 通过改进高压反应消解罐, 实现消解全密封, 不泄露, 避免了这三种元素由于挥发造成的损失, 对测试数据分析, 可实现对三种元素、快速准确测试, 提高了测试的效率; GBW07602 (灌木枝叶) 与 GBW07603 (灌木枝叶) 中 Hg 元素含量较高, 查阅其报告证书, 其选取位置为矿区灌木枝叶, 可能收到 Hg 污染, 具体原因需要进一步分析与核实。

综合对实验数据结果分析, 本实验方法具有操作简单、速度快、试剂用量少、样品不易污染、



安全可靠等优点，可实现 ICP-MS 一种模式、一种方法准确测试 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Pb、Se 与 Zn 元素。

表 3 标准物质的测试值与标准值

Table 3 determined value and certified value of reference materials

		Cr (10 ⁻⁶)	Mn (10 ⁻⁶)	Cu (10 ⁻⁶)	Zn (10 ⁻⁶)	As (10 ⁻⁶)	Se (10 ⁻⁶)	Cd (10 ⁻⁶)	Hg (10 ⁻⁶)	Pb (10 ⁻⁶)
	平均值	0.70	31.81	4.25	20.17	16.87	0.20	1.05	0.26	0.90
GBW08517	标准偏差	0.04	1.71	0.15	0.88	0.68	0.01	0.03	0.04	0.01
(海带)	RSD (%)	6.31	5.38	3.63	4.38	4.06	6.99	3.21	14.94	1.39
	标准值	0.63±0.08	32.6±1.78	5.01±0.32	27.9±0.9	13.9±2.4	0.062±0.09	1.14±0.11	0.23±0.03	1.41±0.12
	平均值	0.54	9.20	7.62	122.02	6.71	3.28	4.04	0.06	1.42
GBW08571	标准偏差	0.05	0.14	0.12	2.48	0.15	0.09	0.06	0.01	0.10
(贻贝)	RSD (%)	9.22	1.54	1.58	2.03	2.29	2.72	1.38	12.52	7.21
	标准值	0.57±0.08	10.2±1.8	7.70±0.9	138±9	6.1±1.1	3.65±0.09	4.5±0.5	0.067±0.04	1.96±0.09
	平均值	0.50	0.53	1.11	25.66	4.60	1.52	0.01	0.21	0.10
GBW08573	标准偏差	0.08	0.25	0.21	0.46	0.07	0.12	0.00	0.01	0.03
(黄鱼)	RSD (%)	15.27	47.52	18.45	1.81	1.52	7.97	24.85	4.46	30.98
	标准值	0.43	0.60±0.1	1.36±0.13	28.8±1.4	5.08±0.39	1.76±0.07	0.02	0.169±0.018	0.25
	平均值	0.54	514.66	18.11	45.31	0.09	0.10	0.06	0.02	1.30
GBW10016	标准偏差	0.03	10.84	0.24	1.54	0.01	0.02	0.00	0.00	0.04
(茶叶)	RSD (%)	6.19	2.11	1.31	3.40	9.19	22.10	2.10	29.20	2.94
	标准值	0.45±0.10	500±20	18.6±0.7	51±2	0.09±0.01		0.062±0.004		1.5±0.2
	平均值	2.28	62.25	5.68	19.23	0.90	0.21	0.20	36.81	6.49
GBW07602	标准偏差	0.13	1.24	1.92	0.31	0.02	0.03	0.01	0.45	0.38
(灌木枝叶)	RSD (%)	5.65	2.00	33.78	1.59	2.74	12.68	2.65	1.22	5.86
	标准值	2.3±0.3	58±6	5.2±0.5	20.6±2.2	0.95±0.12	0.184±0.013	0.140±0.06		7.1±1.1
	平均值	2.05	65.94	6.15	50.37	1.24	0.16	0.72	2.68	49.87
GBW07603	标准偏差	0.08	0.74	0.32	2.62	0.03	0.02	0.01	0.12	2.76
(灌木枝叶)	RSD (%)	3.89	1.12	5.15	5.19	2.04	13.36	2.05	4.44	5.54
	标准值	2.6±0.6	61±5	6.6±0.8	55±4	1.25±0.15	1.7±0.04	0.38		47.0

参考文献

- [1] Liu Zhiwei(刘志伟), Deng bin(邓斌), Zhang Aihua(章爱华). Chemical Engineer. 化学工程师, 2008, 154(7) 24~26
- [2] He Guangkai(贺广凯), Wang Lijun(王立军), Wang Yongqiang(王永强), Ma Yongan(马永安), Han Gengchen(韩庚辰), Yang Bin(杨斌), Jing Xiaomei(井晓艳). Marine Environmental Science. 海洋环境科学, 2008, 27(2): 增 97~99



- [3] Zeng Xianjin(曾宪津), Li Qiuying(李秋莹), Liu Chunlan(刘春兰), Sun Yaru(孙雅茹), Chen Xinhai(陈新海), Guan Qiudi(关秋荻). Analytical Chemistry. 分析化学, 1991, 19(5): 605~608.
- [4] Gan Zhiyong(甘志勇), Peng Jingru(彭靖茹), Li Hong(李 鸿), Liang Dongli(梁冬丽). PTCA (Part B Chem Anal). 理化检验-化学分析, 2008, 44(8): 722~724
- [5] DeBratter, Bratter, Reinicke, Schulze et al., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1995, 10: 487~491.
- [6] Doner, Ege. Analytica chimica Acta, 2004, 520: 217~222
- [7] Kira, Maihara. Food Chemistry, 2007, 10: 390~395
- [8] Elene P, Fabio S, Luciaano et al., Food Chemistry, 2009, 112: 727~732
- [9] Wang Jiali(王佳丽), Li Donglei(李东雷), Duan Yingnan(段英楠). Jinlin Geology. 吉林地质, 2007, 26(4): 69~73
- [10] Liu Jianghui(刘江晖), Jiao Hong(焦 红), Xie Shouxin(谢守新), Xie Xiangna(谢湘娜), Hu Si(胡 思), Xie Yushan(谢玉珊). Chinese Journal of Analysis Laboratory. 分析实验室, 2007, 26(12): 52~55
- [11] Liu Yang(刘杨), Ji Zhongshan(吉钟山), Ma Yongjian(马永建). Jiangsu J. Prev Med. (江苏预防医学), 2008, 19(1): 62~63
- [12] Suo Weiguo(索卫国), Hu Qingyuan(胡清源), Chen Zaigen(陈再根), Wang Fang(王芳). Chinese Journal of Analysis Laboratory. (分析实验室), 2008, 26(6): 81~84
- [13] Lai Guoxin(赖国新), Zhuang Shixia(庄峙厦), Chen Chengxiang(陈成详), Chen Shi(陈石), Wang Xiaoru(王小如). PTCA (Part B Chem Anal). 理化检验-化学分析, 2008, 44(6): 567~568, 571
- [14] Li Wenlong(李文龙), Jing Miao(荆 淼), Chen Junhui(陈军辉), Chen Dengyun(陈登云), Wang Xiaoru(王小如). Chinese Journal of Analysis Laboratory. 分析实验室, 2008, 27(2): 6~9
- [15] Juliana S. F. Pereira, Diogo P. Moraes, Fabiane G. Antes, et al., Microchemical Journal. 2010. 96: 4~11.



微波溶样-电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿配方奶粉中钼和硒

张越^{1,2} 李鑫^{1*} 章舒祺¹ 张东雷¹ 陈小珍¹

1 浙江省质量检测科学研究院, 浙江 杭州 310015;

2 浙江大学, 生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310013

摘要 目的 探讨微波溶样—电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿配方奶粉硒、钼的方法。方法 标准溶液配制中加入1%甲醇,微波消解过程中加入0.5 mL 5 mg/L Ni和Te溶液作为内标,测定过程中使用NH₃消除基体干扰。结果:微波溶样—电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿配方奶粉硒、钼,相对标准偏差分别为1.4%~2.1%和0.3%~1.0%,方法检出限可以达到为3 μg/kg和1 μg/kg;回收率99%~102%之间。结论 本方法有良好的精密度和准确度,消解彻底,加入试剂少,空白值低,提高了方法的检出限。**关键词** 婴幼儿配方奶粉;钼;硒;微波溶样;电感耦合等离子体质谱法

Determination Of Mo and Se in Infant Formula Milk Powder by Microwave Acid Digestion ICP- MS

ZHANG yue, LI Xin, ZHANG Shu-qi ZHANG Dong-lei, CHEN Xiao-zhen

1 Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Zhejiang Hangzhou 310015

2 Zhejiang University School of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang Hangzhou 310013

Abstract Objective study the method which determine the baby formula milk powder selenium and molybdenum by microwave digestion-ICP-MS. **Methods** standard solution preparation adding 1% methanol, microwave digestion process to join 0.5 mL 5 mg/L Ni and Te solution as internal standard, during the process of determining using NH₃ eliminate matrix interference. Results: the sample microwave digestion-icp-ms method to determine the baby formula milk powder se and mo, relative standard deviation are 1.4-2.1% and 0.3 1.0%, the method can achieve detection limit for 3 μg/kg and 1 μg/kg; Recovery between 99% and 102%. **Conclusion** this method has good precision and accuracy, digestion thoroughly, and less reagents, blank low, improve the method of detection limit.

Keywords Infant Formula Milk Powder; Mo ; Se ; Microwave Acid Digestion; ICP-MS

引言

¹收稿日期: 2012年7月12日

基金项目: 浙江省质量技术监督局科研项目(维生素D和Cr/Mo/Se2类项目的验证)

作者简介: 张越(1983-),女,工程师,硕士生,从事食品中元素分析工作。

*通讯作者: 李鑫, E-mail: liun119@163.com



硒是人体必需的微量元素，具有抗癌、抗衰老和增强人体免疫能力等作用^[1-3]。但摄入过量的硒将引起硒中毒，其症状为：头晕、头痛、无力、嗜睡、寒战、高烧、呕吐、腹泻及肝肿大等^[4]。我国卫生部为了控制人体硒的摄入量，制定了食品中硒的卫生标准^[5]。婴幼儿在成长发育过程中对硒的摄取主要来源于配方奶粉，但近年来，一些企业在配方奶粉中有强化添加硒的倾向。因此，建立一种灵敏度高的测定婴幼儿配方奶粉中微量硒的方法就具有极其重要的意义。钼是生物必需的微量元素，也是人体必需的生命元素，具有抗癌、保护心血管、担负细胞内电子的传递、防止龋齿和肾结石等多种生理作用^[6-8]。目前我国尚未制定卫生标准，也未建立食品中钼含量的测定。国际知名品牌的奶粉此两项目则为出厂检测的必须项目，对于在国内各检测机构和乳品生产企业中开展婴幼儿配方奶粉中钼含量的检测工作就显得尤为重要。

目前，测定食品中硒的常用方法主要有：荧光光度法、氢化物发生原子荧光光谱法、原子吸收法、气相色谱法等^[9-12]。荧光光度法和气相色谱法试剂毒性大，操作繁琐；氢化物发生原子荧光光谱法前处理过程相对复杂，还原不彻底容易导致结果偏低，影响准确度；原子吸收法基体干扰较大。食品中钼的测定方法主要有原子吸收法、离子色谱法和分光光度法^[13-14]。原子吸收法测定速度较慢；离子色谱法检测成本较高；分光光度法处理过程复杂，检出限高，稳定性差，无法满足痕量元素准确检测的需要。

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）技术自从 20 世纪 80 年代开始发展以来，随着其相关仪器设备的迅速进步，在地质、环境、生化、医学、食品、冶金等领域得到了广泛应用，成为公认的最强有力的元素分析技术手段^[15-21]。ICP-MS 灵敏度高，具有极低的检出限和宽达 7 个数量级的线性动态范围，精密度高，能够快速进行多元素同时分析，可测定元素周期表中的绝大部分元素，定性与定量分析结果可靠。检测过程中样品需要量少，可简化样品的传递，减少了分析前污染，以最少的实验次数获得尽可能多的测试数据。电感耦合等离子体质谱法技术不仅用于金属元素的分析，现已逐渐扩展到溴、碘、硫等非金属分析，已经成为元素分析的发展方向。

本方法开展的背景为 AOAC SPIFAN 项目的实验室国际化认证工作，该工作于 2012 年 2 月开展，现阶段此类标准仍在制定中尚未发布，前处理方法在比较了几种常用方法后，完全同等采用标准方法推荐条件，在测定使用了 NH_3 消除干扰（原标准中消除干扰气体仅推荐使用 H_2 和 He ），在讨论了多原子干扰和共存元素干扰的基础上，建立了反应池技术下同时检测婴幼儿配方奶粉中痕量元素硒、钼的 ICP-MS 方法，扩展了标准的适用性，并对标准物质进行检测，结果令人满意，得到了国外专家的好评。

注：SPIFAN (Stakeholder Panel on Infant Formula and Adult Nutritional) 项目是由 AOAC (国际官定分析检测协会) 提出并建议在婴幼儿配方食品及成人营养品中优先考虑的至少 20 种营养素而制定 AOAC 国际标准。



1 实验部分

1.1 仪器及材料

调谐液(${}^7\text{Li}$, ${}^{89}\text{Y}$, ${}^{140}\text{Ce}$, ${}^{205}\text{Tl}$, ${}^{59}\text{Co}$)为 $10\mu\text{g/L}$ (美国 PE 公司); Mo、Se、Ni、Te、K 单元素标准溶液均为 1000mg/L (美国 NSI Solutions 公司); 过氧化氢(优级纯、30%, 德国 Merck 公司); 硝酸(电子级, 美国 Fisher ChemAlert 公司); 甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 高浓度超纯水 ($18.2\text{M}\Omega/\text{cm}$); 国家奶粉标准物质 (GSB-8, 中国计量科学研究院); 国际奶粉标准物质(SRM 1849A, 美国国家标准局); ICP-MS (ELAN DRCII, 美国 PE 公司); 微波消解仪 (ETHOS E, 意大利 Milestone 公司); 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。实验中所涉及到的仪器配件均为原厂原装, 使用的气体均满足实验要求。

1.2 冲洗液和标准溶液的配制

1.2.1 冲洗液 A(进样系统): 取 20mL 硝酸, 用蒸馏水稀释到 1000mL 。

1.2.2 冲洗液 B(冲洗瓶): 取 100mL 硝酸, 用蒸馏水稀释到 1000mL 。

1.2.3 高浓度的标准贮存液: 多元标准 A (2mg/L Mo 和 1mg/L Se) 溶液、多元标准 B (5mg/L Ni 和 Te) 溶液, 从有证标准溶液中分取, 超纯水定容。保存期限: 同标准证书。

1.2.4 40ng/mL Mo 和 20ng/mL Se 标准使用溶液: 取 10mL 硝酸加入 500mL 容量瓶中, 再加入 10mL 多元标准 A, 用蒸馏水定容到 500mL 。保存期限: 1 个月。

1.2.5 校准空白的标准溶液: 取 5mL 硝酸加入 50mL 容量瓶中, 再加入 0.5mL 多元标准 B, 2.5mL 1000mg/L 的 K 标准溶液, 0.5mL 甲醇于容量瓶中, 最后加水定容。样品配制使用同样的试剂。保存期限: 1 天。

1.2.6 标准工作溶液: 0.8ng/mL Mo 和 0.4ng/mL Se 、 4ng/mL Mo 和 2ng/mL Se 、 20ng/mL Mo 和 10ng/mL Se , 分别吸取 1mL , 5mL , 25mL 标准使用溶液同校准空白的标准溶液同方法配置工作溶液。保存期限: 1 天。

以上配制方法和过程完全采用国际 AOAC 标准推荐方法。

1.3 样品处理过程

每份样品至少平行两份, 称量约 0.2g (精确到 0.0001g) 样品于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 0.5mL 多元标准 B 溶液和 5mL 硝酸, 密闭罐体后放入消解仪内消解 (第一步); 在微波冷却期的最后, 把容器取出, 慢慢旋开盖子以释放压力。往容器中加入 1mL 过氧化氢, 重新密闭罐体进行二次消解 (第二步)。消解完全冷却后把消解罐取出 ($T < 90^\circ\text{C}$), 用少量蒸馏水冲洗罐盖, 往罐体内中加入约 20mL 蒸馏水, 并将溶液转移至 50mL 样品瓶中。用蒸馏水冲洗容器, 并将冲洗液也转移至样品瓶中。加入 0.5mL 甲醇, 并用蒸馏水稀释到 50mL 。因为消化之前已经加过内标液, 故最后的溶液体积不用非常精确。因此, 分析物和内标液的比率是恒定的。微波消解的操作参数见下表 1。



表 1 微波消解的操作参数

设定参数	电能, %	升温时间, min	持续时间, min	温度, °C	冷却时间, min
第一步 (硝酸)	100	20	20	200	20
第二步 (过氧化氢)	100	15	15	180	20

1.4 仪器条件

使用调谐液对仪器进行优化, 优化后仪器性能和测定条件见表 2:

表 2 仪器条件

仪器性能参数		测定条件	
轴偏移 (amu)	${}^7\text{Li}: 7.00 \pm 0.10$	仪器功率	1500 w
	${}^{205}\text{Tl}: 205.00 \pm 0.10$	等离子气流量	18.00 L/min
灵敏度 (cps)	${}^7\text{Li}: 330000$	雾化气流量	1.02 L/min
	${}^{89}\text{Y}: 380000$	辅助气流量	1.70 L/min
${}^{156}\text{CeO}/{}^{140}\text{Ce}$	<0.5 %	离子电压	7.50 V
${}^{70}\text{Ce}^{2+}/{}^{140}\text{Ce}^{+}$	<2 %	反应气	NH_3

在此条件选取仪器推荐的 ${}^{78}\text{Se}$ 和 ${}^{98}\text{Mo}$ 作为测定对象, 同位素修正方程采用 EPA20018 标准干扰方程, ${}^{82}\text{Se}: -1.008696 * {}^{83}\text{Kr}$; ${}^{98}\text{Mo}: -0.110588 * {}^{101}\text{Ru}$ 。实际测定结果证明在不使用内标和反应气的条件下, 单用矫正公式来测定以上两个元素结果不理想, 故需要进行反应气优化和内标的校正。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的确定

$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 是 ICP-MS 分析样品前处理中最常用的消解方法, 本实验首先比较了硝酸和高氯酸、硝酸和双氧水消解体系对消解效果的影响, 发现仅用硝酸和双氧水 (5:1, 体积比) 即将样品完全消解至澄清溶液, 因为浓硝酸具有很强的氧化性, 并且含有的 O、N 和 H3 种元素在等离子体所夹带的气体中均含有, 不会再引入新的干扰; H_2O_2 也不会引入新的干扰, 而且可减少氮氧化物的生成。奶粉基质比较复杂, 有机物含量高, 在消解过程中, 有机物会产生大量的气体, 显著增加罐内的压力, 如果消解步骤太少, 消解罐内压力变化过快, 容易导致漏气从而影响测定的准确性。而且最重要的是可以有效避免高氯酸带来 ${}^{40}\text{Ar}{}^{37}\text{Cl}$ 等多原子离子干扰, 降低基体效应, 提高元素检出限和灵敏度。其次通过实验发现采用第一步中使用硝酸, 第二步中使用过氧化氢这样的分步消解法比同时添加二种溶剂的一步消解更容易消除溶液中的碳和氧化亚氮, 消解更彻底, 能防止样品中碳的存在而导致 Se 的信号增强, 这个前处理方法和国际 AOAC 标准推荐方法基本一致。

2.2 干扰的消除



动态反应池 (DRC) 技术采用与反应池中气体的化学反应最大程度的消除了干扰, 并同时保证分析物的有效传输, 得到最佳检出限, DRC-II 用 NH_3 作反应气体, 抗干扰能力得到了加强。在这个方法中, ^{78}Se 同位素受到多原子的干扰, 如 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ 等。然而在 NH_3 气体模式下进行分析时, 这些影响会被大大减少或消除。这种多原子的离子会比 ^{82}Se 离子更大, 因此他们和 NH_3 气体原子的碰撞会比和 ^{78}Se 离子的碰撞更频繁。这种频繁的碰撞会导致这种多原子离子能量的降低而且通过一个电压来防止这些离子进入质量分析仪。使用 NH_3 碰撞模式的优点就在于一套单一的条件可以消除所有的干扰。此外, NH_3 不会与样品或 ^{78}Se 发生反应而且不会产生新的干扰。 ^{95}Mo 受多原子干扰的影响是可以忽略的, 理论上 ^{95}Mo 无论在有或没有 NH_3 的气体模式下都可以检测, 但是 ^{95}Mo 同时在 NH_3 模式下进行检测可以简化实验方法, 提高稳定性。经实验验证, 本方法采用 NH_3 作为碰撞反应气, 对反应气流量优化, 并选择合适的内标溶液最大程度的避免和减少了多原子及基体干扰。

2.2.1 反应气流量优化

通过仪器调节优化反应气流量, 提高 ^{78}Se 、 ^{95}Mo 的灵敏度, 最终确立 ^{78}Se 反应气条件为 RPa: 0.2、RPq: 0.7; ^{95}Mo 反应气条件为 RPa: 0.7、RPq: 0.45。

2.2.2 内标元素的选择

样品和标准溶液中均要加入两种内标物 ^{60}Ni 和 ^{130}Te (50 ng/mL)。 ^{60}Ni 作为 ^{95}Mo 的内标物, ^{130}Te 作为 ^{78}Se 的内标物。这两种内标物的质量数和第一电离能量和它们对应的分析物都是非常接近的。

2.3 方法的评价

2.3.1 线性方程、相关系数、检出限

按 2.2.6 节方法配制标准工作溶液, 以各元素质量浓度为横坐标, 各元素与内标计数值的比值为纵坐标, 绘制标准曲线。以样品空白进行 10 次测定, 以 3 倍空白的标准偏差所对应的质量浓度值为方法的检出限, 分析结果 (表 3) 显示: 工作曲线的相关系数均为 0.9999, 仪器检出限为 Se: 0.04 ng/mL; Mo: 0.01ng/mL。

表 3 线性方程、相关系数、检出限

待测元素	回归方程	相关系数	仪器检出限 ng/mL	方法检出限 $\mu\text{g/kg}$	方法定量限 $\mu\text{g/kg}$
^{78}Se	$Y=0.002757 x$	0.9998	0.04	3.0	10.0
^{95}Mo	$Y=0.012547 x$	0.9999	0.01	1.0	2.5

2.3.2 回收率和精密度

准确称取国际标准奶粉物质 (SRM 1849A) 0.2000 g 置于消解罐中, 共称取 8 份样品, 分别加入不同梯度浓度的标准溶液, 其余步骤按以上实验方法进行处理和分析, 计算其回收率和相对标准偏差 (RSD), 同时做样品空白, 结果见表 4。本方法多梯度浓度下回收率接近 100%, ^{82}Se 、 ^{95}Mo 相对标准偏差分别为 1.4 %-2.1 %和 0.3 %-1.0 %。



表 4 加标回收结果

样品	Se				Mo			
	加入量 ng/mL	测定值 ng/mL	回收率 %	RSD %	加入量 ng/mL	测定值 ng/mL	回收率 %	RSD %
原样	0	3.356	/	1.2	0	6.676	/	0.6
加标样 1	0.2	3.557	100.5	2.1	0.5	7.162	97.2	0.4
加标样 2	2.0	5.412	102.8	1.9	5.0	11.74	101.3	0.3
加标样 3	10.0	13.46	101.0	1.4	10.0	16.59	99.1	1.0

2.3.3 准确度

使用该方法对国家奶粉标准物质 (GSB-8, 中国计量科学研究院) 和国际奶粉标准物质 (SRM 1849A, 美国国家标准局) 进行测定, 结果见表 5, Se 和 Mo 测试值均在证书值的范围内, 表明所建立的方法准确可靠。

表 5 标准物质检测结果

分析元素	GSB-8 奶粉		SRM1849A	
	测定值, mg/kg	证书值, mg/kg	测定值, mg/kg	证书值, mg/kg
Se	0.130	0.11±0.03	0.839	0.812±0.029
Mo	0.290	0.28±0.03	1.669	1.707±0.040

3 结论

本实验采用微波消解, 利用碰撞反应池技术, 通过碰撞反应和动能歧视效应所建方法, 样品前处理简单, 回收率和重现性好, 完全适合婴幼儿奶粉中 Se、Mo 的分析检测。该方法简便快捷, 能够对样品中的微量营养元素同时测定, 准确定量, 完全满足了快速高通量检测的需要。

参考文献:

- [1] Tinggi U, Gianduzzo T, Francis R, et al. Determination of selenium in red blood cells by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after microwave digestion. Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry, 2004, 3 (259) : 469-472.
- [2] 张敏, 任其昌, 刘晓涛. 生物硒制备及其抗癌作用. 微量元素与健康研究, 2005, 22 (2) 8-9.
- [3] 陈国静, 焦志勤, 姚月梅. 香菇硒多糖抗氧化作用的研究. 中国医药导报, 2006, 3



- (17): 9-10.
- [4] 王涨富. 毒物快速系列分析手册[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1986: 742.
- [5] GB13105-1991. 食品中硒限量卫生标准[S].
- [6] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 253-257.
- [7] 祁嘉义. 临床元素化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 172- 174.
- [8] 吴茂江. 钼与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23 (5) : 66 - 67.
- [9] 刘秀华, 辉永庆, 张豫川, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定硒的条件研究[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42 (2) : 133-134.
- [10] 佟健, 郭兴家, 张 鹏. 原子荧光光谱法测定茶叶中微量硒的研究[J]. 化学与生物工程, 2006, 23 (7): 60-62.
- [11] 孙 莉, 李方实. 催化极谱法测定生物样品中的微量硒[J]. 南京工业大学学报, 2006, 28 (3) : 82-85.
- [12] 李迎霞, 王未肖, 哈婧. 巯基棉分离富集-荧光分光光度法测定地下水中的痕量硒[J]. 岩矿测试, 2005, 24 (4) : 311-313.
- [13] 聂莉, 李敏, 张晓炜, 等. 食品中钼含量的石墨炉原子吸收测定方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19 (4): 791-793.
- [14] 汤家华, 常世科, 彭真, 等. Mo (VI)-HMPF-CTMBA 光度法测定食品中微量钼[J]. 食品工业科技, 2008, 29 (7): 254-255.
- [15] Jarvis K.E. , Houk R.S.. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997 :85-99.
- [16] 胡净宇, 王海舟. ICP2MS 中预分离方法的进展[J]. 冶金分析, 2001 ,21 (5) :31-35.
- [17] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报, 2002 ,23 (3) :164-179.
- [18] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱技术最新进展[J]. 分析试验室, 2003 ,22 (1) :94-100.
- [19] 王耐芬, 王小燕, 欧阳荔, 等. DRC II型 ICP-MS 分析技术及其应用[J]. 现代仪器, 2004, (1) :33-35.
- [20] 陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津. 电感耦合等离子体质谱方法在生物样品分析中的应用[J]. 分析化学, 2001 ,29 (5) : 592-600.
- [21] 孙玉岭, 刘景振, 孙悦波, 等. ICP-MS 在生物材料微量元素检测中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2002 ,12 (2) :169-170.



DRC-ICP-MS 同时测定地下水中主量、微量金属元素

张江义

中国科学院地质与地球物理研究所, 北京, 100029

摘 要 建立了 DRC-ICP-MS 同时测定地下水中主量、微量元素的方法, 该方法无需样品溶液稀释, 扩展了 ICP-MS 的动态线性范围。通过分析 CASS-5 标准物质验证了该方法的准确性, 并对实际样品进行了分析。该方法可以用应到食品样品分析及环境样品分析中。

关键字 ICP-MS, 地下水, 主量元素, 微量元素

在水文地质学中, 地下水是主要的研究对象, 其中水化学分析是研究的一个重要方面。水化学研究能够更好的研究水岩作用, 和人类活动对地下水的影响^[1-3]。在水化学分析中, 我们不仅关心主量元素钾、钠、钙、镁的含量, 而且还关心微量元素砷、铅、硒、镉等的含量。由于地下水的组成成分是多种类型的, 含量变化范围在几个到十几个数量级, 采用 ICP-OES 同时测定, 由于其检出限不够而无法测定低含量的元素如砷、铅等, 而采用 ICP-MS 同时测定则无法直接测定高含量的钾、钠、钙、镁等, 因此同时测定地下水中主量、微量金属元素比较困难。

通常对地下水的分析, 一般分析者可能会选择先对样品中低含量的元素进行测定, 然后对样品稀释后在测定高含量的元素, 这样的操作不仅繁琐, 而且稀释的操作又增加了污染的可能, 测定时间和成本都大大增加。因此建立一种同时测定地下水中主量、微量元素的方法是非常有必要的。

本文利用 DRC-e 电子稀释的功能建立了一种快速, 准确的用 ICP-MS 同时测定地下水中主量、微量金属元素的方法。为了考察该方法的准确性, 分析了近岸海水标准物质 CASS-5, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 试剂

实验用水为 $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ 的高纯水, 超纯酸 (65-70%) 购买自北京化学试剂研究所, 近岸海水标准物质 CASS-5 购买于加拿大。

1.2 ICP-MS 仪器工作条件

ICP-MS 优化的工作条件见表 1, 优化的实验参数见表 2。



表1 仪器操作条件

ICP-MS	Instrument Perkin-Elmer Sciex Elan DRC-e
RF power, W	1100
Plasma gas flow, l.min ⁻¹	16
Auxiliary gas flow, l.min ⁻¹	1.0
Nebulizer gas flow, l.min ⁻¹	0.93
Autolens	on
Dwell time, ms	50
sweeps	20
Readings	1
Replicate	3
Cones	Ni

表2 反应池参数及RPa值

同位素	反应气	气体流速 (mL.min ⁻¹)	RPa	RPq	模式
¹¹¹ Cd, ²⁰² Hg, ²⁰⁸ Pb, ²⁷ Al, ⁵⁵ Mn, ⁵⁷ Fe	----	----	0	0.25	Standard
²³ Na	----	----	0.017	0.25	EDR*
²⁴ Mg	----	----	0.0181	0.25	EDR*
²⁷ Al	----	----	0.0168	0.25	EDR*
³⁹ K	----	----	0.0182	0.25	EDR*
⁴³ Ca	----	----	0.0128	0.25	EDR*
⁵⁵ Mn	----	----	0.0145	0.25	EDR*
⁵⁷ Fe	----	----	0.014	0.25	EDR*
⁵² Cr	CH ₄	0.8	0	0.70	DRC
⁶⁰ Ni	CH ₄	1.0	0	0.80	DRC
⁷⁵ As	CH ₄	0.3	0	0.60	DRC
⁸⁰ Se	CH ₄	0.6	0	0.55	DRC

*=Extended Dynamic Range

2 结果与讨论

2.1 干扰的消除

为了消除 ⁴⁰Ar¹²C, ⁴⁰Ar³⁵Cl, ⁴⁴Ca¹⁶O⁺, ⁴⁰Ar⁴⁰Ar 对 ⁵²Cr, ⁷⁵As, ⁶⁰Ni, ⁸⁰Se 的干扰, 采用甲烷作为反应气, 可以有效的消除干扰, 优化的气体流速及 RPq 值见表 2.

2.2 RPa 值的优化

固定 RPq 值, 调节 RPa 值可以对每个质量数的离子通过 DRC 的带宽进行设定, 控制离子进入主四级杆的量, 从而达到电子稀释, 扩展动态范围 Extended Dynamic Range. 考察了 0.00 -0.20 的 RPa 值对 200 μg/L K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Mn 的电子稀释效果, 随着 RPa 值的增加, K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Mn 的信号强度随之急剧降低, 因此, 根据测试需要可以在线对样品电子稀释任意倍数, 本实验中 K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Mn 选择的 RPa 值如表



2 所示。

2.3 方法的准确性

如表3所示,该方法测定结果与CASS-5的参考值及ICP-OES分析值有着一致性,说明建立的方法可行。

表3 CASS-5的分析结果

元素	ICP-MS	ICP-OES	参考值	units
As	1.18		1.24 ± 0.09	$\mu\text{g/L}$
Cd	0.0201		0.0215 ± 0.0018	$\mu\text{g/L}$
Cr	0.113		0.106 ± 0.013	$\mu\text{g/L}$
Fe	1.52		1.44 ± 0.11	$\mu\text{g/L}$
Pb	0.011		0.011 ± 0.002	$\mu\text{g/L}$
Mn	2.71		2.62 ± 0.20	$\mu\text{g/L}$
Ni	0.340		0.330 ± 0.023	$\mu\text{g/L}$
K	153.0	163.6		mg/L
Na	9620.0	9459.8		mg/L
Ca	442.0	403.3		mg/L
Mg	1210.1	1195.0		mg/L
Al	0.050	0.045		mg/L

2.4 实际样品分析

采用建立的方法对实际地下水样品进行了分析,结果见表4。从表4可以看出,对主量元素钾、钠等,本方法与ICP-OES测定结果一致。对铁、铝、锰元素的测定可以分为三种情况,一是这些元素含量太低,无须电子稀释,采用Standard模式测定;二是这些元素含量适中,既可用Standard模式,也可用EDR模式测定;三是这些元素含量高,采用EDR模式测定。因此,采用DRC-ICP-MS可以直接同时测定地下水中的主量、微量元素。

表4 实际样品分析结果

元素	方法	样1	样2	样3
Na	ICP-MS	8.07	17.1	140
	ICP-OES	7.83	16.91	129.84
K	ICP-MS	5.01	7.64	8.96
	ICP-OES	4.68	7.5	8.87
Mg	ICP-MS	19.6	8.84	29.1
	ICP-OES	20.28	9.42	28.95
Ca	ICP-MS	35.7	28.7	36
	ICP-OES	34.65	29.83	34.9
Al	ICP-MS	0.145	3.96	0.022
	ICP-MS*	141	S	18.7
	ICP-OES	0.148	4.032	0.02
Mn	ICP-MS	<0.010	0.62	<0.010
	ICP-MS*	9.8	S	0.1
	ICP-OES	0.01	0.675	<0.001



	ICP-MS	0.246	2.92	0.08
Fe	ICP-MS*	234	S	63.6
	ICP-OES	0.249	3.082	0.073
Cr	ICP-MS*	0.71	3.4	0.49
Ni	ICP-MS*	4.28	6.72	1.1
Pb	ICP-MS*	1.14	29.6	1.35
As	ICP-MS*	0.95	10.5	1.1
Se	ICP-MS*	<0.1	9.58	1.1
Cd	ICP-MS*	<0.01	<0.01	<0.01
Hg	ICP-MS*	<0.009	<0.009	<0.009

--ICP-MS: EDR mode, mg/L, ICP-MS* :Standard mode, μ g/L

ICP-OES: mg/L

参考文献

- [1] Sadashivaiah C., C.R. Ramakrishnaiah, G. Ranganna. Hydrochemical analysis and evaluation of groundwater quality in Tumkur Taluk, Karnataka State, India[J]. Intl. J. Environ. Research and Public health, 5(2008): 158-164
- [2] Arabi Abdullahi Suleiman, Mohammad Yerima Kwaya, Tafida Maryam. Hydro-chemical study of groundwater from Northeastern parts of Gombe, North-eastern Nigeria [J]. J. Geol. Min. Res., 24(2010)87-92
- [3] Yoon-Young Kim. Analysis of hydrochemical processes controlling the urban groundwater system in Seoul area, Korea [J]. Geosciences Journal, 8(2004)313-318



利用 HPLC-ICP-MS 测定花茶中砷形态

倪张林 汤富彬^{1*} 屈明华 莫润宏 沈丹玉

中国林业科学研究院亚热带林业研究所;

国家林业局经济林产品质量检验检测中心(杭州) 浙江 富阳 311400

摘 要 应用高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS)建立花茶中亚砷酸根、砷酸根、一甲基砷和二甲基砷四种砷形态的分析方法,用该方法对洋甘菊、胎菊、金银花、玫瑰花、茉莉花中4种砷形态的分析,同时对不同冲泡时间的金银花茶中砷形态进行了规律变化研究。方法学验证表明:四种砷形态的线性相关系数(r)都大于0.9991,定量限(LOQ)在0.35~0.62 $\mu\text{g/L}$ 之间,相对标准偏差(RSD)均小于5%,加标回收率在88.5%~110.2%之间。结果显示:5种花茶中砷的形态主要以无机砷为主,但都存在有一定量的有机砷(DMA和MMA),金银花茶经冲泡后,As(III)在短时间内大部分能够被溶出,DMA和MMA溶出相对较慢,而As(V)则通过12小时的浸泡只能溶出一小部分。

关键词 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱;花茶;砷形态

Determination of Arsenic Speciation in Scented Tea by HPLC-ICP-MS

NI Zhang-lin TANG Fu-bin* QU Ming-hua MO Run-hong SHENG Dan-yu

Research Institute of Subtropical Forestry;

Quality Testing Center for None-wood Forest Products of State Forestry Administration

(Hangzhou), Fuyang 311400, Zhejiang

Abstract The analytical method was developed for the speciation of 4 arsenic species [As(III), As(V), mono-methylarsonic acid (MMA), dimethylarsinic acid (DMA)] in scented tea (Camomile, Chrysanthemum, Honeysuckle, Rose, Jasmine Flower) by HPLC-ICP-MS. The variation rule of arsenic species in honeysuckle in different brewed time was studied. Methodology validation showed that: four arsenic species of linear correlation coefficient (r) were greater than 0.9991, Quantitative limits (LOQ) was between 0.35 ~ 0.62 $\mu\text{g/L}$. Relative standard deviation is less than 5% (RSD). The recoveries were between 88.5% ~ 110.2%. The results show that the main arsenic species of scented teas were inorganic arsenic, but there were a certain amount of organic arsenic (DMA and MMA) in all samples. In brewing processing, most of As(III) in honeysuckle can be dissolved out in water in a short time, and DMA and MMA were relatively slow. A small part of As(V) were dissolved out in water after 12 hour.

Keywords HPLC-ICP-MS; scented tea; arsenic species

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项 (201204414)

作者简介: 倪张林(1982-), 男, 实验师, 主要从事元素分析工作, E-mail: nizhanglin@yahoo.cn

*通信作者: 汤富彬(1971-), 男, 副研究员, 主要从事食品安全研究工作。E-mail: tfb22@163.com



我国自古就有饮用花茶的习惯,在《本草纲目》中对花茶的功效就有详细的论述,如菊花有性甘、味寒,具有散风热、平肝明目之功效,玫瑰花具有软化血管、通经活络、明目排毒等功效。花茶以其独特的风味和治病保健作用越来越受到人们的欢迎,与此同时人们也越来越关注花茶的质量安全问题,尤其是其中的重金属问题,研究表明^[1]某些植物中花要比果实更容易富集重金属,已有不少学者^[2,3]对花茶中重金属含量进行了测定,在众多重金属中,其中砷有着丰富的形态,目前对砷的形态大多集中在海洋生物以及陆生动物^[4-7],尤其是藻类,藻类中砷的存在形态多且含量丰富,如:Hoon C^[4]对韩国的6种海藻进行砷的形态分析发现除了无机砷以及甲基砷以外,其AsB(砷甜菜碱)的含量要远高于其它砷的形态,但AsB被认为是无毒害的。近年来,也有不少学者^[8-11]对陆生植物中砷的形态进行研究,结果表明:陆生植物尤其是与人类相关的可食产品中砷主要以无机砷的形态存在,但也有学者^[11]发现有机砷(MMA, DMA)存在于陆生植物内,由于目前对陆生植物中砷的形态研究报道并不多,所以其来源并不是十分明确。

目前,砷形态分析方法主要采用HPLC-ICP-MS,方法通过液相分离样品中砷的不同形态,采用ICP-MS检测其中砷的含量,可达到较为满意的检出限;目前,常用的提取剂有甲醇+水,稀硝酸,人工胃液等,提取手段大多采用超声提取,但是针对样品提取方法研究报道并不多,过低的提取效率以及在提取过程中砷形态的转变都将不能客观地反映样品中砷的形态分布。本文期望通过选择合适的提取方式,采用HPLC-ICP-MS联用技术来分析花茶中砷的形态,同时对冲泡花茶随时间变化不同砷的形态溶出情况进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及样品

Series 200 液相泵(美国PerkinElmer公司); NexIon 300D ICP-MS(美国PerkinElmer公司); Hamilton PRP-X100 阴离子交换柱(10 μ m, 250mm $\times$ 4.1mm); 400R 高速离心机(美国Thermo公司); Multiwave3000 微波消解仪(奥地利Anton Paar公司); KQ2200E 超声波清洗器(昆山超声); Milli-Q 超纯水系统(美国MILLIPORE)

乙酸、磷酸和磷酸氢二铵(分析纯),国药集团化学试剂北京有限公司; 硝酸(优级纯),美国默克公司; 甲醇(色谱纯),美国天地试剂公司; 过氧化氢(BVIII),北京化学试剂厂; 超纯水:电阻率18.2M Ω ·cm; 砷标准物质:AsO₃³⁻(GBW08666 0802)、AsO₄⁵⁻(GBW08667 0802)、一甲基砷(GBW08668 0803)、二甲基砷(GBW08669 0803),砷单元素标准物质(GBW08611),均购于国家标准物质研究中心; 质谱调谐液,购于PerkinElmer公司。

实验选取5种常见的花茶包括杭白菊、胎菊、金银花、玫瑰花和茉莉花,样品均购自于本地超市。

1.2 样品前处理

总砷分析前处理:称取粉碎好的样品约0.5g(精确至0.0001g)于消化管中,加入4mL



硝酸，于电热板上预消化 30min，冷却后加入 2mL 过氧化氢，密封好消化管，放入微波消解器消解，消解完毕后，再以 180℃ 赶酸至罐内液体剩余 1mL 左右，冷却后，采用超纯水，少量多次洗涤定容至 25mL，上机备用。

砷形态测定样品前处理：称取粉碎好的样品约 0.5g（精确至 0.0001g）于 50mL 离心管中，加入水+磷酸溶液（99+1）20mL，超声萃取 70min，期间多次摇动，使样品提取剂充分接触，取清液过 0.45 μm 滤膜。滤液以 8000 r/min 离心 10min，吸取上清液上机备用。

1.3 高效液相色谱及 ICP-MS 条件

表 1 液相色谱仪以及 ICP-MS 参数设置

Table 1. Instrumental conditions of LC-ICP/MS for arsenic speciation

HPLC conditions	
Mobile phase, flows, L/min	8mmol/L 磷酸氢二铵, (pH=8), 1.5mL/L
Analysis time	12min
Injection volume	20 μL
Column temp.	Room temp (20℃)
ICP-MS conditions	
Analytical mass, mu	As, 75
R.F. power	1600W
Argon flows, L/min	Plasma, 18.00; Auxiliary, 1.10; Nebulizer, 0.98
Analysis mode	As species analysis:Standard total As analysis:KED
Scanning condition	As species analysis:Scanning Total As analysis:Peak hopping
Dwell time	As species analysis:500ms Total As analysis:50ms

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

合适的提取剂直接关系到样品中砷的提取效率，考虑到砷之间形态在一定的条件下容易发生转化，本研究不采用具有还原性的盐酸和具有氧化性的硝酸溶液作为提取剂，采用水、水-乙酸（99+1）、水-磷酸（99+1）以及水-甲醇（1+1）作为提取剂来研究其提取效率。提取方法采用超声提取，在不同提取时间下进行取样，采用 ICP-MS 测定提取液中砷的含量，提取效率计算方法为：提取液砷含量占全消解测得总砷的含量的百分比，结果见图 1，由图可知水、水-甲醇的提取效果要低于其它两种酸溶液，水-磷酸（99+1）的效果最好，并且在 70min 的时候提取效率达到稳定，其提取效率为 88.5%，较为满意。

实验在得到满意的提取效果的同时，还必须保证在提取过程中砷的各个形态不发生转变。采用水-磷酸（99+1）对 4 种砷形态标准溶液进行 110min 的超声提取，比较其提取前后



的浓度变化发现:其偏差均在 3%以内, 本实验认为但此变化是可以接受的。所以本研究选择水-磷酸 (99+1) 作为提取剂, 为了达到更为稳定的效果本研究选择 90min 作为提取时间。

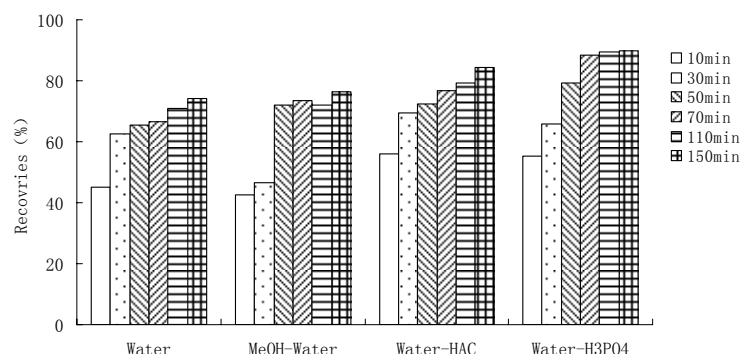


图 1 不同提取剂随时间变化的提取效果

Fig. 1 Extraction efficiency of a various solvent systems at different time

2.2 色谱分离条件的选择

本实验采用 8mmol/L 磷酸氢二铵, 流动相的 pH 值为 8-9 时, 4 种物质能得到较好的分离, 在配制流动相时无需调 pH 值就能满足要求, 磷酸氢二铵的浓度为 8mmol/L, 浓度过大时 AS(III) 和 DMA 不能很好的分离, 浓度过小时, AS(V) 出峰时间将延迟, 同时 AS(V) 峰型展宽严重。图 2 为优化后色谱分离条件下的标准溶液色谱图, 其中浓度分别为 2 μ g/L, 5 μ g/L, 10 μ g/L, 50 μ g/L。

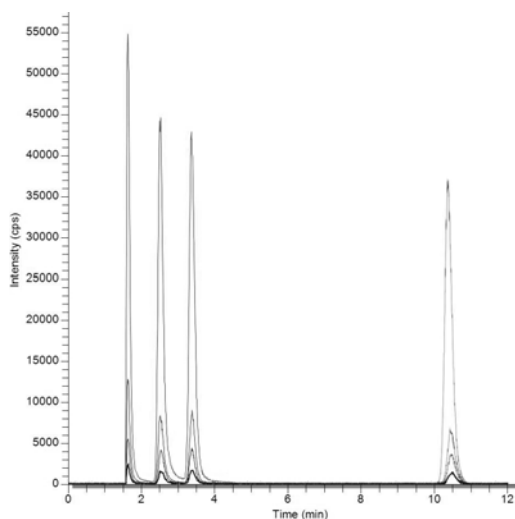


图2, 4种砷的形态的标准色谱图

Fig. 2 HPLC-ICP/MS chromatogram for 4 species.

Each species was present at 2 μ g/L, 5 μ g/L, 10 μ g/L, 50 μ g/L

2.3 方法学参数验证

2.3.1 线性和定量限

四种砷形态的标准曲线方程, 线性相关系数见表3。混合标准溶液, 用超纯水逐级稀释,



直至色谱图中各形态色谱峰的峰高的信噪比(S/N)约为10时的浓度为该形态的定量限(LOQ), 4种砷形态的定量限见表3。

表3 4种砷形态的曲线和定量限

Table 3 Linearity and LOQ for 4 species

Speciations	Linear equation	correlation coefficient	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
As(III)	$Y=1.11 \times 10^4 X + 1.03 \times 10^4$	0.9992	0.35
DMA	$Y=0.94 \times 10^4 X + 0.26 \times 10^4$	0.9991	0.51
MMA	$Y=0.96 \times 10^4 X + 0.32 \times 10^4$	0.9993	0.49
As(V)	$Y=1.18 \times 10^4 X + 0.35 \times 10^4$	0.9993	0.62

2.3.2 重复性、稳定性和回收率

实验采用金银花样品进行精密度和加标回收实验, 按上述实验方法对样品进行6次独立平行实验, 计算RSD, 结果为: 1.32% (As(III)), 4.45% (DMA), 4.77% (MMA), 3.17% (As(V)), 加标回收实验结果见表4, 实验对金银花样品进行了高、低两个浓度的加标, 其回收率在88.5%~110.2%之间。

表4 加标回收率实验

Table 4 Results of spiked recovery test

Speciations	Concentration $\mu\text{g/L}$	Added $\mu\text{g/L}$	Found $\mu\text{g/L}$	Recoveryies %
As(III)	1.89	1	2.69	93.2
		10	11.7	98.7
DMA	0.63	1	1.44	88.5
		10	9.79	92.1
MMA	0.67	1	1.66	99.4
		10	10.1	94.6
As(V)	1.95	1	3.25	110.2
		10	12.5	104.5

2.3.2 测定结果及分析

采用优化后的方法对花茶样品进行分析, 样品的色谱图见图 3(A:杭白菊, B:胎菊, C:玫瑰花, D:茉莉花, E:金银花), 样品分析结果见表 3。从砷形态的分析结果来看, 在分析的 5 种花茶样品中, 无机砷(As(III) 和 As(V)) 为主要成分, 有机砷在胎菊、杭白菊、金银花样品中都有检出, 由于茉莉花和玫瑰花样品中有机砷其含量低于检出限, 无法对其定量, 但从色谱图中可以看出, 茉莉花和玫瑰花中都含有有机砷。

郝春莉^[12]、金鹏飞^[13]等学者对多种植物性中药(其中包括金银花)的测定中均未检出有 DMA 和 MMA, 本实验所分析的 5 个花茶样品中均存在一定量的 DMA 和 MMA, 其来源一方面可能来自植株中的花吸收了土壤中 DMA 和 MMA, 另一方面也有可能来源于植株的转化作用, 这还有待进一步的研究。



表 3 样品测定结果

Table 3 Results of arsenic speciations analysis

Samples	As(III) ($\mu\text{g/kg}$)	DMA ($\mu\text{g/kg}$)	MMA ($\mu\text{g/kg}$)	As(V) ($\mu\text{g/kg}$)
Camomile (洋甘菊)	50.4	4.80	5.60	155
Chrysanthemum (胎菊)	22.4	14.8	/	40.8
Rose (玫瑰花)	/	/	/	6.40
Jasmine Flower (茉莉花)	20.8	/	/	35.2
Honeysuckle (金银花)	75.6	25.2	26.8	78.0

2.3.3 泡制时间对砷形态的变化实验

实验模拟日常花茶冲泡, 为了便于研究选取金银花进行实验, 同时加大冲泡的量, 实验过程如下: 精确称取10份金银花样品, 每份称0.5g, 加入20ml沸水冲泡, 然后在10min, 30min, 2h, 5h, 12h进行取样, 每个时间点取两个样品, 作为平行样, 样品过膜、离心后上机测试。结果见图4, 由图可知: As(III) 只在30min时有较大增长, 而 As(V) 在12h内一直变化很小,

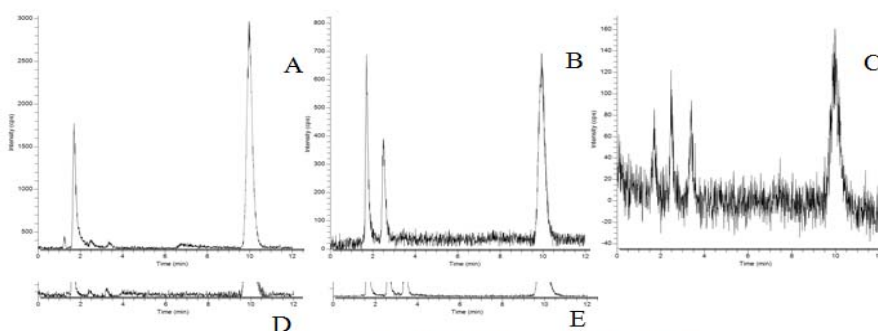


图 3 5 种花茶样品中砷形态色谱图

Fig. 3 Chromatogram for arsenic species in 5 scented tea samples

DMA和MMA在5h以前几乎无变化, 但经过12h后有较大提高。与水+磷酸溶液(99+1)超声提取70min的结果比较发现: As(III)通过冲泡后, 在短时间内大部分的能够溶出进入水中, DMA和MMA需要经过长时间(12h以上)的冲泡才能使其大部分溶出进入水中, 而As(V)在经过12h冲泡后只有小部分溶出进入到水中。

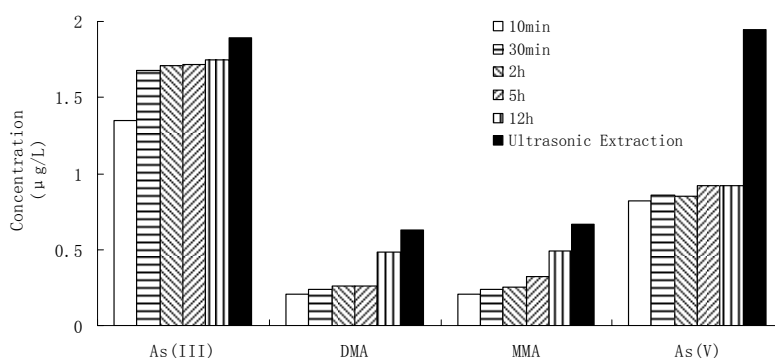


图 4 金银花中砷形态随时间变化的溶出情况

Fig. 4 Variation of arsenic species in brewing processing with different time



3 结论

通过方法研究, 本实验建立了采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析花茶中的 4 种砷的形态, 采用水+磷酸溶液 (99+1) 作为提取剂, 样品的提取效率可达 88.5%, 并且通过标准物质验证, 在 70min 提取过程中, 并未产生各个形态之间的明显转化, 提取方法高效、可靠。合适的磷酸氢二铵浓度作为流动相可较好的分离 4 种形态, 同时有利于改善峰形, 提高灵敏度。实验对 5 种花茶样品进行分析后发现, 花茶样品中以无机砷为主, 但大部分花茶样品中都有 DMA 和 MMA 存在。

另外, 实验对金银花进行了沸水冲泡实验发现: As(III) 大部分在较短的时间内即可通过冲泡从金银花中溶出, DMA 和 MMA 需要较长时间才能溶出大部分。而 As(V) 即使通过 12 小时的浸泡, 也只能溶出一小部分。

参考文献

- [1]Chen R, Gong R Z, Jiang X L, et al. Journal of Ecology and Rural Environment, (陈锐, 龚瑞忠, 江希流等农村生态环境), 1985, 01:57-58
- [2]CAO W N, LI X M, MA J H, et al. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition) (操武能, 黎晓敏, 马金花等, 西南师范大学学报(自然科学版),) 2011, 36 (1): 39-44
- [3]TAN L, LV H 2, ZHAN Y, et al. China Measurement & Test (谭镭, 吕昊, 詹雁等, 中国测试) 2009, 35 (6): 78-80
- [4]Hoon C, Sung K P, Dong-S K. Determination of 6 arsenic species present in seaweed by solvent extraction, clean-up, and LC-ICP/MS [J]. Chemistry and Materials Science, 2011, 20 (1): 39-44
- [5]Shizuko Hirata and Hideki Toshimitsu. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 383 (3): 454-460
- [6]LV C, LIU L P, DONG H R, et al. Journal of Instrumental Analysis (吕超, 刘丽萍, 董慧茹等, 分析测试学报) 2010, 29 (5): 465~468
- [7]YANG L J, HU Q Ru, GUO W, et al. , Chinese Journal of Chromatography (杨丽君, 胡巧如, 郭伟等, 色谱), 2011, 29 (5): 394~398
- [8]Victor G. M, Enik O T, Istvan V. Anal Bioanal Chem (2005) 383: 461 - 466
- [9]Farzana R, Zu L C, Ravi N. Environ Geochem Health, 2009, 31:103-113
- [10]Yuan C G, Jiang GB, He B. J Anal At Spectrom 2005;20:103 - 10.
- [11]Rui Z, Mengxia Z, Hui W, et al. Science of the Total Environment, 2006, 371, (1 - 3): 293-303



- [12]HAO C L, WANG G, YU J J, et al. Journal of Instrumental Analysis(郝春莉, 王庚, 余晶晶, 等分析测试学报), 2009, 28 (8): 918~921
- [13]JIN P F, WU X J, ZOU D, et al. , Spectroscopy and Spectral Analysis(金鹏飞, 吴学军, 邹定等, 光谱学与光谱分析) , 2011, 31 (3): 816~819



ICP-MS 测定普碳钢中痕量元素砷

丁美英

内蒙古包钢集团公司技术中心, 内蒙古包头 014010

摘 要 建立了 ICP-MS 测定普碳钢中砷的分析方法。实验优化了仪器的工作参数, 选择了适合测定的功率、雾化气、辅助气、冷却气等仪器条件, 讨论了基体效应等对测定元素信号的影响和消除。采用不同的溶样酸, 避免了测定体系中氯离子对砷的干扰, 砷的质量浓度在 0~100ng/mL 范围内有良好的线性关系, 相关系数在 0.999% 以上。测定范围为 0.00001%~0.01%。

关键词 ICP-MS; 普碳钢; 砷。

砷是钢中的五害元素之一, 对钢的性能产生不良影响。钢中砷的测定方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、原子荧光光谱仪法、光度法等。ICP-MS 在测定砷时, 氯的干扰非常严重, 无法得到准确结果。目前, 采用干扰系数校正法、反应池(通过氧气、甲烷等气体与多原子、氧化物等干扰发生反应, 达到消除干扰的目的)方法。干扰系数校正法误差较大, 反应池对有些元素效果良好, 但是不能解决所有的干扰因素, 尤其氯对砷的干扰无法解决, 而且操作繁琐、成本高(反应气纯度 $\geq 99.999\%$), 分析时间长。近期有报导采用王水溶解样品, 发烟将溶液中的氯蒸干, 导入电感耦合等离子体质谱仪测定, 通过仪器软件进行数据处理扣除残留氯离子对测定的影响, 得到砷的含量。本文采用硝酸和氢氟酸进行普碳钢样品溶解, ICP-MS 测定普碳钢的砷取得良好的效果。

1 实验方法

1.1 主要仪器和试剂

ELAN DRC-e ICP-MS (美国 PE 公司), As、Rh 标准储备溶液 (国家标准物质研究中心): 1000mg/mL; 根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液; 硝酸 (ρ 1.42g/mL, 优级纯); 氢氟酸 (ρ 1.15g/mL, 优级纯); 高纯水。

1.2 仪器工作参数

功率: 1100w; 等离子气流量: 15L/min; 辅助气流量: 1.2L/min; 载气流量: 0.85L/min; 进样速度: 1.5 L/min; 透镜电压: 7.5V; 采样锥: ϕ 1.1; 截取锥: ϕ 0.9; 扫描方式: 跳峰; 重复次数: 2 次。

1.3 实验方法

称取 0.1000g 样品于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 14mL (1+1) HNO_3 、加 5mLHF, 低温溶解, 取下, 移入 100mL 塑料容量瓶中, 高纯水定容、混匀, 采用 ICP-MS 测定 (随同带试剂空白)。



2 结果与讨论

2.1 仪器测试条件的选择

用含有铁基体元素的标准溶液,依次进行了功率(900、950、1000、1050、1100、1150、1200、1250、1300)、雾化气流量(0.70、0.75、0.80、0.85、0.90、0.95、1.00、1.05、1.10)、等离子气流量(11、12、13、14、15、16、17、18)、辅助气流量(0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7)的条件实验。综合考虑,仪器测定条件为:功率 1100W、雾化气流量为 0.85L/min,等离子气流量 15 L/min,辅助气流量 1.2L/min。

2.2 溶样酸的选择

ICP-MS 在测定砷时,氯的干扰非常严重,无法得到准确结果,因此,在样品溶解中避开盐酸、高氯酸。称 0.1000g 普碳钢标准样品若干份,分别加入 A ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}=1+1$) 14mL、2mLHF、滴加 H_2O_2 , B ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}=1+1$) 14mL、2mLHF, C ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}=1+1$) 14mL、5mLHF 三种混酸,低温溶解,结果见表 1。

表 1: 不同混酸溶样情况						%
样品	元素	参考值	混酸 A	混酸 B	混酸 C	原子荧光法
CRM No. C1/1		0.0003	0.00025	0.00027		/
合金结构钢		0.0053	0.0052	0.0055	0.00032	/
标钢		0.0017	0.0018	0.0017	0.0054	
1#钢样	As	/	/	0.0012	0.0019	0.0011
2#钢样		/	/	0.00079	/	0.00081

结果表明:三种混酸均能溶解样品。

2.3 同位素的选择

砷的同位素只有 ^{75}As ,其干扰情况见下表。

表 2: 干扰状况及分析同位素的选择		
元素	选择同位素	主要干扰
As	74.9216	ArCl, Sm++, Nd++, Eu++

2.4 基体效应及其校正

在若干份 5ng/mL、20ng/mL 的砷标准溶液中,分别加入 0、0.2g/mL、0.4mg/mL、0.6mg/mL、0.8mg/mL、1mg/mL 的高纯铁标液,采用等离子质谱法测定,被测元素的回收率在 95~105% 范围内,即测定体系中 1mg/mL 以下的铁基体对所有测定元素无显著干扰。但随着测定时间的增长,强度逐渐减弱,采用铈为内标元素进行在线测定,测定值稳定,因此本方法采用铈为内标元素进行校正。

2.5 工作曲线、相关系数、方法的检出限和测定范围

于 7 个 100mL 塑料容量瓶中,分别加入 2mLHNO₃、2mLHF,加入不同量的砷标准溶液,配制成系列标准溶液,相当于 0.1000g 试样中含砷质量分数为 0.00、0.00002、0.00005、0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.01%,以铈(10ng/mL)为内标元素,仪器自动绘制工作曲线,其



相关系数在 0.999 以上。按实验方法制备 11 份空白溶液进行测定, 计算标准偏差, 3 倍的标准偏差即为测定元素的检出限, 10 的检出限即为检出下限。砷的检测下限为: 0.00001%; 按工作曲线进行回收率的测定, 结合回收率实验及标准样品的准确度实验数据, 确定了本方法的测定范围: As 0.00001%~0.01%。

3 样品分析

分别采用钢铁标准样品, 按实验方法进行精密度、准确度试验, 结果见表 3。

表 3 精密度和回收率 (n=8)

Table 3 Precision and Recovery %

元素 Element	认定值 Certified	相对标准偏差 RSD	标准加入量 Added	测定值 Fonnd	回收率 Recovery
CRM No. C1/1 As	0.0003	4.66	0.0005	0.000822	104
标钢 As	0.0017	2.10	0.010	0.0115	98
合金结构钢 As	0.0053	1.79	0.0050	0.0105	104
CRM No. C1/1 As	0.0003	/	0.001	0.00134	104
标钢 As	0.0017	/	0.005	0.00666	99

4 结论

采用 HNO₃、HF 溶解样品, 可直接用 ICP-MS 测定普碳钢中砷, 方法精密度良好, 利用标准样品进行测定, 获得了准确的结果, 样品加标回收率均在 95%~105%之间, 本方法简便、快速、准确。



微波消解—ICP-MS 测定五氧化二钒中 10 种杂质元素

成勇

攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室,

四川攀枝花 617000

摘 要 采用高压密闭微波加热方式, HF+HNO₃ 消解五氧化二钒样品, 以电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 同时测定 10 种杂质元素钨、铅、砷、硼、硅、铝、铁、钙、铬、磷。考察了样品最佳微波消解条件和试剂组合与配比、检测条件最优化、基体效应和质谱干扰等影响因素; 通过优选丰度灵敏度高且受干扰程度小的分析同位素, 避免钒同量异位素及其与 Ar、O、H 等形成的多原子离子等质谱干扰, 以 Sc 和 Rh 为内标元素分质谱区域校正基体效应影响。试验结果表明: 五氧化二钒基体及所含杂质消解快速完全, 解决了高效彻底、无损失地消解钨硅铝铬砷硼等难溶氧化物或易挥发性待测杂质的难题, 所用试剂量少且通过扣除空白本底方式消除其对痕量杂质测定的影响; Sc 和 Rh 内标校正明显改善了连续测定的稳定性和精密度, 有效消除高钒基体等产生的基体效应、接口效应等影响。检测下限 0.03~0.76 μg/L, 相关系数 $r \geq 0.9991$, 回收率 90%~113%, RSD <5%。

关键词 ICP-MS; 微波消解; 五氧化二钒; 微量分析; 痕量分析; 杂质元素

Microwave digestion-ICP-MS determination of Vanadium pentoxide for 10 impurity elements

CHENG Yong

PanGang Group Research Institute Co., Ltd.,

State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization,

Panzhihua 617000, Sichuan, china

Abstract Through the use of hydrofluoric acid and nitric acid, combined with the high-pressure sealed microwave heating digestion of V₂O₅, in order to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for simultaneous determination of the 10 impurity elements W, Pb, As, B, Si, Al, Fe, Ca, Cr, P. This paper examines the optimum microwave digestion conditions, combinations and ratio of the sample digestion reagents, instruments optimized detection conditions, matrix effects and spectral interferences and other factors; To eliminate the vanadium matrix isobar, and with Ar, O, H and other atoms to form multi-atom-ion mass spectrum interference, optimized and selected high abundance sensitivity, and are subject to interference less impact on the isotope used for analysis of elements. And the analyte is divided into two mass regions, respectively, the use of Sc and Rh as internal standard for the correction of matrix element effects. The results showed that: The V₂O₅ and impurities contained in the matrix, all can be quickly and completely digested, thus solving W, Si, Al, Cr, As and other insoluble oxides or volatile impurities of the efficient and complete, without loss to digestion problems, the reagents used less and by the reagent blanks deducted way to eliminate the impact on the determination of trace impurities; By Sc and Rh



internal standard calibration method significantly improves the stability and precision of the continuous determination, effectively eliminates matrix effects, interface effects and other effects which by high-vanadium-based body etc generated. Detection limit of $0.03\sim 0.76\mu\text{g/L}$, the correlation coefficient $r \geq 0.9991$, the recovery rate $90\% \sim 113\%$, $\text{RSD} < 5\%$.

Keywords inductively coupled plasma mass spectrometry; microwave digestion; V_2O_5 ; trace analysis; impurity elements;

五氧化二钒应用广泛,可用作冶金添加剂、玻璃陶瓷和纺织着色剂、有机催化剂、化学试剂等,以及用于生产钒铝或钛钒铝合金、钒氧化还原液流电池、电子器件中二氧化钒薄膜等新兴领域。目前五氧化二钒中杂质元素的检测分析据文献报道有火焰原子吸收光谱法测钾、AgDDTC 光度法测砷、邻二氮杂菲光度法测铁、硅钼蓝光度法测硅、铋磷钼蓝光度法测磷、以及 ICP-OES 测定砷铁磷等方法,仅能满足测定五氧化二钒中 $0.1\sim 0.7\%$ 硅、 $0.05\sim 0.5\%$ 铁、 $0.005\sim 0.03\%$ 砷、 $0.010\sim 0.1\%$ 磷、 $0.05\sim 0.8\%$ 氧化钾和 $0.1\sim 2\%$ 氧化钠的需要^[1-2]应产业发展要求。如,钒铝合金用五氧化二钒要求硅铝铁钙砷分别小于 0.037% 、 0.006% 、 0.005% 、 0.035% 、 0.007% ;航空材料用 99.0% 以上高等级五氧化二钒要求砷硼小于 0.005% 、钨铅小于 0.01% 。因此,本文结合高压微波消解和 ICP-MS 检测新技术^[3]建立了同时测定五氧化二钒中 $0.0001\sim 0.5\%$ 的钨铅砷硼硅铝铁钙铬磷共计 10 种元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Mars-5 微波密闭消解系统;Milli-Q 超纯水机;Elan9000 型电感耦合等离子体质谱仪;AVALAB 型酸蒸馏净化器。

优级纯 HF , HNO_3 , 超纯水;

高纯 V_2O_5 ($>99.99\%$) 以及 W、Si、Al、Cr、Pb、As、P、Fe、Ca、B 各待测元素和内标元素 Rh、Sc 的高纯金属或氧化物 ($>99.999\%$),并配制成质量浓度为 1 mg/mL 的储备标准溶液;

1.2 仪器工作参数

微波消解程序:压力 800 psi 以下,采用斜坡升温方式,15min 升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 15 min。

等离子体:高频发射功率为 1000 W ,冷却气流速 (Ar) 为 15 L/min ,辅助气流速 (Ar) 为 1 L/min ,雾化气流速为 0.74 L/min ,试液提升量为 0.98 mL/min ;接口:采样锥 (Ni) 孔径 1.1 mm ,截取锥 (Ni) 孔径 0.9 mm ;质谱仪:自动静电透镜电压随质量扫描同步改变,分辨率为 0.7 amu ,跳峰测量,测量点/峰为 15,扫描次数为 3,驻留时间为 100 ms ,双检测器电压 (脉冲 900 V ,模拟— 1850 V)。



1.3 待测元素的分析同位素及其丰度灵敏度

^{182}W (26.3%), ^{29}Si (4.67%), ^{27}Al (100%), ^{52}Cr (83.78%), ^{208}Pb (52.4%), $^{117\text{S}}\text{As}$ (100%), ^{31}P (100%), ^{57}Fe (2.2%), ^{44}Ca (2.09%), ^{11}B (80.1%)。

1.4 实验方法

1.4.1 样品处理

称取 0.1000 g 试样于微波消解罐中, 沿罐壁滴加 4 mL HNO_3 和 1 mL HF , 并以约 10 mL 水冲洗罐壁, 盖好盖子, 送入微波消解仪内, 按 1.2 所述设定并启动微波加热程序进行消解。消解完成后需等待风冷却至罐内温度小于 50 $^{\circ}\text{C}$, 再将试液转移至 100 mL 塑料容量瓶中, 以水稀释定容。于 1.2 所述仪器工作参数下, 直接在电感耦合等离子体质谱仪上进行测定。

1.4.2 校准曲线系列标准溶液

以 Sc、Rh 为内标元素分 2 个质量端分别对待测元素进行校正, 用以消除校准标准溶液与试样检测溶液之间的基体差异, B、Si、P、Ca、Al、Cr、Fe 以 ^{48}Sc 为内标, As、Pb、W、以 ^{103}Rh 为内标。分取待测元素标准溶液, 配制成各待测元素浓度分别为 0、5、10、50、100、1000、5000 ng/mL 的 7 个浓度点的校准曲线系列标准溶液, 且硝酸、氢氟酸试剂的浓度与样品溶液一致。校准标液、试样溶液和空白溶液中均加入 15 ng/mL 的 Sc、Rh 内标元素。试验表明校准曲线相关系数 $r \geq 0.9991$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品消解条件选择及干扰试验^[3-6]

AAS、ICP-OES 法等消解五氧化二钒样品多以盐酸、硝酸组合作为消解试剂, 但 ICP-MS 法因 Cl^- 与 Ar、O、H 等形成的多原子离子对 As、Cr 等待测元素丰度灵敏度较高的同位素产生质谱干扰, 不宜以盐酸消解样品; ArN^+ 离子据报道可能干扰 Cr, 试验表明干扰强度小于 0.1 ng/mL。因此优选硝酸、氢氟酸为消解试剂, 试剂用量小并以扣减空白本底方式消除背景影响, 密闭状态避免了 BF_3 、 SiF_4 等挥发损失。试验优选微波消解条件, 结果表明 4 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸, 微波程序设置为压力小于 800 psi, 斜坡升温, 15 min 加热至 200 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 15 min, 可高效快捷、无损失地完全消解钒氧化物中基体及待测杂质。

在高纯五氧化二钒试剂中加入二氧化硅等难溶氧化物, 人工模拟配制成杂质含量较高的钒氧化物样品, 实际消解效果表明钒氧化物基体及所含铌钼钛钨钨硅铝砷等难溶氧化物或易挥发性待测杂质均能被彻底消解完全进入检测溶液, 无残渣。消解溶液经稀释后的测定结果见表 1。



表 1 钒氧化物中难溶氧化物消解效果验证试验 (mg)

Table 1 Digestion verification test results of insoluble oxides in the vanadium oxide (mg)

测定值 加入量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	WO ₃	Cr ₂ O ₃	As ₂ O ₅
5.0	4.90	5.12	5.15	4.85	5.10
10.0	10.19	9.80	9.77	10.23	10.10

2.2 基体钒以及共存元素的质谱干扰

本文 ICP-MS 未配备消除质谱干扰的动态反应池 (DRC) 和碰撞池 (CCT) 新技术^[3], 通过试验 ⁵⁰V (0.25%)、⁵¹V (99.75%) 2 个基体同位素以及共存杂质之间可能导致的同量异位素和多原子离子等质谱干扰, 结果表明: ⁵¹VH 对 ⁵²Cr、⁵⁰V 对 ⁵⁰Cr 等; 以及 ⁴⁰Ar 对 ⁴⁰Ca、⁵⁴Fe 对 ⁵⁴Cr 等可能形成干扰。据此优选待测元素丰度灵敏度高且未受高钒基体或共存杂质影响的分析同位素, 简单有效消除了质谱干扰, 见 1.3。

2.3 长时间连续测定精密度以及内标校正效果试验

分别以无内标法和内标校正法两种方式检测同一份五氧化二钒样品溶液, 其中分为两个质谱区域分别以 Sc、Rh 为内标元素进行校正, ⁴⁵Sc 校正质荷比小于 70 的元素, ¹⁰³Rh 校正质荷比大于 70 的元素, 见 1.5。试验采取每间隔 10 min 测定一次样品溶液, 重复共计测定 10 次, 测定间隔期间连续吸喷该样品溶液, 最终比较约 2 h 仪器连续测定高钒基体样品的精密度水平, 用以试验钒氧化物的基体效应、接口效应和内标校正对长时间连续测定的影响, 见表 2。

表 2 长时间测定精密度 (%)

Table 2 Determination of precision of long time (%)

元素 Element	无内标法		⁴⁵ Sc、 ¹⁰³ Rh 内标校正法	
	平均值 Average	相对标准偏差 RSD	平均值 Average	相对标准偏差 RSD
W	0.0038	18.31	0.0051	5.73
Si	0.088	12.68	0.104	4.10
Al	0.0184	14.55	0.0255	3.38
Cr	0.039	13.21	0.047	3.98
Pb	0.0030	9.88	0.0038	4.73
As	0.0025	15.15	0.0029	3.88
P	0.0050	15.80	0.0061	4.15
Fe	0.078	9.90	0.089	3.22
Ca	0.015	16.38	0.020	5.90
B	0.0005	28.43	0.0008	11.86

试验表明长时间连续测定高钒基体样品, 无内标法的 RSD 远远高于内标校正法, 而且检测结果呈现明显逐渐偏低趋势。Sc、Rh 内标校正显著改善了长时间连续检测的精密度水平, RSD 明显降低, 稳定性提高, 有效消除了钒氧化物样品的基体效应和接口效应对测定的影响。

2.4 方法的检测下限和短期精密度



高纯五氧化二钒按 1.4.1 处理为高钒基体试剂空白溶液,连续平行测定 11 次,10 倍标准偏差所对应浓度值作为方法检测下限,见表 4。称取同一个五氧化二钒试样 8 份,进行 8 次独立的消解和测定,对 8 个测定结果计算其相对标准偏差 (RSD),见表 3。

表 3 方法的短期精密度和元素检测下限

Table 3 The precision and elemental detection limits

元素 Element	样品 1		样品 2		检测限 ($\mu\text{g/L}$) Detection limit
	测定平均值	RSD	测定平均值	RSD	
	(w/%) Average	(%, $n = 8$)	(w/%) Average	(%, $n = 8$)	
W	0.0055	4.13	0.0009	4.98	0.05
Si	0.2284	3.07	0.0698	3.37	0.41
Al	0.0627	3.18	0.0102	3.58	0.55
Cr	0.0669	3.38	0.0438	4.17	0.09
Pb	0.0076	4.68	0.0013	4.75	0.03
As	0.0032	4.28	0.0011	4.76	0.10
P	0.0138	3.65	0.0081	3.99	0.03
Fe	0.1873	3.08	0.0709	3.77	0.11
Ca	0.2551	4.17	0.0127	4.81	0.76
B	0.0009	4.66	0.0005	4.97	0.12

表 3 可见,元素检测限 $0.03 \sim 0.76 \mu\text{g/L}$,可满足普通或高纯五氧化二钒中 $0.0001 \sim 0.5\%$ 含量范围内的微量、痕量、超痕量杂质元素检测的需要。RSD 小于 5%,方法精密度良好。

2.5 回收率试验

以五氧化二钒实际样品进行加标回收试验,结果见表 4。

表 4 回收率试验结果

Table 4 Recovery test results

元素 Element	样品 3				样品 4			
	加标前		加标后		加标前		加标后	
	测定值	加标量	测定值	回收率	测定值	加标量	测定值	回收率
	Found before	Added	Found after	Recovery	Found before	Added	Found after	Recovery
	Add Standard	w/%	add Standard	/%	add standard	w/%	add standard	/%
	w/%		w/%		w/%		w/%	
W	0.0095	0.0100	0.019	95.0	0.0019	0.0050	0.0072	106.0
Si	0.1820	0.0500	0.2275	91.0	0.0329	0.0100	0.0427	98.0
Al	0.0327	0.0500	0.0822	99.0	0.0038	0.0050	0.0089	102.0
Cr	0.0889	0.0500	0.1411	104.4	0.0354	0.0100	0.0465	111.0
Pb	0.0035	0.0050	0.0091	112.0	0.0018	0.0010	0.0027	90.0
As	0.0054	0.0050	0.0107	106.0	0.0011	0.0010	0.0022	110.0
P	0.0239	0.0100	0.0331	92.0	0.0066	0.0050	0.0119	106.0
Fe	0.0895	0.0500	0.1364	93.8	0.0211	0.0100	0.0305	94.0
Ca	0.0621	0.0500	0.117	109.8	0.0151	0.0100	0.0264	113.0
B	0.0016	0.0050	0.0061	90.0	0.0005	0.0010	0.0015	100.0



表 4 可见, 回收率 90%–113%, 方法结果准确可靠。

2.6 标准样品分析

按照试验方法对五氧化二钒标准样品 (GSBH42015-96) 进行测定, 结果见表 5。

表 5 标准样品分析结果对照 w/%

Table 5 Standard sample analysis result comparison (w/%)					
元素 Element	测定值 Measured values	证书值 Certificate value	元素 Element	测定值 Measured values	证书值 Certificate value
As	0.0120	0.0118	Fe	0.218	0.21
P	0.030	0.031	Si	0.125	0.13

从表 5 可见, 测定结果与标准样品的标准值较为一致, 表明方法准确可靠。

3 结论

以 ICP-MS 检测技术与微波消解技术相结合, 优选质谱干扰最少的硝酸、氢氟酸作为消解试剂, 解决了高效彻底、无损失地消解铌钽钨钼硅铝铬砷等难溶氧化物或易挥发性待测杂质的难题。采用钨和铈作为内标校正元素分质谱区域消除基体效应影响, 并优选分析同位素消除质谱干扰, 建立了 ICP-MS 直接同时测定五氧化二钒中 0.0001~0.5% 的 W、Si、Al、Cr、Pb、As、P、Fe、Ca、B 共计 10 种元素的分析方法。方法具有包括难溶氧化物在内的整个样品均能被快速消解完全, 且试剂用量少空白本底低, 试液组成简单盐类少, 检测元素种类多, 线性范围宽, 干扰影响因素少, 检验周期短等特点。

参考文献

- [1] 中华人民共和国黑色冶金行业标准. YB/T 5329-2006.
- [2] 冯中平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化钒中钾钠硫铁磷[J]. 冶金分析, 2010 Vol. 30(3):30-33.
- [3] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 化学工业出版社出版社, 2005.
- [4] 胡净宇, 王海舟. 电感耦合等离子体质谱干扰对钢铁及合金痕量分析的影响[J]. 冶金分析, 2007. 3:18-24
- [5] 刘湘生, 蔡绍勤, 柳凤粉等. 用电感耦合等离子体质谱法测定高纯稀土中稀土杂质时的基体影响[J]. 分析化学, 1997. 6:652-655
- [6] 成勇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定二氧化钛中痕量元素[J]. 冶金分析, 2009, 10:7-12



电感耦合等离子体质谱法用于大气中痕量铅、镉同时测定的方法研究

陈曦² 丁亮 何公理 徐东群 林少彬*

中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所

摘要 目的 建立电感耦合等离子体质谱法测定大气中有害痕量元素铅、镉的分析方法。通过超声浸提同时分离气溶胶样品中的铅、镉,对仪器工作参数进行优化,分别选取¹¹⁵In、²⁰⁴Tl作为测定元素的校正内标,有效克服了基体效应、接口效应和仪器漂移对测定信号产生的影响。在优化的仪器条件下,取采样滤膜分别加入低、中、高浓度标准溶液进行测定,计算加标回收率。测定元素标准曲线的相关系数均优于0.9997,气溶胶样品中镉和铅测定的方法检测限分别为0.007 ng/m³和0.045 ng/m³,通过测定标准参考物质GBW(E)080212考察方法的准确性,测定值均在标准值范围内。镉和铅两种元素的加标回收率在94.6%~107.1%之间,测定的精密度在优于5%。**结论** 该方法精密度好、准确性好,简便、快速、灵敏,适用于大气中痕量元素镉、铅含量的测定。

关键词 电感耦合等离子体质谱; 大气; 镉; 铅

Study on Determination of Trace Elements Cd and Pb in the Atmosphere by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Abstract Objective The method of detecting trace elements cadmium and lead in the atmosphere by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry was established. **Methods** The trace elements cadmium and lead from atmospheric particulates adhered to the filter membrane were extracted by Ultrasonic leaching procedure. ¹¹⁵In and ²⁰⁴Tl were selected as the internal standards and the effect of matrix, interface and fluctuation of the instrument was overcome effectively. The concentrations of cadmium and lead in aerosol samples were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry under the optimized conditions of the instrument. The recoveries of standard addition were also tested.

Results The linearity of working curves of four elements was satisfactory and the coefficients were over 0.9997. The detection limit of the elements cadmium and lead was 0.007 ng/m³ and 0.045 ng/m³ respectively. The mean values of National Standard Reference Material GBW(E)080212 were in agreement with the certified values. The recovery rate of the method was 94.6%-107.1%, and the standard deviation was 1.2%-3.7%. **Conclusion** The established method of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry was simple, rapid, sensitive and good in the determination of trace elements cadmium and lead in the atmosphere.

Keywords ICP-MS; Atmosphere; Cadmium; Lead.

²基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BA119B01)资助

[†]作者简介: 作者简介: 陈曦,男,1983年生,助理研究员, E-mail: cdcchenxi@hotmail.com.

* 通讯联系人: 林少彬,男,1958年生,研究员,研究方向:环境化学.



前言

镉(Cd)是环境中常见的金属污染物之一,它是一种难于降解的重金属,易在机体内蓄积,已被美国毒理管理委员会(ATSDR)列为第6位危及人体健康的有毒物质^[1-3]。铅(Pb)是地壳中含量最多的重金属元素,在自然界以化合物状态存在,通过环境因素如食物、饮水、吸入的空气和粉尘等进入到人体。铅对机体无任何生理功能,是污染物中毒性很大并且以神经毒性为主的一种重金属元素,铅在体内半衰期长,对许多器官系统和生理功能均产生危害^[4]。目前空气中镉、铅常用的测定方法是原子吸收法。随着社会经济的发展,人们对环保和健康的要求日益重视,近年来环境污染事件的突发性和多样性对传统分析方法提出了更高要求。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)可用于试样中多种元素同时测定,具有分析速度快、灵敏度高等优点,分析痕量金属元素具有良好的准确度和精密度,能够更加快速准确测定环境样品中镉和铅的含量^[5-6],方法简单可靠,尤其在水质分析中应用较广,已经逐渐替代了上述元素的传统分析方法。

本文结合国内外相关标准及应用实例对空气中镉、铅两种大气污染物进行分析,研究了ICP-MS测定空气中有害痕量元素镉、铅的分析方法。采用超声浸提同时分离上述两种元素,对分析方法的检测限、准确度、精密度、加标回收率等指标进行方法学研究。结果表明:该方法精密度好、准确性好,快速、灵敏,适用于空气中镉、铅痕量元素同时分析测定。

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

硝酸:优级纯,BV—III级(北京化学试剂厂);试剂用水:高纯水,电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$;镉、铅标准贮备溶液:1000 $\mu\text{g/mL}$ (美国AccuStandard公司);In、Tl单标贮备液:1000 $\mu\text{g/mL}$ (美国AccuStandard公司);高纯氩气:纯度 $>99.99\%$;石英滤纸(孔径0.9 μm),美国Waterman公司。

电感耦合等离子体质谱仪,ELAN DRC II型(美国Perkin—Elmer Sciex公司),万分之一天平,DENVER T214型(德国赛得利斯公司),智能中流量颗粒物采样器,TH-150型(武汉天虹仪表有限责任公司)。

1.2 标准曲线的配制

用镉、铅单标溶液配制梯度浓度的混合标准溶液,内含5.00 $\mu\text{g/L}$ 的In、Tl内标溶液,1%硝酸介质。

1.3 样品采集

采样时,取烘干后恒重进行称量的石英滤膜,用镊子夹取滤膜,使粗糙面向上,平置于采样器滤膜夹上夹紧。采样进气口距地面约1.5m^[7],以0.1m³/min的流量采气144m³。采样完成后,用镊子夹取滤膜,尘面向内对折放入装有硫酸纸的滤膜盒中,密封送回实验室干燥器内保存。



1.4 样品预处理

取可吸入颗粒物采样滤膜 1/4 置于 50mL 刻度离心管底部，加入 20.0mL 5%硝酸溶液浸没截取的滤膜，拧紧离心管的螺旋盖，于通风橱里 70℃水浴超声浸提 3h^[8-10]。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 50mL 容量瓶中，以去离子水定容，振荡混匀，备用。取未采样滤膜同时制备样品空白。

根据实际样品含量，如样品中元素含量超过线性范围，可适当倍数稀释并以 1%硝酸定容至刻度于 10mL 容量瓶中，振荡混匀，备用。

1.5 样品测定

开机，优化仪器条件，用质谱调谐液调整仪器各项指标，仪器灵敏度、氧化物、双电荷、质量校正及分辨率等各项指标达到要求后，编辑测定方法、干扰方程及选择待测元素及内标元素，观测内标灵敏度，符合要求后，将试剂空白、标准系列、样品溶液、质控样品溶液依次分别测定。每测定一个样品依次用 1% HNO_3 和去离子水清洗进样系统。

以标准系列质量浓度为横坐标，计数值为纵坐标，绘制标准曲线，由工作站直接计算出被测溶液的浓度。

2 结果

2.1 采样滤膜的选择

目前滤料采样法采集气溶胶常用的滤膜包括玻璃纤维滤膜、石英纤维滤膜等，其金属本底含量(空白值)差别很大，直接影响样品分析结果的准确性。传统检测方法用于Cd和铅分析时多选用普通玻璃纤维滤膜。本文比较了普通玻璃纤维滤膜和石英纤维滤膜中镉和铅的本底值，结果表明石英纤维滤膜本底值远低于普通玻璃纤维滤膜(表1)，可以满足实验的要求，因此，实验选择石英纤维滤膜进行测定方法的研究。

表1 两种滤膜Cd和Pb的本底值测定

采样滤膜 (n=4)	滤膜质量 (mg)	Cd		Pb	
		C (μg/L)	W (μg/g滤膜)	C (μg/L)	W (μg/g滤膜)
玻璃纤维滤膜	374.9±1.7	0.34±0.15	0.181	10.6±3.3	5.66
石英滤膜	545.7±1.4	0.011±0.02	0.042	0.20±0.08	0.074

2.2 分离方法的选择

通常用于滤膜上金属元素提取的方法主要有酸消解法和超声浸提法^[8-10]，实验发现石英纤维滤膜通过微波消解(100℃, 5 min, 160℃, 20 min, 120℃, 10 min)不能够完全溶解，无法得到澄清溶液满足上机测定的要求，只能通过过滤或离心的方法分离消化液。本文从同一张采样滤膜上截取两份气溶胶样品，分别通过微波消解和 3h 超声浸提方法同时分离镉、铅并进行测定，考察超声浸提的提取效率，结果见表2。镉、铅提取效率分别为 95.4%和 86.5%，



分离效果与微波消解方法基本一致，且超声浸提提取稳定，操作方便，引入污染和干扰小，因此本实验选择超声浸提同时分离采样滤膜上的镉、铅。

表2 元素分离方法的比较 ($n=12$)

元素	硝酸浸提, W_1 ($\mu\text{g/g}$ 滤膜)	微波消解, W_2 ($\mu\text{g/g}$ 滤膜)	$W_1/W_2 \times 100$ (%)
Cd	0.85 ± 0.45	0.96 ± 0.58	95.4 ± 22.6
Pb	41.2 ± 13.7	50.0 ± 19.2	86.5 ± 20.6

2.3 仪器工作参数的选择

选择的优化仪器条件见表3。在此工作条件下， $1\mu\text{g/L}$ 的Mg、In、U灵敏度分别不低于6000、30000和40000，氧化物含量 (CeO/Ce) <0.03 ，双电荷干扰 (Ba^{2+}/Ba) <0.03 。

表3 仪器工作参数

参数	数值	参数	数值
射频功率	1100 W	样品提升量	1.0 mL/min
辅助气流量	0.84 L/min	扫描次数	150
载气流量	1.02 L/min	单峰停留时间	30 ms
等离子体气体流量	15.00 L/min	重复次数	3
分辨率(10% 峰高)	0.6 ~ 0.7 amu	分析时间	3 min

2.4 测量同位素及内标元素的选择

为了进一步消除同质异素的干扰，实验选择的同位素列于表4。

表4 测定同位素的选择

元素名称	镉	铅
质量数	114	208
丰度%	28.7	52.3
内标元素	^{115}In	^{204}Tl

2.5 标准曲线绘制

将镉、铅标准储备液配制成混合溶液，并以1% HNO_3 逐级稀释为0、0.02、0.04、0.10、0.20、0.40、1.00、2.00、4.00、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液，内标溶液浓度为5.00 $\mu\text{g/L}$ ，在优化的仪器条件下，采集空白及标准溶液系列，以标准系列质量浓度为横坐标，与内标的计数比值为纵坐标，绘制标准曲线，相关系数为0.999以上。

2.6 方法检出限

取未经采样的空白滤膜按照1.4进行处理后，对空白滤膜溶液进行连续11次测定，计算标准偏差 σ ，以三倍标准偏差对应的浓度作为测定检出限（表5）。气溶胶中元素镉和铅检测限分别为0.007 ng/m^3 和0.045 ng/m^3 。

表5 方法检出限

元素 ($n=11$)	Cd	Pb
样品溶液检测限, $\mu\text{g/L}$	0.020	0.130
方法检测限, ng/m^3	0.007	0.045

注：气溶胶测定方法检测限 (ng/m^3) = 检测溶液元素含量 ($\mu\text{g/L}$) $\times 50\text{ mL}/144\text{m}^3$



2.7 方法的准确性

本实验选用含有镉、铅的滤膜标准物质 (GBW(E)080212) 按照 1.4 进行样品处理后, 在优化的实验条件下采用 ICP-MS 测定镉、铅以考察元素浓度测定的准确度 (表 6)。7 次测定值的相对标准偏差均小于 2%, 误差在痕量分析允许范围内, 表明方法准确性良好。

表 6 国家标准物质 GBW(E)080212 测定结果

元素	标准值 ($\mu\text{g}/\text{张}$, $n=7$)	不确定度	测定平均值 ($\mu\text{g}/\text{张}$, $n=7$)	相对标准偏差 (%)
Cd	16.2	1.0	16.5	1.4
Pb	15.4	0.8	15.2	1.1

2.8 方法回收率

从 6 张独立采样的滤膜, 每张滤膜平行剪取 4 份气溶胶样品, 一份测定值作为本底, 向另外三份滤膜上滴加低、中、高浓度的镉和铅标准溶液进行回收率实验。按照 1.4 进行样品前处理, 并上机测定。结果见表 7。

表 7 方法回收率 ($n = 6$)

元素	样品含量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标测定值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	回收率%
Cd	3.07	1.25	4.37	101.6
		5.00	8.15	102.6
		10.0	13.2	104.2
Pb	5.60	5.0	11.0	107.1
		20.0	25.5	98.2
		40.0	45.3	94.6

由表中数据可知: 镉和铅的回收率在 94.6%~107.1% 之间, 参照 “实验室质量控制规范” 中检测方法确认的技术要求^[11], 本实验准确度较高。

2.9 方法精密度

根据样品中元素测定含量, 分别配制低、中、高浓度含量溶液进行精密度实验, 结果见表 8。

表 8 方法精密度

元素	浓度 梯度	测定值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)						均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	标准差	相对标准 偏差%
		1	2	3	4	5	6			
Cd	低	0.73	0.76	0.76	0.72	0.70	0.70	0.728	0.027	3.7
	中	3.7	3.65	3.71	3.66	3.67	3.82	3.70	0.062	1.7
	高	6.43	6.61	6.51	6.53	6.56	6.65	6.55	0.078	1.2
Pb	低	3.59	3.63	3.6	3.44	3.39	3.36	3.50	0.119	3.4
	中	17.3	17.2	17.6	17.6	17.6	18.1	17.6	0.314	1.8
	高	29.9	31.0	30.5	30.7	30.2	30.4	30.5	0.383	1.3

由表中数据可知: 线性范围内不同浓度 Cd 和 Pb 的测定精密度 RSD 均 < 5%。



3 讨论

3.1 仪器工作参数的选择

ICP-MS分析技术的干扰主要包括氧化物干扰、双电荷干扰、多原子离子干扰等,通过调谐仪器参数,可以降低这些干扰。射频功率、载气流量和采样深度是ICP-MS非常重要的参数。实验研究了不同功率及不同载气流量对测定灵敏度和精度的影响。结果表明,载气流量和辅助气流量增加,氧化物比例会增大,射频功率提高可以提高检测灵敏度。条件优化实验以灵敏度、背信比、待测元素氧化产率、测定精密度为考察指标,通过仪器设置的Tuning程序,对仪器进行了优化设置。

3.2 测量同位素及内标元素的选择

质谱干扰是ICP-MS测定中另外一个重要影响因素,主要来自同质异素重叠,多原子或加合物离子、双电荷离子以及难熔氧化物干扰。根据标准物的测定结果,对于每一种元素,应尽量选择无干扰且丰度较大的同位素进行测定^[10-12]。

当被测元素收到基体中其他共存元素的影响时,其信号受到抑制或增强,实验结果表明,随着基体浓度增加,对待测元素和内标元素的抑制作用越大^[13-14]。仪器的短期和长期漂移也对被测元素的分析信号产生影响,内标元素的加入,能对基体、仪器漂移进行补偿和校正。考虑到内标元素的选择应在电离电势及质量数方面尽可能接近被测元素,以确保其电离及质谱行为特征相似,实验中分别选择¹¹⁵In作为镉的校正内标,²⁰⁴Tl作为铅的校正内标。

3.3 国内外相关标准和研究比较

国内用于空气中镉和铅分析的标准检验方法——原子吸收法施行已经20余年,该方法是在当时的经济技术发展水平下提出的,已经逐渐不能适应现代经济、社会发展的需要。ICP-MS是20世纪80年代发展起来的分析技术,经过30年的发展历程,已渐趋成熟,由于其在微量及痕量元素分析中具有宽动态范围和多元素同时分析等优势,使得ICP-MS很快就广泛应用于环境、地质、材料、化工、医药、食品安全、生命科学及诸多发展活跃的学科领域。国外相关标准^[10-12]已经将ICP-MS作为大气样品中镉和铅等金属元素测定的标准方法,国内环境相关样品如生活饮用水和进口化妆品中镉和铅等金属元素标准检验方法中,ICP-MS因为其高灵敏度、低检测限和可以同时进行多元素测定,已经逐渐代替传统方法。

国外从1990s已经有研究采用ICP-MS用于空气样品中镉和铅等痕量元素的分析,并逐步发展成为空气中重金属污染物一项重要的研究技术。国内相关研究近年来也得到迅速的发展^[13-14]。随着仪器设备的普及和技术水平的提高,ICP-MS技术将会在大气中镉和铅等痕量金属元素分析中有更加广泛和深入的应用。

3.4 气溶胶样品分离效果

各种生产、生活活动导致大量污染物集中释放到空气中,多种污染物均以较高的浓度同时存在,并发生复杂的相互作用。大气复合污染的这些特征,决定了气溶胶样品化学成分的复杂性和多样性。本实验采用超声浸提的方法同时分离气溶胶样品中镉和铅,分离效果较好,



且超声浸提提取稳定, 操作方便, 引入污染和干扰小。

4 结论

本文建立了空气中有害痕量元素镉和铅的电感耦合等离子体质谱测定方法, 确定了最佳分析条件。在优化的实验条件下, 镉和铅测定的方法检测限分别为 0.007 ng/m^3 和 0.045 ng/m^3 , 镉和铅加标回收率在 94.6%~107.1%之间, 测定的精密度 RSD 均<5%。通过测定标准参考物质 GBW (E) 080212 考察方法的准确性, 测定值均在标准值范围内。方法精密度和准确度较高, 可以代替传统分析方法。

采用超声浸提程序提取滤膜采集的气溶胶样品, 操作方便, 具有引入污染和干扰少, 提取稳定等优点。试样溶液采用 ICP-MS 对元素镉和铅同时测定, 方法检测限低, 快速、灵敏, 适用于环境空气质量监测和突发事件的应急检测, 可以满足空气中痕量元素镉、铅同时分析测定要求。

参考文献

- [1] 钟格梅, 唐振柱. 我国环境中镉、铅、砷污染及其对暴露人群健康影响的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(6):562-565.
- [2] Winchester J W, Bi Mu tian. Fine and coarse aerosol composition in an urban setting: a case in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*. 1984, Vol. 18:1399-1409.
- [3] Frank Schaumann, Paul J. A. Borm, Andreas Herbrich, *et al*. Metal-rich Ambient Particles (Particulate Matter_{2.5}) Cause Airway Inflammation in Healthy Subjects[J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. 2004, Vol. 170:898-903.
- [4] 李金香, 邱启鸿, 辛连忠等. 北京秋冬季空气严重污染的特征及成因分析[J]. 中国环境监测, 2007, 23(2):89-94.
- [5] 戴树桂. 环境化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:12-13, 21-22, 48.
- [6] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:80-95.
- [7] 环保部标准. 环境空气质量监测规范(试行), 国家环保总局公告 2007 年第 4 号[E].
- [8] 高焰, 王东海, 林玉斌等. 空气颗粒物中铅、镉超声浸取原子吸收测定方法研究[J]. 中国环境监测, 2003, 19(4):36-37.
- [9] 苟勇, 陈子金. 大气颗粒物中痕量铅镉铜锌同时分离测定的直接火焰原子吸收法[J]. 现代预防医学, 2009, 36(10):1941-1942, 1949.
- [10] USA EPA. Standard Operating Procedure for the Determination of Metals In Ambient Particulate Matter Analyzed By Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS), 2005[E].



- [11] GB/T27404-2008, 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- [12] USA EPA. METHOD 6020A Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, 2007[E].
- [13] 包香春, 张翼明, 郝冬梅. ICP-MS 法测定氧化钨中铅、镉、汞、砷等有害元素[J]. 稀土, 2009, 30(2):71~73.
- [14] 廖可兵, 刘爱群, 聂西度. 大气颗粒物中微量金属元素的质谱分析[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(12):53-54.



电感耦合等离子体质谱法测定锑的含量

潘雷明 杨琳 周侃

浙江赞宇科技股份有限公司 浙江杭州 310009

摘 要 通过采用电感耦合等离子体质谱法测定样品中锑的浓度含量,建立了一整套检验方法,包括预处理和结果分析。方法检出限($n=11$, $k=3$)为 $0.09\mu\text{g/L}$,精密度($n=7$)为 2.03% ,回收率为 $95\%\sim 102\%$,线性良好,相关系数大于 0.999 ,方法准确、可靠、快速,适用于日常检测。

关键词 电感耦合等离子体质谱仪; 锑; 检出限; 精密度; 回收率

Inductively coupled plasma mass spectrometry determination of antimony content

PAN Lei-ming YAN Lin ZHOU Kan

Zhejaing Zanyu Technology Co., LTD 310009 China

Abstract By using inductively coupled plasma mass spectrometry determination in the sample of antimony concentration content, established a set testing method , Including pretreatment and result analysis 。 Methods detect limit ($n = 11$, $k = 3$) is 0.09 ug/L , Precision ($n = 7$) for 2.03% , Recovery is $95\% \sim 102\text{ percent}$, Linear good, correlation coefficient is greater than 0.999 , Methods accurate, reliable, rapid, suitable for daily detection.

Keywords Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) ; antimony; Detect limit; precision; recovery

中图分类号: R155.5

文献标识码: A

锑是工农业生产中应用广泛而又具有毒性的金属元素,随着锑及其他化合物的使用日益增多,锑对作业工人的危害也逐渐引起人们的重视^[1]。小剂量可导致人恶心、头晕和抑郁等症状,大剂量可致命。目前,锑的测定方法有分光光度法^[2]、原子荧光法、原子吸收法^[3,4]等。由于标准限量值低,常规的方法灵敏度及稳定性不足,难以满足检测要求。由于各国的科学家们已经联合解决了电感耦合等离子体与质谱仪结合时的一系列关键技术问题^[5-7],使得该方法得到广泛应用,本工作拟利用 ICP-MS 法解决其他检测方法测量灵敏度低,检测速度慢等问题。建立了一整套方法测定样品中锑的含量,并对其前处理方法进行优化,干扰因素进行分析^[8-10]。与原子荧光光度法进行对照比较。

基金项目: 赞宇基金 (Z2010-04)

作者简介: 潘雷明 (1982—), 男 (汉), 助理工程师, 本科, 主要从事原子光谱和质谱分析以及理化分析
E-mail: panleiming19820815@126.com



1 材料与方法

1.1 材料与试剂

硝酸（优级纯），高氯酸（优级纯），过氧化氢（30%）优级纯，液氩（纯度大于99.999%），氩气（纯度大于99.99%），Sb标准储备液1000mg/L，Sb标准使用液10mg/L，Rh标准储备液1000mg/L，Rh标准使用液10mg/L，罐头：市场购买，化妆品：市场上购买。

1.2 仪器与设备

Elan900 电感耦合等离子体质谱仪：美国Perkin Elmer；AFS3100 原子荧光光度计：北京海光仪器有限公司；ED54 DigiBlock 消解仪：Labtech；Xpress MARS 微波消解仪：美国CEM

1.3 实验条件

1.3.1 石墨消解条件

步骤1：预消解，120℃，3h；步骤2：消解160℃，4h；步骤3：赶酸180℃，2h

1.3.2 微波消解仪条件

表1 微波消解条件

Table1 Microwave digestion conditions

步骤	Power (W)	Power (%)	Ramp (min)	Parameter (℃)	Hold time (min)
1	800	100	5.00	120	2
2	800	100	5.00	170	10
3	800	100	5.00	190	20

1.3.3 质谱条件

等离子体：高频发射功率1000W，冷却气流速（Ar）14L/min，辅助气流速（Ar）0.8L/min，雾化气流速0.90L/min，试液提升量0.95mL/min；离子透镜电压：5.75Volts；蠕动泵转速：20r/min；分辨率：0.7amu；进样时间：30s；扫描次数：3次；双检测器电压（脉冲750V，模拟-1650V）

1.3.4 原子荧光光度计条件

负高压：280V；原子化高度：8mm；灯电流：80mA；载气流量：400mL/min；屏蔽气流量：900mL/min；读数时间：10s；延迟时间：1.0s

1.4 分析步骤

1.4.1 标准溶液配制

分别吸取锑标准使用液0.005，0.025，0.050，0.100，0.150，0.200，0.500，1.000mL到50mL容量瓶当中，各加Rh标准使用液0.050mL，同时做空白。得到锑浓度含量1，5，10，20，30，40，100，200μg/L的标准序列浓度曲线。

1.4.2 样品预处理

1.4.2.1 石墨湿法消解法



称取样品 0.5g 到消解管中, 加 10mL 硝酸, 1mL 高氯酸, 摇匀。按照 1.3.1 条件进行湿法消解。消解至澄清透明, 再赶酸至 1-2mL, 冷却后定容到 50mL 容量瓶中, 待测。

1.4.2.2 微波消解法

称取样品 0.2g 到消解管中, 加 8mL 硝酸, 1mL 双氧水, 摇匀。按 1.3.2 条件进行微波消解。冷却后放到电热板上加热赶酸至 1-2mL, 然后定容到 50mL 容量瓶中, 待测。

1.4.3 校准标准序列

以 Rh 做内标校正元素进行测定, 校正标液, 试剂空白中均含有 10ppb 的 Rh 内标溶液。以浓度为横坐标, 峰面积比值为纵坐标绘制标准曲线。得到曲线方程: $Y=0.000200884x$ 相关系数 $r=0.999942$, 斜率: 0.0415493, 由上可见锑在浓度范围 1~200ug/L 范围内线性良好。

2 结果与分析

2.1 消解试剂的选择

与 $\text{HNO}_3\text{-HCL}$, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 体系相比较, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 具有一定优越性, 由于盐酸和高氯酸中含有 Cl 离子, 而且 Cl 比 N 更容易电离, 易于其他分子结合形成分子团, 增加质谱干扰的复杂性^[11], 故选取 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系。

2.2 同位素的选择

锑有 121 和 123 两个同位素, 丰度各为 57.2% 和 42.8%, 选择同位素的原则: (1) 尽可能避开同质异位元素的质谱重叠区域; (2) 尽可能远离其他元素高丰度同位素可能生成的氧化物或氢氧化物干扰区域; (3) 在满足前两个原则的前提下, 尽可能选用被测元素的高丰度同位素。依照以上原则本实验选择 ^{121}Sb 作为被测同位素。

2.3 干扰因素

2.3.1 质谱干扰

^{123}Sb 受 ^{123}Te 的干扰, 这个可以通过仪器方程扣除: $-0.125884 \times \text{Te}125$ 。另外 ^{121}Sb 和 ^{123}Sb 还分别受到各自分子团的影响: ^{121}Sb 受 $^{93}\text{NbN}_2^+$ 干扰; ^{123}Sb 受 $^{91}\text{ZrO}_2^+$, $^{90}\text{ZrO}_2\text{H}^+$ 干扰。后两种干扰较小, 通过实验发现 100ug/L 的 Nb 和 Zr 产生的 ^{121}Sb 和 ^{123}Sb 的等效浓度均在 0.3ug/L 以下, 干扰较小, 可以不予校正。

2.3.2 非质谱干扰

非质谱干扰包括物理效应干扰和基体抑制干扰, 物理效应干扰包括记忆效应和接口效应, 测定高盐含量样品会造成记忆效应^[12~13], 影响仪器的检出限和精密度; 长时间测定高盐含量的样品会造成锥面的盐分堆积, 甚至锥孔的堵塞, 导致测定信号的下降, 方法稳定性变差^[14], 选用 Rh 做内标元素可以把非质谱干扰降到最低。

2.4 样品预处理方式的选择

通过表 2 的对比试验, 我们可以直观的看到微波消解法与湿法消解相比较, 具有稳定性



好、回收率高等优点。

2.5 仪器工作参数的选择

按照仪器操作规程进行仪器条件的优化,使用内含 $10\mu\text{g/L}$ 的Be、Co、In、U、Ba和Ce的混和调谐液调试仪器,使仪器的灵敏度达到最高,信号稳定,同时氧化物 $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 3\%$,双电荷 $^{138}\text{Ba}^{++}/^{138}\text{Ba} < 3\%$ 。

2.6 雾化器流量的选择

如图1所示雾化器流速在 0.9L/min 时信号值达到最大化并趋于稳定。

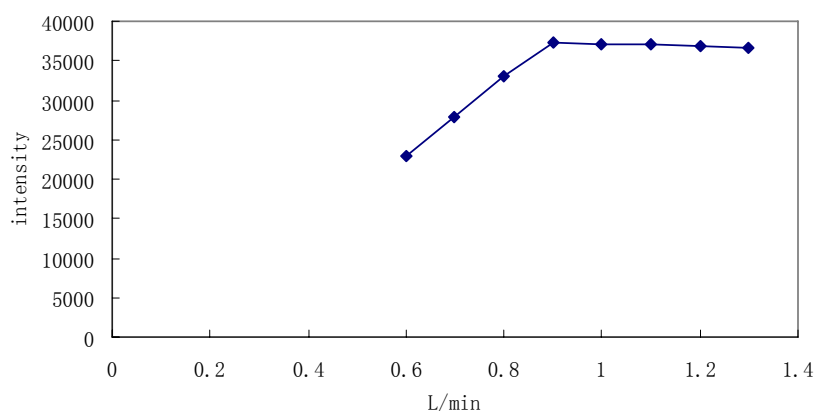


图1 雾化器流速对信号强度的影响

Figure 1 The influence of nebulizer gas flow on signal intensity

2.7 内标法与标准曲线法的比较

分别采用标准曲线法和内标法,将含量为 $1.00\mu\text{g/L}$ 的溶液每隔5分钟读数一次,计算精密度,结果见表2

表2 两种方法的精密度比较

Table2 Two kinds of the precision of the method for comparison

	无内标校正	Rh 内标校正
5min	1.01	1.02
10min	1.02	1.02
15min	1	1.03
20min	0.97	0.98
25min	0.92	0.99
30min	0.95	1.02
35min	0.9	0.98
40min	0.92	1.02
45min	0.89	0.98
50min	0.9	1.03
55min	0.88	1.01
平均值	0.94	1.01
标准偏差	0.051	0.021
相对标准偏差 RSD (%)	5.41	2.04



根据11 次检测结果的变化趋势以及RSD的对比我们可以发现，无内标校正的RSD远远高于Rh内标校正法，而且检测结果明显呈现逐渐下降趋势。这是由于长时间的进样，盐分在锥口周围堆积和电荷效应引起的干扰，在Rh内标校正作用下，RDS明显降低，而且11次检测结果并没有逐渐下降的趋势。

2.8 方法检出限和精密度

做 11 份酸试剂空白，酸体系为 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ，并取 3 倍 11 次空白读数的标准偏差为方法检出限。同时做 11 份样品进行消解，计算方法精密度。经测定湿法消解和微波消解的方法检出限 ($n=11, k=3$) 分别为 $0.12 \mu\text{g/L}$ 和 $0.09 \mu\text{g/L}$ 。取含量为 1.00mg/kg 的固体样品做精密度和回收率实验，结果见表 2

表 2 精密度 ($n=7$) 和回收率

Table 2 Precision ($n=7$) and recovery

	湿法消解 (mg/kg)	微波消解 (mg/kg)
1	0.88	0.98
2	0.92	1.01
3	0.86	0.97
4	0.96	0.96
5	0.80	0.98
6	0.89	0.95
7	0.92	0.96
精密度 (%)	5.77	2.03
回收率 (%)	89.0	97.3

2.9 ICP-MS 法与原子荧光法比较

同时用微波消解法处理含量为 1mg/kg 的固体样品，分别用 ICP-MS 法和原子荧光法^{【15】}测量它们的含量，结果见表 3。

表 3 原子荧光法与 ICP-MS 法的比较

Table4 The comparision of AFS and ICP-MS

	原子荧光法 (mg/kg)	ICP-MS 法 (mg/kg)
1	0.88	0.98
2	0.96	1.01
3	0.9	0.97
4	0.92	0.96
5	0.86	0.98
6	0.95	0.95
7	0.92	0.96
检出限	0.10	0.09
精密度	3.94	2.03
回收率	91.3	97.3



3 结论

本文通过以上实验从样品处理方式、仪器条件设置、标准曲线选择等方面着手,建立了一套数据可靠、测定快速、方法简便的铈检测方法,与原子荧光法相比,ICP-MS法具有检出限低,稳定性好,回收率高等优点,适用于大批量样品的检测。

参考文献

- [1] 霍学义. 铈冶炼工人生物材料中铈含量分析[J]. 工业卫生与职业病, 1995, 21(6): 375.
- [2] Hussain.M.F, Puri, B. K. , Bansal, R. K. , Analyst, 1984, 109, 1291
- [3] 林兴, 徐为民, 王世栋. 工作场所空气中铈的分光光度法测定[J]. 海峡预防医学杂志. 2005. 11(1): 39.
- [4] 郭家祥. 黄静. 石墨炉原子吸收测定生活饮用水及其水源水中的痕量铈的研究[J]. 中国测试技术, 2004, 30(4): 71—72.
- [5] Beauchemin, McLaren D J W, Bwrman S S, et al. Spectrochim Acta, 1987, 42B:467~490
- [6] Cantle J E. ICP Inf Newslwtt, 1984, 10:206~212
- [7] Douglas D J. Can Res, 1983, 16:55~60
- [8] Maria I G Severo, Arno H De Oliverria, Marie F G Loustalot, et al. Revista de Fisica Applicadae Instrumentacao, 2004, 17:1. 28~42
- [9] Christopher Ingle, Nicola Langford, Linda Harvey. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002, 17(11):1498~1501
- [10] Hieftije. Applied Spectroscopy, 1988, 37(2):85. 49~68
- [11] 戴特 A R, 格雷 A L. 电感耦合等离子体质谱分析的应用[M]. 李金英, 姚继军译. 北京: 原子能出版社, 1998. 。188~209
- [12] 刘晶磊, 童迎东, 章新泉. 中国稀土学报[J]. 1994, 12(1): 68
- [13] Tan S H, Horlick G, App spectrosc[J]. 1996, 50(4): 445
- [14] 王小茹. 电感耦合等离子体质谱应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:20~21
- [15] GB/T5009.137-2003 食品中铈的测定[S].



ICP-MS 测定钢中痕量元素 Al、B、Mn、Ti 和 Mo

丁美英 王宴秋 周景涛

内蒙古包钢集团公司技术中心, 内蒙古包头 014010

摘要: 建立了 ICP-MS 测定钢中硼、铝、钛、锰和钼等 5 个元素的分析方法。实验优化了仪器的工作参数, 选择了适合各元素测定的功率、雾化气、辅助气、冷却气等仪器条件, 讨论了基体效应等对测定元素信号的影响和消除。硼、铝等元素的质量浓度在 0~100ng/mL 范围内有良好的线性关系, 相关系数在 0.999 以上。Mn, Mo, Ti 的测定范围为 0.00001%~0.01%, Al 元素的测定范围为 0.0005%~0.01%, B 的测定范围为 0.0001%~0.01%。本方法准确、快速、简便, 能够满足现行科研和生产的要求。

关键词: ICP-MS ; 钢; 硼, 铝等多元素。

前言

钢中硼、铝等元素在钢中含量往往很低, 目前, 痕量元素的测定大都采用仪器法, 已报道的有使用电感耦合等离子体光谱法, 电感耦合等离子体质谱法, 原子吸收光谱法等测定痕量元素; 对于测定痕量元素电感耦合等离子体质谱仪具有最佳的性能, 如国标采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法可以测定含量为 0.0005% 的总铝和含量为 0.0002% 的总硼含量。本文采用直接溶样法、电感耦合等离子体质谱仪测定钢中硼、铝等元素, 取得良好效果。

1 实验部分

1.1 仪器与参数

ELAN DRC-e ICP-MS (美国 PE 公司)

采用 10 μ g/mL 的 Mg、In、Ba、Ce、U 混合标准溶液 (调谐溶液) 对质谱仪进行质量校正、分辨率调谐、透镜电压检测器校正等参数。利用仪器 Tuning 和 Optimize 功能, 优化得到仪器工作参数, 见表 1。

表 1: 仪器工作参数

项目	参数	项目	参数
功率	1100w	透镜电压	7.5V
等离子气流量	15L/min	采样锥	ϕ 1.1
辅助气流量	1.2L/min	截取锥	ϕ 0.9
载气流量	0.85L/min	扫描方式	跳峰
进样速度	1mL/min	重复次数	2

1.2 试剂

调谐溶液: 10 μ g/mL 的 Mg、In、Ba、Ce、U 混合标准溶液

N9300232 混合标准溶液: 10 μ g/mL 的 La、Ce 等元素。

N9300233 混合标准溶液 10 μ g/mL 的: Al、Cu、La、Ce 等元素。



N9300235 混合标准溶液：10 μ g/mL 的 B、Ti、La、Ce 等元素。

根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液：盐酸（ ρ 1.19g/mL，优级纯）；硝酸（ ρ 1.42g/mL，优级纯）；高氯酸（ ρ 1.67g/mL，优级纯）；氢氟酸（ ρ 1.15g/mL，优级纯）；高纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 钢中 TB、Mn、Al、Mo、Ti

称取 0.1000g 样品于 250mL 石英烧杯中，加入 6mL (1+1) HCL、HNO₃ 混酸，低温溶解，加 2mL 高氯酸继续溶解发烟至湿盐状，取下，加 6mL (1+1) HNO₃ 溶解盐类，移入 100mL 塑料容量瓶中，高纯水定容、混匀，采用 ICP-MS 测定。

1.3 工作曲线

于 7 个 100mL 塑料容量瓶中，分别加入 2mL 盐酸、0.5mL HClO₄，加入不同量的 Al、Mn、B 元素的标准溶液，配制成系列标准溶液，相当于 0.1000g 试样中含 Al、Mn、B 元素的质量分数为 0.00、0.00002、0.00005、0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.01%。采用等离子质谱法测定，以质量分数为横坐标，强度为纵坐标，分段绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 仪器测试条件的选择

用含有铝、硼等多种元素的混合标准溶液，依次进行了功率（900~1300）、雾化气流量（0.70~1.10）、等离子气流量（11~18）、辅助气流量（0.8~1.7）的条件实验。仪器测定条件为：功率 1100W、雾化气流量为 0.85L/min，等离子气流量 15 L/min，辅助气流量 1.2L/min。

2.2 同位素的选择

钢铁及部分合金钢中的 Ti、Mo 等元素易形成多原子离子，对痕量元素的测定干扰严重，对于不同的元素应认真判别质谱的干扰，选择适合测定的同位素，才能保证分析结果的准确。在质谱测定中，一般选择“丰度大、干扰小”的同位素进行测定，通过实验，本方法同位素的选择见表 2。

表 2：干扰状况及分析同位素的选择

元素	选择同位素	主要干扰
B	10.0129	
Al	26.9815	BO, CN, BeO
Ti	46.9518	N ₂ O, PO, SiO, CCl, Zr ⁺⁺
Ti	48.9479	CCl, PO, SO, CaH, HS ₂ O
Al	26.9815	BO, CN, BeO
Mo	94.9058	BrO
Mo	96.9058	BrO
Mn	54.9381	ArN, HC ₁₀ , C ₁₀



2.3 内标元素的选择

资料介绍,随着被分析元素质量数的增加,被分析元素质谱信号波动的 RSD 值逐渐减小。即测定中,重元素的精密度要比轻元素的精密度高,在我们的实验中也得到了证实(随着测定时间的增加,测定值逐渐减小)。我们采用内标元素

对仪器的漂移进行校正,内标元素选择与被测元素质量接近,在同时进行多元素的测定时,应用双内标或多内标元素效果更好。选择质量数尽可能接近的元素对做双内标。本方法采用一定量的 Be、Sc 为内标元素。结果表明,在测定中起到稳定作用。

2.4 铁基体的干扰

在若干份 5ng/mL、20ng/mL 的铝、硼等多元素的标准溶液中,分别加入 0、0.2mg/mL、0.4mg/mL、0.6mg/mL、0.8mg/mL、1mg/mL 的高纯铁标液,采用等离子质谱法测定,被测元素的回收率在 95~105% 范围内,即测定体系中 1mg/mL 以下的铁基体对所有测定元素无显著干扰。

2.5 溶样酸的选择

称 0.1000g 普碳钢、低合金钢、中合金钢、不锈钢等若干份,分别加入 A (HCl+HNO₃=1+1) 8mL, B (HCl+HNO₃=1+1) 6mL、1~2mLHF, C (HNO₃+H₂O=1+1) 14mL、2mLHF, D (HCl+HNO₃=1+1) 6mL、2mLHClO₄ 四种混酸,低温溶解,结果见表 3。

表 3: 不同混酸溶样情况 %

样品	元素	参考值	混酸 A	混酸 B	混酸 C	混酸 D	备注
GBW-01327	TB	0.0010	/	/	/	0.0011	
GBW-01303	Als	0.0007	/	/	/	0.00073	
CRM 097-1	Mn	0.0064	/	/	/	0.0058	
高碳轴承钢	Mo	0.010	/	0.098	/	0.0104	
生铁	Ti	0.0104	/	0.0107	0.0097	0.0105	
不锈钢	Ti	0.0018	0.0014	/	0.0024	/	

结果表明:采用 6mL (1+1) HCL、HNO₃ 及 2mLHClO₄ 混酸可完全溶解样品。

2.6 工作曲线、相关系数、方法的检出限和测定范围

采用 1.3 所配置的系列标准溶液,以各元素的质量百分数为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制系列工作曲线,各元素测定的相关系数均在 0.999 以上。按实验方法制备空白溶液,将空白溶液测定十次,计算标准偏差,3 倍的标准偏差即为测定元素的检出限,10 的检出限即为检出下限。各元素的检出限 Al 0.00005%, B 0.00001%, Mn 0.000001%, Ti 0.000001%, Mo 0.000001%。按工作曲线进行回收率的测定,结合回收率实验及标准样品的准确度实验数据,确定了本方法的测定范围:Al 0.0005%~0.01%, B 0.0001%~0.01%, Mn 0.00001%~0.01%, Ti 0.00001%~0.01%, Mo 0.00001%~0.01%,。

3 样品分析



3.1 精密度试验、准确度的测定

分别采用钢铁标准样品，按实验方法进行精密度、准确度试验，结果见表 4。

表 4 精密度和回收率 (n=8)

Table 4 Precision and Recovery %					
元素 Element	认定值 Certified	相对标准偏差 RSD	标准加入量 Added	测定值 Fonnd	回收率 Recovery
Al (标钢)	0.0005	15.39	0.0005	0.00105	105
B (标钢)	0.0005	8.42	0.0005	0.00102	102
Ti (标钢)	0.0004	13.92	0.0005	0.00087	98
Mo (标钢)	0.0003	13.12	0.0005	0.00081	100
Mo (标钢)	0.0008	2.23	0.0005	0.00135	102
Mn (标钢)	0.001	9.00	0.0005	0.00145	96.7
高纯铁 Mn	<0.0001		0.0005	0.00048	96

4 结论

建立了等离子质谱法测定钢中铝、硼等元素含量的方法, 测定范围 Al 0.0005%~0.01%, B 0.0001%~0.01%, Mn 0.00001%~0.01%, Ti 0.00001%~0.01%, Mo 0.00001%~0.01%, 铝等元素的测定相对标准偏差小于 16%, 方法精密度好, 利用标准样品进行测定, 获得了准确的结果, 本方法准确、简便、快速。

参考文献

- [1] 王小如 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 8.
- [2] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 11.
- [3] 尹明, 李冰译, 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997. 88.
- [4] 孙靖 质谱学报. 第 20 卷, 第 3, 4.



ICP-MS 测定钢中 La、Ce、Pr、Nd 和 Sm

丁美英 郝英 王宴秋

内蒙古包钢集团公司技术中心, 内蒙古包头 014010

摘 要 建立了 ICP-MS 测定钢中镧、铈、镨、钕、钐的分析方法。实验优化了仪器的工作参数, 选择了适合各元素测定的功率、雾化气、辅助气、冷却气等仪器条件, 讨论了基体效应等对测定元素信号的影响和消除。镧、铈等元素的质量浓度在 0~100ng/mL 范围内有良好的线性关系, 相关系数在 0.999 以上。

La, Ce, Pr, Nd, Sm 的测定范围为 0.00001%~0.01%。

关键词 ICP-MS; 钢; 镧, 铈等元素。

前言

稀土对钢质有净化作用, 稀土在钢中的含量很低, 但对钢的性能影响极大。因此, 准确测定钢中稀土含量, 对冶炼工艺和研究稀土在钢中的作用机理非常重要。目前, 测定钢中稀土主要采用 ICP-OES、ICP-MS 及光度法。本文采用 ICP-MS 进行钢中镧、铈、镨、钕、钐测定, 方法准确、快速、简便。

1 实验部分

1.1 仪器与参数

ELAN DRC-e ICP-MS (美国 PE 公司), ICP-MS 仪器的工作参数直接影响待测元素的单电荷离子强度和可能产生干扰的氧化物、硫化物等多原子离子强度。为此, 在进行测定之前, 首先采用 10 μ g/mL 的 Mg、In、Ba、Ce、U 混合标准溶液 (调谐溶液) 对质谱仪进行质量校正、分辨率调谐、透镜电压检测器校正等参数。利用仪器 Tuning 和 Optimize 功能, 优化得到仪器工作参数, 见表 1。

表 1: 仪器工作参数

项目	参数	项目	参数
功率	1100w	透镜电压	7.5V
等离子气流量	15L/min	采样锥	ϕ 1.1
辅助气流量	1.2L/min	截取锥	ϕ 0.9
载气流量	0.85L/min	扫描方式	跳峰
进样速度	1mL/min	重复次数	2

1.2 试剂

调谐溶液: 10 μ g/mL 的 Mg、In、Ba、Ce、U 混合标准溶液

N9300232 混合标准溶液: 10 μ g/mL 的 La、Ce 等元素。

N9300233 混合标准溶液 10 μ g/mL 的: Al、Cu La、Ce 等元素。



N9300235 混合标准溶液：10 μ g/mL 的 B、Ti La、Ce 等元素。

根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液：盐酸（ ρ 1.19g/mL，优级纯）；硝酸（ ρ 1.42g/mL，优级纯）；高氯酸（ ρ 1.67g/mL，优级纯）；氢氟酸（ ρ 1.15g/mL，优级纯）；高纯水。

1.2 实验方法

称取 0.1000g 样品于 100mL 钢铁容量瓶中，加入 6mL (1+1) HCL、HNO₃ 混酸，低温溶解，取下，高纯水定容、混匀，采用等离子质谱法测定。

1.3 工作曲线

于 7 个 100mL 塑料容量瓶中，分别加入 6mL (1+1) HCL、HNO₃ 混酸，加入不同量的 La、Ce 等元素标准溶液，配制系列标准溶液，相当于 0.1000g 试样中含 La、Ce 等元素质量分数为 0.00、0.00002、0.00005、0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.01%。采用等离子质谱法测定，以质量分数为横坐标，强度为纵坐标，分段绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 仪器测试条件的选择

用含有 La、Ce 等元素的混合标准溶液，依次进行了功率（900~1300）、雾化气流量（0.70~1.10）、等离子气流量（11~18）、辅助气流量（0.8~1.7）的条件实验。综合考虑，仪器测定条件为：功率 1100W、雾化气流量为 0.85L/min，等离子气流量 15 L/min，辅助气流量 1.2L/min。

2.2 同位素的选择

钢中 La、Ce、Pr、Nd、Sm 有多个同位素，选择适合测定的同位素，能保证分析结果的准确。在质谱测定中，一般选择“丰度大、干扰小”的同位素进行测定，通过实验，本方法选择无干扰 La 138.906, Ce 139.905, Pr 140.907, Nd 145.913、144.912、142.91, Sm 146.915、148.917 的同位素。

2.3 内标元素的选择

高浓度的铁基体容易在采样锥和截取锥接口处析出盐类，从而使锥的孔径发生变化，导致信号漂移，为此选用质量数非常接近的 Cs 作为内标元素，结果表明，在大批样量的测定中起到稳定作用。

2.4 铁基体的干扰

在若干份 5ng/mL、20ng/mL 的 La、Ce 等元素的标准溶液中，分别加入 0、0.2g/mL、0.4mg/mL、0.6mg/mL、0.8mg/mL、1mg/mL 的高纯铁标液，采用等离子质谱法测定，被测元素的回收率在 95~105% 范围内，即测定体系中 1mg/mL 以下的铁基体对所有测定元素无显著干扰。

2.5 溶样酸的选择



称 0.1000g 普碳钢、低合金钢、中合金钢、不锈钢等若干份，分别加入 A ($\text{HCl}+\text{HNO}_3=1+1$) 8mL, B ($\text{HCl}+\text{HNO}_3=1+1$) 6mL、1~2mLHF, C ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}=1+1$) 14mL、2mLHF, D ($\text{HCl}+\text{HNO}_3=1+1$) 6mL、2mLHClO₄ 四种混酸，低温溶解，结果见表 2。

表 2 不同混酸溶样情况 %

样品	元素	参考值	混酸 A	混酸 B	混酸 C	混酸 D
标钢 (薄板厂)	Ce	0.0006	0.00055	0.00061	0.00053	0.00057
合金钢	RE	0.0065	0.0068	0.0063	0.0062	0.0069
合金钢	RE	0.0070	0.0069	0.0071	0.0070	0.0068

可见，四种酸均能溶解样品，本文采用 6mL (1+1) HCL、HNO₃ 混酸溶解样品。

2.6 工作曲线、相关系数、方法的检出限和测定范围

采用 1.3 所配置的系列标准溶液，以各元素的质量百分数为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制系列工作曲线，各元素测定的相关系数均在 0.999 以上。按实验方法制备空白溶液，将空白溶液测定十次，计算标准偏差，3 倍的标准偏差即为测定元素的检出限，10 倍的检出限即为检出下限，各元素的检出限为 La 0.000001%、Ce 0.000001%、Pr 0.000001%、Nd 0.000001%、Sm 0.000001%。

3 样品分析

3.1 精密度试验、准确度的测定

分别采用钢铁标准样品，按实验方法进行精密度、准确度试验，结果见表 3。

表 3 精密度和回收率 (n=8)

Table 3 Precision and Recovery %

元素 Element	认定值 Certified	相对标准偏差 RSD	标准加入量 Added	测定值 Fonnd	回收率 Recovery
La	0.0006 (标值)	2.28	0.0005	0.0012	101
Ce	0.001 (标液)	3.44	0.0005	0.00155	102
Pr	0.001 (标液)	1.37	0.0005	0.00143	95.5
Nd	0.001 (标液)	2.53	0.0005	0.00155	103
Sm	0.001 (标液)	2.41	0.0005	0.00145	97
标钢	0.0006			0.00055	
标钢 Σ RE					
标钢 Σ RE	0.004			0.0036	
标钢 Σ RE	0.0065			0.0068	
标钢 Σ RE	0.0070			0.0072	
标钢 La	0.0080			0.0082	
高纯铁 Ce	<0.0001		0.0005	0.00052	96
标钢 Pr	0.0006		0.0005	0.00115	104
高纯铁 Nd	<0.0001		0.0005	0.00049	98
高纯铁 Sm	<0.0001		0.0005	0.00049	98
	<0.0001		0.0005	0.000495	99



4 结论

建立了等离子质谱仪测定钢中 La、Ce、Pr、Nd、Sm 量的方法, 测定范围 La 0.00001%~0.01%, Ce 0.00001%~0.01%, Pr 0.00001%~0.01%, Nd 0.00001%~0.01%, Sm 0.00001%~0.01%, 元素的测定相对标准偏差小于 4%, 方法精密度好, 利用标准样品进行测定, 获得了准确的结果, 本方法简便、快速, 可以用于钢铁中 La、Ce 等元素的准确测定。

参考文献

- [1] 王小如, 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 8.
- [2] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 11.
- [3] 尹明, 李冰译, 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997. 88.
- [4] 孙-靖, 质谱学报. 第 20 卷, 第 3, 4 期.



电感耦合等离子体质谱法测定硅铁中的杂质元素

亢德华 于媛君 顾继红 杨丽荣 王铁

鞍钢股份有限公司技术中心, 辽宁鞍山, 114009

摘 要 在对仪器工作参数进行优化基础上, 利用标准加入法克服基体效应, 建立了电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 直接同时测定硅铁中的 Cr、Cu、Ni、V、Co、Mg、B、Sn 微量或痕量杂质元素的方法。实验结果表明, 方法的检出限为 $0.03 (\text{Sn}) \mu\text{g/L}$ - $0.45 (\text{B}) \mu\text{g/L}$, 回收率为 80.0%-115.0%, 相对标准偏差 (RSD) 小于 7.8%, 该方法快速, 准确, 测定硅钢中这些痕量杂质, 结果满足要求。

关键词 电感耦合等离子体质谱法; 硅铁; 杂质元素

Determination of trace element contents in ferrosilicon by ICP-MS

KANG De-hua YU Yuan-jun GU Ji-hong YANG Li-rong WANG Tie

Technology Center of Ansteel Co.Ltd. Liaoning Anshan, 114009

Abstract In this paper, the method of the determination of Cr, Cu, Ni, V, Co, Mg, B, Sn in ferrosilicon by ICP-MS was established, the standard addition method was used to remove the matrix interferences, and the condition of the optimal work parameters was found. The results indicate that: the detection limits are between $0.03 (\text{Sn}) \mu\text{g/L}$ - $0.45 (\text{B}) \mu\text{g/L}$, the recovery ratios are between 80.0%-115.0%, the RSD is lower than 7.8%, and the method is fast, accurate, and can meet the needs of the determination of trace elements in ferrosilicon.

Keywords ICP-MS; Ferrosilicon; Impurity elements;

硅铁材料是应用较广泛的一种原材料, 在炼钢工业中用作脱氧剂和合金剂, 铸铁工业中用作孕育剂和球化剂, 铁合金生产中用作还原剂^[1], 其化学成分直接影响到它的使用性能, 为保证材料的质量, 建立准确的分析方法是必要的。对硅铁中微量或痕量元素的测定, 有 X-射线荧光光谱法^[2-3] 和电感耦合等离子体发射光谱法^[4-5] 等。近年来随着我国硅铁材料的大量出口, 为了对其质量进行监控, 常常需要对硅铁中的 Cr、Cu、Ni、V、Co、Mg、B、Sn 等痕量元素进行检测, 当涉及痕量元素的测定时, 无论 X-射线荧光光谱法还是电感耦合等离子体原子发射光谱法在检出限与灵敏度方面都要逊于电感耦合等离子体质谱法。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的新型分析技术, 被认为是痕量或超痕量元素分析最有力的技术, 该技术具有谱图简单、检出限低、线性动态范围宽、快速多元素同时分析等优点^[6], 能适应复杂体系的痕量或超痕量元素分析, 这些特点非常有利于 ICP-MS 在冶金分析中的推广应用。本文仪器工作参数优化基础上, 利用标准加入法克服基体效应, 建立了电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 直接同时测定硅铁中的 Cr、Cu、Ni、V、Co、Mg、



B、Sn 微量或痕量杂质元素的方法，该方法快速，准确。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

PerkinElmer SCIEX 公司 ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪；Speedwave MSW3+微波消解仪(德国 BERGHOF 公司)；Arium 611DI 超纯水器（德国 Sartorius 公司）；BSB-939-IR 酸纯化器(德国 BERGHOF 公司)。

1.1.2 试剂

高纯硝酸（北京化工厂）；元素储备液：Cr、Cu、Ni、V、Co、Mg、B 单元素标准溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ），Sn 单元素标准溶液（500 $\mu\text{g/mL}$ ）（北京纳克分析仪器有限公司）；

混合标准溶液：用 1% HNO_3 作为介质利用逐级稀释的办法配制成这些元素的混合标准溶液（1.00 $\mu\text{g/mL}$ ），贮存于聚乙烯塑料瓶中；调谐溶液：10.0 $\mu\text{g/L}$ Mg、In、Ba、Ce、U（1% HNO_3 ，PerkinElmer 公司提供）。

1.2 仪器工作参数

ICP-MS 仪器的工作参数直接影响测定灵敏度和精密度，在进行测定之前，利用仪器 Tuning 和 Optimize 功能，采用 10 $\mu\text{g/L}$ 的 Mg、In、Ba、Ce、U 混合溶液，对仪器载气流量、冷却气流量、辅助气流量、透镜电压、ICP RF 功率等工作参数进行最佳化调整。通过试验优化得到仪器工作参数如表 1 所示：

表 1 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of instrumentation	
参数名称 (Parameters name)	数值 (Values)
RF 功率 RF power (W)	1100
冷却气流量 Coolant gas flow (L/min)	15.00
辅助气流量 Auxiliary gas flow (L/min)	1.20
载气流量 Nebulizer gas flow (L/min)	0.95
进样速度 Sample uptake rate (mL/min)	1.0
透镜电压 Lens voltage (V)	8.5
采样锥 Sampling cone (mm)	Nickel ϕ 1.1
截取锥 Skimmer cone (mm)	Nickel ϕ 0.9
初始灵敏度 Initial sensitivity (cps)	2×10^5 (10 $\mu\text{g/L}$ In)
扫描方式 Scanning mode	Peak hopping
重复次数 Replicates	3
RPq	0.25
RPa	0.00

1.3 试样处理和工作曲线绘制

称取 0.100 0 g 硅铁标准样品四份分别置于 4 个 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用少许水



润湿，加入 5 mL 高纯 HNO_3 ，滴加 2 mL 高纯 HF (1+1)，置于电热板上低温加热分解，至试样完全溶解后，转入 100 mL 塑料容量瓶中，分别加入 0, 0.25 mL, 0.5 mL, 1.0 mL $10.0 \mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液后用蒸馏水定容，摇匀，采用标准加入法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的优化

2.1.1 雾化气流量的优化

雾化气流量是一个关键的操作参数，过大的流量导致等离子体冷却，降低离子化效率，增加分子离子的形成，过小的流量降低元素的引进速率，减小元素离子信号灵敏度，增加双电荷离子的生成。利用 $10 \mu\text{g/L}$ 的 Mg 、 In 、 Ce 、 Pb 和 U （介质为 $0.5\%\text{HNO}_3$ ）进行雾化气流量的优化，通过考察 In (114.904) 的最大强度来选择最佳值，过程如图 1 所示，最优值为 0.95 L/min 。

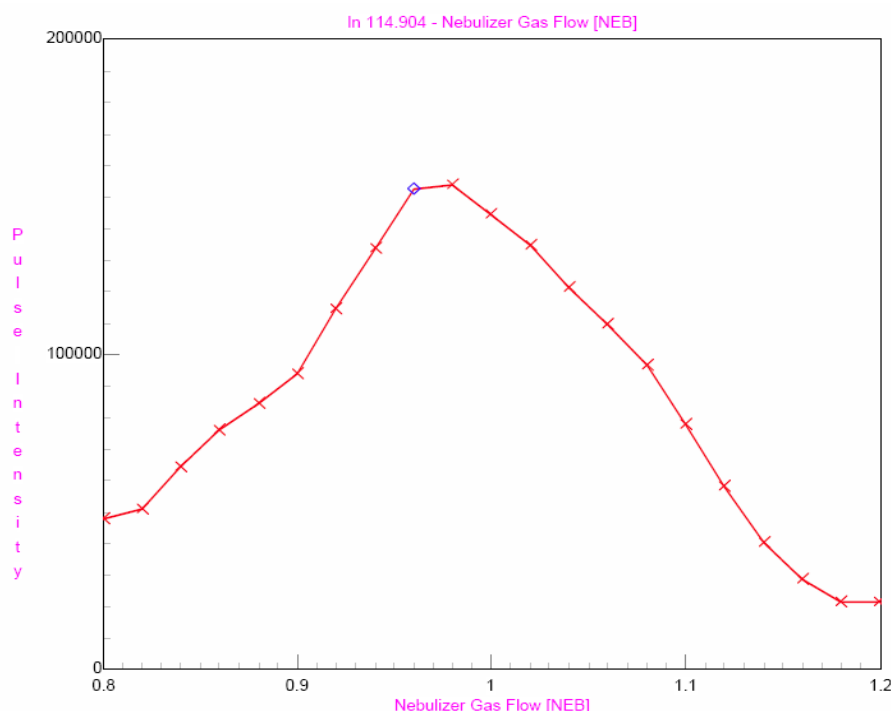


图 1 雾化气流量的优化

Fig.1 The optimization of nebulizer gas flow

2.1.2 自动透镜校准

使用 ELAN 的自动透镜功能可以允许透镜扫描与四极质量扫描同步进行，动态调整透镜来达到最优的设置，使得分析灵敏度和精度都大大提高，同时减小了基体效应。利用 $10 \mu\text{g/L}$ 的 Be 、 Co 、 In （介质为 $0.5\%\text{HNO}_3$ ）来进行自动透镜的校准，校准结果如图 2 所示：

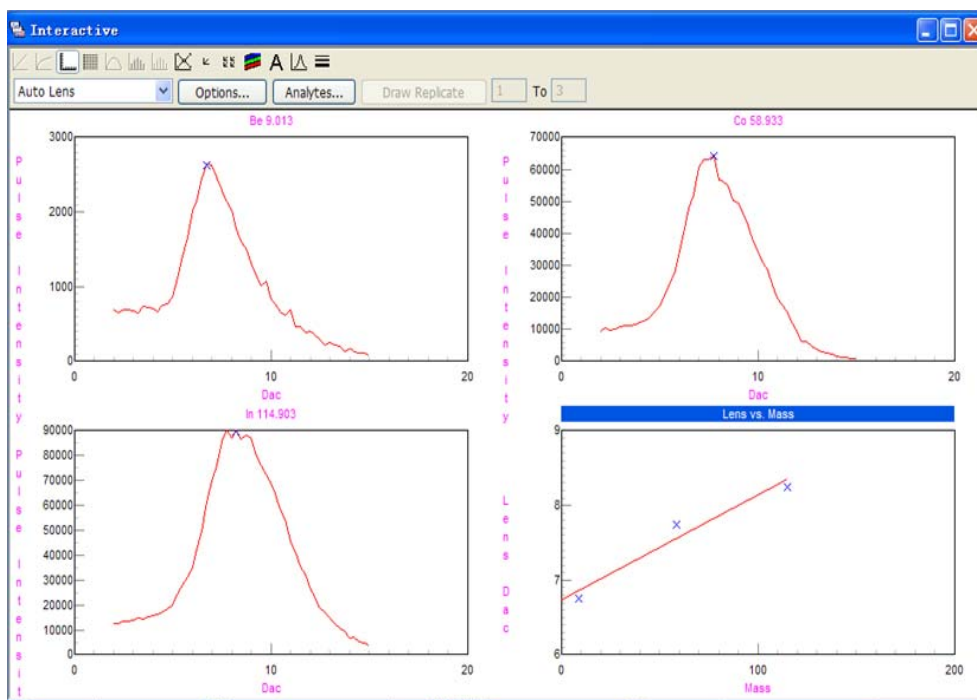


图 2 自动透镜的校准

Fig.2 The calibration of auto lens

另外射频发生器是将交流功率转换成射频功率的部件,优化射频发生器的功率可以达到最有效地与等离子体耦合,辅助气流量、冷却气流量等参数也不同程度地影响着仪器性能,对这些工作参数的优化结果见表 1 所示。

2.2 测量同位素的选择

ICP-MS 技术中潜在的谱干扰较多也较复杂,对于不同的分析对象仔细地判别谱干扰以选择合适的测定同位素,才能保证分析结果准确可靠。测量同位素选择的一般原则是“丰度大、干扰小”,本试验中测定元素主要同位素潜在干扰及选择同位素如表 2 所示。

表 2 主要同位素潜在干扰

元素 Element	同位素	潜在干扰	测量同位素
B	^{10}B (19.9)	$^{20}\text{Ne}^{++}$, F^{++}	
	^{11}B (80.1)	^{10}BH , Na^{++}	*
	^{24}Mg (78.99)	$^6\text{Li}^{18}\text{O}$, $^{23}\text{Na}^1\text{H}$, $^{47}\text{Ti}^{++}$, $^{48}\text{Ti}^{++}$, $^{48}\text{Ca}^{++}$	*
Mg	^{25}Mg (10.00)	$^9\text{Be}^{16}\text{O}$, $^7\text{Li}^{18}\text{O}$, $^{50}\text{Ti}^{++}$, $^{50}\text{Cr}^{++}$, $^{50}\text{V}^{++}$, $^{51}\text{V}^{++}$	
	^{26}Mg (11.01)	$^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$, $^9\text{Be}^{17}\text{O}$, $^{52}\text{Cr}^{++}$, $^{51}\text{V}^{++}$	
V	^{50}V (0.25)	Cr, Ti, ArC, CCl, HSO, SO, ArN	
	^{51}V (99.75)	ClO, HSO	*
Cr	^{52}Cr (83.79)	$^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^1\text{H}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	*
	^{53}Cr (9.50)	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^{36}\text{S}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$	
Ni	^{58}Ni (68.08)	^{58}Fe , $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$	



	⁶⁰ Ni (26.22)	⁴⁴ Ca ¹⁶ O	*
	⁶³ Cu (69.17)	³¹ P ¹⁶ O ₂ , ⁴⁷ Ti ¹⁶ O	*
Cu	⁶⁵ Cu (30.83)	³¹ P ¹⁷ O ₂ , ³³ S ¹⁶ O ₂ , ⁴⁹ Ti ¹⁶ O, ¹³⁰ Ba ⁺⁺	
Co	⁵⁹ Co (100)	⁴³ Ca ¹⁶ O	*
	¹¹⁸ Sn (24.22)	MoO, U ⁺⁺	
Sn	¹²⁰ Sn (32.58)	Te	*

2.3 方法的检出限:

在优化的试验条件下,用试剂空白溶液(5% HNO_3)连续测量11次,其测量结果标准偏差3倍所对应的浓度值即为方法的检出限,见表3:

表 3 方法的检出限 / $\mu\text{g/L}$

元素 Element	B	Mg	V	Cr	Ni	Cu	Co	Sn
检出限 Detection limit	0.45	0.09	0.06	0.24	0.24	0.14	0.03	0.03

2.4 准确度和精密度试验、加标回收率试验

2.4.1 准确度和精密度实验

选择国家或行业级标准物质,YSB 14602-2001、GBW 01432 和 GBW 01433 采用上述试样处理方法,分别进行 6 次分析,结果如表 4 所示:

表 4 标准物质分析结果

样品编号	同位素	认定值/%	测定平均值/%	RSD/%
YSB 14602-2001	¹¹ B	0.0032	0.0031	1.8
	²⁴ Mg	0.0072	0.0070	2.1
	⁵¹ V	0.0014	0.0015	5.4
	⁵² Cr	0.0033	0.0032	2.3
	⁶⁰ Ni	0.0031	0.0031	0.8
	⁶³ Cu	0.030	0.029	1.2
	⁵⁹ Co	0.0016	0.0015	3.4
	¹²⁰ Sn	0.0004	0.0004	4.9
GBW01432	¹¹ B	0.0029	0.0028	2.2
	²⁴ Mg	0.0051	0.0050	2.6
	⁵¹ V	0.0024	0.0024	4.6
	⁵² Cr	0.0053	0.0052	1.8
	⁶⁰ Ni	0.035	0.0342	0.7
	⁶³ Cu	0.049	0.0484	1.4
	⁵⁹ Co	0.0031	0.0031	1.5
	¹²⁰ Sn	0.0003	0.0003	4.3
GBW01433	¹¹ B	0.0032	0.0030	1.6
	²⁴ Mg	0.0068	0.0065	2.3
	⁵¹ V	0.011	0.0115	3.5
	⁵² Cr	0.014	0.0143	1.9



^{60}Ni	0.0063	0.0061	0.9
^{63}Cu	0.060	0.0594	1.4
^{59}Co	0.0047	0.0046	2.4
^{120}Sn	0.0004	0.0004	3.6

2.4.2 回收率试验

在一个编号为 YSB 14602-2001 的标准样品中加入不同体积的 $10.0 \mu\text{g/mL}$ 待测元素混合标准溶液, 进行加标回收实验, 回收率在 90%-110%。

3 结论

利用电感耦合等离子体质谱法测定硅铁中的Cr、Cu、Ni、V、Co、Mg、B、Sn杂质元素, 选择合适的同位素减少质谱干扰, 采用标准加入法克服基体效应, 通过回收率试验、精密度试验, 证明该方法准确、快速, 测定硅铁中这些杂质元素, 结果满足要求。

参考文献

- [1] 侯列奇, 李洁, 王树安 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅铁材料中10种微量元素[J]. 冶金分析, 2008, 28 (1): 52-54.
- [2] 徐文荣. 粉末压片XRFS法快速测定硅铁合金中主要元素[J]. 福建分析测试, 2002, 11 (3): 1624-1625.
- [3] 鲍希波. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定硅铁合金中主次元素[J]. 冶金分析, 2010, 30 (5): 14-18.
- [4] 刘先国, 方金东. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅铁中微量元素[J]. 岩矿测试, 2002, 21 (3): 63-65.
- [5] GB/T 24194-2009 《硅铁 铝、钙、锰、铬、钛、铜、磷和镍含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》[S].
- [6] 姚继军编译. ELAN 系列 ICP-MS 培训手册[M]. 99-101.



ICP-MS 测定钢中铌

丁美英

内蒙古包钢集团公司技术中心，内蒙古包头 014010

摘 要 建立了 ICP-MS 测定钢中铌的分析方法。实验优化了仪器的工作参数，选择了适合测定的功率、雾化气、辅助气、冷却气等仪器条件，讨论了基体效应等对测定元素信号的影响和消除。铌的质量浓度在 0~100ng/mL 范围内有良好的线性关系，相关系数在 0.999 以上。测定范围为 0.00001%~0.01%。

关键词 ICP-MS；钢；铌。

铌作为钢中的一种合金元素可使钢的晶粒细化，降低钢的过热敏感性及回火脆性。铌可改善钢的焊接性能，提高耐热钢的强度和抗蚀性等。目前，钢中铌主要采用光度法、ICP-OES 等方法进行测定。当钢中铌的残留量很低时，ICP-OES 等方法测定有一定的难度，本文采用 ICP-MS 测定钢中痕量铌取得较好的效果。

1 实验方法

1.1 主要仪器和试剂

ELAN DRC-e ICP-MS（美国 PE 公司），铌、铈标准储备溶液（国家标准物质研究中心）：1000mg/mL；根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液；硝酸（ ρ 1.42g/mL，优级纯）；氢氟酸（ ρ 1.15g/mL，优级纯）；盐酸（ ρ 1.19g/mL，优级纯）高纯水。

1.2 仪器工作参数

功率：1100w；等离子气流量：15L/min；辅助气流量：1.2L/min；载气流量：0.85L/min；进样速度：1.5 L/min；透镜电压：7.5V；采样锥： Φ 1.1；截取锥： Φ 0.9；扫描方式：跳峰；重复次数：2 次。

1.3 实验方法

称取 0.1000g 样品于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 6mL(1+1)HCL、HNO₃ 混酸，加 2mLHF，低温溶解，取下，移入 100mL 塑料容量瓶中，高纯水定容、混匀，采用 ICP-MS 测定（随同带试剂空白）。

2 结果与讨论

2.1 仪器测试条件的选择

用含有铁基体元素的铌标准溶液，依次进行了功率（900、950、1000、1050、1100、1150、1200、1250、1300）、雾化气流量（0.70、0.75、0.80、0.85、0.90、0.95、1.00、1.05、1.10）、等离子气流量（11、12、13、14、15、16、17、18）、辅助气流量（0.8、0.9、1.0、



1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7)的条件实验。综合考虑,仪器测定条件为:功率1100W、雾化气流量为0.85L/min,等离子气流量15 L/min,辅助气流量1.2L/min。

2.2 同位素的选择

铌的同位素只有 ^{93}Nb ,其干扰情况见下表。

表1: 干扰状况及分析同位素的选择

元素	选择同位素	主要干扰
Nb	92.906	AsO

2.3 溶样酸的选择

称0.1000g普碳钢、低合金钢、中合金钢、不锈钢等若干份,分别加入A($\text{HCl}+\text{HNO}_3=1+1$)6mL、12mLHF, B($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}=1+1$)14mL、5mL HF,结果见表2。

表2: 不同混酸溶样情况 %

样品	元素	认定值	混酸A	混酸B
CRM 090-1	Nb	0.00043	0.00042	0.00045
低合金钢	Nb	0.005 _s	0.0054	0.0049

结果表明:两种混酸均能溶解样品。

2.4 基体效应及其校正

在若干份5ng/mL、20ng/mL的铌标准溶液中,分别加入0、0.2g/mL、0.4mg/mL、0.6mg/mL、0.8mg/mL、1mg/mL的高纯铁标液,采用等离子质谱法测定,被测元素的回收率在95~105%范围内,即测定体系中1mg/mL以下的铁基体对所有测定元素无显著干扰。但随着测定时间的增长,强度逐渐减弱,采用铯为内标元素进行在线测定,测定值稳定,因此本方法采用铯为内标元素进行校正。

2.5 工作曲线、相关系数、方法的检出限和测定范围

于7个100mL塑料容量瓶中,分别加入2mL HNO_3 、2mL HCl 、2mLHF,加入不同量的铌标准溶液,配制成系列标准溶液,相当于0.1000g试样中含铌质量分数为0.00、0.00002、0.00005、0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.01%,以铯(10ng/mL)为内标元素,仪器自动绘制工作曲线,其相关系数在0.999以上。按实验方法制备11份空白溶液进行测定,计算标准偏差,3倍的标准偏差即为测定元素的检出限,10的检出限即为检出下限。铌的检测下限为:0.00001%;按工作曲线进行回收率的测定,结合回收率实验及标准样品的准确度实验数据,确定了本方法的测定范围:As 0.00001%~0.01%。

3 样品分析

分别采用钢铁标准样品,按实验方法进行精密度、准确度试验,结果见表3。



表 3 精密度和回收率 (n=8)

Table 3 Precision and Recovery %

元素 Element	认定值 Certified	相对标准 偏差 RSD	标准加入量 Added	测定值 Fonnd	回收率 Recovery
CRM 090-1Nb	0.00043	8.17	0.0005	0.00091	96
低合金钢 Nb	0.005 ₅	2.10	0.005	0.0104	104

4 结论

通过实验建立了 ICP-MS 测定钢中痕量铌, 方法精密度良好, 利用标准样品进行测定, 获得了准确的结果, 样品加标回收率均在 95%~105%之间, 本方法简便、快速、准确。

纯氧—动态反应池技术在高浓度 Eu 基体中微量 Tm 检测中的运用

本文研究并使用电感耦合等离子体质谱仪进行高浓度 Eu 基体样品中 Tm 元素含量的检测，利用纯氧气作为反应气的动态反应池技术，可以将基体元素所带来的氧化物干扰进行控制并消除，以达到有效准确检测的目的。

关键词：ICP-MS，动态反应池，DRC，铥，铕

作者

张杨

珀金埃尔默仪器上海
有限公司北京分公司

概述：

在常规的 ICP-MS 的检测过程中，稀土元素铥只有一个同位素，但是 $^{169}\text{Tm}^+$ 会受到 $^{169}\text{EuO}^+$ 的干扰，尤其在高浓度的 Eu 基体溶液中，这种干扰严重影响到 Tm 的准确测定。而对于高纯铕等工业产品来说，准确测定其中的微量元素是非常重要的。因此需要通过有效的检测手段保证微量铥的准确测定。

仪器及操作条件

本实验采用 NexIon 300 进行检测，仪器采用正交 Scott 进样系统，使用在线内标加入；仪器配置有通用池(UCT)技术，可以采用标准模式，氦气的 KED 模式以及各种反应气体的 DRC 模式；采用专利技术的 PlasmaLock 技术消除二次放电，不使用单独接地的屏蔽炬技术。在实验中所采用的仪器条件见表一。

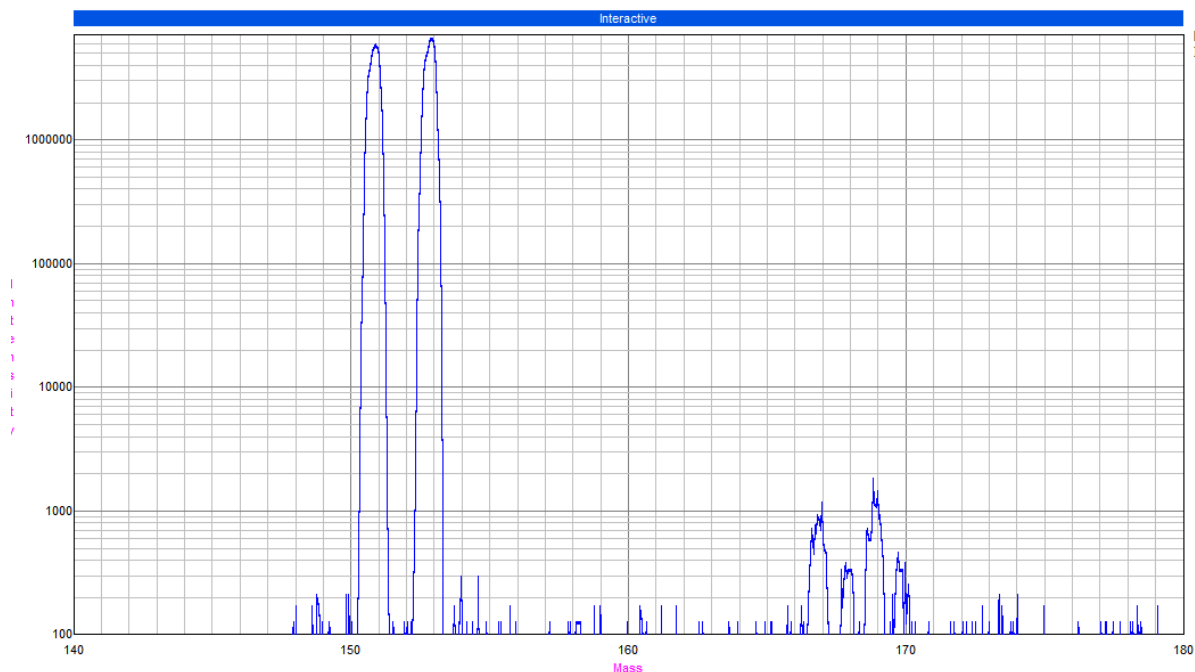
参数	等离子体条件
Nebulizer Gas Flow [NEB]	0.82 L/min
Auxiliary Gas Flow	1.2 L/min
Plasma Gas Flow	18 L/min
ICP RF Power	1600 W
Analog Stage Voltage	-1650 V
Pulse Stage Voltage	850 V
Sweep	20
Auto lens	On
Cell gas B	1 ml/min, >99.999%纯氧气
Rpq	0.8
CeO/Ce	< 2.5%

表一：NexIon 300 仪器操作条件

实验

干扰的确定

通过仪器软件自带的同位素干扰表，我们清楚地看到只有一个同位素的 ^{169}Tm 受到了 ^{169}EuO 的干扰，在实验中我们使用 1mg/L 的 Eu 溶液，通过扫描得到的质谱图可以看出在表一的操作条件下， $m/z=169$ 处的信号确有增加，相对于大多数同位素的本底值而言增强了 10 倍还多，见图一。



图一：1mg/L 的 Eu 溶液质谱扫描图

干扰的消除及 DRC 的条件

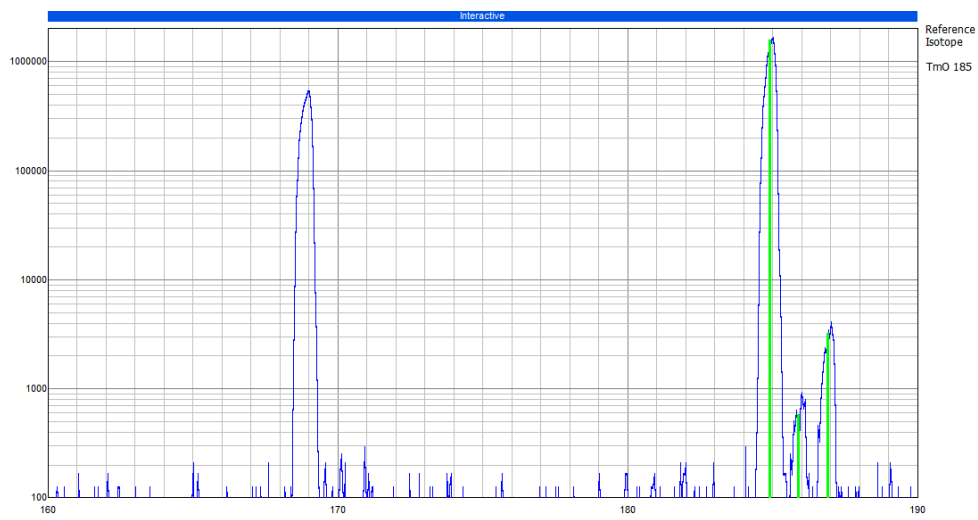
对于 NexIon 300 仪器提供了三种工作模式，及标准模式，碰撞模式及反应模式。

标准模式仅能通过方程进行校正，但是对于高基体的氧化物干扰来说，其校正后的结果准确度不敢保证；而对于碰撞模式，主要采用氦气进行碰撞，之后通过离子动能的变化进行选择，同样对于高基体的氧化物干扰而言，由于碰撞之后灵敏度下降较多，同时分析物的含量又低，因此检测结果可能存在较大偏差；因此最佳的办法是选择使用某种气体进行反应并将干扰消除。在动态反应池中，通入反应气体—纯氧气，气体与干扰离子进行化学反应之后其质荷比将会发生改变，并通过四级杆的质量过滤功能进行控制和检测。使用纯氧气的时候，通过实验可以看到 Tm 会转变为 TmO ，其灵敏度会大大增加，见图二。

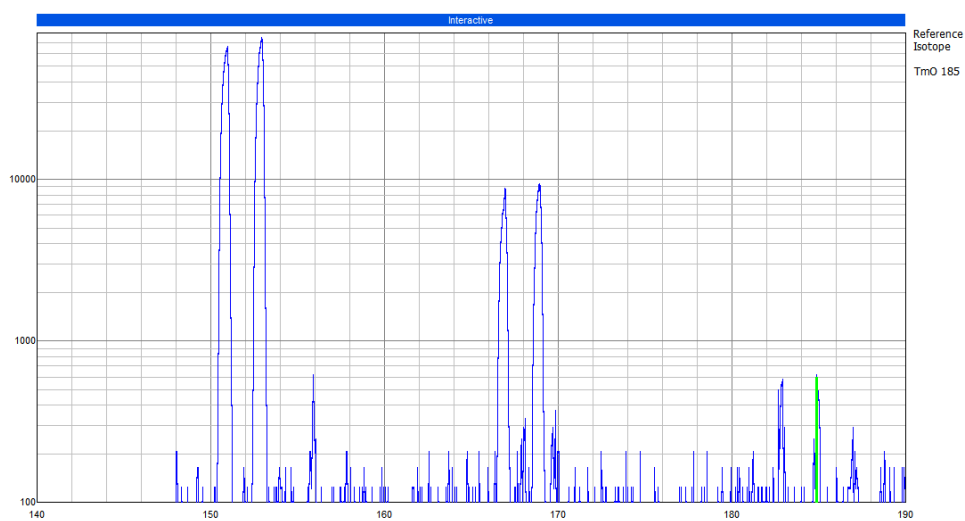
而 Eu 也会转变为 EuOO 继续干扰 Tm 的测定，见图三。

通过观察可以看到，在一定的反应池条件下， Eu 和 Tm 都会形成相应的氧化物离子及双氧化物离子，对于 Tm 来说，其双氧化物离子只受到 Eu 的三氧化物离子干扰，但是在实验中可以看到这样的离子基本不产生，如图四。

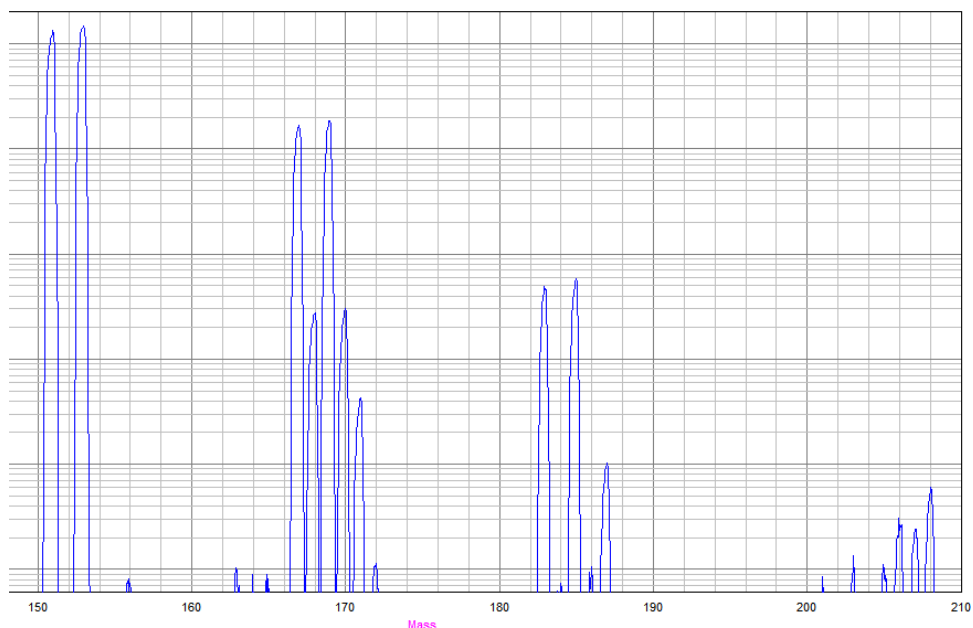
实验中发现，随着氧气流量的加大，检测目标离子的强度稍有降低，最后根据最佳信背比的原则，选择定量模式下的氧气流量为 1ml/min 。



图二：Tm 溶液在纯氧气的 DRC 模式下扫描质谱图，氧气流量 1.5ml/min



图三：Eu 溶液在纯氧气的 DRC 模式下扫描质谱图，氧气流量 1.5ml/min

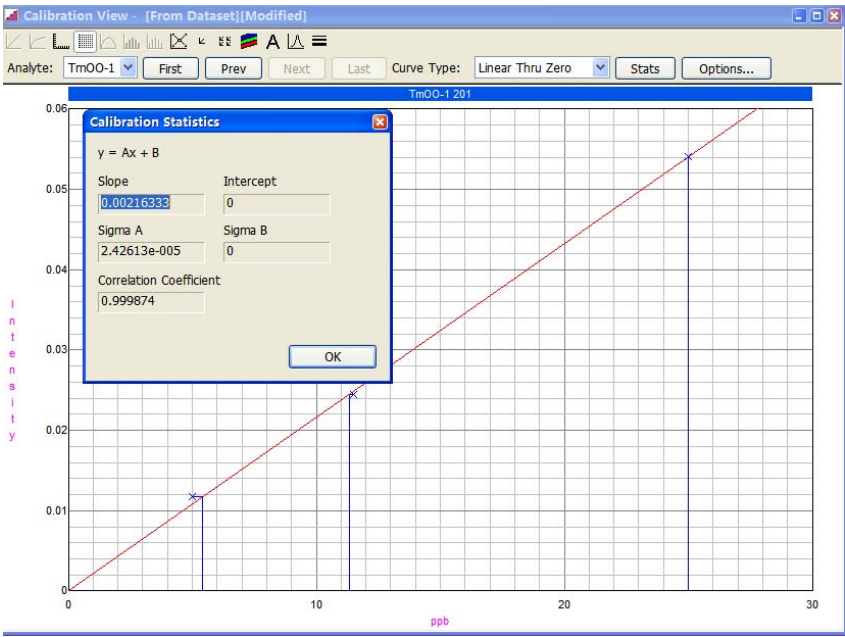


图四：10 mg/L 的 Eu 溶液在纯氧气的 DRC 模式下扫描质谱图，氧气流量 1.5ml/min

检测结果

根据最后确定的分析，配置标准系列之后分析测试，采用 Rh 作为内标。

检测曲线见图五，检测结果见表二。



图五 检测曲线，相关系数大于 0.999

元素	样本值/ppb	加标量/ppb	加标测定值/ppb	加标回收率/%
1mg/L Eu 基体	<DL*	0.1	0.118	118%
10mg/L Eu 基体	<DL*	0.1	0.105	105%
250mg/L Eu 基体-1	0.211	1.0	1.255	104%
250mg/L Eu 基体-2	0.193	1.0	1.205	101%
250mg/L Eu 基体-1	-	0.7	0.922	102%
250mg/L Eu 基体-2	-	0.6	0.805	102%
1000mg/L Eu 基体-1	0.723	-	-	-
1000mg/L Eu 基体-2	0.816	-	-	-

表二：不同基体浓度溶液检测结果及加标回收率

*DL 为空白溶液十次检测的 3 倍标准偏差，DL=0.06 ppb

结果讨论

通过实验最后确定了可以在 NexIon 300 的通用池中使用纯氧气作为反应气体，使 Tm 离子进行氧化结合并检测其双氧离子，通过动态反应池（DRC）技术的相关参数优化，可以有效地消除相关基体元素 Eu 的氧化物干扰，由于没有能找到带有证书的标准样品，所有只能通过加标回收检测，结果表明本法可以运用到实际生产之中。