

HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH

携手你我
改变未来

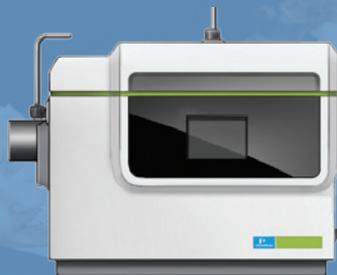
2 0 1 3 年
珀金埃尔默
原子光谱用户
论文集

2013年8月 黄山

HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH

它不仅是一款
微波设备
它还能提供
各种服务



凭借全新的TitanMPS样品制备系统，我们兑现了为您提供更加简便、安全、并具备极高性价比的微波消解系统的承诺。但是，您获得的将远不止于此。我们为您提供全方位的服务与支持，所有关键性的资源。种类齐全的原子光谱产品一站式商店为您提供优化实验运行所需的仪器，消耗品和实验室信息处理软件。TitanMPS让您的微波消解系统从此与众不同，大有可为。

www.perkinelmer.com/titanmps

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司 欢迎咨询：800 820 5046 / 400 820 5046

欲了解更多信息，请登录 www.perkinelmer.com.cn


PerkinElmer[®]
For the Better



2013

美国PerkinElmer公司

AAS

ICP-OES

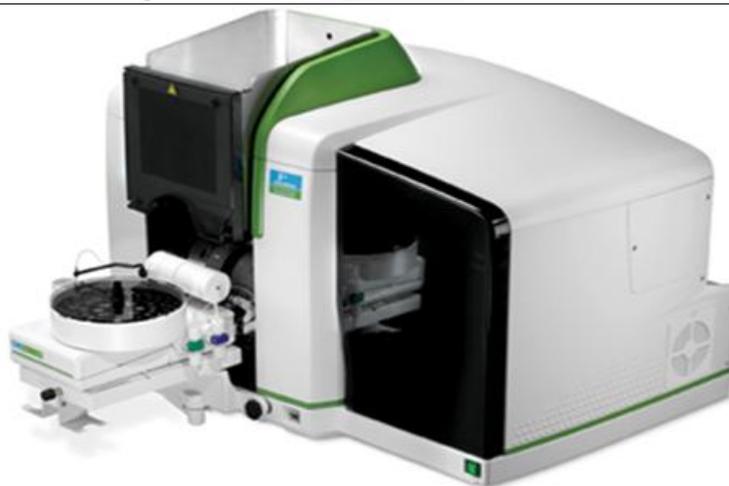
ICP-MS

用户会论文集

(黄山)

目

录



1、AAS

冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定纺织品中可萃取痕量镉

.....蒋小良

微波消解原子吸收在测定食品中金属元素的方法探讨

.....徐春峰, 季澜洋

微波消解-氢化物原子吸收光谱法测定皮革中的铅

.....蒋小良

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品及纺织品中镉

.....蒋小良, 黄钧, 徐正华

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定纸质食品包装材料中镉

.....蒋小良, 苏淑坛, 黄钧

石墨炉原子吸收光谱法测定大米中的铅和镉

.....季澜洋, 徐春峰

石墨炉原子吸收光谱法测定高纯铌中十一种痕量杂质元素

.....郭莉莉, 孙莹

浅谈石墨炉光谱法直接测定生物材料中金属的体会

.....杨福成



婴幼儿奶粉中锰含量检测方法的研究

.....李卫群, 汪涓涓, 朱慧

石墨炉原子吸收法测定水中微量钡的方法研究

.....汪涓涓, 李卫群, 朱慧

石墨炉测定汽油锰含量方法的探讨

.....张卫东, 程伟, 李俊, 赵丽丽, 王健伟

火焰原子吸收法测定头发中锰

.....杨福成

工作场所空气中锡及化合物标准测定方法的改进

.....杨福成, 龚进, 杜航



2、ICP

电感耦合等离子发射光谱测定环洪泽湖农田土中 12 种重金属元素含量

.....盖秀兰

电感耦合等离子发射光谱法测定原油中砷含量

.....万义芳

ICP-OES测定15种中草药和其浸剂中的矿质元素



-孔德川, 杨理
- ICP-OES 法同时测定地表水中多种痕量元素
-梁高锋
- ICP-OES法测定TB6钛合金中铝钒铁
-房丽娜
- ICP-OES 法测定一种药用辅料中残留催化剂含量
-赵钰玲, 曲志勇, 张小慧
- 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中钨铌钽
-庞晓辉
- ICP-OES 法测定钴基合金 La、Mg 元素含量
-高颂
- ICP-OES 法测定 Ti-45Nb 合金中杂质元素
-杨军红
- ICP-OES 测定含钒氮合金中 8 种化学成分
-丁美英, 张素兰
- ICP-OES 测定含铁尘泥中铅、锌
-丁美英, 张素兰
- ICP-OES 测定四氯化钛中的三氯化铝和铜
-杨再江
- ICP-OES 测定流经江苏淮安市区几大河流水中的多种重金属元素
-盖秀兰
- ICP-OES 测定稀土硅钙钡中镧、铈
-丁美英, 石琳
- ICP-OES 测定铝基复合脱氧剂中单质铝
-丁美英, 石琳



ICP-OES 测定铝基复合脱氧剂中硅、钙、镁
.....丁美英, 石琳

ICP-OES 法双向观测同时测定锂云母中 20 种元素含量
.....伍晓春, 郭孟萍

ICP-OES 直接分析测定有机相 TBP 中 U
.....罗艳, 丛海霞, 胡伟青, 周伟, 谈明光

ICP-OES 法测定钢渣中的全铁
.....贾德华, 杨竞, 刘军

ICP-OES 法快速测定化妆品中铅、砷、汞
.....沈晋超, 杨振宇

ICP-OES 法快速测定葡萄酒中铅、锰、铜、铁
.....杨振宇, 沈晋超

Optima 7000DV 等离子体发射光谱仪原理及维护总结
.....臧其明

ICP-OES 法同时测定锂离子正极材料钴酸锂的杂质元素
.....徐金玲

微波消解-ICP-OES 测定皮革及其制品中 10 种重金属
.....蒋小良

微波消解-ICPOES 法测定六种豆类中的矿物质组成
.....杨理, 孔德川

电感耦合等离子体发射光谱法同时测定山东地方特产水果中 Ca、Fe、Zn 元素含量
.....毛江胜, 陈璐, 赵平娟, 张丙春, 范丽霞

锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂中镍、钴、锰、锂同时测定研究
.....徐金玲



3、ICP-MS

微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定大气颗粒物中的痕量金属元素

.....王燕萍

ICP-MS 测定普碳钢中 Sn、Sb、Bi 和 Pb

.....丁美英, 郝英

水产品中游离态三价铝形态分析技术的研究与建立

.....尚德荣, 赵艳芳, 翟毓秀, 宁劲松, 盛晓风, 丁海燕

防腐高效溶样罐在 ICP-MS 分析中的应用

.....殷学博

HPLC-ICP-MS 联用技术结合体外全仿生消化法分析羊栖菜中四种砷形态

.....赵艳芳, 尚德荣, 翟毓秀, 丁海燕, 盛晓风, 宁劲松

ICP-MS 法测定纺织品中可萃取铅的方法初探

.....唐晓萍, 王强, 张磊, 郑如兰, 苗其来, 崔莎莎

电解分离-ICP-MS 测定钢中氮化硼的含量

.....丁美英, 白玉臻, 石琳



ICP-MS 测定海水中的锂铷硼锶

.....殷学博, 王晓媛, 李三忠, 曾志刚

ICP-MS 直接进样测定奶粉中碘、溴、硼

.....李鑫, 张越, 章舒祺, 张东雷, 陈小珍

LA-ICP-MS 定量分析 AlF_3 中的微量元素

.....丛海霞, 罗艳, 崔荣荣, 胡伟青, 周伟, 谈明光

快速消除记忆效应及 ICP-MS 准确测定食盐中的碘

.....张江义, 郭伟

DRC-ICP-MS 法直接测定高盐氯化钙型地下水中的痕量总 As

.....张江义, 郭伟

微波消解-ICP-MS 法测定茶叶中 16 种稀土元素方法研究

.....张玉兰, 吕昊, 高杨, 孙羽婕, 王顾希

纯氧—动态反应池技术在 Zr 和 Mo 基体及高温合金中微量 Cd 检测的运用

.....张杨

有机试剂加入 ICP-MS 不同电离能元素信号增强机理研究

.....郭伟

HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH

尊享感受 只因拥有



PinAAcle AA原子吸收光谱仪

60 多年来，PerkinElmer 一直致力于为实验室提供优质的仪器，全新推出的 PinAAcle AA 原子吸收系列采用革命性的光纤实时双光路系统，全新的工程学设计，为食品中重金属检测提供稳定、可靠的结果，一如既往的为食品安全保驾护航。

www.perkinelmer.com.cn/pinaacle

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

上海张江高科技园区李冰路 67 弄 4 号楼 邮编：201203 电话：021-38769510 传真：021-50791316
上海总公司：021-38769510 北京分公司：010-58208166 广州分公司：020-83633179 83633176
成都分公司：028-86782887 86782662 沈阳分公司：024-22566158 武汉分公司：027-87322732 87128756 87322826
中文网址：www.perkinelmer.com.cn 英文网址：www.perkinelmer.com 全国免费电话：8008205046


PerkinElmer
For the Better



冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定纺织品中可萃取痕量镉

蒋小良

(江门出入境检验检疫局, 广东江门, 529000)

摘要 本文建立了以酸性人工汗液提取, 冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定纺织品中可萃取痕量镉的方法。研究了载气流速、还原剂的选择、增敏剂加入量、介质酸度以及共存离子的干扰等因素。在试验选定的最佳条件下, 镉浓度在 $0.05\mu\text{g/L} \sim 40.0\mu\text{g/L}$ 呈良好线性关系, 相关系数 ≥ 0.9993 , 方法检出限为 $0.020\mu\text{g/L}$, 样品加标回收率为 $90.8\% \sim 106.1\%$, 相对标准偏差小于 3.8% 。该方法灵敏度高、操作简单、干扰小, 用于纺织品中可萃取痕量镉测定, 结果满意。

关键词 原子吸收光谱法; 冷蒸气发生; 纺织品; 可萃取镉; 增敏剂

引言

纺织品和服装与人们的日常生活息息相关, 随着社会不断进步与发展, 人们环保意识越来越强烈, 对纺织品的要求也越来越高, 比较注重纺织品是否存在有毒有害物质, 特别是对其中的可萃取重金属含量十分关注。含镉纺织品和服装直接接触人体肌肤, 会随着汗液渗入人体, 研究结果显示, 镉能在人体内堆积可以潜伏很多年, 并引发骨骼、胰腺、肝肾等主要器官的病变及癌变。纺织品中可萃取重金属的含量, 是指利用酸性人工汗液模拟皮肤表面环境对样品进行萃取, 考察纺织品中可能通过皮肤进入人体对健康存在危害的重金属含量水平。纺织品中重金属来源主要分为两类, 一类是植物纤维对环境中(土壤、空气、水中等)重金属的吸收, 二是各种金属络合助剂、染料等含有大量重金属, 在纺织品加工过程中会残留在纺织品中^[1]。欧盟的生态纺织品标准(Oeko-Tex Standard 100)对可萃取重金属镉作了严格的限量要求, 我国的生态纺织品标准《GB/T 18885-2009 生态纺织品技术要求》中规定婴幼儿用品、直接接触皮肤用品、非直接接触皮肤用品和装饰材料, 这四类产品中可萃取镉的限量均为 0.1mg/kg 。

目前测定纺织品中镉的方法主要有: 原子荧光光谱法^[2]、石墨炉原子吸收光谱法^[3]、ICP-AES法^[4]等。利用冷蒸气发生测定镉的方法主要有冷蒸气发生原子吸收光谱法^[5,6]和冷原子荧光光谱法^[7], 目前尚未有关冷蒸气发生原子吸收光谱法应用于纺织品中可萃取痕量镉的分析测试的相关报道。本文采用龚治湘发明的微型化学原子化器^[8], 研究了酸性人工汗液提取-冷蒸气发生原子吸收光谱法测定纺织品中可萃取痕量镉。该微型化学原子化器化学反应发生空间很小, 仅几十微升, 样品测试时间短, 完成一次测试仅需 15 s 。研究了载气流量的选择、还原剂的选择、介质酸度及镉增敏剂加入量等试验条件, 并考察了基体(酸性人工汗



液)影响和共存离子的干扰。

1 实验部分

1.1 分析原理

待测样品经过预处理后形成溶液,溶液中的镉离子与硼氢化钠在酸性介质中反应,生成挥发性氢化物(CdH),以高纯氦气($\geq 99.999\%$)为载气,将生成的氢化物导入石英原子化器中原子化,在镉空心阴极灯照射下,基态镉原子对镉特征谱线的光谱吸收,在分析线 $228.8nm$ 下进行测定,其吸收峰面积与镉含量成正比,根据标准工作曲线定量分析。

1.2 仪器及试剂

AA800 原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),MCA-101 微型化学原子化器见图 1: T 形石英管,管长 140 mm ,内径 7 mm ,支管长 80 mm ,内径 3 mm (上海智通仪器有限公司);镉空心阴极灯(北京有色金属研究总院);TB215D 电子天平(美国丹佛公司),SHA-C 恒温水浴振荡器(金坛市精达仪器制造厂);Synergy UV 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

镉标准溶液: 1000 mg/L (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院),临用前逐级稀释成 0.5 mg/L ,作为镉标准储备液。组氨酸盐酸盐-水合物(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),磷酸二氢钠(分析纯,广州化学试剂厂),氯化钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),硝酸(分析纯,广州市东红化工厂),过氧化氢(分析纯,广州化学试剂厂),硼氢化钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),硼氢化钾(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),盐酸(优级纯,广州化学试剂厂)。

镉增敏剂: 70 g/L 硝酸镍溶液和 25 g/L 硫脲溶液按体积比 $1:1$ 混合而成。

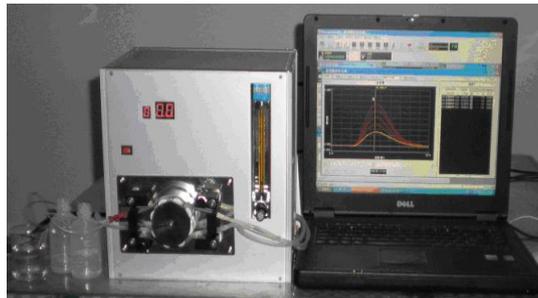


图1 微型化学原子化器

酸性人工汗液: 0.37 g/L 组氨酸盐酸盐-水合物, 5.0 g/L 氯化钠溶液, 2.2 g/L 磷酸二氢钠溶液, $\text{pH}\approx 5.5$; 0.07 mol/L 盐酸溶液: 移取 5.85 mL 浓盐酸于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀; 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。

表 1 仪器工作条件

AAS 测定条件			冷蒸气氢化物发生条件					
波长	灯电流	读数方式	泵转速	载气流速	酸介质	NaBH_4 浓度	石英管	测量方式
228.8 nm	8 mA	峰面积	50 rpm	0.8 mL/min	$4.0\% \text{ HCl}$	25 g/L	室温	外标法



1.3 样品分析

随机选取纺织品样品, 将其剪成2 mm×2 mm小块, 准确称取4.0g (精确到0.001 g) 置于150 mL具塞三角烧瓶中, 加入50 mL酸性人工汗液, 在(37±1)°C下恒温振荡1 h, 然后进行过滤, 移取25 mL滤液转移到50 mL容量瓶中, 然后加盐酸2 mL, 70 g/L的镉增敏剂3 mL, 用水定容, 同样步骤做试剂空白试验, 将试剂空白、样品溶液分别按照表1所示仪器工作条件测定镉的吸收峰面积, 根据标准工作曲线、稀释倍数和称样量求得样品中可萃取镉含量。

2 结果与讨论

2.1 载气流速的选择

载气的目的是将新生成的挥发性镉物质(CdH)从化学原子化器中带入T型石英管中, 载气流速的大小会直接影响挥发性镉物质(CdH)带入量及在T型石英管中停留时间。如果选择的载气流速太小, 带入T型石英管挥发性镉物质过慢, 容易造成测试时产生吸收峰严重拖尾; 但是选择载气流速太大, 将会稀释降低CdH的浓度使吸收峰面积变小。选择载气流速在0.4~1.4L/min时进行试验, 结果见图2, 试验结果表明, 当载气流速在小于0.6L/min时, 吸收峰高很低, 吸收峰面积很大, 说明镉吸收峰存在严重的拖尾现象, 当载气流速在0.8L/min时, 吸收峰高达到最大值, 当载气流速大于0.8L/min时, 镉吸收峰面积和吸收峰高随着载气流速的增加反而逐渐变小, 所以本实验选择载气流速为0.8 L/min。

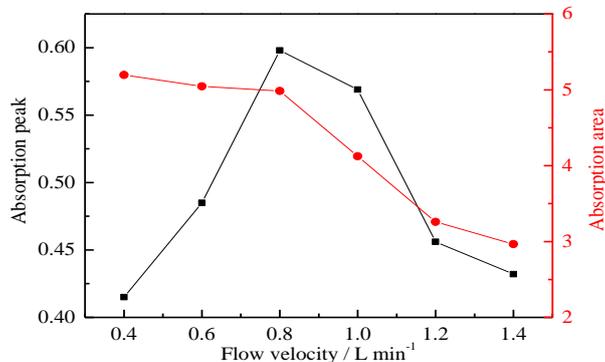


图2 载气流速对吸收峰面积及吸收峰高的影响

2.2 盐酸浓度的选择

氢化物发生只能在一定的酸度条件下才能反应, 氢化物反应对溶液酸度的要求也很高。本试验选择优级纯盐酸作为酸性介质, 按照 1.3 试验了盐酸浓度(体积分数)在 2.0%~8.0% 对镉吸收峰面积的影响, 结果见图 3。

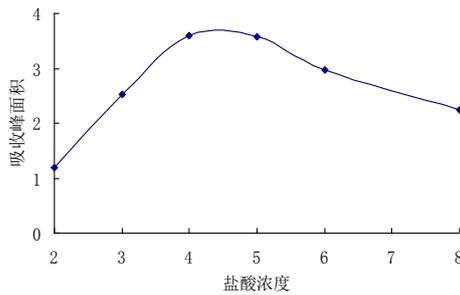


图3 盐酸浓度对镉测定的影响

从图3可以看出：盐酸浓度对镉的吸收峰面积影响较大，当盐酸浓度小于4.0%时，随着酸度的增加吸收峰面积也增大，当盐酸浓度大于5.0%时，随着酸度的增加吸收峰面积反而减小。所以试验选择盐酸的浓度为4.0%。

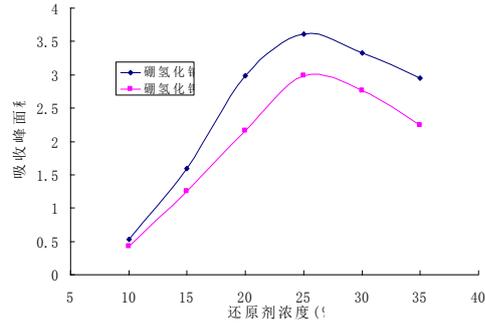


图4 还原剂的选择

2.3 还原剂的选择

在整个冷蒸气发生氢化物反应体系中,还原剂起着非常重要的作用。在氢化物发生方法中一般采用硼氢化钠或硼氢化钾作为还原剂,由于还原剂的水溶液一般不是很稳定,需要加入适量的氢氧化钠或氢氧化钾,但是所加入的氢氧化钠或氢氧化钾过多会降低反应体系的酸度,从而影响测试的灵敏度。参考以往研究文献选择加入氢氧化钠或氢氧化钾的量保持浓度在8g/L,分别试验了硼氢化钠溶液和硼氢化钾溶液在10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L和35g/L对镉吸收峰面积的影响,结果见图4,由图4可见,还原剂硼氢化钠的效果明显优于硼氢化钾,硼氢化钠的浓度小于20g/L以下时,吸收峰面积很小,当硼氢化钠的浓度为25g/L吸收峰面积达到最大值,随着硼氢化钠的浓度的增加,吸收峰面积反而变小,所以试验选择硼氢化钠作为还原剂,其最佳浓度为25g/L。

2.4 增敏剂用量的影响

研究表明,镍盐与硫脲组成的混合溶液能显著地提高冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定镉的灵敏度^[9],选择70g/L硝酸镍和25g/L硫脲混合溶液作为镉增敏剂,试验其不同用量对镉测试吸收峰面积的影响,结果见图5。

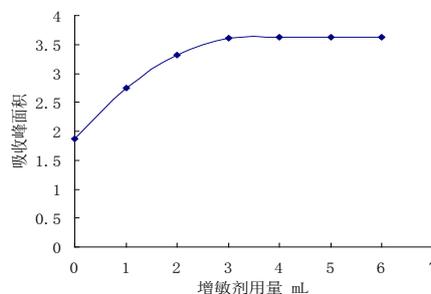


图5 增敏剂用量对镉测定的影响

由图5可见,增敏剂的加入对吸收峰面积影响很大,其显著提高了镉的响应值,当增敏剂加入量在大于3mL时,吸收峰面积值没有明显的变化,所以试验选择镉增敏剂用量为3 mL。



2.5 干扰试验

由于酸性萃取汗液基体成分比较复杂,一般光谱法会产生强烈的背景吸收干扰,本试验采用冷蒸气发生,镉原子在常温下发生氢化反应形成镉蒸气,从而有效的避免了基体成分及其它金属离子的干扰。试验结果表明,酸性萃取汗液对镉的测试无明显影响,采用酸性人工汗液浸泡提取纺织品,样品中的仅有微量的重金属析出,考察可能存在的共存元素干扰情况,结果表明 500 倍的 Pb^{2+} 、200 倍的 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 基本不干扰镉的测定。

2.6 线性范围和检出限

分别移取 0.5 mg/L 的标准储备液 0、0.5、1.0、2.0、3.0 和 4.0mL 于 50mL 的容量瓶中,分别加入浓盐酸 2mL 和 3mL 镉增敏剂,用水定容至刻度,摇匀。按照表 1 条件进行测试,以镉的浓度(X)为横坐标,对应吸收峰面积(Y)为纵坐标,绘制浓度-吸收峰面积标准工作曲线,由仪器计算所得该工作曲线的线性回归方程为 $Y=0.0998X+0.0017$,回归系数 $r=0.9993$ 。按照 1.3 样品分析步骤做空白 11 次,然后用上机测试,通过计算可得方法的检出限 (3σ) 为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 。

2.7 精密度及加标回收试验

按照表1的仪器条件及选择的其它试验条件,连续测定1.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 和20 $\mu\text{g/L}$ 镉标准溶液各5次,该方法相对标准偏差(RSD)为2.3%~3.8%。按照1.3对纺织品样品进行处理,分别加入不同浓度的镉标准溶液进行测试,计算样品加标回收率,结果见表2,结果表明,对1.0 $\mu\text{g/L}$ ~20 $\mu\text{g/L}$ 的镉进行纺织品样品加标回收率试验,加标回收率在90.8%~106.1%之间,表明该方法满足纺织品中可萃取镉的测试。

表 2 加标回收试验结果

样品号	样品测试值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标样品测试 值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%
1	4.565	5.0	9.198	90.8
2	5.853	5.0	11.16	106.1
3	9.528	10	19.28	97.5
4	10.16	10	20.48	103.2
5	15.29	20	35.85	102.8

3 结论

本文建立了采用酸性人工汗液提取,冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定纺织品中可萃取痕量镉的方法,选择了最佳的仪器测试条件,并考察了载气流速、还原剂选择及酸度的选择,镉增敏剂的使用显著提高了测试的灵敏度。在选择的最优条件下测试,方法的检测限为 0.020 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差小于 3.8%,样品加标回收率在 90.8%~106.1%之间。该方法试剂消耗量少、操作简便、干扰小、灵敏度高,完全满足日常检测的要求。



参考文献

- [1] 吴雄英, 杨 娟, 袁志磊. 纺织品服装中关于有害物质的法规及其新进展[J]. 印染, 2004, 30 (15) : 39-43
- [2] 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
- [3] 徐业平, 刘宇欣, 张 建, 等. 石墨炉原子吸收测定生态纺织品中可萃取痕量镉[J]. 中国纤检, 2011, (6): 60-63
- [4] 郭 维, 于 涛, 闫 婧, 等. 全谱直读ICP-AES法测定纺织品中重金属总量[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42 (7) : 547-548
- [5] 石玮玮, 淦五二, 苏庆德. 冷蒸气发生原子吸收光谱法测定烟草中镉和汞[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(7): 1135-1138
- [6] 蒋小良, 张焱昊, 莫梁君, 等. 冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定大米中痕量镉[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47 (5) : 574-576
- [7] 别克赛力克 库而买提, 王 蕾, 王 娟, 等. 冷原子荧光光谱法测定海产品中痕量镉[J]. 分析试验室, 2010, 29 (7) : 19-21
- [8] 龚治湘. 微型多功能进样装置[P], CN 200420084256.7
- [9] 蒋小良, 曾 铭, 扈艳红, 等. 纸质包装材料中可迁移重金属镉的快速测定[J]. 中华纸业, 2011, 32 (20) : 47-49



微波消解原子吸收在测定食品中金属元素的方法探讨

徐春峰，季澜洋

(黑龙江国家粮食质量监测中心)

摘要： 为了快速、简便、准确地测定食品中的金属元素，建立了硝酸微波消解-原子吸收方法。本方法需要固体样品 0.2~0.5g，液体样品 0.5~3.0mL，浓硝酸 0.5~2.0mL，加水至 8mL 消解，定容至 15mL，用原子吸收光谱仪测定 Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd；用原子荧光光谱仪测定 Hg。由于所用试剂量大大减少，空白值低，结果准确可靠，通过检测国家标准物质 GBW08508 米粉，GBW08513 茶叶，平均回收率为 82.35%~108.70%，RSD 为 0.63%~7.37%，测定值与标示值相吻合，适于食品中金属元素的测定。

关键词： 食品；危害物质；金属

1 材料与amp;方法

1.1 仪器 PerkinElmer900T 型原子吸收分光光度计(美国 PE 公司)，MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司) AFS—9330 原子荧光光谱仪(北京吉天)，AE—240 全自动电子天平(瑞士)，计算机处理系统，铁、锰、铜、锌、铅、镉、汞空心阴极灯。

1.2 试剂 优级纯硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$)，金属标准溶液均为 $\rho(B)=1\text{mg/mL}$ (国家标准物质研究中心)，铁、锰、铜、锌、铅、镉标准使用溶液临用前用 0.5mol/L 硝酸逐级稀释，汞标准使用溶液临用前用 1+24 硝酸逐级稀释，0.1g/L 硼氢化钾。

1.3 方法

1.3.1 样品溶液的制备 固体、半固体及植物油样品，精密称取均匀样品 0.2~0.5g(最大取样量不超过 1g)，液体样品精密吸取 0.5~3.0mL，置于聚四氟乙烯消解罐中，加硝酸 0.5~2.0mL，放置 15~20min，加水至 8 mL，轻轻摇匀，装妥消解装置并按操作程序连接好温度和压力探头将其放入微波消解仪中，根据不同样品编辑不同程序，功率一般为 100%，1~3 个样品 300W，4~6 个样品 600W，7~12 个样品 1200W，其它条件详见表 1。反应结束后自动冷却，取出各罐将消解液转移并定容至 15mL 具塞离心管中(加酸量大于 1mL 并用石墨炉原子吸收测定金属元素的样品，需用电热板加热赶酸)。

1.3.2 测定方法 铁、锰、铜、锌用火焰原子吸收法测定，波长、狭缝、空气及乙炔流量、燃烧头高度、元素灯电流等均按仪器说明调至最佳状态，测定时首先进入空白值测量状态，然后依次测定标准系列、消化空白、样品溶液；铅、镉用石墨炉原子吸收测定，灰化温度铅为 600℃，镉为 500℃，原子化温度铅为 1700℃，镉为 1650℃，对有干扰的样品，加 20g/L 的基体改进剂磷酸二氢铵 5 μL ，选择最佳灰化和原子化温度；汞用原子荧光光谱仪测定，负高压 250V，灯电流 40mA，载气流量 600mL/min，还原剂硼氢化钾 0.1g/L，用标准曲线法依次测定



消解空白、样品溶液。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的优化

微波消解试样时,重要参数是温度、压力、时间和功率,温度是起决定因素的参数,压力是在此温度下所产生的结果,再有适当的时间来保证样品消解完全,功率则根据消解样品的多少来设定,消解过程中仪器自动变频,并可根据P/T图时时观察温度、压力变化情况。

2.2 结果与元素测定结果的关系

消解液均为澄清透明,颜色因样品消解难易和加硝酸量的多少而不同。一般易消解的样品如液体类样品、蔬菜、水果、咸菜等为无色透明,而难消解的样品如茶叶、胶囊类保健品、植物油、糕点等为黄色,即使赶酸近干时亦无炭化现象,定容后溶液仍为黄色;多数情况下相同质量的同一样品加酸量多的为无色,而加酸量少的为黄色,实验发现颜色并不影响测定结果。取0.5000g婴儿奶粉加不同量的硝酸消解后定容至15mL,上机测定,连续测定3次,取其平均值。

2.3 方法的精密度与准确度

精密称取GBW08508米粉0.5克,GBW08513茶树叶0.3克,加硝酸2.0mL,加水6mL,以下按1.3.2处理样品,上机测定Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd、Hg。两种物质6次测定的平均值均在标准值范围内。

3 结论

该法所加硝酸量明显减少,空白值低,方法可控,测定结果准确;避免了某些方法因使用大量硝酸而产生大量有害气体造成对环境污染和对实验人员的身体危害;经济效益和生态效益明显提高,是一种较为理想的实验方法,具有很大的使用价值和推广价值。

参考文献

- 1、孙玉岭,刘景振.微波溶样在元素检测方面的应用研究(J).中国公共卫生,2002,18(2):231-232.
- 2、范柯,王鲜俊,郎经畅等.微波消解—端视ICP-AES法测定使用油中的微量元素(J).中国食品卫生杂志,2001,13(3):16-17.



微波消解-氢化物原子吸收光谱法测定皮革中的铅

蒋小良

(江门出入境检验检疫局, 广东江门, 529000)

摘要 采用微波消解-氢化物原子吸收光谱法测定皮革制品中重金属铅的含量。优化了微波消解条件, 并对硼氢化钠浓度、溶液酸度、铁氰化钾以及共存离子的干扰等条件进行了研究和选择。方法的检出限为 0.036 $\mu\text{g/L}$, 应用此法对皮革制品进行分析, 回收率在 96.8%~105.6%。该方法具有快速、准确、干扰少等优点。

关键词 微波消解; 氢化物; 原子吸收光谱法; 皮革; 铅

引言

皮革制品中含铅的主要原因是采用含铅化料、助剂和附件饰品, 美国和欧洲法律与标准中对皮革制品中含铅均有明确的限量要求, 我国个别企业在印花油墨中采用铅系颜料和含铅干燥剂、PVC涂层采用铅作稳定剂、皮革制品加工时采用含铅金属附件或饰品等, 容易导致皮革制品含铅超标, 形成铅暴露和危害, 部分出口皮革制品被召回, 皮革制品含铅问题日益得到人们的关注。皮革制品的铅, 可以通过接触皮肤进入人体, 铅能抑制人体内血红素的合成和溶血, 对大脑、小脑、脊髓和周围神经也造成损害, 铅对肾的影响会造成可逆性近曲小管功能失调, 还可能导致血管痉挛等病变, 如腹绞痛、铅中毒性脑病、神经麻痹。研究证实, 铅对儿童的身高及体重有着显著的不良影响, 可以导致儿童, 尤其是学龄前儿童体格生长的落后^[1]。

目前测定皮革制品中铅的方法主要有: 氢化物发生-原子荧光光谱法^[2]、火焰原子吸收光谱法^[3,4]、伏安极谱法^[5]、ICP-AES法^[6,7], 目前氢化物-原子吸收光谱法应用于测定食品及人发中的铅^[8,9], 未见有应用于皮革中铅测定的报道。采用微型氢化物发生器结合原子吸收光谱法已应用于铅、镉、砷等元素的测定^[10-13]。本文研究了微波消解-氢化物发生原子吸收光谱法测定皮革中铅含量, 对微波消解条件、溶液酸度、硼氢化钠浓度及铁氰化钾溶液加入量等进行了试验, 并考察了共存离子的干扰, 建立了可行的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

AA800原子吸收光谱仪(美国PerkinElmer公司), 配铅空心阴极灯和MCA-101微型化学原子化器(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。SM 300切割式研磨仪(德国Retsch公司); Ethos ONE微波消解/萃取仪(意大利Milestone公司); EH20B耐腐蚀电热板(北京莱伯泰科仪器有限公



司)； Synergy UV 超纯水系统(美国Millipore公司)。

硝酸(分析纯,广州市东红化工厂),过氧化氢(分析纯,广州化学试剂厂),硫酸(分析纯,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),铁氰化钾(分析纯,广州化学试剂厂)。

铅标准溶液: 1000 mg L^{-1} ,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院,用体积分数为4%的硝酸溶液逐级稀释成 $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 铅标准工作溶液。

铁氰化钾溶液: 20 g L^{-1} ,称取铁氰化钾 2.0 g 溶于 100 mL 水中。

硼氢化钠溶液: 20 g L^{-1} ,称取 2 g 硼氢化钠、 1 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中,现用现配。

所有用到的器皿在使用前用体积分数为 50% 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。

1.2 仪器工作条件

铅分析线为 283.3 nm ,灯电流 8 mA ,光谱通带宽度为 0.5 nm ,乙炔和空气流量分别为 1.0 L min^{-1} 和 10 L min^{-1} ,载气流速 1.0 L min^{-1} ,泵转速为 60 r min^{-1} ,进样时间 6 s ,延时时间 3 s ,读数时间 15 s ,测量方式:标准曲线法,分析信号:峰面积。

1.3 样品处理

1.3.1 微波消解法

选取待测皮革样品,从不同部位取样并将其剪成 $5 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$ 小块,混合均匀,经切割式研磨仪粉碎后,准确称取 0.300 g (精确到 0.001 g) 皮革试样置于消解内罐中,加入 6 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢,放入 Ethos ONE 微波消解仪中,按照选定的微波消解程序(见表1)进行操作,微波消解完全后冷却至室温,将微波消解内罐放在电热板上加热去除氮氧化物,直至溶液近干,冷却后转移到 25 mL 容量瓶中,然后加硝酸 1 mL ,再加入铁氰化钾溶液 2.5 mL 补加水至刻度,在最优化条件下测定铅的含量,并随同做试剂空白。

1.3.2 湿式消解法

准确称取 0.500 g (精确到 0.001 g) 皮革试样置于 250 mL 的高型烧杯中,加入 10 mL 硫酸,于耐腐蚀电热板上加热使有机物分解和碳化,当有白烟生成时,继续加热 15 min ,冷却后分 4 次每次 5 mL 加入过氧化氢,每次需待反应停止后方可再次加入,所有的反应烧瓶均需盖上表面皿,防止加入过氧化氢时液体飞溅。重新加热 10 min ,冷却至室温,再加入过氧化氢 5 mL 继续加热,直到有机物质完全消解后停止加过氧化氢。将溶液转移到 100 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,若有沉淀或悬浮物需通过干燥的薄膜过滤器过滤。分取上层清液 10 mL 到 25 mL 容量瓶中,然后加硝酸 1 mL ,再加入铁氰化钾溶液 2.5 mL 补加水至刻度,在最优化条件下测定铅的含量,并做试剂空白。

1.3.3 普通高压消解法

准确称取 0.300 g (精确到 0.001 g) 皮革试样置于聚四氟乙烯内罐中,加入 8 mL 硝酸和 2 mL 双氧水,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱内 140°C 保持 4 h ,在干燥箱内自然冷却至



室温，取出后于电热板上加热蒸发至近干，用水冲洗转移至 25 mL 容量瓶中，然后加硝酸 1 mL，再加入铁氰化钾溶液 2.5 mL 补加水至刻度，在最优化条件下测定铅的含量，并做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 不同消解方法的比较

湿式消解法的优点是仪器设备简单，仅仅使用普通的耐腐蚀电热板，同时加入硫酸促使样品中有机物快速分解，处理时间较短等，但是缺点是需要使用大量的酸和双氧水，会产生大量的酸雾，对环境污染大，容易使待测元素损失，而且容易产生爆沸。普通高压消解法的优点是样品分解彻底、操作简单，缺点是需要配备高压罐和恒温干燥箱，而且耗时长，消解时间一般需要3~4小时。微波消解法是将样品置于密闭的消解罐中，利用微波对样品的快速加热，产生高温高压，在加压的微波场作用下，酸与样品充分接触，酸的混合物吸收微波能力，酸的氧化反应活性增加，使样品表面不断与酸接触，加速样品的消解。同时由于消解罐是密封的，可以避免由于酸的挥发而造成的损失。同时微波消解具有溶样能力强、速度快、损失小、污染少、试剂空白值低等优点，所以本实验采用微波消解法处理样品。

2.2 微波消解条件的选择

皮革及其制品中含有大量的有机物成分，在生产加工过程中也添加了鞣剂、助剂和染料等多种化工原料，样品中各组分的物理化学性质（吸附、溶解度及氧化还原性）差异比较大。因此选择合适的消解剂、消解剂用量、消解时间、消解温度等，将直接影响样品处理的效果及后续测试的结果。

2.2.1 消解剂的选择

按照样品处理程序 1.3.1 微波消解法试验了不同的消解剂 HNO_3 、 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 、 HNO_3+HCl 及 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ 的消解效果，实验结果表明， $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 组合的消解剂消解处理样品效果最好。硝酸的用量十分重要，用量过少，酸与样品不能有效接触，导致样品不能在短时间内被消化或消解不完全，硝酸用量过多，则容易产生大量酸雾，导致消解罐内压力过高，同时也容易引入其他杂质的干扰影响测定，过氧化氢的氧化能力随着介质的酸度增加而增加，分解产生的高能态活性氧有利于有机物的消解。对硝酸及过氧化氢用量对消解效果的影响进行了试验，结果表明当硝酸用量为 6 mL，过氧化氢用量为 2 mL 时消解效果最好，所以本试验选择消解剂为 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ，用量分别为 6 mL 和 2 mL。

2.2.2 微波消解温度和时间的选择

Ethos ONE 微波消解/萃取仪的控制终端系统采用分体式可触摸屏技术，可根据设定的微波消解程序和主控罐测到的温度和压力信号自动调节功率以控制消解过程。分体式控制终端能够有效防止微波干扰，减少电子电路的损害，可实现远距离控制技术和辐射最小化等。由于皮革样品中的有机物消解时会产生大量气体，如果升温太快，使消解罐内压力突然增加，



可能会导致泄压，造成待测元素损失。选定微波功率为 1000W 考察了消解温度和时间对皮革样品消解效果的影响，结果表明，采用梯度升温程序更有效快速消解皮革样品，具体消解程序见表 1。

表 1 微波消解仪消解程序

操作步骤	操作状态	时间 (min)	温度 (°C)	功率 (W)
1	升温	5	150	1000
2	保持	2	150	1000
3	升温	7	200	1000
4	保持	15	200	1000

2.3 测试条件优化

2.3.1 酸度的影响

样品溶液中的铅只有在酸性介质中才能与硼氢化钠反应生成铅氢化物，所以吸收峰面积的大小和酸度密切相关。考虑到样品处理中使用硝酸，所以试验了硝酸浓度（体积分数，下同）在 1%~6% 之间对铅测定的影响，结果见表 2。

表 2 硝酸浓度的影响

硝酸浓度 (%)	1	2	3	4	5	6
吸收峰面积	1.285	2.163	2.986	3.252	3.192	3.154

表 2 结果表明，硝酸浓度对铅的测定影响较大，当硝酸浓度为 4 % 时峰面积达到最大。所以本实验选择硝酸浓度为 4 %。

2.3.2 硼氢化钠浓度的选择

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 H，促成待测元素生成氢化物。若硼氢化钠浓度太小，氢化反应不完全，造成测定结果偏低；硼氢化钠浓度过高，生成大量气体使得挥发性铅氢化物浓度降低，并且容易造成测定的不稳定。实验结果表明，当硼氢化钠浓度为 2.0% 时，吸收峰面积达到最大值，当硼氢化钠浓度大于 2.0% 时，随着硼氢化钠浓度的增加吸收峰面积逐渐减小，并且稳定性变差。所以本实验选择硼氢化钠的浓度为 2.0%。

2.3.4 铁氰化钾溶液加入量的选择

挥发性铅氢化物必须在氧化剂存在下才能反应生成，主要是由氧化剂和还原剂硼氢化钠之间的氧化还原反应所诱导^[14]。本试验采用铁氰化钾作为氧化剂，使挥发性铅氢化物还原效率有了很大的提高，反应条件得到改进，提高了测试的稳定性。固定其他条件不变，分别加入不同体积的铁氰化钾溶液，试验结果表明，当铁氰化钾溶液加入量达到 2.5 mL 时，效果最明显，所以试验选择铁氰化钾溶液加入量为 2.5 mL。

2.4 共存离子的影响

氢化物发生原子吸收光谱法中的元素干扰是研究的主要问题，尤其是容易发生氢化反应



的元素，不同样品其干扰元素和允许量都不同。按照实验方法，试验了 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 铅标准溶液，当相对误差为 $\pm 5\%$ 时，以下离子（以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计）： Mn^{2+} (70)、 Cu^{2+} (60)、 Ni^{2+} (350)、 Mg^{2+} (180)、 Hg^{2+} (45)、 As^{3+} (35)和 Sn^{2+} (25)均不干扰铅的测定。

2.5 工作曲线和检出限

按试验方法对系列铅标准溶液进行测定，当铅的质量浓度在 $0.20\sim 60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内与其峰面积呈线性关系，以铅的质量浓度(X)为横坐标，对应吸收峰面积(Y)为纵坐标，绘制质量浓度-吸收峰面积标准工作曲线，该工作曲线的线性回归方程为 $Y=0.1627 X-0.0046$ ，回归系数 $r=0.9996$ 。方法的检出限 (3σ) 为 $0.036 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.6 精密度和回收率

在最佳测定条件下，连续测定 1、10、40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 铅的标准溶液各7次。测定值的相对标准偏差在 $1.6\%\sim 2.9\%$ 。按微波消解法对皮革制品进行处理，加入不同浓度的铅标准溶液，计算回收率，结果见表3，结果表明不同浓度铅的加标回收率在 $96.8\%\sim 105.6\%$ 之间。

表3 回收试验结果

样号	本底值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	测定总量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 /%
1	5.16	5	10.44	105.6
2	11.25	10	21.48	102.3
3	14.48	10	24.16	96.8
4	19.68	20	40.02	101.7
5	25.54	20	45.28	98.7

2.7 不同消解方法结果比较

采用微波消解法、湿式消解法和普通高压消解法处理皮革样品，结果见表4。

表4 3种样品前处理方法的试验结果 (mg/kg)

样品序号 前处理方式	1	2	3	4	5
微波消解法	5.44	12.48	9.55	25.46	32.46
湿式消解法	5.26	11.65	9.12	23.85	30.68
普通高压消解法	5.12	12.10	9.25	24.75	29.45

由表4结果可见，微波消解法消解彻底性明显好于湿式消解法和普通高压消解法，同时也具有操作简便，试剂消耗少，对环境污染小，速度快等优点。

3 结论

建立了微波消解-氢化物原子吸收光谱法测定皮革中铅含量的方法，采用微波消解技术，所需样品量少，样品处理速度快，同时也避免处理过程中待测元素的损失和污染，氧化剂铁氰化钾溶液的加入显著提高了铅的灵敏度，方法的回收率在 $96.8\%\sim 105.6\%$ 之间，相对标准偏差小于 2.9% 。本法具有操作快速简便，测试准确，试验成本低，同时该方法也具有较高



的实用性和广泛的应用前景。比较了微波消解法、湿式消解法和普通高压消解法三种不同消解方法，试验表明，微波消解法具有溶样能力强、速度快、损失小、污染少、试剂空白值低等优点。

参考文献

- [1] 高 铭.我国含铅纺织品现状和欧美市场要求[J].染整技术, 2008,30(5): 31-34
- [2] 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铅[J].2002,12(2): 144-148
- [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,肖飞.微波消解-火焰原子吸收光谱法测定皮革中铅[J].光谱仪器与分析, 2004,3: 16-18
- [5] 朱正鑫,张宗才,张志华,等.阳极溶出伏安极谱法测定皮革中铅含量的研究[J].皮革科学与工程, 2011,21(5): 51-55
- [6] 赵 洋.微波消解-ICP-OES测定皮革及其制品中的重金属含量[J].西部皮革.2009,31(17): 9-12
- [7] 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
- [8] 谢连宏.氢化物发生原子吸收光谱法测定食品中铅[J].理化检验-化学分册, 2005,41(5): 334-335
- [9] 盛 倩.氢化物发生-电热原子吸收光谱法测定人发中铅[J].理化检验-化学分册, 2008,44(3): 245-246
- [10] 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(12):47-50
- [11] 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
- [12] 卫碧文,缪俊文,龚驷扬.微型多功能进样技术在搪瓷制食具容器中微量锑测定中的应用研究[J].检验检疫科学, 2006,16(1):36-39
- [13] 蒋小良,张焱昊,莫梁君,等.冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定大米中痕量镉[J].理化检验-化学分册, 2011, 47(5): 574-576
- [14] 邹艳,金富霞,陈治江,等.铅烷发生反应的非新生态氢机理[J].光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1720-1721



微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品及纺织品中镉

蒋小良，黄钧，徐正华

(江门出入境检验检疫局，广东，江门，529000)

摘要 研究建立了微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品及纺织品中痕量镉的检验方法。样品经微波消解后，以硝酸镍为基体改进剂，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 0.025 $\mu\text{g/L}$ ，样品加标回收率为 96.5%~105.5%，相对标准偏差小于 4.4%。用于皮革制品及纺织品中痕量镉的测定，结果满意。

关键词 微波消解；石墨炉原子吸收光谱法；皮革制品，纺织品；镉

引言

皮革制品及纺织品中重金属的主要来源是天然植物纤维对被污染的土壤、水、空气中重金属的吸收，如植物纤维生长过程中重金属镉、铅、汞、砷等通过环境迁移和生物富集而污染纤维。以及动物纤维的生物合成，各种金属络合物染料、纺织品加工过程中使用的各类助剂，如各种金属络合染料、媒介染料、酞菁结构染料、固色剂、催化剂、阻燃剂、后整理剂以及用于软化硬水、退浆精练、漂白、印花等工序中的各种金属络合剂等，以及皮革制品及纺织品上的一些装饰物及小吊坠等，另外，传统的鞣制工艺及加工过程中使用的鞣剂、染料、助剂等会使皮革制品及纺织品含有一定量的重金属镉。

金属镉的毒性相对较低，但是如果形成镉化合物后，其毒性增强。皮革制品及纺织品中的重金属镉可以通过皮肤汗渍进入体内，危害人体身体健康，镉化合物最严重的健康效应是对骨骼的影响，其主要特征是容易导致人体骨软化和骨质疏松；其次镉可直接抑制含巯基酶，也可导致去甲肾上腺素、胰液胆碱水平下降，对脑代谢产生不利影响^[1,2]。目前测定中镉的方法主要有：火焰原子吸收光谱法^[3]、石墨炉原子吸收光谱法^[4]、氢化物发生-原子吸收光谱法^[5]、化学蒸气发生-原子荧光光谱法^[6]、ICP-AES法^[7,8]、ICP-MS法^[9-11]及X射线荧光能谱仪^[12]等。

微波消解技术是利用被加热物质的极性分子在微波电磁场中快速转向及定向排列，从而产生相互摩擦而内加热使样品迅速消解的一种新颖高效的样品预处理方法。已广泛应用在矿石、金属、食品、纺织品、医药、化工及环境等领域的样品预处理中^[13-15]。本文采用微波消解处理皮革制品及纺织品样品，在优化石墨炉原子吸收光谱法测定样品中痕量镉，建立了石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品及纺织品中痕量镉的方法。

1 实验部分



1.1 主要仪器和工作条件

AA800型火焰/石墨炉原子吸收光谱仪(美国PerkinElmer公司), 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), THFA石墨管(美国PerkinElmer公司), Ethos ONE微波消解/萃取仪(意大利Milestone公司); EH20B耐腐蚀电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司); 电子天平(美国丹佛公司); Synergy UV超纯水系统(美国Millipore公司)。

仪器工作条件: 分析波长228.8nm, 灯电流8mA, 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: 1000mg/L(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院), 用2%的盐酸溶液稀释到1.0mg/L, 作为镉标准储备液; 盐酸(优级纯, 广州化学试剂厂), 过氧化氢(分析纯, 广州化学试剂厂), 硝酸镍(分析纯, 洛阳市化学试剂厂), 硝酸镁(分析纯, 丹东中和化工厂), 磷酸氢二铵(分析纯, 天津市永大化学试剂开发中心)。

硝酸镍溶液: 准确称取3.824g硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]于1000mL容量瓶中, 用水溶解后定容至刻度, 溶液中硝酸镍的浓度为2.5g/L;

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

磷酸氢二铵溶液: 称取10.00g磷酸氢二铵于1000mL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10g/L;

所有用到的玻璃器皿在使用前均用10%硝酸浸泡24小时后, 用超纯水冲洗干净后自然晾干。

1.3 样品处理

取皮革制品或纺织品样品, 将其剪成1mm×1mm小块, 精密称取0.2000g(精确到0.001g)于聚四氟乙烯的消解罐中, 加入8mL浓硝酸和2mL过氧化氢, 放入微波消解仪中, 按照选定的微波消解程序(见表1)进行操作, 微波消解完全后冷却至室温, 将微波消解内罐放在耐腐蚀电热板上加热去除氮氧化物, 直至残留溶液约1mL, 冷却后转移到25mL容量瓶中, 再加入0.5mL硝酸镁溶液, 用水定容至刻度, 摇匀静置。如果溶液浑浊或有不溶物, 应采用干法过滤, 取过滤后的溶液, 在实验选定的条件下, 采用石墨炉原子吸收光谱仪测试, 同时按上述操作步骤做试剂空白。

1.4 测定和计算

利用仪器本身的自动稀释功能, 将溶液稀释成对应的标准工作曲线浓度并进行测试, 得到对应浓度的吸收峰面积, 以镉标准工作溶液浓度为横坐标, 对应浓度的吸收峰面积为纵坐标, 绘图得到标准工作曲线, 并根据标准工作曲线转化为标准工作曲线方程, 然后根据标准工作曲线方程计算样品中镉的含量和空白溶液中镉的含量, 按照下式求出样品中的镉含量:



$$C_i = (C_1 - C_0) \times K / m$$

式中: C_i ——样品中镉的含量,mg/kg;

C_1 ——样品溶液中测定时镉的含量,mg/L;

C_0 ——试剂空白溶液中测定时镉的含量,mg/L;

K ——溶液的稀释倍数;

m ——样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 微波消解温度和时间的选择

微波消解具有消解速度快、自动化程度高、试剂消耗少、对环境污染小、消解程度完成彻底、背景值低等优点,是一种最优的前处理方法,目前已广泛用于各种各样的样品前处理中。初步选择微波功率为 1000W 考察了消解温度和时间对样品消解效果的影响,试验结果表明,采用梯度升温程序更有效快速消解样品,具体消解程序见表 1。

表 1 微波消解仪消解程序

操作步骤	操作状态	时间 (min)	温度 (°C)	功率 (W)
1	升温	5	150	1000
2	保持	1	150	1000
3	升温	7	210	1000
4	保持	10	210	1000

2.2 实验条件的选择

石墨炉加热程序一般采用梯度升温加热法,升温过程一般包括干燥阶段、灰化阶段、原子化阶段和净化阶段。采用硝酸镍作为基体改进剂,选择灰化温度为 200°C、250°C、300°C、350°C 和 400°C 进行试验。灰化的目的是最大限度地消除基体对被测元素的干扰,同时被测元素在灰化时损失最小,结果表明,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°C 时,吸收峰面积达到最大值,灰化温度继续升高,导致镉元素损失,所以吸收峰面积反而变小,本实验选择最佳的灰化温度为 350°C。

试验选择原子化温度范围为 1700°C~2100°C 之间进行试验,实验结果见表 2。

表 2 原子化温度对吸收峰面积的影响

原子化温度 (°C)	1700	1800	1900	2000	2100
吸收峰面积	1.478	1.557	1.648	1.504	1.375

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°C 时,吸收峰面积达到最大值且趋于稳定,继续升高原子化温度,吸收峰面积反而逐渐变化很小,所以试验选择原子化温度为 1900°C。为了清除石墨炉中的残留物和金属元素的记忆效应,需要进行热净化步骤,一般来说热净化的温度要高于原子化温度,所以本实验选择净化温度为 2450°C。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 (°C)	斜坡升温时间 (s)	保持时间 (s)	氩气流量 (mL/min)	读数
干燥	115	5	30	250	No
	130	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

2.3 基体改进剂的选择

常用做石墨炉原子吸收光谱法测定镉的基体改进剂有硝酸镍、磷酸氢二铵、硝酸镁、磷酸、抗坏血酸以及两者混合的改进剂等，本文试验了 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，不同改进剂加入对检测信号均有很大的影响，在同样的灰化温度下，基体改进剂硝酸镍能很好的稳定镉，使得镉在灰化时几乎没有损失，同时也有效的克服了基体干扰，提高了镉的检测灵敏度。资料表明，之所以硝酸镍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 的硝酸镍溶液作为基体改进剂。

2.4 标准工作曲线及检出限

选择镉标准浓度为0、2.0、4.0、6.0、8.0、10 μg/L系列。在确定的试验条件下，选择分析波长228.8 nm，设置灯电流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），镉的浓度在0~10 μg/L含量范围内呈线性关系，标准工作曲线回归方程为 $y=0.1592x-0.0006$ ，曲线的相关系数 $r=0.9997$ 。

在石墨炉原子吸收光谱仪上连续测定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，根据计算得出检出限为0.025 μg/L。

2.6 加标回收率试验

按照1.3节对皮革制品及纺织品样品进行处理，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4。

表4 样品测定及回收率试验

样品编号	浓度 (μg·L ⁻¹)				回收率 R/%
	试液含量	加标量	测定值	回收量	
羊皮	1.48	2.0	3.59	2.11	105.5
牛皮鞋	2.54	2.0	4.47	1.93	96.5
真皮大衣	3.46	4.0	7.52	4.06	101.5
全棉内衣	3.58	4.0	7.50	3.92	98.0
短袖衬衫	4.12	5.0	9.18	5.06	101.2

从表5结果可见，对 2.0 μg/L、4.0 μg/L 和 5.0 μg/L 的镉标准溶液进行加标，所得回收率



在 96.5%~105.5%之间。

3 结语

本文建立了微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定皮革制品及纺织品中痕量镉的检测方法,对样品进行加标回收试验,加标回收率在96.5%~105.5%之间,相对标准偏差小于4.4%,方法检出限为0.025 μg/L。

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] 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) : 31-33
- [4] 孙普兵, 刘建宇, 刘文丽, 等.直接固体进样石墨炉原子吸收光谱法测定食品包装纸中铅镉[J].检验检疫科学, 2007,17 (5) : 24-26
- [5] 蒋小良, 曾 铭, 扈艳红, 等.纸质包装材料中可迁移重金属镉的快速测定[J].中华纸业, 2011,32 (20) : 47-49
- [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] 郭 维, 于 涛, 闫 婧.全谱直读-ICP-AES 法测定纺织品中重金属总量[J].理化检验-化学分册, 2006,42 (7) : 547-549
- [8] 胡勇杰.电感耦合等离子体发射光谱法测定生态纺织品中可萃取重金属的含量[J].中国纤检, 2005,4:39-41
- [9] 王欣, 幸苑娜, 陈泽勇.ICP-MS 法测定纺织品中 9 种可迁移重金属元素[J].质谱学报, 2011,32 (7) : 246-251
- [10] 白子竹, 韩军, 杨阳.电感耦合等离子体质谱测定纺织品中部分重金属含量[J].纺织科技进展, 2011,6:53-55
- [11] 刘真, 黄 勇.ICP-MS法测定纺织品中可萃取重金属方法探讨[J].中国纤检, 2011,3:53-54
- [12] 林素君, 王永胜, 贺蓉晖.光谱技术在纺织品检测中的应用(一)--X 射线荧光能谱仪在纺织品重金属检测中的应用[J].中国无机分析化学, 2011,1 (2) : 58-62
- [13] 陈海相.微波消解-原子吸收法测定天然纺织品中重金属[J].现代纺织技术, 2006,2:42-44
- [14] 盛 健, 喻国贞, 帅 敏.微波消解-石墨炉原子吸收法测定茶叶中的镉[J].江西化工, 2010,4:165-166
- [15] 徐天娇, 张 强, 李培武.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定花生中镉含量[J].中国油料作物学报, 2011,33 (3) : 290-294



微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定纸质食品包装材料中镉

蒋小良, 苏淑坛, 黄 钧

(江门出入境检验检疫局, 广东江门, 529000)

摘 要 建立了微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定纸质食品包装材料中痕量镉的检验方法。样品经微波消解后, 以硝酸镍为基体改进剂, 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 0.030 $\mu\text{g/L}$, 样品加标回收率为 96.0%~105.5%, 相对标准偏差小于 4.6%。用于纸质食品包装材料中痕量镉的测定, 结果满意。

关键词 微波消解; 石墨炉原子吸收光谱法; 纸质食品包装材料; 镉

引言

食品安全越来越受到人们的重视, 绿色食品包装已经成为现代食品包装行业发展的新趋势, 而作为食品包装材料之一的纸质包装材料, 因其良好的物理性能、机械操作性能以及环保方面的优势, 已经成为食品包装行业的重要原料。但是纸质包装材料在生产以及后续加工工程中辉添加一些化学物质, 比如固化剂、防霉剂、增塑剂等, 添加的物质与食品接触, 很有可能迁移到食品中, 造成食品的污染, 进而危险消费者的健康, 所以纸质食品包装材料的安全也越来越受到关注^[1]。随着工业化进程的加快, 致使生态环境恶化, 导致重金属污染的事情不断发生, 镉是具有蓄积性的有害重金属, 在食品卫生监督检验中被列为重点检测元素, 在食品的检验中也是主要的安全卫生项目, 我国对食品包装纸标准中规定镉的限量为1.0 mg/kg。

薛美贵^[2]等通过对纸质食品包装材料主要重金属来源分析研究, 结果表明, 镉主要来源于造纸原料、造纸设备及用水等。金属镉的毒性相对比较低, 但是如果形成镉化合物后, 其毒性增强, 纸质包装材料中的镉基本上是镉化合物形式。镉的化合物具有很强水溶性和积聚性, 所以纸质包装材料中的镉化合物可通过进入其包装食品直接进入人体, 或者人体接触到含镉的纸质包装材料通过皮肤汗渍进入体内, 危害人体身体健康, 镉化合物最严重的健康效应对骨骼的影响, 其主要特征是容易导致人体骨软化和骨质疏松; 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^[3,4]。目前测定纸质包装材料中镉的方法主要有: 火焰原子吸收光谱法^[5]、石墨炉原子吸收光谱法^[6]、氢化物发生-原子吸收光谱法^[7]、ICP-AES法^[8]及ICP-MS法^[9]等。本文采用微波消解处理纸质食品包装材料样品, 在优化石墨炉原子吸收光谱法测定样品中痕量镉, 着重研究了基体改进剂对测试的影响, 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纸质食品包装材料中痕量镉的方法。



1 实验部分

1.1 主要仪器和工作条件

AA800 型原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司), 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), THFA 石墨管(美国 PerkinElmer 公司), Ethos ONE 微波消解/萃取仪(意大利 Milestone 公司); EH20B 耐腐蚀电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司); Synergy UV 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

仪器工作条件: 分析波长 228.8nm, 灯电流 8 mA, 光谱通带 0.7 nm, 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%的盐酸溶液稀释到1.0 mg/L, 作为镉标准储备液; 盐酸(优级纯, 广州化学试剂厂), 过氧化氢(分析纯, 广州化学试剂厂), 硝酸镍(分析纯, 洛阳市化学试剂厂), 硝酸镁(分析纯, 丹东中和化工厂), 磷酸氢二铵(分析纯, 天津市永大化学试剂开发中心)。

硝酸镍溶液: 准确称取3.824 g硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]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;

所有用到的玻璃器皿在使用前均用10%硝酸浸泡24小时后, 用超纯水冲洗干净后自然晾干。

1.3 样品处理

取纸质食品包装材料样品, 将其剪成1 mm × 1 mm小块, 精密称取0.2000 g(精确到0.001g)于聚四氟乙烯的消解罐中, 加入8 mL浓硝酸和2 mL过氧化氢, 放入Ethos ONE微波消解仪中, 按照选定的微波消解程序(见表1)进行操作, 微波消解完全后冷却至室温, 将微波消解内罐放在耐腐蚀电热板上加热去除氮氧化物, 直至残留溶液约1mL, 冷却后转移到25 mL容量瓶中, 再加入0.5 mL硝酸镁溶液, 用水定容至刻度, 摇匀静置。如果溶液浑浊或有不溶物, 应采用干法过滤, 取过滤后的溶液, 在实验选定的条件下, 采用石墨炉原子吸收光谱仪测试, 同时按上述操作步骤做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 微波消解温度和时间的选择

微波消解具有消解速度快、自动化程度高、试剂消耗少、对环境污染小等优点, 目前已



广泛用于各种各样的样品前处理中。由于加入硝酸和过氧化氢，在纸质食品包装材料消解时会产生大量气体，如果升温太快，使消解罐内压力骤然增加，可能会导致泄压，造成待测元素损失。根据微波自带方法的推荐条件，初步选择微波功率为 1000W 考察了消解温度和时间对纸质食品包装材料样品消解效果的影响，试验结果表明，采用梯度升温程序更有效快速消解纸质食品包装材料样品，具体消解程序见表 1。

表 1 微波消解仪消解程序

操作步骤	操作状态	时间 (min)	温度 (°C)	功率 (W)
1	升温	5	150	1000
2	保持	1	150	1000
3	升温	7	210	1000
4	保持	10	210	1000

2.2 实验条件的选择

石墨炉加热程序一般采用梯度升温加热法，升温过程一般包括干燥阶段、灰化阶段、原子化阶段和净化阶段。本实验对每个升温阶段的温度进行探讨和优化，干燥阶段主要的目的是蒸发样品中溶剂或者含水成分。灰化的主要作用是在待测元素没有明显的损失的前提下，使得与待测溶液共存的低沸点的无机物和有机物蒸发掉，以降低或消除基体效应和背景的吸收干扰。在石墨炉原子吸收光谱法测试中，石墨炉升温程序的选择能直接影响到样品中镉测定结果的准确性。在选定干燥温度和时间后，试验了最佳灰化温度和最佳原子化温度的选择，试验操作过程如下，采用硝酸镍作为基体改进剂，选择灰化温度为 200°C、250°C、300°C、350°C 和 400°C 进行试验。灰化的目的是最大限度地消除基体对被测元素的干扰，同时被测元素在灰化时损失最小，结果表明，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°C 时，吸收峰面积达到最大值，灰化温度继续升高，导致镉元素损失，所以吸收峰面积反而变小，本实验选择最佳的灰化温度为 350°C。

表 2 原子化温度对吸收峰面积的影响

原子化温度 (°C)	1700	1800	1900	2000	2100
吸收峰面积	1.472	1.559	1.643	1.512	1.379

表 3 石墨炉升温程序

参数	温度 (°C)	斜坡升温时间 (s)	保持时间 (s)	氦气流量 (mL/min)	读数
干燥	115	5	30	250	No
	130	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

确定灰化温度后，采用硝酸镍作为基体改进剂，选择原子化温度范围为 1700°C ~ 2100°C



之间进行试验, 实验结果见表 2。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且趋于稳定, 继续升高原子化温度, 吸收峰面积反而逐渐变化很小, 所以试验选择原子化温度为 1900℃。为了清除石墨炉中的残留物和金属元素的记忆效应, 需要进行热净化步骤, 一般来说热净化的温度要高于原子化温度, 所以本实验选择净化温度为 2450℃。选定的具体石墨炉升温程序见表 3

2.3 基体改进剂的选择

石墨炉原子吸收光谱法测定过程中, 基体干扰一般发生在灰化和原子化阶段, 因此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硝酸镍、磷酸氢二铵、硝酸镁、磷酸、抗坏血酸以及两者混合的改进剂等, 本文试验了 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, 不同改进剂加入对检测信号均有很大的影响, 在同样的灰化温度下, 基体改进剂硝酸镍能很好的稳定镉, 使得镉在灰化时几乎没有损失, 同时也有有效的克服了基体干扰, 提高了镉的检测灵敏度。资料表明, 之所以硝酸镍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 的硝酸镍溶液作为基体改进剂。

2.4 标准工作曲线

配制镉标准溶液的浓度为 10 μg/L。利用自动进样器稀释成 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10 μg/L 标准系列。在确定的试验条件下, 选择分析波长 228.8 nm, 设置灯电流 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), 镉的浓度在 0~10 μg/L 含量范围内呈线性关系, 标准工作曲线回归方程为 $y=0.1592x-0.0006$, 曲线的相关系数 $r=0.9997$ 。

表 4 样品测定及回收率试验

样品编号	(μg·L ⁻¹)				回收率 R/%
	试液含量	加标量	测定值	回收量	
1	1.48	2.0	3.59	2.11	105.5
2	2.24	2.0	4.16	1.92	96.0
3	4.05	4.0	8.14	3.92	102.2
4	3.58	4.0	7.65	4.07	101.8
5	4.32	5.0	9.48	5.16	103.2

2.5 检出限和精密度

根据 IUPAC 检出限的定义, 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。用 100 mL 0.5% 的盐酸溶液加入 2 mL 硝酸镍溶液做空白溶液, 在石墨炉原子吸收光谱仪上连续测定 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, 根据计算得出检出限为 0.030 μg/L。在选择的最佳测定条件下, 取 3 份镉不同含量纸质食品包装材料, 对其镉含量进行 10 次平行测试, 方法的精密度 (RSD) 在 2.6%~4.6% 之间。



2.6 加标回收率试验

按照 1.3 节对纸质食品包装材料样品进行处理, 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 4。从表 4 结果可见, 对 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的镉标准溶液进行加标, 所得回收率在 96.0%~105.5% 之间。

3 结论

本文建立了微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定纸质食品包装材料中痕量镉的检测方法, 采用微波消解仪消解纸质食品包装材料样品, 大大加快样品消解的速度, 同时也降低了试剂消耗量, 减少前处理过程对环境的污染; 优化了石墨炉原子吸收光谱仪的加热升温程序和测试条件。并对样品进行加标回收试验, 加标回收率在 96.0%~105.5% 之间, 相对标准偏差小于 4.6%, 方法检出限为 0.030 $\mu\text{g/L}$ 。

参考文献

- [1] 宋 欢, 王天娇, 李 波, 等. 纸质食品包装材料中化学物分析检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(17): 339-344
- [2] 薛美贵, 王双飞, 黄崇杏, 等. 印刷纸质食品包装材料中 Pb、Cd、Cr 及 Hg 含量的测定及其来源分析[J]. 化工学报, 2010, 61(12): 3258-3264
- [3] 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
- [4] 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
- [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): 31-33
- [6] 孙普兵, 刘建宇, 刘文丽, 等. 直接固体进样石墨炉原子吸收光谱法测定食品包装纸中铅镉[J]. 检验检疫科学, 2007, 17(5): 24-26
- [7] 蒋小良, 曾 铭, 扈艳红, 等. 纸质包装材料中可迁移重金属镉的快速测定[J]. 中华纸业, 2011, 32(20): 47-49
- [8] 王继才, 郑艳明, 郭长虹, 等. ICP-AES 法测定食品用纸包装容器及材料中可迁移性重金属镉[J]. 河北化工, 2009, 32(1): 47-48
- [9] 郝红玲, 范运涛, 陈伟华. 微波消解-ICP-MS 测定接装纸中 7 种元素含量[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 840-842



石墨炉原子吸收光谱法测定大米中的铅和镉

季澜洋, 徐春峰

(黑龙江国家粮食质量监督中心, 黑龙江, 哈尔滨, 150001)

摘要:本文采用硝酸+双氧水(30%)+硫酸消解大米样品, 利用石墨炉原子吸收光谱法测定其常见污染物铅和镉的含量。对样品的消解条件、仪器测定条件进行了研究, 在所选条件下铅和镉的检出限分别为 0.2012 ng/mL 和 0.0438 ng/mL, 标准偏差 1.5% 和 3.7%, 回收率 90.2%-103.0%。方法简单, 可靠, 灵敏度高。

关键词: 大米, 铅, 镉, 石墨炉原子吸收光谱法

引言

目前, 日益严峻的食品安全问题引起了全社会的高度关注。而大米作为人们日常生活中最主要的主食, 如何控制其质量, 保证其食用安全具有重要意义。铅和镉是大米中常见的重金属元素, 大米中的重金属污染主要与其种植地的土壤污染有关, 作物吸收了土壤中的重金属进而富集, 从而使稻谷中各种重金属含量增高。由于大米中的铅和镉含量很低, 所以本文利用混合酸湿法消解大米样品, 采用高灵敏度的石墨炉原子吸收光谱法进行检测, 并探讨了消解条件和石墨炉的测试条件。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

美国PE900T 原子吸收分光光度仪(美国PerkinElmer公司), 可调式电热板(北京市永光明医疗仪器厂), 1000 μ g/mL铅、镉标准溶液(国家钢铁材料测试中心), 硝酸镁、硝酸铵、硝酸镉、磷酸二氢铵、氯化钡、硝酸、硫酸、30%双氧水均为AR级, 试验用水为二次蒸馏水, 高纯氩气(质量分数99%以上)。

1.2 仪器工作条件

光谱仪及石墨炉原子化器工作条件如下表1~2所示:

表 1 光谱仪工作条件

Table 1 Operation conditions of spectrum analyzer

元素	波长 (nm)	光谱通带 (nm)	校正	灯电流 (mA)
Pb	217.0	0.5	塞曼	5
Cd	228.8	0.7	塞曼	5

1.3 试验方法

大米去除杂质后, 磨碎, 过830 μ m标准筛, 备用。称取适量样品于三角瓶中, 放数粒玻璃珠, 加10 mL 硝酸、2mL 过氧化氢(30%)、0.2mL硫酸, 加盖浸泡过夜。次日加盖一表面



皿在电热板上消解，随时补加硝酸，直至消化液呈无色透明或略带黄色，冷却后将消化液转入25 mL容量瓶中，用水少量多次洗涤三角瓶，洗液合并于容量瓶中定容至刻度，混匀备用。同法作试剂空白。

表2 石墨炉操作条件

Table 2 Experimental operating conditions for GFAAS

元素	Pb	Cd	升温时间(s)	斜坡升温 (°C/s)	气体流量 (L/min)
干燥温度(°C)	100	110	30	10	0.2
灰化温度 (°C)	800	600	20	150	0.2
原子化温度 (°C)	1300	1500	3	0	0.0
净化温度 (°C)	2500	2000	3	0	0.2

2. 结果与讨论

2.1 基体改进剂的选择

大米中的有机物会产生严重的基体干扰，高温灰化可以有效的去除干扰物质。但铅和镉属于易挥发元素，因此加入合适的基体改进剂可以避免挥发损失。结果显示：分别加入磷酸二氢铵和硝酸镧后，铅和镉的灰化温度提高到了 800°C 和 600°C，有效地降低了基体干扰。

2.2 基体改进剂的用量

分别配置200mg/L磷酸二氢铵溶液和500mg/L的硝酸镧溶液，试验表明：10-15 μ L的磷酸二氢铵对Pb测定结果无影响；5-10 μ L的硝酸镧对镉的测定结果无影响。但背景吸收随基体改进剂用量的增加而增大，所以选择磷酸二氢铵溶液用量为10 μ L，硝酸镧用量为5 μ L。

2.3 原子化温度的选择

选择消解后的溶液作为优化原子化温度的测试溶液，分别加入磷酸二氢铵和硝酸镧作为铅和镉的基体改进剂。固定灰化温度，不断改变原子化温度，实验结果表明：铅的原子化温度为 1300°C，镉的原子化温度为 1500°C。

2.4 工作曲线和检出限

按仪器工作条件对标准溶液进行测定，铅在 3-50 ng/mL 范围内保持良好线性关系，相关系数 $r=0.9992$ 。镉在 0.5-20 ng/mL 范围内保持良好线性关系，相关系数 $r=0.9994$ 。对样品空白进行连续 20 次平行测定，得到了铅元素的检出限(3S/N)为 0.2012 ng/mL，镉元素的检出限为 0.0438 ng/mL。

2.5 精密度和回收率实验

采用国家标准物质大米粉(GBW-08502) 中铅和镉分别测定6次，其结果如下图所示，标准偏差分别为1.5%和3.7%，回收率90.2%-103.0%。结果表明，用本法进行大米中Pb和Cd的含量测定，方法简便结果可靠。



表3 标准样品的测定结果

Table 3 Determination results of standard samples

标准物质	元素	标准值($\mu\text{g/g}$)	测定值($\mu\text{g/g}$)	RSD%	回收率(%)
大米粉	Pb	0.75 ± 0.10	0.75 ± 0.05	1.5	90.2-101.5
GBW8502	Cd	0.009 ± 0.004	0.009	3.7	91.8-103.0

参考文献

- [1] 李裕, 张强, 王润元, 等. 镉的致癌性与食品中镉的生物有效性.[J]. 生命科学, 2010, 22(2): 179-184.
- [2] 张朝海, 华村章, 邓汉龙, 等. 水稻对污染土壤中镉、铅、铜、锌的富集规律的探讨.[J]. 福建农业学报, 2003, 18(3): 147-150.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [4] 付彤, 李安模. 石墨炉原子化器中铅的原子化机理. 光谱学与光谱分析. [J]. 1989, 9(2): 48-51.
- [5] 毛志瑛. 石墨炉法测定铅的基体改进剂的选择. 干旱环境监测[J]. 2001, 15(3): 139-142.
- [6] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 15-26.



石墨炉原子吸收光谱法测定高纯铌中十一种痕量杂质元素

郭莉莉, 孙莹

(中国科学院金属研究所, 沈阳, 110016)

摘要: 采用 PE 公司 PinAAcle 900Z 石墨炉原子吸收光谱仪测定高纯铌中 11 种杂质元素含量。研究了纯铌中十一种杂质元素的灰化和原子化温度, 基体改进剂的选择。加标回收率在 85.6%~111.1%之间, 相对标准偏差小于 10.63。

关键词: 石墨炉原子吸收光谱法; 纯铌; 杂质元素

引言

铌在自然界的含量很低, 在地壳中其含量约为 1×10^{-9} 。铌是一种稀有难熔金属, 具有高熔点、高强度以及良好的塑性和优异的机械稳定性, 其熔点仅次于钨, 高达 3180°C , 铌及其合金被广泛应用于石油化工、航空航天、冶金工业和电子工业等行业, 成为现代高科技领域极为重要的新材料之一。

铌在冶金工业上可用作合金添加剂。合金中加入铌可以大大改善合金的性能, 特别是作为钨或钼的添加剂可以提高钨、钼合金的强度, 克服这些金属在再结晶后的脆变倾向, 改善金属的成形性和焊接性, 使钨和钼合金具有更好的坚固性和稳定性。钼铌合金的抗拉强度比纯钼大2倍以上, 不脱层, 加工性能也比纯钼好。钼铌合金是非磁性的, 可用来密封金属和玻璃, 用作高温热电偶保护套和高温炉的部件等。铌在高性能金属材料研究方面有着重要的意义。

有关高纯铌中杂质元素测定的报道中有电感耦合等离子体质谱法^[2]、电感耦合等离子体发射光谱法^[1], 本文采用石墨炉原子吸收光谱法测定高纯铌中杂质。石墨炉原子吸收光谱法具有检出限低, 抗干扰能力强, 选择性好, 精密度高的优势, 而且铌的高熔点的性质更利于一些易挥发性杂质元素的测定。

本文采用石墨炉原子吸收光谱法测定高纯铌中的杂质元素, 优化了仪器条件, 确定了高纯铌中11种杂质元素的灰化和原子化温度, 讨论了基体改进剂的使用。

1 实验部分

1.1 仪器与参数

1.1.1 PinAAcle 900Z原子吸收光谱仪 (美国PerkinElmer公司)

1.1.2 As、Sn、Sb、Bi、Pb、Se、Te、Tl 无极放电灯, Ga、Ag、Cd 空心阴极灯 (美国PerkinElmer公司)



1.1.3 横向加热石墨管（美国PerkinElmer公司）

1.2 试剂

1.2.1 硝酸：MOS级，密度1.42g/mL。

1.2.2 Pb、As、Sn、Sb、Bi、Se、Te、Tl、Cd、Ga、Ag标准储备液（国标）：0.5mg/mL或1.00mg/mL，使用时逐级稀释。

1.2.3 超纯水：电阻率18.2 MΩ·cm。

1.3 试验方法

准确称取0.10g(精确至0.1mg)试样于50 mL玻璃烧杯中，加入3 mL HNO₃(1+1)，低温加热至试剂溶解，冷却，转移至50mL玻璃容量瓶中，以水定容至刻度，混匀，待测。随同做试剂空白。按照下表工作条件，标准加入法测定。

表1 仪器工作条件

元素	波长(nm)	狭缝(L)	测量	灰化温度(°C)	原子化温度(°C)
Pb	283.3	0.7	峰面积	700	1800
As	193.7	0.7	峰面积	1200	2000
Sn	286.3	0.7	峰面积	800	2100
Sb	217.6	0.7	峰面积	1200	2000
Bi	223.1	0.2	峰面积	800	1600
Ga	287.4	0.7	峰面积	900	2100
Se	196.0	2.0	峰面积	1300	1900
Te	214.3	0.2	峰面积	1200	1800
Tl	276.8	0.7	峰面积	700	1600
Cd	228.8	0.7	峰面积	500	1500
Ag	328.1	0.7	峰面积	600	1600

2 结果与讨论

2.1 化学改进剂的选择

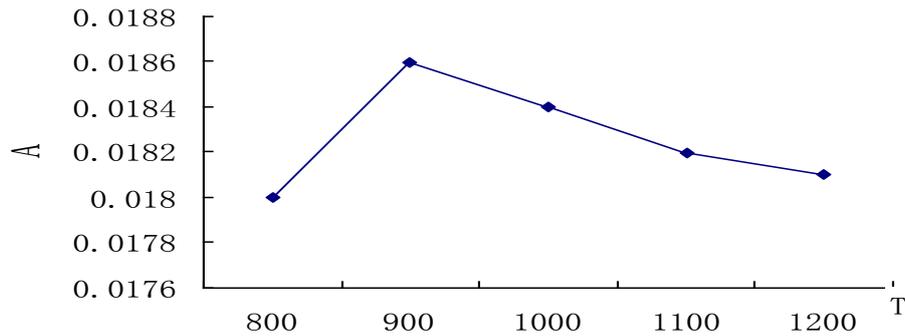
化学改进剂不仅能改善基体性能，使基体转化为易挥发的化学形态，以利于在灰化阶段驱尽，而且能改善被测元素的性能，使之转化为更稳定或更易挥发的化学形态，以允许使用更高的灰化温度除尽基体而被测元素又不损失，或先于基体挥发以避免基体干扰。对于Pb、As、Sn、Sb、Bi、Se、Te、Tl、Ga这些易挥发性元素来说，最常用的化学改进剂是硝酸钯，这些易挥发性元素能与金属Pd之间形成更稳定的形态或合金。实验中发现，测定金属Re中的这些杂质元素加入Pd(NO₃)₂的测定结果与不加Pd(NO₃)₂的测定结果差别不大，这说明Re基体本身就能起到很好的化学改进剂的作用，这一点我们曾经做过实验证明，金属Re也是一种有效的化学改进剂。所以本实验不需要加其它化学改进剂。



2.2 灰化温度和原子化温度的选择

2.2.1 灰化温度的选择

灰化温度的选择，原则是在不损失分析元素的前提下，灰化温度尽可能高一些。由每个分析元素灰化温度曲线，确定其最佳灰化温度。以 Ga 为例：在样品溶液中加入 10ppbGa 标准溶液，原子化温度固定在仪器推荐的 2300℃，灰化温度曲线如下图：

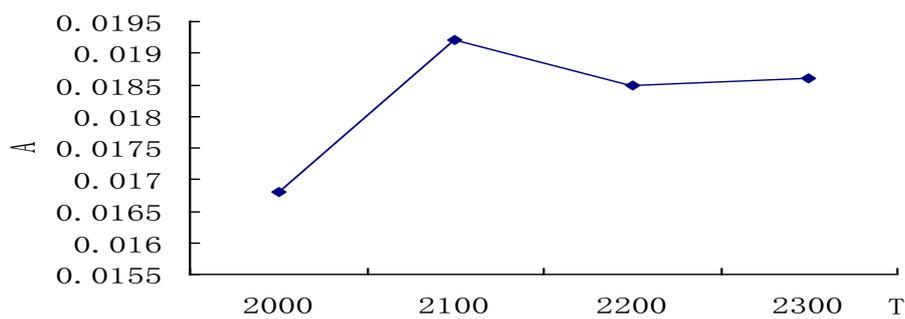


Ga的灰化温度曲线

根据曲线，确定最佳灰化温度是 900℃。从图中不同灰化温度所得的吸光度数值上看，数值变化非常小，可见 Re 基体中 Ga 的灰化温度对测定结果几乎无影响，这也进一步说明了 Re 基体有利于 Ga 的测定。

2.2.2 原子化温度的选择

选择原子化温度时，宜低不宜高。同样以上面的 Ga 为例，灰化温度固定在 900℃，原子化温度曲线如下图：



Ga的原子化温度选择

根据曲线，Ga 的最佳原子化温度为 2100℃。

用同上的方法，我们确定了其它 9 种元素的最佳灰化和原子化温度，列于表 1 中。

2.3 加标回收率实验

在样品中加入不同量的各分析元素的标准溶液，做了加标回收试验



表 2 加标回收试验

元素	价标准 (ppb)	回收率 (%)	价标准 (ppb)	回收率 (%)	价标准 (ppb)	回收率 (%)
Pb	5	85.6	10	96.2	15	100.1
As	5	99	10	102.5	15	97.8
Sn	5	95	10	107.4	15	99.4
Sb	5	98.2	10	100.9	15	99.5
Bi	5	91.3	10	104.2	15	103.8
Ga	5	96.7	10	103.9	15	111.1
Se	5	89.0	10	95.1	15	100.4
Te	5	93.2	10	104.0	15	103.8
Tl	5	88.9	10	97.2	15	100.7
Cd	5	105.3	10	108.1	15	110.0
Ag	5	97.7	10	102.0	15	104.4

2.4 精密度试验

用上述方法对高纯铯样品中的 11 种分析元素进行 7 次测定，计算相对标准偏差 RSD，其值在 3.33%~10.63%之间。

3 结论

试验数据表明，GFAAS 法测定高纯铯中 11 种杂质元素含量，不用加化学改进剂，在选取的最佳灰化和原子化温度下，标准加入法直接测定。加标回收率在 85.6%~111.1%，相对标准偏差小于 10.63%。

参考文献

- [1] 梁亚群，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯铯酸铵中Ca、Cd、Mn、Fe、Mg、Al、Cu、Co、Mo、Pb、Sn和Ni，光谱实验室，1998，(5): 29
- [2] 李继东，电感耦合等离子体质谱法测定高纯铯中26种痕量杂质元素，分析试验室，2011，VoL 30. No. 8
- [3] 程挺宇，铯及铯合金的应用现状及制造技术，稀有金属材料与工程，2009,V01. 38, No. 2



浅谈石墨炉光谱法直接测定生物材料中金属的体会

杨福成

(重庆市职业病防治院, 重庆, 400060)

摘要: 本文就近八年来我院应用——美国 PerkinElmer 公司 AA800 型原子吸收分光光度仪, PerkinElmer 公司 THGA 型石墨炉、AS800 自动进样器, 直接进样快速测定人体生物材料中金属的体会浅谈如下

1、石墨炉原子吸收光谱法在生物材料检测中的应用及优点

目前随着原子吸收分光光度计的普及, 石墨炉原子吸收光谱法广泛地用于生物材料样品的检测, 如: 血、尿等生物材料中铅、镉、铬、镍、锡、铜、砷、铊等的检测。选择合适的基体改进剂和石墨炉条件, 可将生物材料样品直接取样分析, 不需进行样品的消化或酸萃取等复杂的前处理步骤, 避免了试剂污染或被测组分损失, 方法取样量少, 操作简便快速, 灵敏准确, 重复性好等优点。目前血、尿中铅、镉、铬、镍、锡的石墨炉检测方法已列为国家标准方法^[1]。

2、生物材料检测结果的重要性的责任

随着工业经济的高速发展, 各种重金属的广泛应用, 增加了对环境的污染机会。近年来, 由于环境污染、职业接触、误服、自杀等原因所引起的中毒事故时有发生。如: 2009年8月, 陕西凤翔县共有1016名十四岁以下儿童接受了权威检测, 发现851人血铅超标, 其中174名中、重度铅中毒儿童需要住院进行驱铅治疗。每升100微克至249微克的228人, 属于高铅血症和轻度铅中毒; 每升250微克至449微克的8人, 属于中度铅中毒; 2010年1月广东清远清共有246名儿童接受检测, 结果显示: 血铅超标儿童44人, 血铅检测值450微克/升以上的儿童共8人; 2010年3月四川省内江市隆昌县, 检测出血铅含量异常94人, 其中儿童88人; 2004年7月广东惠州市GP超霸电池厂100多个职工镉中毒事件中, 有35名重庆籍工人。当这些中毒公共卫生事件发生后, 往往都是政府下达的带有政治意义的检测任务, 检测机构能快速准确地拿出的检测数据非常重要, 它将为政府决策提供有力的技术支撑。因此我们检测工作者的责任重大, 必须熟练掌握相关的检测分析方法, 提供准确可靠的检测结果。目前血、尿中铅、镉含量已列入职业病的诊断标准。

3、样品的采集与保存

样品的采集与保存是整个检测工作中最要的一部, 包括取样、盛装器皿、运输及保存条



件

1. 血样

1.1 环境条件：采血场所应干净、整洁，无铅污染源。

1.2 人员要求：要具有护士执业证，经过严格培训并熟悉采血过程，佩戴无粉乳胶手套。

1.3 样品采集：依次用0.2%硝酸溶液、去离子水、碘酒、75% (V/V) 乙醇清洗取血区皮肤，血液样品的采集应大于2mL，并立即摇匀，防止血液中有凝块形成。必要时采集双份样品，一份作为备份样品。

1.4 样品空白：随机抽取与样品采集同批号的采血用品 2 份，作为样品空白。

1.5 样品运输：将采集后的样品和样品空白置于清洁容器中冷藏运输。

1.6 样品保存：样品在-20℃下可保存半年

2. 尿样品采集：收集晨尿 50~100mL 于经酸处理后洁净的具盖聚乙烯塑料瓶中，测定比重后按 100+1 比例加入硝酸于 4℃ 冷藏可保存 7 天。

4、基体改进剂的选择

4.1 血、尿样基体复杂，含有大量有机物和无机盐，可产生严重的背景吸收干扰，需要较高的灰化温度才能消除。为了改善石墨炉原子吸收测定的热稳定性，减少元素的挥发损失，降低背景吸收，必须采用基体改进剂技术来消除干扰。石墨炉原子吸收测定常采用的基体改进剂常有：磷酸盐、镁盐、钯盐、曲拉通等。在运用中常常使用混合基体改进剂，如：1.66 g/L PdCl₂-0.6 g/L Mg (NO₃)₂-2.5% T-X100、1.66 g/L PdCl₂-0.6g/L Mg (NO₃)₂、2.5g/L PdCl₂-2.5%T-X100、10g/LNH₄H₂PO₄-0.6g/LMg (NO₃)₂，该改进剂中表面活性剂 X-100可以降低血液的表面张力，大大改善进样效果和提高灵敏度的作用，Mg (NO₃)₂、HNO₃与试样中氯化钠 (NaCl) 生成易挥发的盐酸 (HCl) 和硝酸钠 (NaNO₃)，在干燥、灰化阶段除去，消除了基体干扰，待测元素与 PdCl₂ 形成稳定的络合物，灰化温度可达 800℃，此温度下血、尿样中大部分干扰成分被除去。不同基体改进剂对测定影响比较如下：见表 1、表 2

表 1 不同基体改进剂测定血铅的效果比较

基体改进剂	检出限 (μg/L)	相关系数 (r)	40μg/L 样品液	
			A 值	背景
A. 0.5% HNO ₃	1.76	0.9971	0.0635	0.1352
B. 1.66g/L PdCl ₂ -0.6 g/L Mg(NO ₃) ₂ -2.5% T-X100	0.78	0.9997	0.0778	0.0931
C. 1.66g/L PdCl ₂ -0.6g/L Mg(NO ₃) ₂	0.85	0.9994	0.0725	0.0935
D. 2.5g/L PdCl ₂ -2.5%T-X100	0.69	0.9995	0.0812	0.0924
E 10g/L NH ₄ H ₂ PO ₄ -0.6g/L Mg(NO ₃) ₂	1.21	0.9981	0.0745	0.0953



表2 不同基体改进剂测定血铊的效果比较

基体改进剂	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (r)	80 $\mu\text{g/L}$ 样品液	
			A 值	背景
A.无基体改进剂	3.67	0.9714	0.0134	0.1466
B.1.66g/L PdCl ₂ ·0.6 g/L Mg(NO ₃) ₂ -2.5% T-X100	0.85	0.9997	0.0419	0.1162
C.1.66g/L PdCl ₂ ·0.6g/L Mg(NO ₃) ₂	1.85	0.9994	0.0344	0.1273
D.2.5g/L PdCl ₂ ·2.5%T-X100	2.04	0.9995	0.0350	0.1342
E 10g/L NH ₄ H ₂ PO ₄ ·0.6g/L Mg(NO ₃) ₂	2.56	0.9981	0.0325	0.1327

4.2 酸度影响 HNO₃有助于分解有机物，通过不同酸度对结果的影响，发现用0.6% HNO₃和3% (V/V) HNO₃稀释血样或尿样，对测定结果无明显影响。测定血样时酸度过高会使测定液产生沉淀，并且缩短石墨管寿命，所以采用0.6% HNO₃稀释样品。

5、石墨炉条件的选择

表3 血铅测定电热升温程序

步骤	温度 (°C)	升温时间 (s)	保持时间 (s)
干燥 1	100	10	25
干燥 2	130	15	30
灰化	850	10	25
原子化 (停气)	1800	0	4
清洗	2450	1	3

1.干燥温度和时间 干燥温度和时间选择与样品黏滞性、基体成分、进样量有关。本试验进样总体积为25 μL ，血样基体复杂，若采用1步干燥或升温时间太快，保持时间短，样品液易爆溅且信号降低，因此采用分别为100°C和130°C和不同升温时间的两步干燥法。

2.灰化温度和时间 灰化温度和时间选择是原子吸收分析中最重要的一步，要在保证被测组分没有明显损失的前提下使干扰基体尽可能排除，所以尽量采用较高的温度和较长的时间^[2]。以含40 $\mu\text{g/L}$ 血铊的样品液，通过测定绘制灰化温度-A值、背景值曲线来确定最佳灰化温度，结果表明，当灰化温度大于650°C时，A值开始下降，背景值出现平台，本法选择600°C，斜坡升温15 s、保持40 s进行灰化。

3.原子化温度和时间 固定干燥和灰化条件，选择原子化程度最高时的较低温度，以含40 $\mu\text{g/L}$ 铊的样品液，通过绘制原子化温度与原子吸收吸光度曲线来确定，结果显示原子化温度为1500°C，保持4s时，峰型好，无毛刺、拖尾现象，A值最高，故选择1500°C为原子化温度。



6、检测的质量控制

为了评价检测结果的准确可靠性，必须进行检测的质量控制，常常用加标回收和检测质控标准物资的方法，在近几年的数次盲样考核和实验室资质认定考核中检测结果均在定值范围，应用本方法测定了 GBW09139g 和 GBW09140g 冻干牛血标准物质中铅、镉以及 ZK0181-1、 ZK0181-2 质控尿样中镉的含量，结果见表 4。

表 4 标准和质控物质测定结果

样品名称/编号	标准标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)
血铅 GBW09139g	122 \pm 15	115.4
血铅 GBW09140g	311 \pm 12	317.3
尿铅 GBW09104f	101 \pm 11	98.3
尿铅 GBW09105f	305 \pm 28	312
血镉 GBW09139g	1.23 \pm 0.09	1.19
血镉 GBW09140g	5.55 \pm 0.47	5.63
尿镉 ZK0181-1	5.1 \pm 0.9	5.13
尿镉 ZK0181-2	15.0 \pm 2.6	15.4

参考文献

- [1] 徐伯洪, 闫慧芳 工作场所有害物质监测方法[M].北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 307-337.
- [2] 邓勃.原子吸收光谱分析的原理、技术和应用[M].北京: 清华大学出版社, 2004: 144.



婴幼儿奶粉中锰含量检测方法的研究

李卫群，汪涓涓，朱慧

(杭州娃哈哈集团有限公司研究院分析中心，杭州 310018)

摘要 婴幼儿配方粉中含有大量的无机元素，与标准品的基质相差很大，用石墨炉原子吸收标准曲线法检测锰的含量会产生很大的误差。本法采用微波消解法对样品进行处理，用石墨炉原子吸收标准加入法对样品中的锰含量进行检测。本次实验标准曲线的线性范围 2.50~10.0 $\mu\text{g/L}$ ，线性相关系数为 0.9998，检出限为 30 $\mu\text{g/kg}$ ，三段奶粉的平行样检测精密度 RE 为 0.42%~2.80%，加标回收率在 94.1%~106%。同时，还比较了石墨炉标准曲线法的检测结果，结果显示，标准加入法的加标回收率明显比标准曲线法高，检测结果更加准确。

关键词 婴幼儿奶粉 标准加入法 锰

引言

锰是人体的一种必需元素，它可促进骨骼的生长发育，保护细胞中细粒体的完整，保持正常的脑功能，维持正常的糖代谢和脂肪代谢，可改善肌体的造血功能。此微量元素的通常摄入量为每天 2~5mg。锰的摄入缺乏可影响生殖能力，有可能使后代先天性畸形，骨和软骨的形成不正常及葡萄糖耐量受损。另外，锰的缺乏可引起神经衰弱综合症，影响智力发育。锰缺乏还将导致胰岛素合成和分泌的降低，影响糖代谢。反过来，如果锰摄入过多，又可造成中毒，表现为疲倦乏力、头昏头痛、记忆力减退。因此，对婴幼儿食品特别是婴幼儿奶粉中锰的含量进行准确的检测，显得非常有必要。目前，锰含量的检测方法主要有火焰原子吸收法^[1]，石墨炉原子吸收标准曲线法^[2]和电感耦合等离子体发射光谱法^[3]。但这三种方法都存在明显的缺陷，本文采用石墨炉原子吸收标准加入法对婴幼儿配方奶粉中的锰进行了检测，并与标准曲线法进行了比较。

1 实验部分

1.1 试剂:

硝酸 GR;

锰标准溶液: 1000mg/L (GBW(E)080157) 中国计量科学研究院

实验用水均为超纯水

1.2 试验材料: 市场购买婴幼儿配方奶粉 I 段、II 段、III 段

1.3 仪器: PE800 原子吸收分光光度仪石墨炉部分; Anton Paar 微波消解炉(Microwave 3000)



2 实验方法

2.1 锰标准溶液配制: 准确吸取 1000mg/L 锰标准溶液 (GBW(E)080157) 1mL 于 100mL 容量瓶中, 用 1%(V/V)硝酸溶液定容, 得 10.0 mg/L 锰标准贮备溶液, 并同样逐级稀释到 10.0 μ g/L 的浓度作为标准使用液。

2.2 试剂空白: 1%硝酸溶液; **样品空白:** 2ml 水加 8mL 硝酸, 跟样品同样处理后定容到 25mL。

2.3 样品处理

称取样品 0.25g, 精确到 0.0001g, 加硝酸 8mL, 置微波消解炉中消解, 消解完后, 用赶酸装置对样品进行赶酸处理, 冷却后转移至 25mL 容量瓶中, 加水定容至刻度, 摇匀。

2.4 仪器工作条件

检测波长: 279.5nm; 狭缝: 0.20nm; 灯电流: 15mA; 灯能量: 45 ; 背景校正为塞曼扣背景。

2.5 上机测定

2.5.1 标准加入法: 用样品空白作为标准曲线空白, 在每个点的标准溶液中加入样品消解液, 标准溶液和样品的进样量均为 16 μ L, 以样品消化液作为零点, 绘制标准曲线。

2.5.2 标准曲线法: 用试剂空白作为标准曲线空白, 各点标准和样品的进样量均为 20 μ L。

3 结果与讨论

3.1 石墨炉标准加入法、石墨炉标准曲线法和火焰原子吸收法的比较

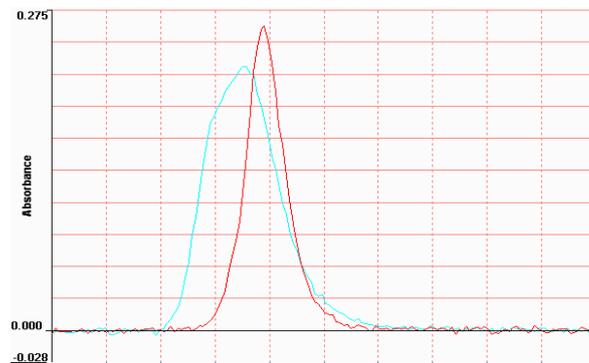


图 1 标准曲线法不加基体改进剂标准与样品的峰形比较

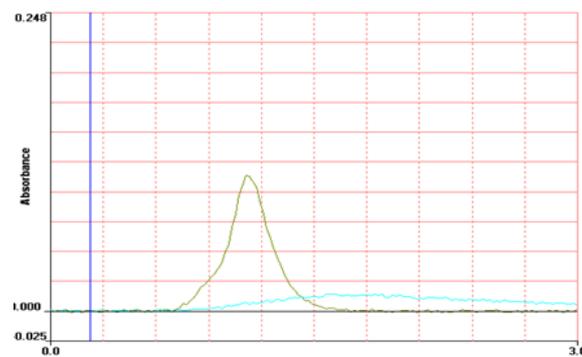


图 2 标准曲线法加硝酸钡后的标准和样品峰形比较

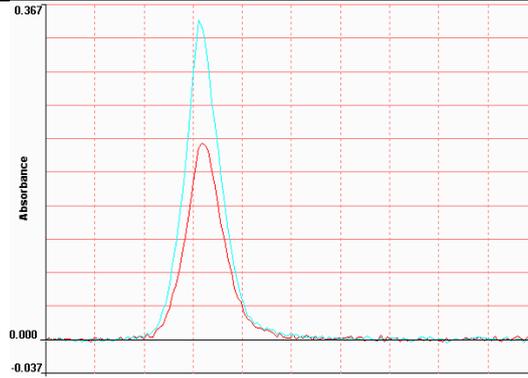


图3 标准加入法标准与样品的峰形比较

- 3.1.1 火焰原子吸收法：国标^[4]中对婴幼儿奶粉中锰的测定，第一法采用的是火焰原子吸收法，第二法为电感耦合等离子体原子发射光谱法。火焰原子吸收法检测高含量的锰时，具有简单、快速等优势，但其检出限比较高，取婴幼儿奶粉 0.25g 消解后定容到 25mL 计算，检出限为 4mg/kg。但婴幼儿配方奶粉中的锰含量都不超过 4mg/kg，因此，火焰原子吸收法不能满足检测要求。基于电感耦合等离子体原子发射光谱仪并不普及，暂时不考虑国标第二法。
- 3.1.2 石墨炉标准曲线法：因为不加基体改进剂的锰标准出峰的峰形比较膨大（见图 1），考虑在标准和样品中都加入硝酸钼溶液作为基体改进剂，加入基体改进剂后，标准的峰形有明显的改善，但样品和加标样品均出现了扁平峰（见图 2），因此，本样品不能采用硝酸钼作为基体改进剂。采用不加基体改进剂的方法，标准峰形不好，且和样品峰的峰形存在较大的差异（见图 1），并由此导致标准曲线线性差，加标回收率普遍偏低等现象。
- 3.1.3 石墨炉标准加入法：因为婴幼儿配方奶粉中的基质比较复杂，很难用加入基体改进剂来使样品和标准的出峰峰形达到一致。这种情况下，最好的方法就是使用标准加入法进行检测，这时，标准的峰形和样品的峰形都非常好，而且也非常的一致（见图 3）。

3.2 标准曲线

锰工作曲线的回归方程、相关系数和线性范围，见表 1

表 1 锰工作曲线的回归方程、相关系数和线性范围

方法	回归方程	相关系数	线性范围
标准加入法	$A=0.0126 \times C+0.0002$	$R^2=0.9999$	2.50~10.0 $\mu\text{g/L}$
标准曲线法	$A=0.0204 \times C+0.004$	$R^2=0.9959$	2.50~10.0 $\mu\text{g/L}$

3.3 样品分析及精密度试验

表 2 标准加入法精密度试验

样品名称	检测值($\mu\text{g/kg}$)	平均值($\mu\text{g/kg}$)	RE
I 段奶粉	326, 333	330	2.12%
II 段奶粉	2641, 2630,	2635	0.42%
III 段奶粉	211, 217	214	2.80%



表 3 标准加入法加标回收率试验

样品名称	称样量(g)	加标后样品检测值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检测加标量 (μg)	实际加标量 (μg)	回收率%
I 段奶粉	0.2908	688	0.104	0.1	104
	0.2835	697	0.104	0.1	104
II 段奶粉	0.2820	3668	0.291	0.3	97.1
	0.2608	3717	0.282	0.3	94.1
III 段奶粉	0.3174	544	0.105	0.1	105
	0.3037	563	0.106	0.1	106

表 4: 标准曲线法加标回收率试验

样品名称	称样量(g)	加标后样品检测值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检测加标量 (μg)	实际加标量 (μg)	回收率%
I 段奶粉	0.2908	477	0.0759	0.1	75.9
	0.2835	478	0.0742	0.1	74.2
II 段奶粉	0.2820	2590	0.228	0.3	76.0
	0.2608	2668	0.231	0.3	77.0
III 段奶粉	0.3174	392	0.0777	0.1	77.7
	0.3037	394	0.0749	0.1	74.9

本次实验所分析的样品为市场上销售的婴幼儿配方奶粉 I 段、II 段、III 段，称取每一段奶粉各两个样，取样量为 0.25g，加 2mL 左右的水使湿润，分别加硝酸 8mL，置微波消解炉中消解，消解完成后，用赶酸装置对样品进行赶酸处理，冷却后转移至 25mL 容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀。上机检测，并分别计算 RE 值（见表 2）。

3.4 回收率试验

同一样品分别称取 2 份各 0.25g，并分别加入 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的锰标准溶液适量，处理方法同精密度试验，进行加标回收试验，结果见表 3，回收率在 91.0%~98.6%。

3.5 方法检出限

在实验条件下，用产生 0.0044 吸收的样品浓度作为仪器检出限，则标准加入法的检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，若取样品 0.25g 进行消解处理后定容到 25mL，则标准加入法的检出限为 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

4 小结

通过实验可以看出，对于锰的检测，经典的标准曲线法由于标准和样品中的基质不同导致峰形不一致，从而使加标回收率偏低，标准曲线线性差，样品检测值比实际偏低。而标准加入法的加标回收率高、精密度好，检测结果更能反映样品的实际加入量，更适合于婴幼儿奶粉中锰含量的检测。



石墨炉原子吸收法测定水中微量钡的方法研究

汪涓涓，李卫群，朱慧

(杭州娃哈哈集团有限公司研究院分析中心，浙江杭州，310018)

摘要 采用石墨炉原子吸收光谱法测定了水中微量钡。通过试验确定了最优化的仪器实验条件。对不同的样品采用相适应的前处理方法进行处理，并对前处理方法进行了对比，对不同样品确立了相应的前处理方法，使之测得的数据能真实地体现样品的结果。结果：方法检出限为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该方法线性范围为： $25.0\text{-}100.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，标准曲线线性良好，线性相关系数为 0.9995，回收率在 95-101.8%之间，相对标准偏差 ($n=6$) 小于 5.2%。

关键词 钡，石墨炉原子吸收，测定，水

引言

钡 (Ba) 是一种有毒的碱土金属，可溶性钡盐均有较大的毒性。我国饮用水标准中，钡的限量指标为小于 $0.7\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水体中钡的来源分为天然存在的可溶性钡盐和由于各种废弃物排放，导致污染到饮用水系统中的钡。本文采用石墨炉原子吸收方法对水中钡含量进行了检测，对样品的前处理方法和样品酸度进行了比较选择；结合 PE-AAAnalyst800 型原子吸收光谱仪的特点，研究了石墨炉原子吸收光谱法测定水中微量钡的最佳条件，包括前处理程序，以及仪器条件：原子化温度、灰化温度、清洁温度及清洁时间等。该方法应用于水中微量钡的测定，稳定、可靠。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：PE AA800 石墨炉原子吸收分光光度计，钡空心阴极灯（北京曙光电子光源仪器有限公司），石墨管类型：横向加热型热解涂层石墨管

标准溶液：钡标准储备液： $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ （国家标准物质中心，编号 GBW (E) 080243）；

钡使用溶液： $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，用 1% (v/v) 硝酸溶液稀释。

硝酸，高氯酸，过氧化氢为优级纯，试验用水为超纯水（电阻率为 $18.5\text{M} \cdot \text{cm}$ ）。

1.2 仪器工作条件

波长 553.6nm ，灯电流 20mA ，狭缝宽度 0.2nm ，氩气流量 $250\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ，进样量 $20\mu\text{L}$ ，积分方式：峰面积，背景扣除方式：塞曼扣背景。石墨管为热解涂层石墨管。石墨炉升温程序见表 1。因为高温元素钡很容易在石墨管中沉积，产生记忆效应，因此将清洁时间设为 8



秒，以彻底消除钡的记忆效应。

表 1 石墨炉升温程序

Tab. 1 Temperature elevation program of graphite furnace

步骤 Step	温度(°C) Temp.(°C)	升温时间(s) Heating Time(s)	保持时间(s) Holding time (s)	气体流量(ml/min) Flow rate of Ar	读数
1. 干燥 1	110	10	30	250	
2. 干燥 2	150	15	30	250	
3. 灰化	1200	10	20	250	
4. 原子化	2300	0	5	0	Read
5. 清洁	2500	1	8	250	

1.3 试验方法

澄清水样加入硝酸酸化至 1% (v/v) 的硝酸溶液，直接上机测定即可。

浑浊水样需经过消解再测定。取 25ml 混合均匀的水样于聚四氟乙烯的消化管中，加入 5ml 硝酸在电热板上进行消解，消解至 1ml 左右时取下冷却用 1% 硝酸溶液定容至 25ml。

2 结果与讨论

2.1 浑浊水样消解条件的选择

对消解温度、消解液和消解液加入量进行了试验。结果表明：不同温度（95，185℃）对 Ba 含量测定的影响不大；使用硝酸：高氯酸（9：1）混合酸消解浑浊水样，回收率非常低，该消解液对石墨炉原子吸收法检测钡含量不适合；硝酸+过氧化氢（5+1）对水样进行消解，发现使用硝酸和硝酸+过氧化氢时消解水样效果都比较好，数据结果相差不大。综合各方面考虑最终选择使用硝酸作为消解液，在 185℃ 电热板上进行浑浊水样的消解。

2.2 标准溶液及样品酸度的选择

经试验结果表明，当硝酸浓度在 1-1.5% (v/v) 时，钡元素吸光值信号相对比较稳定，并且检测灵敏度高，当硝酸浓度进一步增加时，灵敏度会降低且硝酸浓度太高会腐蚀石墨管。考虑到以上因素，试验选择样品及标准溶液中硝酸浓度为 1% (v/v)。

2.3 标准曲线和检出限

在仪器工作条件下，对 Ba 标准溶液系列 25.0, 50.0, 75.0, 100.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行测定，线性回归方程及相关系数分别为 $A = 0.001222c + 0.0168$ ($r = 0.9995$)。在仪器工作条件下，对空白溶液平行测定 20 次，取相应值标准偏差的 3 倍所对应的质量浓度为 Ba 元素的检出限为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 方法的精密度

按照试验方法对 5 份不同的水样进行消解与测定，每个样品重复测定 3 次，计算方法的精密度。结果如表 2 所示

从上述检测结果可以看出，对于不同的样品，检测的相对标准偏差在 1.7-5.2%，符合分析的要求。

2.5 方法的准确度



按试验方法对5种不同的水样进行加标消解与测定，每个加标样品测定3次，计算回收率，结果如表3所示。

表2 水样测试结果 (n=5)
Tab. 2 Analyst results of Ba in water samples

样品序号 Sample	样品处理方法 Pretreatment method	测定平均值 Average Value found ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD %
1 矿泉水原水	直接酸化	45.3	1.7
2 自来水 1#	直接酸化	46.1	2.3
3 自来水 2#	直接酸化	27.6	4.0
4 井水 1#	消解处理	26.5	5.2
5 井水 2#	消解处理	35.8	1.9

表3 回收试验结果
Tab. 3 Results of recovery test

样品序号 Sample	样品处理方法 Pretreatment method	测定值 Average Value found ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准加入量 Am't of std. added ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标测定总值 Total am't found ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery %
1 矿泉水原水	直接酸化	45.3	40	84.2	97.2
2 自来水 1#	直接酸化	46.1	40	84.1	95.0
3 自来水 2#	直接酸化	27.6	40	67.9	100.8
4 井水 1#	消解处理	26.5	40	64.8	95.8
5 井水 2#	消解处理	35.8	40	76.1	101.8

从上述检测结果可以看出，针对不同的样品，回收率在95.0-101.8%，符合分析要求。

3 结论

采用硝酸消解浑浊的水样来测定水中钡能得到满意的结果，通过对5种不同地域不同状态的水样进行了相应的处理，分别上机检测后其准确度都能达到所需的测试要求。

参考文献

1. GB 5750-2006 生活饮用水标准检验方法[S].
2. 李艳萍. 石墨炉原子吸收法测定天然水中微量钡[J]. 山东电力技术, 2004, 135 (1): 574-576
3. HJ 602-2011 水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].
4. 宋建平, 张月婵, 刘训红. 罗布麻叶中无机元素的分析[J]. 时珍国医国药, 2009, 20 (8): 1909-0912



石墨炉测定汽油锰含量方法的探讨

张卫东，程伟，李俊，赵丽丽，王健伟

(新疆独山子炼油厂化验室 833600)

摘要：随着国家标准对于车用汽油中锰含量上限的不断下降，现行的分析方法的下限以不能满足将来的要求。利用石墨炉直接进样原子吸收法测定石脑油中锰含量的方法。将样品前处理过程简单化，检测下限低，分析速度快。通过多次测定验证方法的精密度，使用加标回收的方法验证了本方法的回收率。通过与其他分析方法相比较，证明本方法具有分析快捷及前处理简单的特点。

关键词：车用汽油；石墨炉；原子吸收光谱仪；锰含量

前言

随着我国汽车工业的发展，交通变的越来越便利的同时，也给石油炼制工业带来许多问题，如燃料油的需求量增加、世界各国对于环境保护方面的重视程度的提高、汽车发动机技术的不断提高等。为了提高汽油的抗爆性，通常会在汽油中添加一定量的金属添加剂。这些金属添加剂会给发动机造成损害，导致尾气排放污染增加并影响产品质量。《车用无铅汽油(GB17930—1999)》标准中规定了汽油(国II)铅含量的最高上限为 0.005g/L，锰含量上限为 0.018g/L，但不准人为加入铅、铁。

甲基环戊二烯三羰基锰(简称MMT)是一种能提高汽油辛烷值的抗爆剂。但过多的锰会使三元催化器中毒失效，它的燃烧产品会在火花塞表面形成沉积、影响点火正常，导致排放增加、磨损加剧。根据以上问题我国的车用汽油产品中对于锰含量的规定也越来越严格，《车用无铅汽油(GB17930—2006)》标准中规定了汽油(国III)锰含量上限为 0.016g/L，《车用无铅汽油(GB17930—2011)》标准中规定了汽油(国IV)锰含量上限为 0.008g/L，《车用无铅汽油(GB17930—2011)》建议性车用汽油技术指标中规定了汽油(国V)锰含量上限为 0.002g/L。随着国家标准对于车用汽油中锰含量上限的不断下降，现行的分析方法的分析下限将来不能满足分析的需要，SH/T 0711-2002 汽油中锰含量测定法(原子吸收光谱法)的分析范围时 0.25mg/L-30 mg/L,但样品必须经过 1: 10 稀释，涉及的危化品有溴，甲苯，甲基异丁基甲酮(MIBK)等。

1 方法综述

石墨炉原子化过程采用程序升温方式一般分为四个阶段如图 1 所示，关键是选用合适的干燥、热解灰化、原子化和除残温度及时间。干燥的目的是除去溶剂，温度应略低于溶剂的沸点温度。热解灰化的目的是除去有机物中的 C, H, O, N，在保证待测元素不损失的前



前提下，热解灰化温度越高越好。原子化的目的是使待测元素转变成雾化基态原子，宜选择达到最大吸收信号的最低原子化温度。除残是指在下次进样前将石墨管升温空烧一段时间，以除去前一试样所遗留的残渣，减小或消除石墨管的记忆效应。在保证下次实验不受影响的前提下，除残温度不宜过高时间不宜过长防止石墨管在高温下损坏。

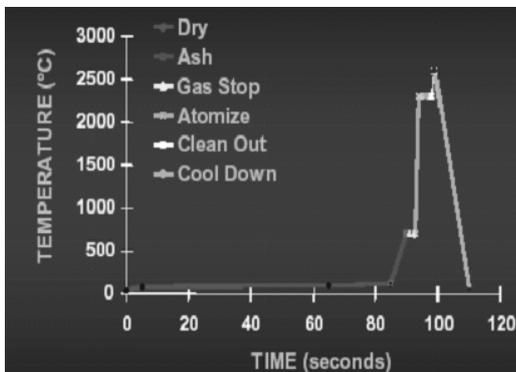


图 1 石墨炉原子化过程采用程序升温过程

2 实验部分

2.1 仪器、材料与试剂

2.1.1 材料与试剂:

无水乙醇：优级纯；

标准溶液：锰含量 264.2mg/L；

高纯氩气，纯度均大于 99.999%

硝酸钡溶液：10000mg/L

硝酸镁溶液：10000mg/L

硝酸：微电子专用

2.1.2 仪器:

原子吸收光谱仪（PerkinElmer AAnalyst800）

2.2 方法

2.2.1 标准储备液的配制

分别准确移取 264.2mg/L 锰标准溶液 1mL 于 100mL 容量瓶中，用水稀释到刻线。标记为储备液 A（锰浓度 2.64mg/L）。

准确移取 1mL 的标准溶液 A（锰浓度 2.64mg/L）与 100mL 容量瓶，用无水乙醇稀释至刻线。标记为储备液 B（锰浓度 26.4ug/L）。

注：锰标准储备溶液也可以选择其他浓度，但由于锰浓度和响应信号（吸收-背景）并不是严格的线性关系，当浓度跨度过大时高浓度的锰在原子化时会产生严重的自吸现象导致回归曲线的弯曲，所以锰标准液 B 的浓度尽量控制在 20-50ug/L

2.2.2 基体改性剂的配制



吸取 5mL10000mg/L 的硝酸钡溶液和 3ml10000mg/L 硝酸镁于 50mL 容量瓶,用 5%(v/v) 硝酸乙醇溶液稀释至刻线。

2.2.3 车用汽油前处理

样品一般不用做其他处理就可以直接进样测定,如果一个样品读数高于较高标准,可进行无水乙醇稀释测量,使其符合绘制曲线的浓度范围。

2.2.4 仪器分析条件

2.2.4.1 热解和原子化条件的确定

热解温度 1300℃,原子化温度 1900℃的峰型如图 2 所示,此条件下峰型较宽不够尖锐,不便于定量。提高热解温度和原子化温度可以有效的改善峰型,热解温度 1400℃,原子化温度 2000℃的峰型如图 3 所示,此条件下峰型较窄较尖锐,能够更好更方便的用于定量。

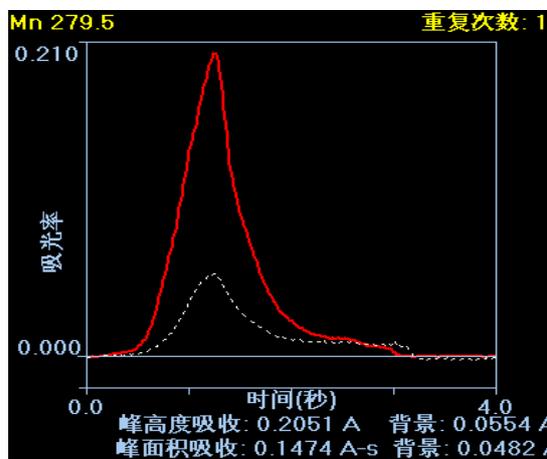


图 2 热解温度 1300℃,原子化温度 1900℃峰

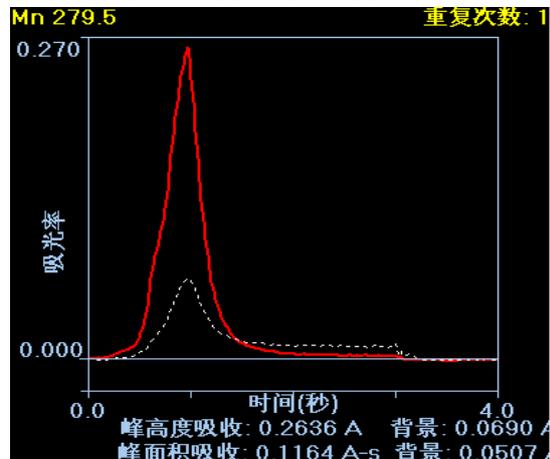


图 3 热解温度 1400℃,原子化温度 2000℃峰

具体石墨炉操作条件如表 1 所示

表 1 锰含量石墨炉操作条件:

用途	温度 (°C)	坡升时间 (s)	保持时间 (s)	载气流速 (mL/min)	载气类型
干燥	110	5	30	250	正常
干燥	130	15	30	250	正常
热解	1400	10	20	250	正常
原子化	2000	0	3	0	正常
清洗	2450	1	3	250	正常

仪器条件: 波长 193.7nm, 狭缝 0.7nm, 信号为峰面积 (吸收-背景)

进样器条件: 进样量为 20uL, 稀释剂 (无水乙醇) 用量为 5uL, 基体改性剂用量为 5uL。

标准曲线浓度选择为 10.56ug/L, 15.84ug/L, 21.12ug/L, 26.40ug/L, 曲线如图 4 所示, 相关系数 $r=0.9991$, 斜率 0.00915, 截距为 0.0000。

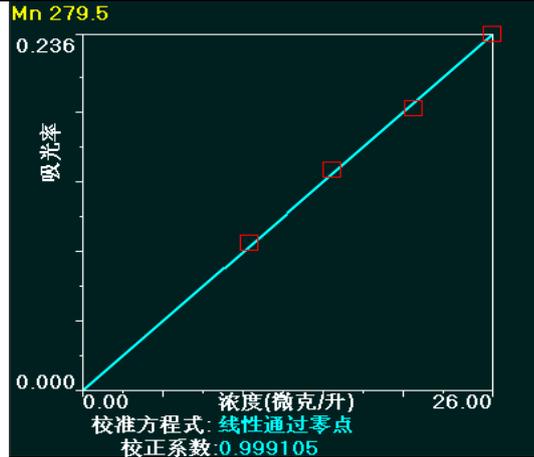


图4 锰含量曲线

过高的热解温度和原子化温度会引起被测元素的损失。所以本文所提供的方法经提供参考，具体条件可以根据实际情况进行调整以便获得更准确的结果。

3 结果与讨论

3.1 精密度

表2 93#汽油锰含量的精密度

样品名称	测定结果 (锰 ug/L)					平均值 (ug/L)	标准偏差
汽油 1#	3.5	3.2	3.1	3.3	3.3	3.3	0.13
汽油 2#	1.9	2.0	2.0	1.8	2.1	2.0	0.10
汽油 3#	5.3	4.5	5.5	4.9	4.8	5.0	0.36
汽油 4#	3.3	3.5	3.3	3.2	3.2	3.3	0.11
汽油 5#	1.9	1.7	1.8	1.9	2.1	1.9	0.13
汽油 6#	5.1	4.6	5.7	4.6	4.7	4.9	0.42
汽油 7#	3.4	3.6	3.9	3.6	3.5	3.6	0.17
汽油 8#	1.7	2.1	2.0	1.7	2.2	1.9	0.21
汽油 9#	5.3	4.7	5.2	4.9	4.6	4.9	0.27
汽油 10#	3.5	3.3	3.6	3.3	3.4	3.4	0.11

表3 97#汽油锰含量的精密度

样品名称	测定结果 (锰 mg/L)					平均值 (mg/L)	标准偏差
汽油 11#	9.0	9.1	9.5	8.6	9.4	9.1	0.3187475
汽油 12#	10.6	9.8	10.0	10.7	9.5	10.1	0.4621688
汽油 13#	11.1	11.0	11.5	10.8	10.6	11.0	0.303315
汽油 14#	8.8	8.1	8.5	8.6	8.4	8.5	0.2315167
汽油 15#	9.6	9.8	9.0	9.0	9.5	9.4	0.3249615
汽油 16#	12.1	12.0	12.5	12.8	12.6	12.4	0.303315
汽油 17#	8.0	8.1	8.5	8.6	8.4	8.3	0.2315167
汽油 18#	10.6	9.8	10.0	10.7	9.5	10.1	0.4621688
汽油 19#	9.3	10.7	10.9	11.0	10.3	10.4	0.618385
汽油 20#	9.9	9.8	10.0	10.1	9.8	9.9	0.1164071



使用本方法对于3种93#汽油的锰含量进行分析得到的精密度见表2所示,使用本方法对于3种97#汽油的锰含量进行分析得到的精密度见表3所示。由以上结果可以看出,本方法满足精密度的要求。

3.2 方法的回收率

本实验采用向处理后的样品中加入一定量的储备液B,使用本方法对加标后样品进行分析得到结果见表4,加标回收率一般可以控制在80%-120%。

表4 不同含量的石脑油锰含量的回收率

分析项目	原始结果 (ug/L)	加标量 (ug/L)	加标后结果 (ug/L)	回收率 (%)
锰	8.5	6.6	15.3	103
	12.4	6.6	18.8	97
	3.3	6.6	10.3	106
	10.6	6.6	16.8	94
	11.1	6.6	17.8	102

3.3 不同方法对比

使用本方法和SH/T 0711-2002汽油中锰含量测定法(原子吸收光谱法)进行对比结果如表5所示,两种方法所得结果在允许范围之内。

表5 不同实验方法对比

分析项目	SH/T 0711-2002 汽油中锰含量测定法 (原子吸收光谱法)	直接进样石墨炉原子吸收法
锰含量 (mg/L)	9.3	9.0
	10.1	10.6
	11.0	11.7
	8.5	9.0
	12.4	13.0

汽油中添加的金属添加剂MMT,见光易分解形成沉积物,导致分析结果偏低,所以在进行汽油取样、稀释和锰含量分析时,尽量使用棕色容器,避免样品暴露与强光下,已获得较为准确的结果。

3.4 石墨炉直接进样原子吸收法的优点

3.4.1 样品前处理简单

石墨炉直接进样原子吸收法样品基本不需要进行前处理,避免了外界干扰,简化了操作步骤,降低了分析者的劳动强度。

3.4.2 使用的危险化学品少危害较小

传统方法使用的试剂多为有毒有害的危险化学品,使用时对分析者的危害较大。石墨炉直接进样原子吸收法在分析过程中使用的危险化学品较少,对分析者的危害较小

3.4.3 分析时间短可以及时的指导生产

传统方法一般用时在1-2小时,遇到多个样品时分析时间往往很长。石墨炉直接进样原子吸收法,一般完成一个分析用时在20分钟左右石墨炉直接进样原子吸收法缩短了分析时



间，可以及时的指导生产。

3.5 结论

通过对用石墨炉直接进样原子吸收法测定汽油中锰含量的分析方法的研究,以及与其他仪器分析方法的比较,石墨炉直接进样原子吸收法与传统方法得到的数据并没有差异,并且确定了本方法具有操作简单,稳定性好,分析速度快,检测限低等特点。

参考文献

- [1] 柯以侃,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
- [2] 刘珍,化验员读本,下册,仪器分析,北京化学工业出版社,2003
- [3] SH/T0711-2002,汽油中锰含量测定法(原子吸收光谱法),[S]
- [4] GB17930-2011,车用汽油,[S]



火焰原子吸收法测定头发中锰

杨福成

(重庆市职业病防治院 重庆, 400060)

摘要: 建立火焰原子吸收光谱法直接测定头发中锰元素。样品经预处理作适当稀释后测定头发锰。在0.0~0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间呈良好线性关系,回归方程为 $y=0.1568x+0.00076$, $r=0.9999$,检出限为0.0096 $\mu\text{g}/\text{mL}$,当采集发样0.2g时,最低检出浓度0.048 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。回收率98.4~106%,RSD2.6~4.5%。具有取样量少,检测样品易获得,操作简便、快速,准确等优点。

关键词: 火焰吸收光谱法; 头发; 锰

引言

发锰增高表示机体有锰的蓄积,超过本地区正常值可作为锰诊断的接触指标,发锰的测定常用方法为甲醛肟比色法^[1]。比色法取样量大、操作复杂、灵敏度低。为此本文用火焰原子吸收法对头发中锰含量进行了测定。本法快速、准确、精密。

1 材料与方 法

1.1 仪器 PerkinElmer 公司 AA800 型原子吸收分光光度仪, 锰空心阴极灯。

1.2 试剂 实验用水为去离子水; 硝酸、盐酸均为优级纯; 混合消化液 1+9 高氯酸-硝酸(优级纯); 硝酸溶液(1+99); 锰标准溶液, 购自中国计量科学研究 GBW(E)080157, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 锰标准应用液: 用硝酸溶液(1+99)逐级稀释锰标准应用液为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 1% (V/V) 中性洗涤剂。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

1.3.1.1 取样: 用不锈钢剪刀从受检者后枕部和两鬓部的根部剪去 1-3cm 长约 0.5g 头发, 最后剪成 0.2-0.3cm 碎段充分混匀备用。

1.3.1.2 样品洗涤: 将发样放在热的 1% (V/V) 的中性洗涤剂中浸泡、搅拌 10 分钟, 倾去洗涤剂, 用水洗至无泡沫为止。将水滴尽放入滤纸袋中, 置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干, 冷却后存于干燥器内备用。

1.3.1.3 样品消化: 称取 0.2g 以上样品置于三角烧杯中, 加入消化液 5ml, 盖上表面皿于电热板上先低温充分作用后, 再中档温度消化至白色残渣取下冷却, 用 1+99 硝酸溶液转入 10mL 具塞比色管中, 定容。同时作试剂空白。

1.3.2 标准曲线的绘制 (略)



1.3.3 仪器操作条件见表 1。

1.3.4 测定：将仪器调至最佳工作状态，分别测定标准、样品液，绘制标准曲线，标准曲线法定量。由样品液浓度、稀释倍数、重量从而计算出头发中锰元素含量。

1.3.4 按式(1)计算头发中锰的浓度

$$\omega(\mu\text{g} / \text{g}) = \frac{X \times 10}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中： ω -头发中锰的浓度 ($\mu\text{g/g}$)；X-样品管中的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；V-取样量，g。

表 1 仪器操作条件

波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	乙炔流量 (L/min)	空气流量 (L/min)	积分时间 (S)
279.5	15	0.7	2	13	1

2 结果与讨论

2.1 方法的线性及检出限：按标准曲线的绘制方法，每个浓度重复测定 3 次、将空白溶液重复测定 11 次吸收值，回归方程为 $y=0.1568x+0.00076$, $r=0.9999$ ，检出限为 $0.0096\mu\text{g/ml}$ ，当采集发样 0.2g 时，最低检出浓度 $0.048\mu\text{g/g}$ 。

2.3 方法精密性与准确度试验：取一混合发样，在样品中加入 $0.5\mu\text{g}\sim 6.0\mu\text{g}$ 锰标准，按样品测定方法作精密性与准确度试验，结果见表 3。

表 3 精密性与准确度试验 (n=7)

加标量(μg)	范围(μg)	均值(μg)	回收率 (%)	标准差(μg)	RSD (%)
0.50	0.47~0.53	0.52	104	0.02	4.5
2.0	1.8~2.3	1.9	98.4	0.05	2.6
6.0	5.8~6.6	6.4	106	0.25	3.9

3 小结

本文用火焰原子吸收光谱法测定头发中锰，具有取样量少，操作简便、快速、准确、样品易获得、对人体损伤小等优点。

参考文献

[1]杨正文，等。劳动卫生检验技术，四川科学技术出版社 1986:179-180。



工作场所空气中锡及化合物标准测定方法的改进

杨福成，龚进，杜航

(重庆市职业病防治院，重庆，400060)

摘要 对目前工作场所空气中锡及化合物的标准测定方法^[1]进行改进，使之在实际工作中更好应用。预处理中减少硫酸加入量，消解滤膜后不赶酸，标准系列中均加入与样品处理等量的酸。锡含量在0~80 μg 之间呈良好线性关系，回归方程为 $y=0.00091x-0.0004$ ， $r=0.9998$ ，检出限为1.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，当采集的空气样品体积为75L时，最低检出浓度0.09 mg/m^3 。回收率98.9%~102.5%，RSD3.7~4.3%。改进后的方法可更适用于实际工作。

关键字 工作场所空气，锡及化合物，方法改进，硫酸

引言

在实际检测工作中发现目前测定工作场所空气中锡及化合物的标准方法^[1]样品处理中加硫酸0.5mL，消解温度不能超过140 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ ，而且随后升温到200 $^{\circ}\text{C}$ 将硫酸挥发尽。由于硫酸难挥，处理样品要耗时数小时。为此，对原方法进行了改进，改进后的方法快速、准确、精密，线性好，操作简便，具有实用价值。

1 材料与方方法

1.1 仪器 PE公司AA800型原子吸收分光光度仪，锡空心阴极灯。

1.2 试剂 实验用水为去离子水；硝酸、盐酸均为优级纯；盐酸溶液(1+9)；锡标准溶液，购自中国计量科学研究GBW(E)080546，100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理 将采样后的滤膜放入烧杯中，准确加入0.2mL浓 H_2SO_4 和5.0mL浓 HNO_3 ，再在加热板上100 $^{\circ}\text{C}$ ~120 $^{\circ}\text{C}$ 缓慢加热消化至棕黄色气体消失，继续升高温度至200 $^{\circ}\text{C}$ 以下加热至瓶内刚冒白烟，取下冷却后沿烧杯内壁加入5.0mL盐酸溶液溶解混匀后供测定。

1.3.2 标准曲线绘制 取5只具塞刻度试管中，分别加入0.0、0.5、1.0、2.0和4.0mL锡标准溶液，各加入0.2mL浓 H_2SO_4 ，盐酸溶液定容至5.0mL，配置成0.0、10.0、20.0、40.0和80.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锡标准系列，其回归方程 $Y=0.00091X-0.00058$ ，相关系数为0.9998。

1.3.3 测定条件 波长224.6nm、狭缝0.7nm、灯电流30mA、乙炔流量2.0L/min、空气流量12.0L/min，燃烧头高度5mm，读数时间2S。



2 结果与讨论

2.1 方法的线性及检出限 按标准曲线的绘制方法，每个浓度重复测定3次、将空白溶液重复测定11次吸收值，计算出回归方程为 $Y=0.00091X-0.00058$ ，相关系数 $r=0.9998$ ，检出限为 $1.3\mu\text{g}/\text{mL}$ ，当采集的空气样品体积为 75L 时，最低检出浓度 $0.09\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2.2 硫酸浓度对测定的影响 在样品预处理中加入硫酸不仅溶解金属锡，而且溶解二氧化锡。由于硫酸沸点最高，很难挥发掉，用原子吸收火焰法测定锡时随着硫酸浓度的增加吸光度值随之减低。原标准方法中标准系列未加硫酸使吸光度值偏高，样品结果偏低。本文配制了两组标准系列，一组中各点分别加入 0.2mL 硫酸，另一组按标准方法配制未加 0.2mL 硫酸，结果如下表1，未加硫酸组的吸光度值显著高于加硫酸组。

表1 硫酸对吸光度值的影响

锡标准 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	10	20	40	80
加硫酸组吸光度值	0.0087	0.0173	0.0354	0.0735
未加硫酸组吸光度值	0.0107	0.0211	0.0447	0.0896

2.3 精密度与准确度试验 于空白滤膜中分别加入锡标准按改进后方法进行测定，结果见表2，RSD (%)为3.7%~4.3%，回收率为98.8%~102.5%，

2.4 方法应用 用改进后的方法对中国疾控中心职业卫生与中毒控制所研制的滤膜中锡质控样品进行测定，其测定结果见表3，均在定值范围。

表2 精密度与准确度试验 (n=7)

锡含量 (μg)	范围 (μg)	均值 (μg)	回收率 (%)	标准差 (μg)	RSD (%)
100	96.7~102.6	98.8	98.8	4.2	4.3
200	197.5~204.3	202.6	101.3	8.3	4.1
400	397.6~415.4	410.2	102.5	15.2	3.7

表3 样品分析

质控样品编号	定值范围(μg)	测定值(μg)
ZK021-1	201 ± 33	197
ZK021-2	392 ± 36	405

3 小结

改进后的方法具有快速、准确、精密，线性好，操作简便，灵敏度及检出限符合职业卫生限值的要求，可以应用于实际工作。

HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH

超凡性能 令您对ICP-OES 刮目相看



Optima 8x00 系列

PerkinElmer ICP-OES为重金属检测提供了石墨炉级的分析水平，依托 Optima 平台的成熟设计，8x00 系列产品采用一系列革命性的尖端技术，获得了前所未有的优异性能：

- FlatPlate等离子技术——专利的免维护射频发生器使氩气用量降为传统系统的一半，显著降低了运行成本。
- PlasmaCam观测技术——提供等离子体的连续观测，简化方法建立过程，使远程诊断功能成为可能，最大程度增加正常运行时间。

www.perkinelmer.com.cn/optima8x00

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

上海张江高科技园区张衡路 1670 号 邮编：201203 电话：021-60645888 传真：021-60645999
上海总公司：021-60645888 北京分公司：010-58208166 广州分公司：020-83633179 83633176
成都分公司：028-87857220 沈阳分公司：024-22566158 武汉分公司：027-87322732 87128756 87322826
中文网址：www.perkinelmer.com.cn 英文网址：www.perkinelmer.com 全国免费电话：8008205046


PerkinElmer
For the Better



电感耦合等离子发射光谱测定环洪泽湖农田土中 12 种 重金属元素含量

盖秀兰

(淮阴师范学院分析测试中心)

摘要: 利用电感耦合等离子体原子发射光谱法研究了土壤中砷、镉、铬、汞、铅、硒、铜、钴、锰、镍、锌、钒等 12 种重金属元素含量的测定方法。采用干灰化法消解样品。实验研究了消解样品的基本条件以及样品中各元素合适的分析谱线。采用在峰和离峰背景扣除法对光谱干扰进行了校正, 优化了仪器的工作参数, 测定了各元素的检出限。同时进行了样品的精密度及加标回收试验, 相对标准偏差在 0.20% 至 1.87% 之间, 标准加入回收率在 92.18% 至 108.2% 之间。用该法对采集于环洪泽湖淮安、宿迁等地 27 份农田土进行测定, 取得了较好的结果且方法操作简单, 测定结果准确度较高、精密度较好。

关键词: ICP-AES, 干灰化法, 农田土, 重金属元素

引言

土壤覆盖于地球陆地表面, 能生长植物的疏松表层。植物生长发育所需的水分和养分, 一般都是从土壤获取。同时, 土壤还是支撑植物生长的基底, 作为农业生产的主要载体和生态环境的重要组成部分, 其质量的好坏与人们生存息息相关。但随着经济的快速发展, 大量未经处理的、含有重金属的废弃物被排入到环境中, 使得土壤和农作物遭受了不同程度的污染和破坏, 进而通过食物链危及人类的健康。其中, 尤其受人们关注的是毒害性较大的 Hg、Cd、Pb、Cr 以及类金属 As。重金属污染之所以对人体健康威胁较大, 是由于它不仅不能被土壤微生物所降解; 还可以通过食物链不断地在生物体内富集, 甚至可将其转化为毒害性更大的甲基化合物, 对食物链中某些生物达到有害水平, 最终在人体内蓄积而危害人体健康。同时, 土壤环境一旦遭受重金属污染, 便难以彻底消除。因此, 土壤重金属污染的研究与防治特别重要。加强土壤污染的化学研究及生态修复, 对建设和谐的生态社会有着重要的意义。测定土壤中重金属的方法很多, 如原子吸收光谱法 (AAS)、电感耦合等离子体法 (ICP)^[1]、紫外可见光光度法 (UV)、原子荧光法 (AFS)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等, 而本文采用 ICP-AES 对采集于环洪泽湖淮安、宿迁等地农田土中的砷、镉、铬、汞、铅、硒、铜、钴、锰、镍、锌、钒等重金属元素进行测定。经实验证明, 该方法简单方便、切实可行, 测定结果准确度较高、精密度好。

1 实验部分



1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子发射光谱仪：Optima 2000DV 美国 Perkin-Elmer 公司；经实验选择的分析条件为：等离子体流量 (L/min) :15.0；辅助流量 (L/min) :0.20；雾化器流量 (L/min) :0.70；射频功率 (w) :1350；试样流量 (ml/min) :1.50；冲洗时间 (s) :30；积分时间 (s) : 2-5。

电子天平：BS210s 北京 Sartorius 公司；高温箱型电炉（马弗炉）：SX-0-12 上海博迅实业有限公司

1.2 试剂与标准溶液

用砷、镉、铬、汞、铅、硒、铜、钴、锰、镍、锌、钒 1000mg/L 单元素标准溶液（国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供），配制成含砷、镉、铬、汞、铅、硒、铜、钴、锰、镍、锌、钒的混合标准溶液；见表 1。

表 1 混标浓度(mg/L)

元素	Cu	Co	Mn	Ni	Zn	V	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Se
混标 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
混标 2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
混标 3	10	10	10	10	10	10	5	5	5	5	5	5

其它试剂：HNO₃: 1.42g/ml, GR, HCl: 1.89g/ml, GR, H₂O₂: 30%, GR, 氩气: 纯度 99.99%；
实验用水：三重蒸馏水

1.3 实验方法

采集的土壤样品经研细过筛后，将其放置在 110℃烘箱中烘干两小时，移至干燥器中冷却备用。称取 2g 左右样品于瓷坩埚中，将其放置于温度为 500℃的马弗炉中灰化三小时后，取出冷却。在冷却完全的样品中加入 30ml 1:1 王水混合均匀，放置过夜。次日放置在电炉上低温加热一小时，稍冷，再加 30% H₂O₂ 5-6 滴，微沸消解，再重复一次。继续加热使溶液蒸发至近干。待稍冷却后加入 5% HNO₃ 加热溶解、过滤，定容至 100ml 容量瓶中，待测。

2 结果与讨论

2.1 样品的消解

采用干灰化法消解土壤样品，该法简单，无试剂污染，空白低，能灰化大量样品，对于测定含量很低的重金属元素较为适用^[2]。

2.2 样品消解条件

把土壤样品分别在 450℃、500℃、550℃的马弗炉中灰化三小时并经处理后进行测定，结果当灰化温度为 500℃时效果较好；灰化后的残渣分别用王水和硝酸加热溶解处理，结果



是王水的溶解效果更好。

2.3 仪器工作参数

2.3.1 载气流量的选择

当射频功率一定时，载气流量的改变会对检测结果产生影响，载气流量增大，一方面使进入等离子体的分析物量增大，而使谱线强度增强；另一方面，过大的载气流量，将使样品过分稀释，分析物在 ICP 通道中的平均停留时间缩短、温度降低和电子—离子连续光谱背景降低。所以，对于谱线强度来讲，载气流量有一个最佳值。结果表明：当载气流量为 0.7 L/min 时，多数元素的测定值较大，本实验选择载气流量为 0.7 L/min。

2.3.2 高频功率的选择

射频功率是 ICP 分析的主要参数之一，对元素的测定结果有较大影响，在其他条件不变时选取不同功率对样品进行测定，结果表明，随着功率的增大，元素的相对强度越大，所测得的元素含量越高。但当功率增大的时候，背景强度也在增大，且功率越大会使仪器电源的使用寿命缩短，故综合考虑选择 1350w，且在 1350w 时被测元素的含量上升的幅度已经很小，所以选用射频功率为 1350w 较为适宜。

2.4 分析线、相关系数及检出限

选取各元素三条灵敏的分析线，用混标溶液及样品溶液进行扫描对比，优先选出干扰小或干扰易消除、灵敏度高、背景等效浓度较低的谱线作为待测元素的分析谱线。在工作条件下测量标准溶液，制作标准曲线并对空白试剂进行 11 次测定，得到各元素检出限，如表 2。

表 2 元素分析线、检出限及标准曲线方程与相关系数

元素	分析线 (nm)	检出限(mg/L)	线性回归方程	相关系数
Cu	327.393	0.00066	$y=196475x+517.415$	1.0000
Co	238.892	0.00060	$y=34789x+23.080$	1.0000
Mn	260.568	0.00192	$y=706777x+15836$	1.0000
Ni	231.604	0.00123	$y=26088x+546.78$	1.0000
Zn	213.857	0.0011	$y=36628x+1414.8$	1.0000
V	290.880	0.00165	$y=111492x+790.849$	1.0000
As	228.812	0.00105	$y = 7667x - 570.56$	0.9997
Cd	226.502	0.01482	$y = 46638x - 3630$	0.9996
Cr	267.716r	0.00045	$y = 3338.7x - 234.22$	0.9995
Hg	194.168	0.06981	$y = 81906x - 6688$	0.9997
Pb	220.353	0.00747	$y = 365.16x - 20.806$	0.9996
Se	206.279	0.10323	$y = 127.5x + 15.189$	0.9995

2.5 方法的精密度和回收率

按实验方法进行精密度及加标回收实验，测定结果如表 3。



表3 回收率及精密度

元素	样品测定值 (n=6) (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	RSD (%)	回收率 (%)
Cu	24.03	23.90	23.92	24.18	24.16	24.25	24.07	0.60	95.04
Co	10.67	10.69	10.60	10.66	10.66	10.68	10.66	0.29	96.12
Mn	571.5	562.7	565.5	561.5	561.3	562.8	564.2	0.69	97.90
Ni	22.10	22.13	22.10	22.13	22.07	22.02	22.09	0.20	97.06
Zn	65.69	65.47	65.61	65.63	66.17	65.69	65.71	0.37	94.20
V	43.80	43.98	43.99	43.71	43.94	44.06	43.91	0.30	93.80
As	3.733	3.816	3.735	3.714	3.759	3.699	3.743	1.11	94.73
Cd	8.448	8.384	8.366	8.320	8.363	8.259	8.357	0.76	95.28
Cr	34.56	34.51	34.64	34.38	34.49	34.27	34.47	0.39	96.52
Hg	8.197	8.590	8.118	7.835	8.074	7.828	8.274	1.87	92.18
Pb	30.68	30.72	30.87	31.02	30.82	30.85	30.83	0.39	93.12
Se	26.76	27.08	26.13	27.04	26.58	27.82	27.04	1.69	108.20

2.5 样品的测定

将采集的土样按上述选定的方法与条件上机测定，测定结果如表4所示。

表4 样品测定结果

样品	各元素测得结果 mg/kg					
	Cu	Co	Mn	Ni	Zn	V
1	15.23	6.819	256.8	16.11	47.78	23.58
2	24.36	10.17	378.9	23.77	65.96	35.65
3	17.69	7.597	273.7	17.69	60.96	24.85
4	23.19	10.24	342.4	20.41	54.83	37.74
5	16.82	7.682	339.9	18.51	53.96	23.50
6	21.84	9.552	348.2	19.89	45.65	41.62
7	26.34	11.34	434.4	23.20	50.94	36.64
8	23.15	13.05	599.3	25.88	59.89	40.93
9	20.93	11.19	362.5	21.54	42.38	41.06
	各元素测得结果 mg/kg					
	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Se
1	3.989	6.035	21.22	4.156	13.90	9.009
2	3.989	6.035	21.22	4.156	13.90	9.009
3	4.812	7.263	23.19	3.456	14.14	5.831
4	5.100	8.531	33.27	6.213	17.43	26.26
5	4.293	6.825	22.76	2.803	15.29	12.02
6	4.339	7.154	32.38	5.090	15.42	23.51
7	4.035	7.551	34.30	5.140	19.49	29.93
8	4.651	8.300	33.78	3.985	19.60	25.16
9	3.777	7.538	35.49	4.843	16.63	26.61

表5列出了所测定的重金属元素在全国土壤和江苏省表层土壤中的背景值^[3]及土壤环境

质量标准值^[4]

表 5 土壤环境质量标准值 (mg/kg)

土壤	中国土壤	江苏省表层土	土壤环境质量		
			一级标准	二级标准	三级标准
As	11.2	10.0	15	20-30	30
Cd	0.097	0.126	0.20	0.3-0.6	1.0
Cr	61.0	77.8	90	250-350	400
Hg	0.065	0.289	0.15	0.3-1.0	1.5
Pb	26.0	24.9	35	250-350	500
Se	0.290	0.222	-	3.0	100
Cu	-	-	35	50-100	400
Co	-	-	-	40	300
Ni	-	-	40	40-60	200
Zn	-	-	100	200-300	500
V	-	-	-	130	250

从样品测定结果可以看出, 各个区域的土壤化学物质含量各不相同。一般地来说, 如果土壤没有被人为活动所污染, 则其中的重金属含量就是它们在整个地区的背景值。由上表可以看出, 27 个样品的镉、汞均超过了江苏省表层土壤中的背景值, 说明土壤受到了人类活动的影响。并且超过了土壤环境质量一级标准, 说明该地区已经受到镉、汞这两种重金属的污染。而这 27 个样品中的其它重金属元素的含量均在土壤环境质量标准值二级以上, 重金属污染相对较轻。

3 结论

(1) 通过实验可以得出: 用 ICP-AES 测定环洪泽湖农用土壤中砷、镉、铬、汞、铅、硒等 12 种重金属元素的含量, 采用干灰化法消解样品后测定, 得到了较为满意的结果。该方法避免了酸溶法污染大、用酸多等缺点, 操作简便, 方法准确度较高, 完全可以达到分析要求, 是土壤重金属元素分析的一种较好方法。

(2) 环洪泽湖农用土壤从分析结果可以得到以下结论, 就镉、汞这两种重金属元素来看, 农用土壤的质量尚未达到国家一级标准, 表示农田受到不同程度的重金属污染。

(3) 据分析, 洪泽湖周围的乡镇工业的“三废”排放是土壤受到污染的重要原因。在乡镇工业发达地区, 局部土壤污染十分严重。此外, 城市污水中污泥的农业利用, 以及城市垃圾、废矿渣、有毒废弃物的堆存、处置, 化肥农药以及农用地膜的大量使用, 公路两旁土壤的多环芳烃及铅污染等, 也对土壤环境产生极大的威胁。



电感耦合等离子发射光谱法测定原油中砷含量

万义芳

(中石化九江分公司技术中心, 九江, 332004)

摘要 本文通过采用微波消解方法处理原油样品, 在电感耦合等离子发射光谱仪上配置氢化物发生器, 建立了测定原油中的微量砷含量方法。详细考察微波消解条件, 确定微波消解程序。通过氢化物发生装置, 将原油中的砷元素转化成挥发性的氢化物, 提高了砷原子化效率, 从而提高电感耦合等离子发射光谱仪检测原油中砷含量的灵敏度。优化了仪器工作条件, 选择了合适的分析谱线。在选定的谱线条件下, 该元素的检出限为2.36 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差小于5%, 样品加标回收率96.0%~102.0%, 测定结果较理想。该方法简便, 快速, 准确, 灵敏度高, 检出限低, 适用于原油中微量砷的快速测定。

关键词 微波消解, 氢化物发生装置, 电感耦合等离子发射光谱, 原油, 砷

引言

近年来, 随着原油开采深度的增加, 原油重质、劣质化日趋严重, 原油中金属元素含量也呈不断增大的趋势, 因此金属元素含量是原油品质的一项重要指标。原油加工过程中, 原油中的砷会使重整催化剂中的贵金属(例如Pt、Pd)中毒, 导致催化剂活性降低甚至失活。因此, 准确测定原油中的砷含量具有非常重要的意义。目前关于砷含量的测定方法国内外文献已有不少报道: 样品前处理一般采用湿法灰化和加入硝酸镁、硝酸镍等灰化助剂的干法灰化法, 这些传统的前处理方法劳动强度大、处理时间长、样品易受污染且砷元素易挥发损失, 对于快速准确的仪器分析方法来说, 传统前处理方法已经成为影响分析速度和准确度的主要障碍; 而测定方法则多采用比色法、电量法、原子吸收法、原子荧光光谱法。我们采用微波消解方法处理样品, 一方面大大缩短了样品处理时间, 另一方面样品消解能力强, 消耗的酸溶剂少, 空白值低, 密闭容器更避免砷元素的挥发损失, 从而保证了分析的精密度和准确度。而试验所用的电感耦合等离子发射光谱仪(ICP), 是由高频电流经感应线圈产生高频电磁场, 使工作气体形成等离子体, 并呈火焰状放电(等离子体焰炬), 然后根据元素所发射的特征波长的谱线强度来进行定性与定量分析的方法。该方法具有检测限低、精度高、浓度的测定线性范围宽、干扰小等优点^[1]。此外, 利用砷在室温下极易被硼氢化钾还原成挥发性氢化物的特点, 在电感耦合等离子发射光谱仪上配置了一台氢化物发生器, 提高砷原子化效率, 从而提高电感耦合等离子发射光谱仪检测原油中砷含量的灵敏度, 达到利用电感耦合等离子发射光谱仪测定微量砷的目的。应用微波消解和氢化物发生装置与电感耦合等离子发射光谱仪联用技术测定原油中的微量砷, 实验表明该分析方法具有处理样品时间短、强酸用量少、自动化程度高、精确度高、检测限低等优点。



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

主机为美国PE公司产的 optima7000电感耦合等离子发射光谱仪；蠕动泵进样系统；MCA-E401 微型化学原子化器；MDS-8G多通量密闭微波仪；电子天平：能称准至0.001g；电炉：2kW，功率可调。

载气：高纯氦，99.999%

砷标准样品：50mg/L(美国PE公司)

硝酸、盐酸：优级纯

硼氢化钾、氢氧化钠、抗坏血酸、硫脲均为分析纯

1.2 工作条件

射频发生器（RF）功率：1.30 kW；等离子体流量：15.0 L/min；载气流量：0.8 L/min；辅助气流量：0.2 L/min；泵速：2.0mL/min；观察高度：10 mm；观测方式：轴向观测；延迟时间：30.0s；积分时间：5.0s；所有玻璃器皿均用10%硝酸溶液浸泡24小时后，用超纯水冲洗，干燥备用。

1.3 原理

样品预处理采用微波消解的方法。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。消解后的样品清澈透明、无沉淀。和传统的电加热方式相比，微波消解有许多优点。微波加热是一种直接的体加热方式，即微波可以进入样品内部，到达样品的任一深度，且所到之处均产生热效应，因此微波加热更快速更均匀。

电感耦合等离子体发射光谱是发射光谱的一种。根据原子和离子激发后回到基态时所发射的特征光谱及其强度变化可以对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浓度成正比。通过测量谱线的强度就可获得溶液中元素的含量。

在盐酸介质中，砷能与强还原剂 NaBH_4 发生还原反应，生成挥发性氢化物，在氦气的载带下，实现气液分离，然后在电感耦合等离子发射光谱仪光源中原子化并被激发，自发发射出各种可能波长的辐射，其谱线的强度与被测元素的浓度成正比，依此进行定量分析。由于化学反应的原子化效率高，并不受基体影响，既可以发挥电感耦合等离子发射光谱仪快速简便的优点又弥补其一般进样方法难以测定微量砷元素的不足。

1.4 试剂的配制

1.4.1 硫脲-抗坏血酸混合液

称取5g硫脲，加约80mL去离子水，加热溶解冷却后加入5g抗坏血酸，稀释至100mL。

1.4.2 硼氢化钾溶液



称取2g硼氢化钾、2g氢氧化钠分别用少量去离子水溶解后转移至200mL容量瓶中，稀释至刻度。

1.4.3 砷标准溶液

准确移取50mg/L的砷标准溶液0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL 于100 mL的容量瓶中，分别加入10.0 mL 盐酸溶液，再分别加入硫脲-抗坏血酸混合液10.0 mL，用超纯水定容，充分混匀，得到砷标准溶液系列，放置30min，待测。

2 实验结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 样品前处理

准确称取已混匀的原油样品0.2g 左右置于干燥的消解罐中，注意在称取过程中避免样品粘在消解罐口内壁上。然后用移液管移取10.0mL硝酸，置于称好样品的消解罐内，加盖密封。将消解罐固定在微波消解仪的炉腔中，确认主控消解罐上的温度传感器及压力传感器均已与系统连接好。设置微波消解程序进行消解（见表1）。待程序结束后，保持消解罐在炉腔内放冷，将消解罐取出，缓慢泄压，打开消解罐盖，如发现样品有混浊，可用移液管移取2.0mL 过氧化氢于消解罐内，置于150℃控温加热板上加热，使样品溶解完全、清澈并使残余的酸挥发至2mL 左右。冷却后定容。

表1 微波消解程序

步骤	温度/℃	恒温时间/min	功率/w
1	130	10	300
2	170	5	300
3	210	20	300

2.1.1.2 样品前处理的条件优化

A、样品称样量的考察

由于原油样品中砷含量很低，称样量不宜太小，而称样量太多既不能完全消解，操作也不安全（MDS-8G消解仪最高控制压力：4MPa）所以适宜的称样量对测定很重要。对同一样品采取不同的称样量0.10g、0.20g、0.25g、0.30g、0.35g、0.40g 进行试验，发现大于0.30g称样量，消解仪控制压力达3.5 MPa，已接近仪器上限。在消解过程中称样量为0.25g、0.20g 的样品都能消解完全。故建议称样量选择0.25g左右但最好不超过0.30g。

B、消解试剂的选择

称取0.22g左右的原油样品分别置于3个消解罐中，依次加消解试剂：1#10.0 mL硝酸；2#10.0mL硝酸+2.0mL双氧水；3#10.0mL硝酸+2.0mL硫酸，按2.1.1消解条件进行实验。结果表明：三个消解罐中的样品消解得都完全。鉴于少用试剂，减少污染的原则，原油消解只需加入10.0mL硝酸。

C、盐酸体积分数的影响



砷的氢化和原子化必须在酸性介质中进行，其机理为：硼氢化钠与酸作用生成大量新生态氢： $\text{NaBH}_4 + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}^+ + 8\text{H}$ ，三价砷再被新生态氢还原为气态的砷化氢逸出： $\text{AsO}_3^{3-} + 6\text{H} + 3\text{H}^+ = \text{AsH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ，砷化氢被氩气载入电感耦合等离子体发射光谱仪中进行检测。本文对盐酸体积分数的影响进行了考察。取6个100mL容量瓶，分别加入0.5 mL 50mg/L As标准溶液和6.0 mL ~20.0mL 盐酸，在选定的条件下测定砷的发射强度。结果表明，盐酸酸度对砷的测定影响较大，盐酸体积分数为10%时发射强度达到最大。本实验选择盐酸体积分数为10%。

D、硼氢化钠质量分数的影响

硼氢化钠作为还原剂在实验中起着非常重要的作用。 NaBH_4 的质量分数太小，反应不完全，测定结果偏低； NaBH_4 的质量分数过高，生成大量气体使得挥发性砷浓度降低，并且测定的稳定性变差。试验了不同 NaBH_4 的质量分数。结果表明，随着 NaBH_4 的质量分数的增大，信号逐渐增大，在质量分数为1.0%时发射强度达到最大值，随后质量分数增加，发射强度减弱。因此，本实验选择 NaBH_4 的质量分数为1.0%。

E、硫脲-抗坏血酸用量的影响

硫脲-抗坏血酸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。通过梯度实验即每10.0mL砷标准溶液添加硫脲-抗坏血酸混合溶液0.5mL~2.0mL来进行对比。结果表明：硫脲-抗坏血酸的用量对发射强度影响较大，明显提高了砷的响应值。硫脲-抗坏血酸用量在1.0mL~2.0mL发射强度没有明显的变化，本实验选择每10.0mL试样添加1.0mL硫脲-抗坏血酸混合液。

2.1.3 ICP仪实验条件的考察

2.1.3.1 泵速

泵速的调节对氢化物发生法测定砷是至关重要的，对于一般元素的测定，ICP的泵速只要调节到1.2 mL/min就可满足测定需要，但是MCA-E401微型化学原子化器与电感耦合等离子体发射光谱仪联用时，必须调整仪器蠕动泵的速度，使气液分离器流出的液体流速要大于MCA-E401微型化学原子化器的总流量。稳定的流速是测定的关键，同时为保证足够的清洗时间以及样品快进对流速没有影响，选择较高的泵速是很有必要的。微调电感耦合等离子体发射光谱仪的泵速，试验表明：泵速选择2.0 mL/min较佳。

2.1.3.2 高频发生器（RF）功率和等离子体流量

由于砷在原油中含量很低，较低的功率会使光强减小，降低检测灵敏度，不利于检测，所以选择合适的RF功率非常重要。RF功率从1100 W到1400W逐渐升高，砷分析谱线的强度逐渐增强，但增幅逐渐减小，趋于平稳，所以RF功率选择1300W。增大功率，如外管有变热或变红的趋势，则应增大等离子体的流量。试验观察，本实验等离子体流量选择：15.0 L/min较佳。



2.1.3.3 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，雾化气流量是电感耦合等离子发射光谱仪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^[2]。MCA-E401微型化学原子化器采用高纯氩气作为载气，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电感耦合等离子发射光谱仪炬管中停留时间，如果流速太小，反应池中生成的砷化氢不能快速地通过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0.6L/min~1.2L/min变化结果表明，当载气流速控制在0.8L/min时发射强度出现最大值，随着载气流量的增大，吸收信号急剧减小，使灵敏度降低。所以本试验选择载气流量：0.8L/min。

2.1.3.4 辅助气的流量

在电感耦合等离子发射光谱分析中，是否使用辅助气体，这取决于分析试样的种类和炬管的几何参数，我们使用的炬管，一般只需要小流量的辅助气体，它的作用主要是为了使电感耦合等离子发射光谱炬管底部的等离子体微粒向上移动，故采用仪器说明书推荐的辅助气的流量为0.2L/min。

2.1.3.5 观察高度

观察高度参数是通过工作软件的优化功能对有代表性的元素分析线以分析信号背景比为标准进行比较和优化选择。观察高度选择10mm。

2.1.3.6 选择分析谱线

本型号仪器推荐了4条谱线：As 188.979nm、As 193.696nm、As 197.197nm、As 228.812nm。选择无谱峰干扰、信背比高、精密度好的谱线作为分析线。同时结合标准溶液的测定值、发射强度、相对标准偏差等因素综合考虑。分析数据见表2。

表2 砷元素不同谱线的分析结果

分析谱线/nm	As 188.979	As 193.696	As 197.197	As 228.812
空白发射强度/cps	57.7	56.8	580	680
0.250 mg/L 发射强度/cps	112598	113870	104967	118956
仪器分析结果 (n=3)	0.258	0.261	0.292	0.280
相对标准偏差/%	0.16	0.17	0.48	0.36

从表2中，综合发射强度、相对标准偏差等因素，选择分析谱线：As 193.696nm 较佳。

2.2 定量工作曲线的建立

在确定的最佳分析条件下，用外标法，对砷标准溶液进行定量分析。分别准确吸取50 mg/L的砷标准溶液 0.00 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 1.50 mL于100 mL容量瓶中，依次加入盐酸10.0 mL，再依次加入硫脲—抗坏血酸混合液10.0 mL，用水定容，得到标准溶液系列，放置30min，待测。测定见表3。



表3 定量工作曲线试验结果

砷含量/ mg/L	0.00	0.25	0.50	0.75
校准发射强度/cps	0.0	103733.3	215857.3	320425.1

采用最小二乘法的线性回归来绘制工作曲线，以砷标准浓度为横坐标，以其校准的发射强度为纵坐标，得到定量工作曲线，其相关系数 R 为 0.9999

2.3 方法检出限、测定下限测试

对试剂空白进行11次测定，11次平行测定见表4，计算11次平行测定的标准偏差S，按照下面公式计算方法检出限。 $MDL=t(10,0.99)*S$ ，式中：MDL：方法检出限，S：标准偏差， $t(10,0.99) = 3.143$

表4 方法检出限、测定下限测试结果

项目	试样
测定结果 (mg/L)	0.009 0.008 0.009 0.008 0.007 0.008 0.009 0.007 0.008 0.009 0.008
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.0082
标准偏差 (mg/L)	0.00075
t 值	3.143
方法检出限 (mg/L)	0.00236
测定下限 (mg/L)	0.0236

2.4 分析方法的精确度

在优化的试验条件下，进行了方法的精密度和样品回收率试验，结果见表5，表6，表7。

表5 方法精密度试验结果（一）

标准样品值 / mg/L	测定值 / mg/L	平均值 / mg/L	标准偏差 / mg/L	相对标准偏差 / %
0.250	0.258	0.251	0.0069	2.7
	0.259			
	0.248			
	0.239			
	0.247			
	0.256			

从表5、表6、表7可见：该方法的标准偏差 <0.5 mg/L，相对标准偏差 $<5\%$ ；方法的回收率在96.0%-102.0%之间，该砷含量分析方法具有良好的精确度。

3 结论

采用微波消解和氢化物发生装置与电感耦合等离子发射光谱联用技术对原油中微量砷含量进行了检测，选定了最佳的工作条件，方法的回收率在96.0%-102.0%之间，标准偏差在



0.5mg/L以下，相对标准偏差在5%以下，该分析方法适用于原油中微量砷的快速测定，在实际样品的检测中取得了良好的分析结果。

表6 方法精密度试验结果（二）

样品名	测定值 / ug/L	平均值 / ug/L	标准偏差 / ug/L	相对标准偏差 / %
1#	11.0 11.6 10.9 11.3 10.8 12.1	11.3	0.4	3.7
2#	31.9 30.8 29.7 30.5 31.2 28.9	30.5	1.1	3.5
3#	377 389 403 415 384 376	391	15	3.9

表7 加标回收率试验结果

试样名	标准加入量 / mg/L	加标回收量 / mg/L	加标回收率 / %
2#	0.250	0.253	101.2
	0.250	0.247	98.8
	0.250	0.246	98.4
	0.500	0.483	96.6
	0.500	0.481	96.2
	0.500	0.504	100.8

参考文献

- [1] 邱德仁.原子光谱分析[M],上海, 复旦大学出版社, 2002. 210-219.
[2] 美国PE 公司, Optima 系列培训手册, 2010年



ICP-OES 测定 15 种中草药和其浸剂中的矿质元素

孔德川，杨理

(河南科技学院实验中心，河南，新乡，453003)

摘要：对我国15种中草药，和用于人们日常生活和药用目的浸剂中的九种矿质元素（钠，钾，钙，镁，铜，锰，铍，铝）进行了检测。在优化条件下，用微波消解法溶解中药。通过电感耦合等离子体原子发射光谱法检测中草药和浸剂中的矿质元素浓度。这九种元素的相关系数为0.9990~0.9999。通过加标回收法验证试验的准确度。结果显示，中草药和浸剂中矿质元素的含量具有较大的变化范围，钾、钠、钙和镁的含量较高。但有些浸剂中矿质元素的浓度不高，特别是铝、铜、锰和铍的含量很低甚至为零。加标回收率为97%~105%，相对标准偏差小于5.0%。因此现有的技术适用于中草药和浸剂中矿质元素的常规检测。由于人们个体间的差异，需通过向茶中补充不同的矿质元素来平衡营养价值，而这一研究则给人们提供了重要的参考价值。

关键词：草药，矿质元素，微波消解，电感耦合等离子体原子发射光谱

1. 引言

为了保障人们健康，中国传统中草药在人们的生活中起着越来越重要的作用。尽管合成药物化学进步巨大，但由于其具有副作用或者长期使用后药效减小，导致仍有很多疾病无法根治。近年来，恢复对传统中药的关注已成为全球化趋势。据世界卫生组织调查显示，将近70-80%世界人口的主要医疗保健依赖于以中药为主的非传统医学。临床研究表明，糖尿病破坏了人体内矿质元素的平衡。相反，该研究也表明人体必需元素的早期失衡很可能在胰岛素代谢中起着重要作用。很多植物含有丰富的必需矿质元素，由于它们除了成本低之外，还具有良好的生物利用率和很小的副作用而被作为处方。因此，医生在治疗由现代生活引起的亚健康问题例如压力和失眠时，将药茶和中药提取物作为处方进行辅助治疗。天然的和加工过的中药材的使用都大大提高。

在我国，不仅对于广泛用于医疗目的的中药和中药浸剂中矿质元素（钠，钾，钙，镁，铜，锌，锰，铍），建立一种检测方法非常重要，而且找到一种矿质元素的可靠的分析方法也很重要。例如，若只简单的使用一种封闭加压消解系统，而不优化试剂的种类及用量和加热温度及程序，将不会得到精确度和准确度都很高的结果。很多重金属检测技术如原子吸收光谱法(AAS)，电感耦合等离子联合质谱法(ICP-MS)，电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)，电化学法，中子活化分析法和全反射X射线荧光法，仪器中子活化分析法 (INAA) 广泛应用于矿质元素的检测。在本研究中，在封闭的容器中放入15种中药，通过微波消解法进行处理后，用于电感耦合等离子体原子发射光谱法进行分析。将硝酸和双氧水的混合液作



萃取剂。微波萃取效率通过优化对微波消解的传导进行评估。

研究目的是为了通过电感耦合等离子体原子发射光谱法检测15种中药和浸剂中矿质元素的含量。中药可替代茶，为人们补充不同的矿质元素。

2. 实验

2.1 材料与方法

冬凌草茶，番泻叶茶，决明子，麦冬，金银花，栀子，薄荷，菊花，槐花，胖大海，陈皮，板蓝根，甘草，薏苡仁，枸杞样本从中国新乡传统中药店购买。

硝酸和双氧水为分析纯。所有标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)用多元标准贮备液配制，多元标准贮备液(23种元素)用高纯水稀释到1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，用于电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测。超纯水系统(SG Ultra Clear system, Wasseraufbereitung and Regenerierstation GmbH, Germany)，Optima 2100 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES, PerkinElmer Corporation of USA)，和MAS 微波消解仪(CEM Corporation of USA)。

2.2 实验步骤

2.2.1 样品前处理

准确称取 0.50 g (精确至 0.0001g) 粉碎后的干样品放在聚四氟乙烯容器中，然后加入 12mL 硝酸和 2mL 双氧水。用表 1 中的消解程序消解样品。样品消化后，将消化物在赶酸设备中蒸发近干。冷却后，转移到 25 mL 容量瓶中，用高纯水定容，摇匀后待测。微波消解的参数设置如表 1 所示。

表1 微波消解参数设置

步骤	功率	升温时间 (min)	工作温度(°C)	工作时间 (min)
1	400	8	120	3
2	800	5	150	5
3	1600	5	180	15
Cooldown			70	20

制备中药浸剂，准确称取 0.50 g 粉碎好的干燥样品置于烧杯中，加入 95 °C 超纯水 25 mL，并保持 95 °C 分别水浴加热 10 分钟，15 分钟，20 分钟，25 分钟。冷却后，浸剂用滤纸过滤，滤液用超纯水定容至 50 mL。

2.3 检测方法

用电感耦合等离子体原子发射光谱检测矿质元素。电感耦合等离子体原子发射光谱仪参数设置和操作规范如表 2 所示。

3. 结果与讨论

3.1 微波消解条件的优化

大多数生物样品用硝酸消化，因为在高温高浓度条件下硝酸是一种强氧化剂。此外，硝



酸易纯化,在样品制备过程中增加安全性并减少试剂用量和残留。硝酸成功的应用于微波辅助消化植物样品中,并得到低空白值。本研究中,若逐滴加入浓硝酸,即使在优化实验条件下,消解溶液也会少量沉淀,但无色消解溶液含有有机物。因此,加入双氧水的作用就是为了使样品中的有机物消解更加完全。经做样品前处理条件优化实验,当硝酸与双氧水的体积比为6:1时,消解最为彻底。

表2 ICP-OES 检测中药和浸剂中矿质元素的操作规范

操作规范	运行参数
射频功率 (W)	1300
气体流量(mL min ⁻¹)	
冷却气体	15
辅助气体	0.2
雾化气体	0.8
样品吸收率 (mL min ⁻¹)	1.5
矩管	石英(radial)
读取时间 (s)	15
延迟时间 (s)	30
洗涤时间 (s)	30
元素 (波长, nm)	Na (589.59), K (766.49), Ca(317.93), Mg (279.08), Zn (213.86), Cu (324.75), Mn (257.61), Se (196.09), Al (396.15)

3.2 消解时间

为了获得最佳时间,考查了10-30min时间段。发现浸剂中大多数矿质元素的最佳萃取时间是20min,但铯元素的最佳萃取时间为10min。在萃取25min后,16种中药浸剂中矿质元素的浓度无显著变化。

3.3 分析元素的线性关系

在以上的优化条件下,通过电感耦合等离子体原子发射光谱法研究了所有矿质元素的线性关系。利用多元素标准校正溶液获得分析元素的校正曲线。在相关灵敏度和分析元素之间获得较好的线性关系。分析元素的回归方程和相关系数(r)如表3所示。

表3 分析物的线性回归, 相关系数

元素	回归方程*	相关系数(r)	元素	回归方程*	相关系数(r)
Na	Y=2097654X-193269	0.9993	Cu	Y=47624X+1731	0.9999
K	Y=757235X-74436	0.9990	Mn	Y=184725X+5184	0.9999
Ca	Y=20572X+9759	0.9993	Se	Y=1203X+82	0.9991
Mg	Y=2839X+201	0.9999	Al	Y=23516X+471	0.9999
Zn	Y=128381X+264	0.9999			

* Y---灵敏度 (cps), X--- 化合物浓度 (μg/mL).

3.4 方法验证

为了验证方法的准确性,对回收率进行了研究。选择薏苡仁做了5次平行试验,考察实验的精密度和回收率。薏苡仁进行处理后,按照设定的步骤对样品进行检测。从表4可看出



试验结果良好，相对标准偏差RSD范围为0.04%~1.52%，加标回收率为97~105%。

表4 薏苡仁的较标回收率和精密度

元素	本底值(mg/kg)	添加量(mg/kg)	检测值(mg/kg)	回收率(%)	精密度 RSD(%)
Na	18.00	5.00	22.85	97	0.71
K	195.00	50.00	246.50	103	1.52
Ca	22.00	10.00	32.20	102	0.79
Mg	108.00	40.00	150.00	105	1.11
Zn	1.90	1.00	2.93	103	0.45
Cu	0.46	0.50	0.95	98	0.04
Mn	2.00	1.00	2.97	97	0.47
Se	0.18	0.20	0.38	99	0.05
Al	2.20	1.00	3.17	97	0.51

中药消解和浸剂提取矿质元素的含量和浸剂提取中元素所占百分比如表5所示。

表5 中药及浸剂提取方式中元素浓度和浸剂中元素所占百分比，mg/kg，n=5

样品	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cu	Mn	Se	Al	
冬凌草	消解	550.00	12743.5	10347.9	2679.4	34.9	11.7	86.08	0.45	337.82
	浸剂提取	365.84	11066.0	2073.25	956.19	5.62	1.26	16.09	N.D	23.86
	浸剂回收(%)	66.52	86.84	0.12	35.69	16.0	10.7	18.69	N.D	7.06
番泻茶	消解	1186.00	12534.9	35049.9	5163	11.8	7.14	36.18	1.75	185.11
	浸剂	924	9905.66	22782.0	4645	8.77	1.74	25.55	1.26	N.D
	浸剂回收(%)	77.91	79.02	65.00	89.97	74.1	24.37	70.62	72.00	N.D
决明子	消解	3266.19	13792.0	6428.00	3255.3	42.8	10.31	17.23	1.79	26.34
	浸剂提取	176.53	4552.38	1145.67	536.00	3.32	N.D	N.D	0.47	N.D
	浸剂回收(%)	5.41	33.01	17.82	16.47	7.75	N.D	N.D	26.26	N.D
胖大海	消解	989.00	22067.3	2711.11	2962.5	36.8	12.75	109.4	1.74	43.81
	浸剂提取	670.00	12905.3	1114.00	2548.0	33.8	N.D	107	121.0	N.D
	浸剂回收(%)	67.75	58.48	41.09	86.01	91.7	N.D	97.73	69.54	N.D
甘草	消解	302.91	7979.57	4881.96	1589.9	18.1	9.96	18.55	0.20	53.76
	浸剂提取	225.75	4800.00	388.52	387.00	2.61	1.55	1.57	0.10	N.D
	浸剂回收(%)	74.53	60.15	7.96	24.34	14.3	15.56	8.46	50.00	N.D
麦冬	消解									
	浸剂提取	330.00	5353.00	254.25	139.00	1.63	N.D	1.25	N.D	1.07
	浸剂回收(%)	61.84	46.22	7.71	29.87	15.7	N.D	14.74	N.D	8.38
陈皮	消解	230.68	10836.0	6412.43	1418.4	7.58	3.87	18.26	0.59	45.14
	浸剂提取	166.00	6945.00	1275.51	526.00	3.24	N.D	5.42	0.30	1.96
	浸剂回收(%)	71.96	64.09	19.89	37.08	42.7	N.D	29.68	50.85	4.34
金银花	消解	385.00	28463.0	5991.24	4063.0	33.5	16.87	61.00	0.55	223.08
	浸剂提取	338.00	19876	1373	2191.0	9.46	6.97	17.76	0.49	2.52
	浸剂回收(%)	87.79	69.83	22.92	53.93	28.1	41.32	29.11	89.09	1.13
栀子	消解	278.07	27345.7	7329.89	2725.6	16.7	12.96	34.66	0.64	61.19
	浸剂提取	184.00	13923.0	162.00	440.00	1.47	0.87	1.90	N.D	16.00
	浸剂回收(%)	66.17	50.91	2.21	16.14	8.77	6.71	5.65	N.D	26.15



	消解	791.00	8172.00	4989.27	1552	25.1	2.36	13.23	N.D	173.83
板蓝根	浸剂提取	496.00	7349.00	2099.00	870.00	10.6	N.D	4.34	N.D	9.94
	浸剂回收(%)	62.71	89.93	42.07	56.06	42.5	N.D	32.81	N.D	5.72
	消解	736	13529	11456.1	5217.2	18.4	15.25	48.16	N.D	251.97
薄荷	浸剂提取	588.00	10637.0	2951.00	2744.0	2.53	2.42	7.94	N.D	1.76
	浸剂回收(%)	79.89	78.62	25.76	52.59	13.7	15.87	16.49	N.D	0.69
	消解	4743.31	19880.9	1111.34	1125	18.6	12.84	14.55	N.D	197.56
枸杞	浸剂提取	3161	13551	605.76	466	7.48	4.67	3.54	N.D	5.45
	浸剂回收(%)	66.64	68.16	54.51	41.42	40.0	36.37	24.33	N.D	2.76
	消解	483	21708	6821.32	2415	37.2	15.98	48.91	N.D	1279.62
菊花	浸剂提取	428.75	16695.0	2076.00	925.00	4.82	4.67	13.00	N.D	55.97
	浸剂回收(%)	88.77	76.91	30.43	38.31	12.9	29.22	26.58	N.D	4.44
	消解	361	25376	9640.55	3566	41.6	20.05	45.35	N.D	215.00
槐花	浸剂提取	328.54	20215.0	2043.00	1958.0	10.7	6.00	7.44	N.D	1.47
	浸剂回收(%)	91	79.66	21.19	54.91	25.8	29.93	16.41	N.D	0.68
	消解	225.00	2434.22	281.16	1348.6	23.6	5.83	23.84	0.64	27.35
薏苡仁	浸剂提取	2.70	1647.00	77.64	198.00	1.26	0.34	2.72	0.44	N.D
	浸剂回收(%)	1.20	67.6	27.61	14.68	5.32	5.83	11.41	68.75	N.D

N.D-表示未检出。

表5中共列出15中药消解处理及其浸剂提取方式中, 9种矿质元素的含量。也列出了浸剂中每种元素所占的百分比。结果显示所有中药都含有重要矿质元素, 且中药及其浸剂中矿质元素的含量较大。本研究检测到的9种矿质元素中, 有些是维持人类健康所必须的, 如钙, 镁和锌, 但铝元素是有毒的。其它矿质元素含量在一定范围内则对人体无害。需要注意的是, 本研究中的所有中药不是直接食用的, 而是作为热饮料例如茶来食用的。因此, 尽管中药中元素含量如钾、钠、钙、镁和铝看起来很高, 但浸剂中却非如此。因此, 浸剂更适合日常食用。

4. 结论

消解技术适用于微波辅助萃取, 该技术可分解和消化中药, 然后通过电感耦合等离子体发射光谱法检测矿质元素含量。此外, 因为本方法的快速、灵敏性和多功能性, 本方法可用于常规控制分析。

在15中中药及其浸剂中, 矿质元素含量变化范围较大, 有时甚至呈数量级变化。本研究为人们提供了重要的参考价值, 个体差异不同的人群可向茶中补充不同的矿质元素来平衡营养。



ICP-OES 法同时测定地表水中多种痕量元素

梁高锋

(青浦区环境监测站, 上海, 201799)

摘要: 根据《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)要求,对铜、铅、锌、镉、硒、铁、锰、钼、钴、铍、硼、锑、镍、钡、钒、钛、铈等 17 项痕量元素,采用电感耦合等离子发射光谱法(ICP-OES)进行了同时测定。结果表明,除铈外,各元素检出限均能满足地表水质监测评价要求,空白加标回收率为 90.5%~112%,相对标准偏差为 0.42%~6.58%;标准样品测定值均在质量控制范围之内,地表水实际样品测定回收率为 92.6%~103%。该方法简便,高效,线性范围宽,适应于地表水质的监测分析。

关键词: 电感耦合等离子发射光谱法;地表水;痕量元素

引言

水质检测是评价生活饮用水的重要依据,而生活饮用水中金属元素的含量直接关系到人们的身体健康。在我国 2006 年新颁布实施的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) [1] 中,水质指标从 35 项增加到了 106 项,规定检测的重金属元素增加了锑、钡、铍、硼、钼、镍、铈、钛、钴、钒等 10 种元素,全部指标最迟于 2012 年 7 月 1 日实施。在《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) [2] 中,规定了集中式生活饮用水地表水源地基本项目 24 项、补充项目 5 项和特定项目 80 项,其中包含铜、锌、铅、镉、硒、铁、锰、钼、钴、铍、硼、锑、镍、钡、钒、钛、铈、砷、汞等 19 项金属指标,对其标准也进行了相应的规定。确保地表水环境质量,尤其是饮用水安全,给水质分析工作提出了更高的要求,因此,快速准确测定水体环境中重金属痕量元素,对地表水环境检测有着十分重要的意义。

GB3838-2002 中还规定了上述 19 种元素优先选用的分析方法,包括分光光度法、火焰(无火焰、氢化)原子吸收分光光度法、催化示波极谱法、冷原子荧光法等,上述各种方法大部分只能单元素测定,操作繁琐、效率低,目前原子荧光仪能实现最多 4 个元素的同时测定,而且汞和砷检出限更低,故其测定 Hg、As 更有优势,本方法对 Hg、As 的测定暂未列入。我国《生活饮用水标准检验方法》(GB 5750-2006) [3],美国 EPA 标准[4]已将电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定水中痕量金属元素列入标准方法。另外,《ISO 11885 标准》[5]、《水和废水监测分析方法》(第四版) [6]、《地表水环境质量 80 个特定项目监测分析方法》[7]等对 ICP-OES 的应用均有不同的规定和阐述。本文采用 ICP-OES 法对水中的铜、铅、锌、镉、铁、锰、钼、钴、铍、硼、锑、镍、钡、钒、钛、铈等元素同时进行了测定,该方法简便、高效、线性范围宽,基本能满足饮用水源水质评价的要求。



1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

ICP-OES: 美国珀金埃尔默 (PerkinElmer) 公司, Optima 7000DV电感耦合等离子发射光谱仪, 配自动进样器, 进样系统配玻璃同心雾化器和玻璃旋流雾化室; 多元素混合标准溶液: 100mg/L, 美国SpexCertiPrep公司; 氩气: 钢瓶气, 纯度99.999%; 实验中所用试剂, 如硝酸 (HNO₃)、盐酸 (HCl) 等均为优级纯, 水为超纯去离子水。

1.2 样品前处理

样品采集后, 加入HNO₃, 使样品保持酸度pH<2, 以便保存。取一定体积自然沉降0.5h上层非沉降部分均匀样品, 直接上机测定。

1.3 标准溶液的配制

取100 mg/L的多元素混合标准溶液逐级稀释法配制待测元素的含量分别为: 0.050, 0.200, 0.600, 1.00, 2.00 mg/L的标准系列。

1.4 仪器条件的设置

仪器参数多采用仪器推荐的条件下, 见表1。

表1 仪器工作参数表

等离子体流量 (L/min)	辅助流量 (L/min)	雾化气流 量 (L/min)	射频功 率 (W)	样品提升量 (mL/min)	自动积分时 间	观测方 式
15.0	0.20	0.80	1 300	1.50	0.1~0.5s	轴向

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

分析谱线的选择, 直接关系到测定结果的准确性, 必须考虑其灵敏度和干扰情况等因素。根据仪器的推荐, 每个元素选择2~3个谱线进行测定, 观察每条谱线的谱图强度及干扰情况, 选择灵敏度高, 干扰少, 检出限低, 曲线线性好的谱线作为分析谱线, 见表2。Optima 7000DV电感耦合等离子发射光谱仪采用空气自下而上尾焰切割的方式, 水平观测 (轴向) 方式, 不仅灵敏度比垂直观测 (径向) 高, 而且能获得更低的检出限, 同时也有很好的稳定性, 但是当待测元素浓度高时, 水平观测预采光时会饱和满溢, 需改用垂直观测。在地表水测定时, 测定的金属含量均不高, 全部可采用水平观测。

2.2 检出限的测定

测定 1.3 中标准溶液系列, 绘制各元素标准曲线, 线性相关系数 R 均≥0.9990。分析谱线和检出限如表 2 所示。

检出限是检查仪器性能的一个重要指标, 按照《环境监测 分析方法标准制制定技术导则》(HJ 168-2010) [8]中附录 A (规范性附录) 方法特性指标确定方法, 用公式 MDL = t × S (其中, t 为自由度为 n-1, 置信度为 99%时的 t 分布, S 为平行测定 n 次空白溶液所得的标



准偏差) 计算检出限。

本实验平行测定空白溶液 8 次, 计算标准偏差 S, t 查得为 2.998, 本实验 t 取 3.00, 计算检出限, 计算结果见表 2。比较《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中各浓度限值, 除 Tl 外, 其他元素均能满足地表水水质检测的要求。利用 ICP-MS 法[5]和石墨炉原子吸收分光光度法[6-8]测定 Tl 能满足地表水水质评价的要求。

表 2 各元素的分析谱线和检出限

元素	分析谱线 (nm)	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	标准限值 ($\mu\text{g/L}$)	元素	分析谱线 (nm)	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	标准限值 ($\mu\text{g/L}$)
B	249.772	0.9999	1.2	500	Ni	231.604	1.0000	1.3	20
Be	313.042	0.9999	0.1	2	Pb	220.353	0.9999	1.7	10
Ba	455.403	0.9999	0.4	700	Sb	206.836	0.9999	1.5	5
Cd	228.802	0.9999	0.6	1	Se	196.026	0.9999	1.3	10
Co	238.892	0.9999	0.6	1000	Ti	336.121	0.9999	0.3	100
Cu	324.752	0.9999	1.5	10	Tl	190.801	0.9999	0.2	0.1
Fe	259.939	0.9998	1.1	300	V	292.464	0.9999	1.5	50
Mn	257.610	0.9999	0.4	100	Zn	213.857	0.9997	0.6	50
Mo	202.031	0.9999	0.7	70					

*表中Cu、Zn、Cd、Pb、Se的标准限值为I类地表水环境质量标准限值。

2.3 精密度和准确度试验

表 3 加标回收试验

元素	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收		加标量 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收	
		率 (%)	RSD (%)		率 (%)	RSD (%)
B	20.0	102	2.46	200.0	97.6	0.58
Be	20.0	102	1.00	200.0	96.6	1.21
Ba	20.0	112	0.78	200.0	93.8	1.29
Cd	20.0	95.9	1.71	200.0	95.1	0.47
Co	20.0	96.6	0.72	200.0	96.2	0.46
Cu	20.0	95.2	6.58	200.0	94.0	1.04
Fe	20.0	95.8	1.13	200.0	97.7	0.54
Mn	20.0	95.5	0.50	200.0	96.3	0.87
Mo	20.0	99.5	2.00	200.0	95.4	0.42
Ni	20.0	103	2.17	200.0	97.0	0.91
Pb	20.0	92.8	4.98	200.0	93.0	0.82
Sb	20.0	101	4.49	200.0	97.3	1.16
Se	20.0	105	6.18	200.0	97.5	1.02
Ti	20.0	90.5	0.75	200.0	96.0	0.78
Tl	20.0	109	3.73	200.0	107	0.68
V	20.0	91.6	2.97	200.0	95.2	0.79
Zn	20.0	104	4.63	200.0	98.4	0.63



为了验证分析结果的精密性和准确性，对空白样品加标进行了6次平行测定，测定结果见表3。从表3中数据可以看出，加标量为20.0 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为0.50%~6.58%，回收率范围为90.5%~112%；加标量为200.0 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为0.42%~1.29%，回收率范围为93.0%~107%。说明本方法的精密度和准确度，均能满足测定的要求。

2.4 标准参考物及实际样品的测定

为进一步考察方法的适用性和准确性，利用本方法测定了1个ERA混合标准样品，5个地表水实际样品，并对1实际样品进行了加标测定。考虑到地表水实际样品中很多元素含量太低，很多均为检出，另外配置了3个不同浓度的样品进行测定，从而考察方法的准确性。测定结果如表4、表5所示。

从表4、表5所知，ERA标准样品所有元素测定值均在质量控制范围之内，实际样品加标回收率范围为92.6%~103%。说明了方法准确性比较高，仪器稳定性比较好。

表4 ERA混合标准样品的分析

元素	定值 ($\mu\text{g/L}$)	质量控制范围 ($\mu\text{g/L}$)	实际测得值 ($\mu\text{g/L}$)	元素	定值 ($\mu\text{g/L}$)	质量控制范围 ($\mu\text{g/L}$)	实际测得值 ($\mu\text{g/L}$)
B	981	880~1 080	1 041	Ni	388	352~419	401
Be	29.0	25.6~31.5	27.2	Pb	362	330~394	363
Ba	2270	2 080~2 460	2 164	Sb	529	470~581	498
Cd	406	366~431	389	Se	478	416~525	468
Co	521	484~569	520	Ti	/	/	N.D.
Cu	113	102~124	116	Tl	397	353~441	379
Fe	596	538~666	582	V	1560	1 430~1 670	1 489
Mn	617	581~677	621	Zn	1260	1 150~1 360	1 236
Mo	570	517~616	556				

*混合标准样品中，不含Ti；N.D表示未检出；**实际测得值为2次平行测定均值。

2.5 对结果有影响的主要因素

利用ICP-OES法测定金属等痕量元素，溶液的酸度会对样品测定产生影响，因此应保持空白溶液，样品溶液和标准溶液的酸度基本一致，在1%~2%范围内比较合适。介质应根据标准溶液的酸介质来选择，使得介质相同。雾化器、矩管的干净与否，也是影响结果的一个重要因素，平时应注意清洗保洁，可以用(1+1) HNO_3 或(1+1) HCl 溶液浸泡24 h，用去离子水清洗干净，晾干，备用。本方法均采用了背景扣除法来扣除元素的干扰，若遇到样品基体成分复杂时，存在单元素干扰时，可采用MSF或IEC干扰系数法，软件自动扣除。

3 结论

采用ICP-OES法同时测定地表水中铜、铅、锌、镉、硒、铁、锰、钼、钴、铍、硼、锶、镍、钡、钒、钛、铈等17项痕量元素，该方法操作简便，高效，线性范围宽，准确度，精密度均较好，除元素铈外，均能基本满足地表水水质评价要求。当发生地表水污染事故时，利



用该方法作为应急监测快速判定污染的种类和类型，也是一个不错的选择。

表 5 地表水实际样品的分析， $\mu\text{g/L}$

元 素	地表水实际样品					加标样		配置样品		
	1	2	3	4	5	5 加标量	回收率 (%)	1	2	3
B	16.8	11.6	10.8	14.8	22.5	100.0	98.7	19.5	98.9	497
Be	0.651	0.427	0.321	0.344	0.233	100.0	98.6	20.8	99.4	496
Ba	22.3	16.4	12.3	31.2	25.6	100.0	101	21.4	102	518
Cd	<D.L	1.33	<D.L	1.63	<D.L	100.0	96.1	19.1	98.7	494
Co	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	100.0	95.8	19.3	99.1	496
Cu	5.53	4.86	4.22	5.12	8.05	100.0	93.6	19.2	101	511
Fe	213	176	256	114	128	100.0	95.9	18.9	96.6	493
Mn	165	45.2	132	32.3	22.6	100.0	98.2	20.8	103	506
Mo	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	100.0	96.3	19.9	101	498
Ni	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	100.0	95.5	20.6	99.7	502
Pb	<D.L	3.22	<D.L	4.03	2.33	100.0	92.6	19.0	97.8	489
Sb	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	100.0	99.6	20.5	96.8	508
Se	1.51	<D.L	<D.L	<D.L	<D.L	100.0	97.1	21.1	95.9	503
Ti	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	100.0	94.2	19.2	95.8	492
Tl	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	100.0	103	21.4	104	522
V	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	100.0	96.3	19.1	100	497
Zn	26.4	44.3	33.8	65.2	36.1	100.0	97.3	21.2	103	511

*N.D表示未检出；**D.L表示检出限。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. 生活饮用水卫生标准[S]. GB5749-2006. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [2] 中华人民共和国国家标准. 地表水环境质量标准[S]. GB3838-2002. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [3] 卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 金属指标[S]. GB/T 5750.6-2006. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] EPA 6010C. Inductively Coupled Plasma- atomic Emission Spectrometry. 2007.
- [5] ISO 11885-2007. Water quality – Determination of selected elements by ICPAES.
- [6] 国家环境保护总局. 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, 2006: 401-404.
- [7] 江苏省环境监测中心, 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室. 地表水环境质量 80 个特定项目监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 155-158.
- [8] 中华人民共和国国家环境保护标准. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. HJ168-2010. 北京: 环境保护部.



ICP-OES 法测定 TB6 钛合金中铝钒铁

房丽娜

(中航工业北京航空材料研究院)

摘要: 本文介绍了用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 法测定 TB6 钛合金中 Al、V 和 Fe 元素的方法。样品采用盐酸、氢氟酸和硝酸溶解, 考察了钛合金基体和共存元素对待测元素的影响, 确定了各待测元素谱线分别为 Al 394.401 nm, V 292.402 nm, Fe 239.562 nm。选定的待测元素分析线不受合金基体和共存元素的干扰, 通过基体匹配消除基体的影响, 选择了仪器工作参数, 进行了标准物质对照试验, 试验结果与标准值相符, 进行加入回收试验加, 回收率在 99~102%之间, 相对标准偏差小于 1%。

关键词: TB6 钛合金, Al、V 和 Fe; ICP-OES

引言

钛合金材料比重小比强度高, 耐热性和抗腐蚀性好, 具有较宽的工作温度, 在航空航天工业中获得了广泛应用。TB6 钛合金作为直升机用钛合金铸件已批量生产, 主要合金元素 Al、V、Fe 含量范围需要严格控制。在现行的分析方法中, 国标中钛合金中各元素的分析主要采用化学分析方法和发射光谱法¹, 化学法是单元素分析, 操作步骤繁琐, 耗时长, 使用试剂多, 工作效率低, 现在已很少使用, 航标中钛合金分析一般采用原子吸收法和电感耦合等离子体原子发射光谱法² (ICP-OES), 原子吸收法是单元素分析, 效率低, 航标中的 ICP-OES 法不分析 Fe 元素, V 元素的分析上限 6%, 无法满足 TB6 钛合金分析要求。电感耦合等离子体原子发射光谱法由于其灵敏度高、分析速度快、可多元素同时分析等特点已获得广泛使用³⁻⁷。本文研究了采用 ICP-OES 同时测定钛合金中 Al、V、Fe 元素方法, 进行了钛合金样品溶解、分析谱线选择、干扰消除、仪器参数优化等试验, 进行了标准物质对照和加入回收试验, 建立了适用于 TB6 钛合金中 Al、V、Fe 元素分析方法。

1 实验方法

1.1 仪器及工作条件

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。高频频率: 40MHz; 正向功率: 1.1kW, 观测高度: 15mm, 冷却气流量: 12L/min, 载气流量: 0.8L/min, 辅助气流量: 0.2L/min; 分析元素谱线: Al 394.401 nm, V292.402 nm, Fe 239.562 nm。

1.2 试剂及标准溶液



所用器皿烧杯为聚四氟乙烯材料，容量瓶为塑料容量瓶，各待测元素 Al、V、Fe 单标准储备液均为 1.00mg/mL 的国家标准溶液，国家钢铁材料测试中心制，使用时根据需要配制适当浓度的混合标准溶液，Y 内标溶液 0.2mg/mL。盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯，水为去离子水，基准钛纯度大于 99.95%。

1.3 试验方法

1.3.1 试样溶液的制备

称取 0.1000g 试样于 150mL 烧杯中，加入 10mLHCl，1mL HF，1mL HNO₃ 低温溶解，待试样完全溶解，冷却，加入 2.00mLY 内标溶液，转移到 100mL 塑料容量瓶中用水定容待测。

1.3.2 校准曲线溶液的制备

分别称取 0.09g 纯钛 4 份，于 4 个 150mL 聚四氟乙烯烧杯中，分别加入适量待测元素 Al、V、Fe 标准溶液，然后按试样溶液的制备步骤进行，配制成校准曲线溶液，浓度见表 1。

表 1 校准曲线溶液浓度 (μg/mL)

元素	Al	V	Fe	Ti
STD0	0	0	0	900
STD1	2.00	10.00	1.00	900
STD2	4.00	12.00	2.00	900
STD3	6.00	14.00	3.00	900

1.3.3 测量

在选定的仪器工作条件下上机测量，根据各元素校准曲线溶液的浓度和对应信号强度值，以待测元素浓度为横坐标，测得的强度为纵坐标绘制校准曲线，再测样品溶液的信号强度，根据校准曲线上求得待测样品中元素含量。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解试验

2.1.1 一般钛合金可以用稀硫酸溶解或者采用盐酸加氢氟酸溶解，航标中 ICP-AES 方法处理钛合金采用硫酸溶解，加硝酸氧化，但采用稀硫酸溶解钛合金样品时速度慢，溶解过程不好控制。采用盐酸、氢氟酸加硝酸溶解钛合金效果较好，可很快溶解各类钛合金，本方法采用盐酸、氢氟酸加硝酸的溶解方法进行样品处理。

2.1.2 溶液酸度控制

溶液酸度的大小对 ICP 光谱仪谱线激发强度有影响，一般溶液酸度越大激发的谱线强度随之减弱，即酸效应，因此必须保持校准曲线溶液和样品溶液的酸度一致，本实验选择溶液酸度控制在 10% 左右，保证样品溶解时快速溶解完全。

2.2 分析线选择

选择各待测元素 Al、V、Fe 的灵敏线数条，用各待测元素的单标准溶液 (10μg/mL) 和



基体钛（1.00mg/mL）的单标准溶液在仪器上做谱图扫描，考察待测元素谱线受干扰情况，经选择对比，最终确定待测元素的分析线和扣背景点，见表2。

表2 元素分析谱线及背景校正扣除点

	Al	V	Fe
波长/nm	394.401	292.402	239.562
BGK1/nm	-0.03	-0.072	-0.033
BGK2/nm	0.03	0.042	0.033

2.3 内标的选择

由于TB6钛合金待测元素含量较高，测量过程中受各种因素影响数据会有波动，因此需要加入内标元素进行控制。分别处理6份同一TB6钛合金样品，选择加内标（Y内标溶液0.2mg/mL，加入2.00mL）和不加内标方式进行上机测量，试验结果（n=6）见表3。结果表明加入可以改善测量的精密度，本实验采用加内标的方法。

表3 内标对测量精密度的影响

元素	加内标		不加内标	
	测得值	RSD	测得值	RSD
Al	3.22	0.36	3.23	0.62
V	10.25	0.21	10.26	0.74
Fe	1.71	0.38	1.70	0.56

2.4 加入回收试验和标准物质对照试验

取11份TB6钛合金样品进行了加入回收试验，取钛合金标准物质做标准物质对照试验，试验结果（n=11）见表4、表5

表4 回收率和精密度,%

元素	样品含量	加入量	加标测得量	回收率%	精密度
Al	3.24	2.00	5.22	99	0.38
V	10.30	4.00	14.38	102	0.28
Fe	1.70	1.00	2.71	101	0.41

表5 标准物质对照结果

元素	G12GSBH64001-1997			GSB04-2404-2008		
	认定值 %	测得值 %	相对标准偏差 RSD%	认定值 %	测得值 %	相对标准偏差 RSD%
Al	5.93	5.92	0.25	3.13	3.16	0.32
V	4.07	4.04	0.31	14.99	14.83	0.21
Fe	0.091	0.088	0.67	0.077	0.081	0.66



3 结论

本方法采用 ICP-AES 法对 TB6 钛合金中 Al、V、Fe 元素的测定进行了研究,对钛合金样品的溶解、酸度的选择进行了试验,考察了基体和主量元素对待测元素的干扰情况,选定了分析线 Al 394.401 nm、V292.402 nm、Fe 239.562 nm,优化了仪器的工作参数,进行了标准物质对照试验和加入回收试验,结果表明测得值与标准值相符,最大偏差小于 0.16,相对标准偏差小于 1%,加入回收试验回收率在 99~102%之间,相对标准偏差小于 1%。回收率、精密度满足日常分析的要求,方法准确可靠。

参考文献

- [1] GB/T 4698.21-1996《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、锆含量》。
- [2] HB 7716.1~14-2002《钛合金化学成分光谱分析方法》。
- [3]李慧芝,翟殿棠,许崇娟,等. 发射光谱法同时测定钛基复合材料中的镍铁钼锰和硼的研究[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2007, 27(6): 1204—1206.
- [4]羊送球,黄永红. ICP-OES法测定钛合金中硼含量EJ]. 钛工业进展(Titanium Industry Progress), 2006, 23(2): 35—36.
- [5]杜米芳,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中硼[J],冶金分析(Metallurgical Analysis),2010.11, 30-35
- [6]杜米芳,李治亚,李景滨等,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定海绵钛合铁硅锰镁[J],冶金分析(Metallurgical Analysis)2009.29 (7) ., 24-27
- [7]吴世凯, ICP—AES 法同时测定钛合金中八种元素的研究, 特钢技术, Special steel Techonlogy,2007.4,38-40



ICP-OES法测定一种药用辅料中残留催化剂含量

赵钰玲，曲志勇，张小慧

(烟台出入境检验检疫局，山东 烟台 264000)

摘要：随着技术的发展电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 的灵敏度已经达到了石墨炉AAS的水平，可以满足药品中重金属及残留元素的分析。本文建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定药用辅料聚丙交酯乙交酯中残留催化剂——锡含量的方法。通过实验确定了最佳样品处理方法和仪器分析条件、通过加入内标消除了基体干扰，建立的方法检出限低、精密度和准确度良好，为PLGA中残留Sn的质量控制提供了科学依据。ICP-OES法作为一种成熟的元素分析方法，加上近些年技术的发展完全可以在制药领域发挥更大的作用。

关键词：电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)；聚丙交酯乙交酯 (PLGA)；锡

引言

催化剂是一种能改变化学反应速率，而本身的质量和化学性质在反应前后不发生改变的物质^[1]。目前，合成类和半合成类药物已成为医疗用药的主力军，无论合成药物、中间体或辅料在合成过程中均不可避免的使用到催化剂，如 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、含有铂、铈、钪等载体的催化剂。催化剂如果去除不完全势必造成残留，其中的有害元素对患者的健康造成危害，这与药物的基本原则——安全性相悖。2010 版药典更注重药品的安全性，在重金属和有害元素控制方面，新版药典采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定中药中砷、汞、铅、镉、铜的含量；对一部所有中药注射剂及枸杞子、山楂、人参、党参等用药时间长、儿童常用的品种均增加了重金属和有害元素限度标准。而在 2010 版以前原子吸收曾被收录在药典，作为元素分析的经典方法。但是，ICP-AES 法未被 10 版药典收载。随着技术的发展 Optima 8000 系列的灵敏度已经达到了石墨炉 AAS 的水平，可以满足药品中重金属及残留元素的分析。但是 ICP-AES 的应用领域主要集中在冶金、地质、食品、卫生、水质、环境等领域，本文抛砖引玉应用 ICP-AES 分析一种药用辅料中残留催化剂的含量，以期 ICP-AES 在制药领域发挥更大的作用。

聚丙交酯乙交酯 (PLGA) 是一种可降解的功能高分子有机化合物，具有良好的生物相容性、良好的成囊和成膜的性能、并且无毒，常被用作被缓释制剂的药用辅料^[2]。PLGA 由丙交酯和乙交酯在无水无氧条件下加热开环聚合而成。通常以辛酸亚锡作催化剂，乳酸、正十二醇等含羟基化合物作链终止剂。由于有机锡属于神经毒性物质^[3]，会对机体产生刺激性和强烈的神经毒性，因此在聚合物精制过程中要尽可能去除，并严格控制锡残留量，以提高聚合物的质量。但是，目前未见 PLGA 中锡残留量测定的相关报道。电感耦合等离子体发



射光谱法(ICP-OES)具有检出限低、精密度高、分析速度快、受样品基体影响小及线性范围宽等特点,现在被广泛应用于元素分析。本文采用电感耦合等离子体发射光谱法测定 PLGA 中的残留锡含量,方法准确可靠,为 PLGA 中残留锡的质量控制提供依据,为消费者生命健康提供保证。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(PerkinElmer, OPTIMA 8000);

天平(METTLER AE240);

MWS-3 + 微波消解仪(德国 Berghof);

锡单元素溶液标准物质 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (中国计量科学研究院);

Lu 内标溶液 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Agilent Technologies);

盐酸(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);

硝酸(UP 级,苏州晶瑞化学有限公司);

过氧化氢(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);

PLGA 样品为实验室合成;

实验用水为一级水(GB/T 6682-2008)。

1.2 样品溶液制备

精密称取 0.5g 样品于 100mL 烧杯中,加盐酸 5mL,盖上表面皿,在电热板上加热至样品完全溶解,成均一溶液,冷却后移入 25mL 容量瓶(加入 25 μg Lu 内标溶液)中,以一级水稀释至刻度,摇匀,作为待测液。

1.3 标准工作溶液的制备

精密吸取 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的锡标准溶液各 0mL、0.5mL、2mL、4mL、6mL 及 8mL,分别置于 100mL 容量瓶中,并分别加入 1mL Lu 内标溶液,用 10%的盐酸稀释定容至 100mL,得到 Sn 浓度分别为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准系列工作溶液,该系列溶液中 Lu 浓度均为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.4 测定条件

分析谱线波长为 189.927nm;内标 Lu 谱线为 261.542nm;激发功率 1300W,Plasma(等离子体体气) 10 L/min, Aux(辅助气) 0.3 L/min, Neb(雾化气) 0.55 L/min,溶液流量 1.5mL/min,延迟时间 20s。

2 结果与讨论

2.1 仪器分析条件的确定

2.1.1 谱线选择



选择仪器提供的锡的 4 条谱线：189.927nm、235.485nm、283.998nm、242.170nm，对 4 μ g/mL 的标准溶液进行测定，根据谱线周围的干扰情况和信背比，选择 Sn 元素的最佳分析谱线为 189.927nm。

2.1.2 激发功率及气体流量的影响

考察电感耦合等离子体的激发功率、等离子体气流量、雾化气流量对测定结果的影响。分别固定其中两个条件，改变第三个条件，测定 4 μ g/mL 锡的标准溶液的谱线强度，结果表明仪器分析最佳条件为：激发功率 1300W，Plasma（等离子体体气）10 L/min，Neb（雾化气）0.55 L/min。

2.2 样品处理方法的确定

2.2.1 微波消解法

精密称取 0.5g 样品于聚四氟乙烯消化罐中，考察酸对消解结果的影响，分别加入盐酸 5mL，硝酸 5mL，硝酸 5mL +过氧化氢 2mL，每种酸平行做两份，加盖密封后装罐。将消化罐置于微波消解仪中，消解程序为：5min 升到 160 $^{\circ}$ C，保持 5min；4min 升到 180 $^{\circ}$ C，保持 10min；4min 升到 190 $^{\circ}$ C，保 10min。消解完毕，待冷却后取出消解罐，用一级水将溶液定量转移至 25mL 容量瓶中，摇匀，作为待测液。实验结果见表 1，其中 I_m 为单位质量谱线强度。

表 1 微波消解实验结果

Table 1 Results of microwave digestion

酸种类	盐酸 5mL	硝酸 5mL	硝酸 5mL +过氧化氢 2mL
I_m	37702.3	33604.5	31500.1

由表 1 可见，分别以盐酸、硝酸、硝酸与过氧化氢混合物消解样品，测定的 I_m 结果依次降低。原因可能是，硝酸及其与过氧化氢混合物具有氧化性，处理样品时产生少量难溶解的锡的氧化物。因此，选用盐酸作为样品处理用酸。

2.2.2 盐酸加热法

根据微波消解实验结果，以盐酸作为实验用酸，考察更为通用的加热法消解样品。精密称取 0.5g 样品于 100mL 烧杯中，加盐酸 5mL，盖上表面皿，在电热板加热(150~180 $^{\circ}$ C)，至样品完全溶解，成均一溶液，冷却后移入 25mL 容量瓶中，以一级水稀释至刻度，摇匀，作为待测液。经 ICP 分析单位质量谱线强度 I_m 为 40638.1，优于微波消解 ($I_m=37702.3$) 方法，因此选用盐酸加热法消解样品。

2.3 基体效应的消除

分析过程中发现三个水平九个样品的加标回收率偏高：平均值为 117.3%，考虑到是样品溶液粘度较大与标准溶液基体不匹配造成的。经过筛选加入 Lu 内标溶液，其在 261.542nm 下对样品无干扰，并且周围谱线对 Lu 无干扰，通过加入内标消除基体干扰后回收率平均值为 97.4%。

2.4 线性与检出限



ICP线性范围可达 10^6 ,根据样品浓度配制 $0\mu\text{g/mL}$ 、 $0.5\mu\text{g/mL}$ 、 $2\mu\text{g/mL}$ 、 $4\mu\text{g/mL}$ 、 $6\mu\text{g/mL}$ 、 $8\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液,所得线性回归方程为: $I=11905C+377.02$, $C(\mu\text{g/mL})$ 标准溶液浓度, I 光谱强度; 相关系数为: $r=0.9999$ 。按确定的样品测定方法全程连续测定试剂空白11次,以其测定结果的3倍标准偏差计算检出限为: $0.001\mu\text{g/mL}$ 。依据称样量和样品最终定容体积计算样品的检出限为: $0.15\mu\text{g/g}$ 。

2.5 精密度与回收率

按照1.2制备六份溶液,测定样品含量,结果RSD为1.08%,方法精密度良好。精密称取0.5g样品9份,分别添加 $120\mu\text{g/g}$ 、 $150\mu\text{g/g}$ 、 $180\mu\text{g/g}$ 三个浓度水平的锡标准溶液,每个浓度平行做三份,测定回收率,结果见表2。实验结果表明方法具有良好的精密度和准确度,因此,可以用于测定PLGA中残留Sn含量。

表2 样品加标回收试验结果

Table 2 Results of standard addition recovery

编号	加标量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	60	131.1	97.5		
2	60	130.0	95.7		
3	60	137.2	96.3		
4	75	153.0	99.7		
5	75	148.1	98.8	97.4	1.39
6	75	149.7	98.1		
7	90	164.4	97.7		
8	90	164.9	96.8		
9	90	162.0	95.9		

3 结论

聚丙交酯乙交酯 (PLGA) 作为一种可降解的功能高分子有机化合物,已广泛用于医药领域,但是由于其合成过程中引入了有害的锡元素,使得其在使用过程中存在一定风险。本文采用ICP-OES测定PLGA中残留锡含量,通过实验确定了样品的最佳前处理方法和仪器的最佳工作条件、通过加入内标消除了基体干扰,建立的方法检出限低、精密度和准确度良好,为PLGA中残留Sn的质量控制提供了科学依据。ICP-OES法作为一种成熟的元素分析方法,加上近些年技术的发展完全可以在制药领域发挥更大的作用。

参考文献

- [1] 孟庆泉,等. 负载型贵金属催化剂在药物合成中的应用[J].贵金属 2012,33(3):205-210.
- [2] 王玉,等. 聚丙交酯乙交酯共聚物作为大分子药物载体的纳米及微米技术研究进展[J].中国药理学杂志 2009,7(3):205-210.
- [3] 张霞,等. 锡的毒性及测定[J].卫生研究,2002,31(4):322-324.



电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中钨铌钽

庞晓辉

(中航工业北京航空材料研究院、北京 100095)

摘要: 介绍了用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 法测定钛合金中 W、Nb 和 Ta 元素的方法。样品采用盐酸、氢氟酸和硝酸溶解, 进行了仪器工作参数和试验条件优化的选择试验, 确定了仪器最佳工作条件, 考察了钛合金基体和共存元素对待测元素的影响, 确定了各待测元素谱线 W 207.911 nm, Nb 309.418 nm, Ta 240.063 nm。选定的待测元素分析线不受合金基体和共存元素的干扰, 通过基体匹配消除基体的影响, 实现了用 ICP-OES 法测定钛合金中 W、Nb 和 Ta 的含量。进行了标准物质对照试验, 试验结果与标准值相符, 进行加入回收试验, 回收率在 98~104% 之间, 方法的检出限是 0.003 ~ 0.013 $\mu\text{g/mL}$, 方法简便快速。

关键词: 钛合金, 钨、铌、钽; ICP-AES

引言

钛合金比重小比强度高, 耐热性和抗腐蚀性好, 具有较宽的工作温度, 在航空航天工业中获得了广泛应用。钛合金中添加了多种合金元素如高熔点元素钨、铌、钽等可使钛合金的性能大幅提高, 因此快速准确测定钛合金中的钨、铌、钽元素含量有迫切需求。在现行的分析方法中, 国标中钛合金中各元素的分析主要采用化学分析方法和发射光谱法¹, 化学法是单元素分析, 操作步骤繁琐, 耗时长, 分析的下限高, 一般为 0.1% 左右, 航标中钛合金分析一般采用原子吸收法和电感耦合等离子体原子发射光谱法² (ICP-OES), 原子吸收法是单元素分析, 效率低, 航标中的 ICP-OES 法分析的元素量有限, 且样品处理方法和检测下限已不能满足各类新牌号钛合金的需求, 采用 ICP-OES 分析钛合金中各元素也有报道^{3~8}, 但对钛合金中钨、铌、钽元素分析研究未见报道, 本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中钨、铌、钽元素含量, 进行了钛合金样品溶解、分析谱线选择、干扰消除、仪器参数优化等试验, 进行了标准物质对照和加入回收试验, 建立了适用于钛合金中钨、铌、钽元素的分析方法。

1 实验方法

1.1 仪器及工作条件

美国 Perkin Elmer 公司生产的 Optima8300V 型全谱直读电感耦合等离子体光谱仪。高频频率: 40MHz; 正向功率: 1.1kW, 观测高度: 15mm, 冷却气流量: 12L/min, 载气流量: 0.8L/min, 辅助气流量: 0.2L/min; 分析元素谱线: W 207.911 nm, Nb 309.418 nm, Ta 240.063 nm。



1.2 试剂及标准溶液

所用器皿烧杯为聚四氟乙烯材料，容量瓶为塑料容量瓶，各待测元素单标准储备液均为 1.00mg/mL 的国家标准溶液，国家钢铁材料测试中心制，使用时根据需要配制成适当浓度的混合标准溶液，Y 内标溶液 0.2mg/mL。盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯，水为去离子水。基准钛纯度大于 99.99%

1.3 试验方法

1.3.1 试样溶液的制备

称取 0.1000g 试样于 150mL 烧杯中，加入 10mLHCl，1mL HF，1mL HNO₃ 低温溶解，待试样完全溶解，冷却，加入 2.00mLY 内标溶液，定容于 100mL 塑料容量瓶中。

1.3.2 校准溶液的制备

按待测样品中钛含量范围，称取纯钛，使标准溶液中钛的含量与试样中含量基本一致，于 4 个 150mL 聚四氟乙烯烧杯中，分别加入适量待测元素的标准溶液，溶液浓度见表 1，以下按试样溶液的制备步骤进行，配制成校准溶液。也可以采用与试样成分接近的标准物质。

表 1 校准溶液浓度， $\mu\text{g/mL}$

	W	Nb	Ta	Ti
STD0	0	0	0	900
STD1	1.00	1.00	1.00	900
STD2	10.00	10.00	10.00	900
STD3	40.00	40.00	40.00	900

1.3.3 测量

在选定的仪器工作条件下测量，根据各元素标准溶液的浓度和对应信号强度值，以待测元素质量浓度为横坐标，测得的强度为纵坐标绘制校准曲线，再测样品含量。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解试验

一般钛合金用稀硫酸溶解或者采用盐酸加氢氟酸溶解，航标中 ICP-AES 方法处理钛合金采用硫酸溶解，加硝酸氧化，但采用稀硫酸溶解钛合金样品时速度慢，溶解过程不好控制，钛合金中加入了钽、铌、钨等合金化元素后，采用硫酸硝酸无法溶解此类样品，经试验采用盐酸、氢氟酸加硝酸溶解钛合金效果较好，可很快溶解各类钛合金。

2.2 分析线选择

表 2 元素分析谱线及背景校正扣除点

	W	Nb	Ta
波长/nm	207.911	309.418	240.063
BGK1/nm	-0.023	-0.031	-0.029
BGK2/nm	0.025	0.031	0.023



选择各待测元素钨、铌、钽的灵敏线条⁹，用各待测元素的单标准溶液（10 $\mu\text{g/mL}$ ）和基体钛（1 mg/mL ）的单标准溶液在仪器上做谱图扫描，考察待测元素谱线受干扰情况，经选择对比，最终确定待测元素的分析线和扣背景点，见表2。

2.3 检出限、回收率和相关系数

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，将标准曲线溶液引入光谱仪，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，计算其标准偏差，以3倍的标准偏差为其检出限，计算出方法的检出限，线性范围、相关系数见表3。

表3 检出限、线性范围和相关系数

元素	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	线性范围(w/%)	相关系数
W	0.0031	0.003~4.0	0.9995
Nb	0.0052	0.005~4.0	0.9998
Ta	0.013	0.02~4.0	0.9996

2.4.样品测定结果、加入回收结果和标准物质对照结果

按试验方法对含有钨、铌、钽的各牌号钛合金样品Ti60、TC21、Ti7333等进行测定，并进行加入回收试验，结果见表4，对含有钨、铌、钽的钛合金标准物质进行了测定结果见表5

表4 样品测定结果、加入回收结果(%)

元素	测定值	Ti60 样品			TC21 样品			
		加入值	加标测定值	回收率	测定值	加入值	加标测定值	回收率
W	-	0.50	0.49	98	-	1.00	0.98	98
Nb	0.37	0.50	0.89	104	1.99	1.00	3.00	101
Ta	0.98	0.50	1.49	102	-	1.00	1.01	101

元素	测定值	钛合金样品			Ti-7333 样品			
		加入值	加标测定值	回收率	测定值	加入值	加标测定值	回收率
W	-	0.50	0.51	101	-	1.00	0.98	98
Nb	0.70	0.50	0.89	99	1.98	1.00	3.00	102
Ta	1.46	0.50	1.50	98	-	1.00	1.01	101

表5 标准物质对照结果

元素	101XTi6		101XTi1		C101P8290	
	测定值%	认定值%	测定值%	认定值%	测定值%	认定值%
W	0.066	0.068	-	-	-	-
Nb	0.0639	0.065	2.75	2.79	0.97	0.99
Ta	0.084	0.082	-	-	-	-



3 结论

本方法采用 ICP-OES 法对钛合金中钨、铌、钽元素的分析进行了研究,对钛合金样品的溶解、分析线的选择、干扰的消除进行了试验,考察了基体和主量元素对待测元素的干扰情况,选定了钨、铌、钽分析线,优化了仪器的工作参数,进行了钛合金样品测定和加入回收试验,进行标准物质对照试验,结果表明方法准确可靠,回收率、准确度满足分析的要求。

参考文献

- [1] GB/T 4698.21-1996《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、铅含量》
- [2] HB 7716.1~14-2002《钛合金化学成分光谱分析方法》除了“第 13 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定铝、铬、铜、钼、锰、钽、锡、钒、铅含量”和“第 14 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法测定微量钪含量”
- [3]李慧芝,翟殿棠,许崇娟,等. 发射光谱法同时测定钛基复合材料中的镍铁钼锰和硼的研究[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2007, 27(6): 1204—1206.
- [4]羊送球,黄永红. ICP-OES法测定钛合金中硼含量EJ]. 钛工业进展(Titanium Industry Progress), 2006, 23(2): 35—36.
- [5]杜米芳,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中硼[J],冶金分析(Metallurgical Analysis),2010.11, 30-35
- [6]杜米芳,李治亚,李景滨等,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定海绵钛合铁硅锰镁[J],冶金分析(Metallurgical Analysis)2009.29 (7) ., 24-27
- [7]谢绍金,董天祥. ICP-AES法测定钛基复合材料中的Al、Mo、B的研究I-J1,光谱实验室(Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory), 2000, 17(4): 471—474.
- [8]吴世凯, ICP—AES 法同时测定钛合金中八种元素的研究,特钢技术, Special steel Techonlogy,2007.4,38-40
- [9] R.K.Wing V.A.Fassle, V.J.Peterson, M.A.Floyd, 电感耦合等离子体发射光谱图册[M],译者:钱国贤,黄鑫泉,孟广政,中国光学学会光谱学会。



ICP-OES 法测定钴基合金 La、Mg 元素含量

高颂

(北京航空材料研究院, 北京, 100095)

摘要:研究了钴基合金样品溶解方法, 采用盐酸、硝酸、氢氟酸溶解, 使用微波消解溶解方法, 控制试剂用量, 降低了空白; 考察了基体和主量元素对待测元素的影响, 选择待测元素灵敏度高、光谱干扰少的谱线 La 408.672nm、Mg 279.553nm 为分析线, 校准曲线溶液采用基体匹配消除了基体效应影响, 实现了用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钴基合金中 La、Mg 元素含量。方法的检出限可达 0.003 $\mu\text{g/mL}$, 进行了标准物质对照试验, 与标准值相符, 进行了加入回收试验, 回收率 90~99%, RSD<4%。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 钴基合金; La、Mg

引言

钴基合金是一种能耐各种类型磨损和腐蚀以及高温氧化的硬质合金, 一些牌号的钴基高温合金由于优异的耐热性能可用于航空航天等领域。比如GH188合金是制造航空发动机中重要部件的材料之一; DZ40M合金是近年研制的一种定向凝固钴基高温合金, 具有良好的高温力学性能, 适作航空发动机导向叶片材料。微合金化是高温合金非常重要的发展途径, 目前Mg和稀土等元素被广泛的应用到高温合金中¹。微量元素的主要作用是提高晶界强度和改善第二相的形态等, 通常在钴基高温合金中加入稀土La来改善抗氧化性, 以及仿效镍基高温合金加入Mg来提高晶界性能², 因此钴基合金中微量La和Mg的准确测定对于钴基合金的应用具有重要的意义。

经过查阅 ASTM、国标、冶标、国军标等文献与标准, 发现有关钴基合金杂质分析文献不多, 以经典化学法为主, 操作繁琐, 周期长, 消耗试剂多, 实际工作中已很少使用。电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES) 具有灵敏度高, 检出限低, 多元素同时分析的能力, 线性范围宽, 基体干扰小等特点, 特别适用于各类合金样品中常量微量元素的分析³⁻⁵。有文章采用 ICP-AES 分析钴基合金及钴基钎料中 La、Ce、Pr、Nd、Gd 元素的测定, 钴基合金中杂质元素的测定难点在于基体复杂, 对杂质元素测量光谱干扰大; 高熔点元素钨、钼、铬含量高, 样品难熔, 采用开放式溶解方法空白较高。本文针对上述干扰和空白问题, 使用微波消解溶样技术利用高温高压的原理溶样, 使用试剂较少降低了空白; 采用基体匹配, 消除了基体干扰, 建立了适于测定钴基合金中的 La、Mg 的 ICP-OES 分析方法, 并进行了精密度、加入回收试验、标纲比对试验, 方法快速、准确。

1 实验部分



1.1 仪器和工作条件

美国Perkin Elmer公司生产的Optima8300型全谱直读电感耦合等离子体光谱仪。MARS高通量密闭微波消解系统(美国CEM公司),仪器分析条件及分析元素波长分别见表1、2。

表1 ICP操作条件

参数	设定值
RF功率/W	1300
冷却气/L min ⁻¹	15
辅助气/L min ⁻¹	0.2
雾化气流量/L min ⁻¹	0.8
检测器	SCD
观测高度/mm	15
观测方向	水平
积分时间/s	5

表2 微波消解操作条件

参数	设定值
罐体(个)	6
功率/W	1600
升温时间/min	25
压力/psi-limit	800
保持温度/°C	200
保温时间/min	20

1.2 试剂

La、Mg标准储备液1.00 mg/mL,钢铁研究总院制,使用时逐级稀释。实验用盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯,水为二次蒸馏水,钴溶液用质量分数大于99.95%的纯金属配制。

1.3 实验方法

1.3.1 样品预处理

准确称取0.1000g样品,加入消化罐中,加入5mL水、3mL王水、1mL氢氟酸,摇匀放置数分钟后盖上盖子。然后严格按照MARS微波消解制样装置系统操作手册的操作步骤操作。设定温度200°C,升温25min,保温20min,待自动降温完成后,取出罐体打开盖子,待NO₂气体挥发完后转移到100mLPET容量瓶中,用水定容。

1.4 工作曲线的配制

表3.工作曲线溶液浓度

元素	STD0	STD1	STD	STD3	STD4	STD5
La、Mg	0	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0

称取0.1000g纯钴各5份按照样品同步处理,转移到100mLPET容量瓶中,再分别移取



一定体积的 La、Mg 标液，加入到各容量瓶中，定容，配制的工作曲线溶液浓度见表 3。

1.5 测量

在选定的仪器参数条件下，依次测量校准曲线和试料溶液的强度，得到待测元素的浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解试验

由于钴具有较高的强度、良好的抗热氧化性，其本身的特性决定了钴基合金比较难溶解，经试验即使采用王水溶解，溶解时温度也不能过低，如果在常规开放式溶解条件下持续用较高的温度加热，则要消耗大量的试剂，需要在溶解过程中不断的补充王水，造成空白值较高，尤其是不利于降低对于试剂和环境大量存在的元素钨的空白值；而且一般钴基合金中元素钨含量较高，要使样品溶解完全，钨不析出，必须加入一定量的氢氟酸，因此必须采用耐氢氟酸的聚四氟乙烯烧杯，溶解温度又受到限制，因此需要长时间才能溶解钴基合金样品，但会造成空白值较高，不利于低量 La、Mg 的分析。采用微波消解溶解方法可以极大的改善溶解过程，加快溶解速度，降低空白值。微波消解溶解试样的原理是在高温高压的条件下，在密闭的容器内使用较少的试剂，溶解样品，经试验采用少量的王水、氢氟酸和水等就可以快速溶解钴基合金样品。因此本方法按 1.3.1 中所列方式溶样，即采用水、王水、氢氟酸溶解使用微波消解溶样。

2.2 基体效应

钴基体对 La、Mg 元素测量存在基体效应，当 La、Mg 浓度都为 $0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时，钴打底曲线点与纯试剂曲线点激发强度对比曲线。从数据可以看出钴的存在对于 La 的影响较大，对于 Mg 影响较小。但是采用纯试剂曲线与钴打底曲线强度有一定差别，是由于基体钴的存在会不仅造成谱线干扰，也造成雾化效率、传输效率、原子化效率改变，形成对待测元素的正干扰负干扰等综合干扰影响，所以测量用标准曲线要加入纯钴打底。

2.3 分析谱线的选择

待测元素分析线应免受光谱干扰、足够的线性范围、灵敏度高，根据光谱仪谱线库提供的待测元素推荐波长及背景等效浓度、检出限、信噪比、强度等参数，选择 La、Mg 的灵敏谱线各 3 条，对待测元素的谱线进行初选。在选定的波长处用进行谱图扫描，同时扫描基体元素钴和主量元素铬、钨、钼的单标准溶液进行谱图叠加，观察待测元素 La、Mg 的谱线受基体和主量元素的干扰情况，从扫描图中可看出，主量和基体元素对待测元素 La、Mg 的谱线都有一定程度的干扰。

钴对 La 谱线 408.672 nm 左边有背景干扰，但是可以通过单扣右侧背景消除干扰，La 谱线 379.478 nm 受 Fe 侧翼干扰；La 谱线 379.478 nm 受 Fe 侧翼干扰；所以选择各元素分析线为：La: 408.672 nm ；Mg: 279.553 nm 为待测元素分析线。

2.4 线性范围、相关系数和检出限



根据样品中的待测元素含量范围, 配制工作曲线, 校准曲线加入纯钴 ($\geq 99.99\%$) 打底。其线性范围、相关系数见表 1。

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, 计算出各元素的检出限, 见表 4。

表 4 相关系数、检出限

元素	分析线/nm	相关系数	检出限/ $\mu\text{g/mL}$
La	408.671	0.9999	0.002
Mg	279.553	0.9999	0.002

2.5 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, 对钴基合金样品了加入回收试验及标钢对比试验 ($n=8$)。结果见表 5、6。数据结果表明精密度和准确度较好。

表 5 钴基样品中镧、镁元素回收率, 精密度, $n=8$

样品	元素	原值	加入值 %	回收值 %	回收率 %	RSD (%)
钴基合金	La	0.004	0.01	0.013	90	3.22
		0.004	0.05	0.0502	92	1.25
	Mg	0.002	0.01	0.113	93	3.54
		0.002	0.05	0.0518	99	1.17

表 6 标准样品的分析结果, %

标准物质编号	元素	测定平均值	标准值
GH188	La	0.008	0.007
	Mg	0.004	0.005

3 结论

本方法选择 La: 408.672 nm; Mg: 279.553 nm 为分析线, 对钴基合金进行了样品溶解研究, 进行了标钢对照、加入回收、精密度试验, 回收率 90~99%, $RSD \leq 4\%$, 结果表明可以消除基体效应和主量元素的光谱干扰。本方法快速、准确, 可用于钴基合金中 La、Mg 元素的测定。

参考文献

- [1] 蒙肇斌、曾炳胜、王志刚. 钢铁研究学报. 1999, 11 (3): 15-17.
- [2] 尚丽娟、才庆、常升. 稀有金属, 2002, 26 (3): 174-177.
- [3] 邓汉芹、钟新文、宋耀. 冶金分析, 2004, 24 (4): 24-27.
- [4] 刘玉芳、窦成、吴占山. 鞍钢技术, 2005, 335 (5): 44-46.
- [5] 张敏、谢丽云. 有色金属加工, 2006, 35 (4): 17-19



ICP-OES 法测定 Ti-45Nb 合金中杂质元素

杨军红

(中航工业北京航空材料研究院)

摘要: 介绍了采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定 Ti-45Nb 合金中杂质元素铁、硅、铬、镁、锰的方法, 样品采用盐酸、氢氟酸加硝酸溶解, 溶解温度控制在室温或水浴 70℃ 以下。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, 考察了合金基体钛和共存元素铌对待测元素的影响, 确定了各待测元素分析线分别为 Fe238.204 nm, Si251.611 nm, Cr205.560 nm, Mg279.533nm, Mn260.568nm。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钛铌合金中铁、硅、铬、镁、锰元素的含量。进行了加入回收试验, 回收率在 90~120% 之间, 方法的检出限是 0.0006 ~ 0.008 μg/mL, 相对标准偏差小于 10%。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; Ti-45Nb 合金; 杂质元素铁、硅、铬、镁、锰元素

1 引言

先进飞机选用越来越多的钛合金和复合材料, 作为复合材料连接件的钛合金紧固件的用量也随之增加, 钛合金紧固件代替部分比强度较低的钢制紧固件, 取得明显的减重效果, 钛合金具有优异的耐腐蚀性能, 特别是它的正电位性能恰好与碳纤维复合材料相匹配, 有效地防止了紧固件的电偶腐蚀。这一特性是任何其他材料所无法取代的, 因此钛合金紧固件迅速发展、用量逐年增加, Ti-45Nb 合金作为紧固件用材料综合性能均高于纯钛, 进一步降低飞机的结构质量、提高连接部件的可靠性以及延长飞机的设计使用寿命¹。Ti-45Nb 合金不仅要严格控制铌含量范围, 合金中杂质元素如铁、硅、铬、镁、锰等元素也需要严格控制 0.01% 或 0.03% 以下², 准确测定 Ti-45Nb 合金中杂质元素有迫切需求, 有文献报道测定铌钛合金杂质元素³, 采用的是原子发射光谱法的摄谱法, 样品和标准制备成粉末装入特制的石墨电极中, 用直流弧光光源激发, 用摄谱仪摄取谱片, 用测微光度计测量谱线黑度进行分析, 操作过程相对繁琐。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)具有线性范围宽、检出限低、灵敏度高、快速简便的特点, 在钛合金材料分析中被广泛应用⁴⁻⁸。本文采用 ICP-AES 对 Ti-45Nb 合金中杂质元素的测定进行了研究, 对 Ti-45Nb 合金样品的溶解、分析谱线选择、基体及共存元素干扰等进行了的试验, 建立了适于测定 Ti-45Nb 合金中铁、硅、铬、镁、锰的分析方法, 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；正向功率：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：0.2L/min；积分时间：2-5s

分析线波长：Fe238.204 nm，Si251.611 nm，Cr205.560 nm，Mg279.553nm，Mn260.568nm。

2.2 试剂

铁、硅、铬、镁、锰的单元素标准储备液 1.00 mg/mL，国家标准溶液，钢铁研究总院制，使用时逐级稀释，配制成适当浓度的混合标准溶液。

所用器皿烧杯为聚四氟乙烯材料，容量瓶为塑料容量瓶，实验用盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯，水为二次蒸馏水，基准物钛、铌纯度大于 99.95%。

2.3 实验方法

称取 0.1000gTi-45Nb 合金样品置于 100mL 烧杯中，加入 10mL 盐酸、1mL 氢氟酸 1mL 硝酸、低温加热溶解完全，冷却后转移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。根据待测杂质元素的含量范围配制校准曲线，校准曲线溶液配制时按 Ti-45Nb 合金中钛和铌的量进行基体匹配，酸度匹配。

2.4 测定

于 Optima5300V 型光谱仪上，在选定的工作条件下测量，以工作曲线溶液浓度为横坐标，以谱线强度为纵坐标，绘制工作曲线，测量试样中各元素的含量。

3 结果与讨论

3.1 样品的溶液的制备

一般钛合金可以用稀硫酸溶解⁹或者采用盐酸加氢氟酸溶解，而金属铌只溶于加有硝酸的氢氟酸中，对 Ti-45Nb 合金样品溶解方法进行了试验，分别采用稀硫酸，盐酸加氢氟酸，硝酸加氢氟酸、盐酸加硝酸再加氢氟酸的不同混酸组合进行了试验，比较了溶解效果。试验表明采用盐酸、氢氟酸加硝酸溶解方法可较好溶解 Ti-45Nb 合金样品，样品溶解完全，溶解速度快，溶解过程中控温 70℃ 以下，以防硅元素损失。本方法采用盐酸、氢氟酸加硝酸的溶解方法进行样品处理。

3.2 分析谱线的选择

待测元素谱线应免受光谱干扰、足够的线性范围、灵敏度高，根据电感耦合等离子体发射光谱图册¹⁰提供的铁、硅、铬、镁、锰等元素的推荐谱线及背景等效浓度、检出限、信噪比等参数，对铁、硅、铬、镁、锰的谱线进行初选，选择 2~3 条灵敏线考察，用浓度为 1ug/mL 的铁、硅、铬、镁、锰的单标准溶液在选定的波长处进行谱图扫描，再用 Ti(550ug/mL) 和 Nb(450ug/mL) 单元素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

Element	wavelength nm	Interfere
Fe	238.204	Background interfere of Nb
	239.562	overlap interfere of Nb from left and right
	259.935	Right overlap Interfere of Nb
Si	212.412	right overlap Interfere of Nb
	251.611	No interfere
	288.158	High Background of Nb
Cr	205.560	Background of Nb and Ti
	267.716	High Background of Nb and Ti
	283.563	High Background of Nb and Ti
Mg	279.553	No interfere
	280.271	Left Interfere of Ti
	285.213	Left overlap Interfere of Nb
Mn	257.610	Left overlap Interfere of Nb
	259.372	Left overlap Interfere of Nb and Ti
	260.568	No Interfere

经试验发现钛和铌对待测元素谱线有不同程度的干扰，需要选择合适的谱线并选择适当位置扣背景以消除干扰，选定的结果见表 2

表 2 分析线波长及扣背景点

元素	Fe	Si	Cr	Mg	Mn
wavelength /nm	238.204	251.611	205.560	279.553	260.568
BGK1/nm	-0.023	-0.024	-0.026	-0.030	-0.020
BGK2/nm	0.023	0.024	0.026	0.030	0.020

3.3 线性范围、相关系数和检出限

根据 Ti-45Nb 合金样品中铁、硅、铬、镁、锰的含量范围和基体成分，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，计算出各待测元素的检出限，见表 3。

表 3 线性范围、相关系数、检出限

Element	Fe	Si	Cr	Mg	Mn
Linear range (w %)	0.005-0.10	0.005-0.10	0.005-0.10	0.005-0.10	0.005-0.10
Relative coefficient	0.9994	0.9995	0.9999	0.9999	0.9992
Detection limit ($\mu\text{g/mL}$)	0.0012	0.005	0.0006	0.003	0.008

3.4 方法的准确度和精密度

按所确定的仪器工作参数与实验方法，对合 Ti-45Nb 合金样品进行测定并做标准加入回收试验和精密度试验 (n=6)，结果见表 4



表 4 回收率, 精密度 %

Element	Found	Added	Total Found	Recovery	RSD%
Fe	0.031	0.01	0.042	110	7.7
		0.05	0.083	104	2.6
Si	0.006	0.01	0.015	90	9.5
		0.05	0.053	94	2.3
Cr	0.008	0.01	0.019	120	3.6
		0.05	0.062	108	1.8
Mg	0.005	0.01	0.017	120	4.7
		0.05	0.057	104	2.8
Mn	0.003	0.01	0.014	110	6.7
		0.05	0.059	112	4.2

4 结论

本方法采用 ICP-OES 法进行了 Ti-45Nb 合金中杂质元素铁、硅、铬、镁、锰测定研究, 试验确定了用盐酸、氢氟酸加硝酸的溶解方法进行样品处理, 使样品快速完全溶解, 选择灵敏度高, 干扰小的谱线为分析谱线, 在高低标中进行基体匹配, 消除光谱干扰。本方法快速、准确, 可用于 Ti-45Nb 合金中杂质元素铁、硅、铬、镁、锰的测定。

参考文献:

- [1]王新南, 朱知寿, 商国强等. 钛工业进展, 2010, 12 27(6): 24-27.
- [2]商国强, 王新南, 唐斌, 朱知寿. 中国有色金属学报, T 2010, 10 20(1): 70-73..
- [3]成勇. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(10): 1871—1874.
- [3]李波, 王辉, 魏宏楠等. Ti工业进展, 2011.2, 28(1): 30—33.
- [4]李慧芝, 翟殿棠, 许崇娟等. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1204—1206.
- [5]羊送球, 黄永红. 钛工业进展(Titanium Industry Progress), 2006, 23(2): 35—36.
- [6]杜米芳. 冶金分析, 2010.11, 30-35
- [7]杜米芳, 李治亚, 李景滨等. 冶金分析 2009.29 (7) ., 24-27
- [8]吴世凯. 特钢技术, , 2007.4, 38-40
- [9] HB 7716.1~14-2002 《钛合金化学成分光谱分析方法》“第 13 部分: 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定铝、铬、铜、钼、锰、钽、锡、钒、锆含量”和“第 14 部分: 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定微量钇含量”
- [10] R.K.Wing V.A.Fassle, V.J.Peterson, M.A.Floyd. 译者: 钱国贤, 黄鑫泉, 孟广政, 中国光学学会光谱学会, 1986



ICP-OES 测定含钒氮合金中 8 种化学成分

丁美英, 张素兰

(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 测定含钒氮合金中磷、铝、钙、镁、硅、铬、镍、铜、锰的量。选择了合适的分析谱线, 考察了不同含量段主量元素钒、铁及其它共存元素间的干扰情况等因素。钙、镁等的各元素的质量分数在 0~2% 范围内有良好线性关系, 相关系数均在 0.999 以上, 测定范围: Ca 0.003%~2.00%, Mg 0.002%~2.00%, Al 0.001%~2.00%, Si 0.005%~2.00%, Mn 0.001%~2.00%, Cr 0.002%~2.00%, Ni 0.002%~2.00%, Cu 0.002%~0.50%, 相对标准偏差为 0.24%~5%。

关键词: ICP-OES; 含钒氮合金; 化学成分

引言

随着微合金化元素钒、钛、铌等在钢中的应用, 钒铁、钒氮、钛铁等合金的质量决定其采购价格、炼钢成本及质量。因此, 钒氮合金中钒、氮、碳、硫、磷、铝等元素的准确测定非常重要。目前, 钒氮合金中钒、氮等元素的测定已有国标, 但国标氧氮仪测定氮时, 操作条件苛刻, 影响测定速度。硅、锰、铝等元素的测定采用 ICP-OES 法, 当仪器出现问题时, 将无法测定, 而且, 其中铬、铜、钙、镁、镍等元素尚无分析方法。为此, 我们开展含钒氮中钒、氮、碳、硫、磷、铝等元素测定方法的研究。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 5300DV 型(美国 PE 公司), 射频功率 1300W, 等离子气流量 15 L/min, 雾化气流量 0.85L/min, 辅助气流量 0.2L/min, 采用径向测定。

1.2 主要试剂

标准储备溶液: 铝(1000 μ g/mL), 硅(1000 μ g/mL), 锰(1000 μ g/mL), 铬(1000 μ g/mL), 磷(1000 μ g/mL), 镍(1000 μ g/mL), 钙(1000 μ g/mL), 镁(1000 μ g/mL), 铜(1000 μ g/mL)。根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液; 盐酸(ρ 1.19, 优级纯); 硝酸(ρ 1.40, 优级纯); 去离子水。

1.3 实验方法

称 0.5000g 样品(\leq 0.010%, 称 0.5000g)置于 250ml 烧杯中, 加少量水使试样散开, 加 5ml 盐酸(ρ 1.19), 加 5ml 硝酸(ρ 1.40)低温加热使试样分解后, 转入 100ml 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀, 随同带试剂空白。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，绘制工作曲线。

1.4 工作曲线

当待测元素的含量 $\geq 0.010\%$ 时，分别称 0.250g 基准五氧化二钒于 6 个 100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 2%氢氧化钠 10mL 溶解，滴加硫酸（1+1）酸化，移入 6 个 100mL 容量瓶中，加 3ml 盐酸（ $\rho 1.19$ ）、加 3ml 硝酸（ $\rho 1.40$ ），加入不同量的铝、硅等元素标准溶液，配制成系列标准溶液，相当于 0.2000g 试样中含铝、硅等七元素质量分数为：0.00%，0.10%，0.50%，1.00%，1.50%，2.0%；铜为 0.00%，0.005%，0.01%，0.05%，0.10%，0.50%。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，绘制工作曲线。

当待测元素的含量 $< 0.010\%$ 时，分别称 0.3124g 基准五氧化二钒于 6 个 100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 2%氢氧化钠 10mL 溶解，滴加硫酸（1+1）酸化，移入 6 个 100mL 容量瓶中，加 3ml 盐酸（ $\rho 1.19$ ）、加 3ml 硝酸（ $\rho 1.40$ ），加入不同量的铝、硅等元素标准溶液，配制成系列标准溶液，相当于 0.5000g 试样中含铝、硅等元素质量分数为：0.00%，0.005%，0.010%，0.050%，0.10%，0.50%；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 分析谱线的选择

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，选择峰形好、干扰少、背景低的谱线作为钙、镁等元素的分析线。结果为：Ca 317.933nm, Mg 285.213nm, Al 396.153 nm, Si 251.611nm, Cr 267.716nm, Ni 231.604nm, Mn 257.610nm, Cu 324.752nm。

2.2 共存元素干扰实验

2.2.1 主量元素钒对各元素测定的影响

分别移取一定量的待测元素钙、镁、铝等标准溶液，依次加入不同量的钒标准溶液，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：30mg 的钒对钙、镁、铝等元素的测定无显著干扰。

2.2.2 铁基体对各元素测定的影响

分别移取一定量的待测元素钙、镁、铝等标准溶液，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：20mg 的铁对钙、镁、铝等元素的测定无显著干扰。

2.2.3 其它共存元素的干扰

用每一种元素的标准溶液，分别加入 2%的其它共存元素进行元素间的干扰试验，结果表明：Ca $\leq 2.00\%$ 、Mg $\leq 2.00\%$ 、Si $\leq 2.00\%$ 、Cr $\leq 2.00\%$ 、Ni $\leq 2.00\%$ 、Mn $\leq 2.00\%$ 、Al $\leq 2.00\%$ 、Cu $\leq 0.50\%$ 、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	标准溶液	测定值	回收率	标准溶液	测定值	回收率
Ca	0.01	0.0103	103	1.00	0.96	96
Mg	0.01	0.0101	101	1.00	1.00	100
Al	0.01	0.0097	97	1.00	1.02	102
Si	0.01	0.0104	104	1.00	1.01	101
P	0.01	0.0096	96	1.00	1.04	104
Mn	0.01	0.010	100	1.00	0.98	98
Cr	0.01	0.0101	101	1.00	0.97	97
Ni	0.01	0.0102	102	1.00	1.05	105
Cu	0.01	0.0098	98	1.00	1.04	104

2.3 称样量的确定

当样品中铝等元素的含量 $\geq 0.010\%$ 时,称样量为 0.2000g;样品中铝等元素的含量 $< 0.010\%$ 时,称样量为 0.5000g。

2.4 试样溶解

称 0.5000g 样品置于 100ml 烧杯中,加少量水使试样散开,加 7ml 硝酸 (p 1.13), 5ml 盐酸 (p 1.19), 低温加热使试样分解,当样品完全溶解时,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 工作曲线、相关系数及测定范围的确定

采用 1.4 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:钙、镁、铝等七元素的测定上限均为 2.00%,铜为 0.50%。

2.6 方法的检出限

按实验方法制备空白溶液 11 份,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。检出限为 Ca 0.0003%, Mg 0.0002%, Al 0.0001%, Si 0.0005%, Mn 0.0001%, Cr 0.0002%, Ni 0.0002%, Cu 0.0002%。

3 样品分析

采用钒氮合金样品分别进行加标回收试验并进行精密度、回收率试验,结果见表 2。

4 结论

建立了等离子体原子发射光谱法快速测定含钒氮合金中钙、镁、铝、硅等元素含量的检测方法,测定范围为 Ca 0.003%~2.00%, Mg 0.002%~2.00%, Al 0.001%~2.00%, Si 0.005%~



2.00%，Mn 0.001%~2.00%，Cr 0.002%~2.00%，Ni 0.002%~2.00%，Cu 0.002%~0.50%。
钙、镁等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，样品加标回收率均在95%~105%之间，本方法简便、快速、准确。

表 2: 样品的加标回收率 %

元素	本底值	加入量	测定总量	回收率	RSD
Ca	0.0282	0.02	0.0479	98.5	1.08
Mg	0.0031	0.005	0.0083	104	3.05
Al	0.042	0.05	0.091	98	2.24
Si	0.103	0.10	0.205	101	1.97
Mn	0.070	0.10	102	97	1.35
Cr	0.097	0.10	0.20	103	1.12
Ni	<0.002	0.002	/	/	/
Cu	<0.002	0.002	/	/	/



ICP-OES 测定含铁尘泥中铅、锌

丁美英, 张素兰

(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 测定含铁尘泥中铅、锌的量。选择了合适的分析谱线。考察了不同含量段基体元素及其它共存元素的干扰情况等因素。铅、锌的质量分数在 0~10%、0~3% 范围内有良好线性关系, 相关系数均在 0.999 以上, 测定范围: Pb 0.005%~10.00%, Zn 0.005%~3.00%, 相对标准偏差小于 3%。

关键词: ICP-AES; 含铁尘泥; 铅、锌。

引言

随着含铁尘泥和含铁粉尘在烧结、高炉炼铁中的大量使用, 其有害成分 Pb、Zn 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, Pb、Zn 的准确含量已成为冶金行业的焦点。本文采用 ICP-OES 测定含铁尘泥中铅、锌的量取得良好的结果, 为含铁尘泥的有效利用通过准确数据。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Optima 5300DV 型 (美国 PE 公司), 射频功率 1300W, 等离子气流量 15 L/min, 雾化气流量 0.80L/min, 辅助气流量 0.2L/min, 采用径向测定。

1.2 主要试剂

标准储备溶液: 钾 (2000 μ g/mL), 钠 (2000 μ g/mL), 铅 (2000 μ g/mL), 锌 (2000 μ g/mL), 磷 (1000 μ g/mL), 根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液; 盐酸 (ρ 1.19, 优级纯); 硝酸 (ρ 1.40, 优级纯); 高氯酸 (ρ 1.68, 优级纯); 蒸馏水。

1.3 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 (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 250ml 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀, 随同带试剂空白, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

1.4 工作曲线



于 6 个 250mL 容量瓶中，分别加入 10mL 硝酸，加入不同量的 Pb、Zn 标准溶液，配制系列标准溶液，相当于 0.1000g 试样中含 Pb、Zn 质量分数见表 1。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，绘制工作曲线。

表 1 配制标准工作曲线的浓度%

元素	标 1	标 2	标 3	标 4	标 5	标 6
Pb	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00
Pb	0.00	1.00	3.00	5.00	8.00	10.0
Zn	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00

2 结果与讨论

2.1 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、背景低的谱线作为铅、锌的分析线（高含量元素采用非灵敏线为分析谱线，低含量元素采用灵敏线为分析谱线），Pb 220.353nm，Zn 202.548nm。

2.2 共存元素干扰实验

2.2.1 主量元素钾对各元素测定的影响

分别移取一定量的待测元素含量为 3.00% 的 Pb、Zn，依次加入不同量的钾标准溶液，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：氧化钾 $\leq 40.00\%$ 时，对 Pb、Zn 的测定无显著干扰。

2.2.2 主量元素钠对各元素测定的影响

分别移取一定量的待测元素含量为 3% 的 Pb、Zn，依次加入不同量的钠标准溶液，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：氧化钠 $\leq 20.00\%$ 时，对 Pb、Zn 的测定无显著干扰。

2.2.3 铁基体对各元素测定的影响

分别移取一定量的待测元素含量为 3% 的 Pb、Zn，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：20mg 的铁对 Pb、Zn 的测定无显著干扰。

2.2.4 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：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 2。

表 2 共存元素的影响 %

元素	标准溶液	测定值	回收率
Pb	8.00	8.15	102
Zn	2.00	2.04	102

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 (ρ1.13)，10mL 盐酸 (ρ1.19)，低温加热使试样分解后，加 2mL 高氯酸 (ρ1.68)，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 (ρ1.19) 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 K、Na、Pb、Zn、P 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 3。

表 3 硝酸浓度的影响 %

元素	标准溶液	5% 硝酸	10% 硝酸	15% 硝酸
Pb	8.00	8.15	8.94	7.86
Zn	2.00	2.04	2.07	1.95

可见，5~15% 的硝酸对各元素的测定没有影响，试验选用 5% 左右的硝酸。

2.6 工作曲线、相关系数及测定范围的确定

采用 1.4 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：Pb 10.00%，Zn 3.00%。

2.7 方法的检出限

准确称取 0.0500g 高纯铁，加盐酸、硝酸溶解，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 倍为分析方法测定该元素的检出限。结果为 Pb 0.005%，Zn 0.005%。

3 样品分析

分别采用含铁尘泥样品、铅、锌标准样品进行精密度及加标回收试验，结果见表 4、5。

表 4 方法的精密度，%

元素	测定值	平均值	标准值	标准偏差	相对标准偏差
Pb	7.41, 7.23, 7.36, 7.28	7.40	/	0.112	1.51
	7.37, 7.28, 7.54, 7.58				
Zn	7.45, 7.43, 7.50	0.0748	/	0.00205	2.74
	0.0738, 0.0766, 0.0729, 0.0737,				
	0.0748, 0.0720, 0.0750, 0.0742,				
	0.0797, 0.0750, 0.0757				

4 结论

建立了等离子发射光谱法快速测定含铁尘泥中铅、锌含量的检测方法，测定范围为 Pb



0.005%~10.00%，Zn 0.005%~3.00%。测定相对标准偏差小于 3%，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。

表 5 回收率，%

样品	元素	测定值	加入标量值	测定值	回收率
含铁尘泥	Pb	0.948	2.00	2.925	101
		0.948	1.00	1.961	100
		0.012	2.00	2.021	100.4
标样	Pb	2.07 (标值)	/	2.008	97
标样	Pb	0.141 (标值)	/	0.141	100
含铁尘泥	Zn	0.159	1.00	1.167	100.6
		0.159	2.00	2.145	99.4
		0.159	3.00	3.172	100.4
标样	Zn	0.275 (标值)	/	0.270	98.2
标样		0.51 (标值)	/	0.524	103



ICP-OES 测定四氯化钛中的三氯化铝和铜

杨再江

(遵宝钛业有限公司技术中心, 贵州省遵义市, 563200)

摘要: 采用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法测定四氯化钛中三氯化铝和铜的含量, 铝和铜的检出限分别为 0.02mg/L 和 0.01mg/L, 回收率铝为 97.51%~100.37%, 铜为 98.34%~100.44%, 相对标准偏差为铝为 16.67%、铜为 13.18%, 测定结果令人满意。方法简捷、快速、可信。

关键词: ICP-OES 法, 四氯化钛, 三氯化铝和铜

1. 前言

随着海绵钛产业的不断扩大, 四氯化钛的需求量猛增, 传统的化学分析法, 过程复杂, 处理烦琐, 耗时耗力, 容易引起样品的沾污, 污染环境等。全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法测定四氯化钛中三氯化铝和铜, 方法灵敏度高、检出限低、操作简捷、快速, 分析结果准确、可靠, 完全满足四氯化钛中三氯化铝和铜的测定。

2. 试验部分

2.1 仪器及试剂

2.1.1 Optima 7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PE 公司)。

2.1.2 实验用氩气纯度为 99.99%。

2.1.3 实验用水电阻率大于 18.0MΩ.cm。

2.1.4 盐酸 (GR 级): (1+1)。

2.1.5 铜、铝的混合标准储备液: 铜 40.0mg/L 和铝 40.0mg/L 混合。

2.2 仪器工作条件

仪器最佳工作参数见表 1。

表 1 仪器最佳工作参数

功率 (W)	等离子体气流量 (L/min)	雾化器流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)	样品提升量 (ml/min)	观测方式
1300	15	0.8	0.2	1.5	轴向

2.3 样品溶液的制备

预先在 100ml 容量瓶中加入 20ml (1+1) HCl, 移取 1.00ml TiCl₄ 试样于容量瓶内, 摇匀, 用超纯去离子水定容, 再摇匀, 待测。同时做试剂空白。(TiCl₄ 比重为 1.73×10⁻³kg/m³)



3. 结果与讨论

3.1 分析线的选择

由于 ICP 光源激发能量很高, 谱线丰富, 除了原子谱线外, 还有离子发射谱线。每种元素的谱线都会受到不同程度的干扰^[1], 所以谱线要以干扰少、无重叠、背景等效浓度低、灵敏度高的原则来选择。通过实验, 选择了铜和铝的最佳测定谱线铜为 327.393nm、铝为 396.153nm。

3.2 校准曲线

采用标准加入法配置标准曲线, 铜和铝标准系列见表 2。在选定的仪器条件下进行测定, 绘制标准曲线, 铜的相关系数为 0.999973, 铝的相关系数为 0.999869。

表 2 标准系列表

元素	基体	基体+标准 (mg/L)	基体+标准 (mg/L)	基体+标准 (mg/L)	曲线线性相关系数
Al	0	2	4	6	0.999869
Cu	0	2	4	6	0.999973

3.3 酸度的影响

有关文献报道, 样品溶液酸度对 ICP 测定有影响^[2]。配制铜、铝各 4mg/L 标准溶液, 考察溶液酸度对铜、铝含量测定的影响。实验表明, 5%~15% (V/V) 酸度基本上不影响铜、铝的测定, 当溶液酸度大于 15% (V/V) 时, 谱线的强度有所下降, 故在分析过程中酸度控制在 15% 以下。

3.4 共存元素的影响

本实验主要是基体中钛干扰严重, 因此采用基体加入法排除基体中钛的干扰。

3.5 方法的检出限、精密度、回收率

3.5.1 检出限^[3]: 在本文选定的工作条件下, 重复测定酸性空白溶液 11 次, 用空白信号标准偏差的三倍计算出铝元素的检出限为 0.02mg/L、铜元素的检出限为 0.01mg/L。

3.5.2 精密度: 准确移取 1.00ml 样品, 用本法测定 10 次, RSD 良好。

3.6.3 回收率: 为验证方法的准确性, 在样品中加入不同浓度折标准溶液, 测定其回收率, 结果见表 3。由表 3 数据表明, 本法的准确度能满足分析测试的要求。

表 3 回收率试验

元素	加标量 (mg/L)	测得值 (mg/L)	回收率 (%)
Al	2.00	1.9502	97.51
	4.00	5.0184	100.37
	6.00	9.9816	99.82
Cu	2.00	1.9972	99.86
	4.00	4.0175	100.44
	6.00	5.9001	98.34



4 结论

本文用等离子体发射光谱仪测定四氯化钛中的杂质三氯化铝和铜含量，结果准确，检出限铝元素为 0.02mg/L、铜元素为 0.01m μ g/L，方法简单、快速，精密度和准确度好，完全满足四氯化钛的分析要求，随着海绵钛产业的不断扩大，四氯化钛的需求量猛增，本法具有广泛的推广应用价值。

参考文献

- [1]沈兰荪, 白梅.校正电感耦合等离子体发射光谱干扰的一种新方法[J].分析化学, 1990, 18 (10): 920
- [2]汤普森 M, 活尔什 JN.ICP 光谱分析指南[M].北京: 冶金工业出版社, 1991.33—44
- [3]方奕文.郝志峰.余林等。分析试验室, 2003, 22 (4): 87



ICP-OES 测定流经江苏淮安市区几大河水中的多种重金属元素

盖秀兰

(淮阴师范学院分析测试中心)

摘要: 探讨了 ICP-OES 测定流经江苏淮安市区的几大河水中的铬、铜、铁、锰、镍、钒、砷、镉、铝、钡、铅、锌等十二种重金属元素含量的方法。采用适量硝酸与过氧化氢消解水样后,用 ICP-OES 测定。实验中确定了样品消解的基本条件,选择并确定了样品中各元素合适的分析谱线,优化了仪器的工作条件。在选定条件下测定了各元素的检出限,进行了样品的精密度及加标回收试验,测得各元素的相对标准偏差在 0.27%-4.55% 之间,回收率在 93.2%-103.6% 之间。该方法操作简单,快速,测定结果准确度高、精密度好,适合于河流水中多种重金属元素的同时测定。

关键词: ICP-OES, 河流水, 重金属元素, 湿式消解法

引言

河流是区域内自然地理要素综合作用的产物。河流里的水来自一定区域的地表水和地下水。河流为地球上的水循环提供重要的路径,是全球物质运输与能量传递的重要途径。河流不仅改变着流经地区的地貌还改变着它的气候,给流经地区带去水分的同时又带走了流经地区的部分污染物。河流对于人类来说有特殊意义,河流不仅为人类提供可贵的淡水资源,还为人类文明的形成提供了必要的物质基础。

随着我国城市化和工业化速度的加快,工业和生活上产生的废弃物越来越多。这些废水或固体废弃物进入水体,大部分汇聚到河流中,致使河流中的重金属含量急剧增大,出现了水体环境质量下降和生态恶化的现象。水体环境的恶化给人类的身体健康带来较大的威胁,之所以对人体健康威胁较大,是由于重金属不能被河流中的微生物降解;重金属通过食物链不断地在生物体内富集,甚至可将其转化为毒害性更大的甲基化合物,对食物链中某些生物达到有害水平,最终在人体内蓄积而危害人体健康。同时,若水体环境一旦遭受重金属污染,便很难消除。因此,水体重金属污染的研究与防治具有特别重要的意义。

测定水中重金属的方法很多,本文采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定流经江苏淮安市区的几大河水中的 Al、As、Ba、Cd、Pb、Zn、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、V 十二种重金属元素的含量。经证明,该方法用于测定涉及面广、成分复杂而含量变化大的河流水体,具有检出限低、分析动态范围宽、元素间干扰小及多元素同时测定等优点,简便可行,测定结果准确度高、精密度好。



1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪：Optima 2000DV 美国 Perkin-Elmer 公司；经实验选择的分析条件为：等离子体流量(L/min):15.0；辅助流量(L/min):0.20；雾化器流量(L/min):0.80；射频功率(w):1300；试样流量(ml/min):1.50；冲洗时间(s):30；积分时间(s):2-5。电子天平：BS210s 北京 Sartorius 公司；

1.2 试剂与标准溶液

用铬铜铁锰镍钒砷镉铝钡铅锌 1000mg/L 单元素标准溶液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供)，配制成含铬铜铁锰镍钒砷镉铝钡铅锌的混合标准溶液；见表 1。

表 1 混标浓度(mg/L)

元素	Cu	Mn	Ni	V	Cr	Fe	As	Cd	Pb	Zn	Ba	Al
混标 1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	2	0.05	0.05	0.05	0.04	0.2	2
混标 2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.1	5	0.5	0.5	0.5	0.4	1	10
混标 3	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	20	5	5	5	1.0	2	20

其它试剂：HNO₃: 1.42g/ml, GR, H₂SO₄: 1.84g/mL, GR, HClO₄: 1.76g/mL, GR, H₂O₂: 30%, GR, 氩气：纯度 99.99%；实验用水：三重蒸馏水

1.3 水样采集

以典型抽样方法采集了流经淮安市区的几大河流中(京杭运河、古黄河、盐河、孙大泓、古运河等重要河流不同河段、不同深度)的河水作为水样。

先用 4mol/L 的硝酸浸泡水样采集器和取样瓶，之后用去离子水冲洗干净，放在干净的地方晾干。采样时将采样器浸没在水面以下 15cm 至 20cm 处，打开进水阀取样 500mL，共采集水样 14 份，按顺序编号并带回实验室，加一定量的硝酸酸化调节其 pH 至 1-2，再置于阴凉处保存备用^[1,2]。

1.4 实验方法

把采集的水样充分混匀后取 25ml 水样于 100ml 锥形瓶中，加入 3mL 硝酸和 1mL 过氧化氢混匀，在电热板上消解至溶液近干。取下稍冷，趁热加入 15mL 0.5mol/L 硝酸溶解残渣，定容于 25mL 容量瓶中，待测。同时做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 样品的消解

取四份 25mL 水样分别于 100mL 烧杯中，分别加入 5mL 硝酸、5mL 硝酸和 1mL 硫酸、



5mL 硝酸和 1mL 高氯酸、5mL 硝酸和 1mL 过氧化氢混匀后加热进行消解，由测得结果可知对水样消解时选用硝酸和过氧化氢效果更好。采用不同比例的硝酸和过氧化氢对水样进行加热消解得出，当加入 3mL 硝酸和 1mL 过氧化氢时消解的效果最好。

2.2 仪器工作参数

2.2.1 载气流量的选择

当射频功率一定时，载气流量的改变会对检测结果产生影响，载气流量增大，一方面使进入等离子体的分析物量增大，而使谱线强度增强；另一方面，过大的载气流量，将使样品过分稀释，分析物在 ICP 通道中的平均停留时间缩短、温度降低和电子—离子连续光谱背景降低。所以，对于谱线强度来讲，载气流量有一个最佳值。结果表明：当载气流量为 0.8 L/min 时，多数元素的测定值较大，本实验选择载气流量为 0.8 L/min。

2.2.2 高频功率的选择

射频功率是 ICP 分析的主要参数之一，对元素的测定结果有较大影响，在其他条件不变时选取不同功率对样品进行测定，结果表明：随着功率的增大，元素的相对强度越大，所测得的元素含量越高。但当功率增大的时候，背景强度也在增大，且功率越大会使仪器电源的使用寿命缩短，故综合考虑选择 1300w，且在 1300w 时被测元素的含量上升的幅度已经很小，所以选用射频功率为 1300w 较为适宜。

2.3 分析线选择

选取各元素三条灵敏的分析线，用混标溶液及样品溶液进行扫描对比，优先选出干扰小或干扰易消除、灵敏度高、背景等效浓度较低的谱线作为待测元素的分析谱线。如表 2。

表 2 元素分析线

元素	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V
谱线(nm)	267.716	327.393	238.204	257.610	232.003	290.880
元素	Al	As	Ba	Cd	Pb	Zn
谱线(nm)	396.153	197.197	493.408	220.002	261.410	213.057

2.4 方法的检出限、回收率和精密度

方法检出限 (0.004~0.02 mg/L)、精密度(0.2~4%)及加标回收率 (93~103%)。

2.5 样品的测定

将采集的水样按上述选定的方法与条件上机测定，测定结果如表 3 所示。地表水环境质量标准限值见表 4^[3]。

参照标准可知：流经淮安市区的几大河流中的铜的含量正常，所测得十四个水样中铜元素的含量均未超过 1.0 mg/L，且有七个水样中的铜元素的含量小于 0.010 mg/L，说明这几个取样点段的河流中的铜元素含量符合 I 类地表水质量标准。



表3 样品测定结果

水样	重金属浓度(mg/L)					
	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V
京杭运河(淮阴大桥段河底)	0.0589	0.0383	3.361	0.0626	0.0196	0.0057
古黄河(承德北路)	0.0576	0.2062	12.49	0.3483	0.0258	0.0204
盐河(K1080+964 盐河桥段)	0.0287	0.0152	2.705	0.0806	0.0074	-
盐河(苏北市场)	0.0228	0.0091	2.376	0.0596	0.0050	-
古黄河(废黄河桥 K1082+239)	0.0215	0.0147	1.891	0.0500	0.0057	-
孙大泓(小营菜市场附近)	0.1817	0.2039	1.019	0.2034	0.0096	-
古黄河(西安路一级泵站段)	0.0169	0.0085	1.029	0.0412	0.0031	-
孙大泓(校内)	0.0195	0.0066	1.018	0.2977	0.0064	-
京杭运河(淮阴大桥段)	0.0214	0.0098	1.214	0.0469	0.0053	-
三干渠(杜庄段)	0.0166	0.0082	0.8829	0.0411	0.0028	-
古黄河(水门桥段)	0.0192	0.0107	1.252	0.0510	0.0046	-
盐河(承德北路)	0.0207	0.0117	1.131	0.0452	0.0043	-
三干渠(长安村附近)	0.0219	0.0051	1.143	0.0581	0.0037	-
古黄河(南北分界线段)	0.0217	0.0055	1.980	0.0715	0.0060	-
	Al	As	Ba	Cd	Pb	Zn
京杭运河(淮阴大桥段河底)	3.492	0.2071	0.1081	0.0037	0.0573	0.0726
古黄河(承德北路)	9.101	0.2088	0.2266	0.0055	0.1505	0.3329
盐河(K1080+964 盐河桥段)	2.965	0.1495	0.1138	0.0036	0.0559	0.1032
盐河(苏北市场)	2.412	0.1002	0.0994	0.0045	0.0628	0.0508
古黄河(废黄河桥 K1082+239)	2.505	0.1497	0.1004	0.0052	0.0592	0.1531
孙大泓(小营菜市场附近)	0.4720	0.0771	0.0838	0.0102	0.1099	0.2248
古黄河(西安路一级泵站段)	1.644	0.0671	0.1505	0.0044	0.2068	0.2614
孙大泓(校内)	0.6125	0.0596	0.0965	0.0067	0.1643	0.1841
京杭运河(淮阴大桥段)	3.201	0.1447	0.1228	0.0052	0.1904	0.1070
三干渠(杜庄段)	1.057	0.0768	0.0864	0.0053	0.2153	0.0972
古黄河(水门桥段)	2.562	0.0785	0.1280	0.0044	0.3504	0.0655
盐河(承德北路)	2.262	0.1083	0.0984	0.0031	0.0702	0.0432
三干渠(长安村附近)	1.264	0.1004	0.1140	0.0030	0.0509	0.1204
古黄河(南北分界线段)	2.153	0.0602	0.1260	0.0036	0.1219	0.0648

表4 地表水环境质量标准基本项目标准限值, mg/L

元素	I类	II类	III类	IV类	V类
铬(六价)≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
铜≤	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0
砷≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
镉≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
铅≤	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1
锌≤	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0



铬的污染情况也较轻，在所测的十四个水样中，有十二个水样中的铬含量小于 0.05 mg/L，这十二个水样符合二类地表水质量标准，而另外两个水样中的铬也小于 0.1 mg/L。

在所测得十四个水样中砷的含量普遍较高，其中有八个水样中的砷含量大于 0.1 mg/L。

镉的污染较轻，大部分在 0.001 mg/L 与 0.005 mg/L 之间，只有部分取样点的水质属于 V 类。

铅的污染较为严重，低于 V 类地表水标准的有八个水样，说明淮安市的这几条河流里的铅污染急需治理。

锌的含量正常，十四个水样中的锌含量都在 0.05 mg/L 与 1.0 mg/L 之间，符合地表水二类水标准。

3 结论

(1) 从测得的结果看，古黄河（承德北路）水样中的某些重金属元素如铝、砷、钡、铅、铜、铁及锰等的含量比其他水样中的重金属元素的含量明显偏高。在古黄河（承德北路）的上游古黄河（水门桥段）取得的水样中的重金属元素含量都相对正常，说明在古黄河（水门桥段）与古黄河（承德北路）之间有重金属排放源向古黄河中排放大量重金属，使得该区域重金属污染严重。由实验测得的数据分析可知，流经淮安的几大河流在部分取样点的水样中重金属的含量偏高。不同河流、不同河段的重金属含量各不相同，这与各个流域的自然状态和人为影响有关。

(2) 用 ICP-OES 测定淮安市市区主要河流中铬、铜、铁、锰、镍、钒、铝、砷、钡、镉、铅、锌等 12 种重金属的含量，选用 3mL 硝酸和 1mL 过氧化氢混合溶剂来消解水样，得到了较为满意的结果，实验证明该法对河流水中重金属元素的测定准确快速并切实可行。

参考文献

- [1] 席景砖, 李翠梅, 王守英等.河南某市河水和污泥中重金属污染状况及评价[J].卫生研究, 2010, 39(6): 767-773.
- [2] 陈伟珍, 陈春喜, 黄碧波等.湛江南桥河、北桥河水重金属含量及分布的研究[J].中国环境监测.2006,22(4): 66.
- [3] 地表水环境质量标准 (GB 3838-2002)



ICP-OES 测定稀土硅钙钡中镧、铈

丁美英，石琳

(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 测定稀土硅钙钡中镧、铈的量。选择了合适的分析谱线。考察了不同主量元素硅、钙、钡及其它共存元素间的干扰情况等因素。镧、铈的质量分数在 0~5% 范围内有良好线性关系，相关系数均在 0.999 以上，检测下限为：镧 0.002%。铈 0.005%。相对标准偏差小于 3%。

关键词：ICP-OES；稀土硅钙钡；镧、铈

引言

稀土硅钙钡在冶炼工艺中主要用于脱氧、夹杂物变性及微合金化作用。由于镧、铈的特殊作用及成本较高，因此准确测定其含量非常重要，目前，稀土硅钙钡中镧、铈的分析尚无方法，我们通过实验，建立了本方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 5300DV 型（美国 PE 公司），射频功率 1300W，等离子气流量 15 L/min，雾化气流量 0.80L/min，辅助气流量 0.2L/min，采用径向测定。

1.2 主要试剂

氢氟酸 (ρ 1.13g/mL，分析纯)；盐酸 (ρ 1.19g/mL，分析纯)，硝酸 (ρ 1.42g/mL，分析纯)；高氯酸 (ρ 1.68g/mL，分析纯)；去离子水；标准储备溶液：镧、铈 (1000 μ g/mL)，根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液。

1.3 实验方法

称取0.1000g试样置于300mL聚四氟乙烯烧杯中，加入8mL硝酸，5mL氢氟酸，低温溶解试样，反应平静后，加入盐酸5mL至试样完全溶解，加入5mL高氯酸，继续加热至冒高氯酸白烟并浓缩至至湿盐状，取下，加20mL (1+1) 的盐酸溶解盐类，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度、摇匀，随同带试剂空白，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定；

1.4 工作曲线的绘制

于一组 250mL 容量瓶中，分别移取 1.0mg/mL 的 钙、钡、铁标准溶液 15mL 数份于 250mL 容量瓶中，加入 (1+1) 的盐酸 20mL，分别取浓度为 1.0mg/mL 的 镧、铈标准溶液 0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00mL，用水稀释至刻度摇匀，采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定，以镧、铈质量分数为横坐标，强度为纵坐标，绘制工作曲线。



2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

采用一定量镧、铈的单元素标准液和含有一定量钙、钡、铁基的镧、铈混合标准液，分别对镧、铈的分析谱线进行扫描，选择峰形好、干扰少、背景低的谱线作为镧、铈的分析线，即 La 408.672nm；Ce 418.660nm。

2.2 共存元素干扰实验

由于稀土硅钙钡在溶解试样时，采用氢氟酸等混酸，在溶解过程中，硅以 SiF_4 形态飞散，因此，测定体系中硅的含量极低，不影响镧、铈测定。

2.2.1 基体元素钙对镧、铈含量测定的影响

分别移取 5.00% 的待测元素镧、铈，依次加入 0.00%、5.00%、10.00%、15.00% 不同量的钙标准溶液，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，结果见表 1。

表 1 基体元素钙的影响 %

Ca 标准溶液加入量	0.00	5.00	10.00	15.00
La	5.01	4.98	4.96	5.03
Ce	4.97	4.99	5.02	5.00

结果表明：钙 \leq 15.00%时，对镧、铈的测定无显著干扰。由于硅钙钡合金中钙的含量约 20%，因此，在配制工作曲线时，匹配 15% 的钙。

2.2.2 基体元素钡对镧、铈含量测定的影响

分别移取 5% 的待测元素镧、铈，依次加入 0.00%、5.00%、10.00%、15.00% 不同量的钡标准溶液，按实验方法进行测定，镧、铈测定回收率都在 95%~105% 范围之内，结果见表 2。

表 2 基体元素钡的影响 %

Ba 标准溶液加入量	0.00	5.00	10.00	15.00
La	5.00	4.97	5.00	5.03
Ce	4.98	5.01	5.01	5.00

结果表明：钡 \leq 15.00%时，对镧、铈的测定无显著干扰。由于硅钙钡合金中钡的含量约 20%，因此，在配制工作曲线时，匹配 15% 的钡。

2.2.3 基体元素铁对镧、铈含量测定的影响

分别移取 5.00% 的待测元素镧、铈，依次加入 0、5.00%、10.00%、15.00% 不同量的铁标准溶液，按实验方法进行测定，镧、铈测定回收率在 95%~105% 范围之内，结果见表 3。

表 3 基体元素铁的影响，%

Fe 标准溶液加量	0.00	5.00	10.00	15.00
La	4.99	5.00	5.02	4.97
Ce	4.98	4.96	5.01	5.03



结果表明：铁 $\leq 15.00\%$ 时，对镧、铈的测定无显著干扰。由于硅钙钡合金中铁的含量约20%，因此，在配制工作曲线时，匹配15%的铁（也可不匹配铁）。

2.2.4 氢氟酸对镧、铈的影响

分别移取0.50%、1.00%、5.00%、8.00%的待测元素镧、铈分置于4个300mL聚四氟乙烯烧杯中，按实验方法进行溶解、发烟、定容、采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定，结果见表4。

表4 氢氟酸对镧、铈的影响 %

元素	La	Ce	La	Ce
标液(相当于0.1000g试样中La、Ce 的量)测定值	0.50	0.50	1.00	1.00
标液(相当于0.1000g试样中La、Ce 的量)测定值	0.498	0.495	1.004	1.005
标液(相当于0.1000g试样中La、Ce 的量)测定值	5.00	5.00	8.00	8.00
标液(相当于0.1000g试样中La、Ce 的量)测定值	5.01	4.98	7.98	8.03

结果表明：溶解样品时氟对稀土的测定不产生干扰（氟和稀土不生成沉淀，而影响其准确测定）。

2.2.5 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：当 $Mg \leq 5\%$ 、 $P_2O_5 \leq 5\%$ 、 $MnO \leq 5\%$ 、 $Ti \leq 3.00\%$ 、 $V \leq 5.00\%$ 、 Ni 、 $Nb \leq 1\%$ 、 $Mo \leq 0.5\%$ 、 Cr 、 $Cu \leq 0.2\%$ 时不干扰镧、铈的测定，结果见表5。

表5 共存元素的干扰，%

元素	La	Ce	La	Ce
标液(相当于0.1000g试样中La、Ce的 量)测定值	0.50	0.50	8.00	8.00
标液(相当于0.1000g试样中La、Ce的 量)测定值	0.503	0.495	8.04	7.97

2.3 工作曲线、相关系数的确定

采用所配置的系列标准溶液，以镧、铈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，镧、铈测定的相关系数均在0.9999以上。

2.4 方法的检出限

按实验方法制备11份空白溶液进行测定，计算其标准偏差，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测下限。结果为镧0.002%。铈0.005%。

2.3 样品分析

采用实际样品分别进行加标回收试验，回收率97~105%，精密度1.1~2.1%。

4 结论

通过对分析谱线的选择、基体元素及共存元素的干扰等实验，建立了稀土硅钙钡中镧、铈的分析方法，方法简便、快速、准确。



ICP-OES 测定铝基复合脱氧剂中单质铝

丁美英，石琳

(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 测定铝基复合脱氧剂中单质铝。选择了合适的分析谱线。考察了三氯化铁对铝测定的影响，同时进行了其它共存元素间的干扰试验。铝的质量分数在 0~20% 范围内有良好线性关系，相关系数在 0.999 以上，测定范围：Al 0.005%~20.00%，相对标准偏差为小于 2%。

关键词：ICP-OES；铝基复合脱氧剂；铝。

引言

铝基复合脱氧造渣剂在冶炼工艺中主要用于炉渣的变性，其铝的准确含量对其变性作用起着非常重要的作用。目前，铝基复合脱氧造渣剂中铝的分析尚无方法，通过实验建立了铝基复合脱氧造渣剂中铝的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 5300DV 型（美国 PE 公司），射频功率 1300W，等离子气流量 15 L/min，雾化气流量 0.80L/min，辅助气流量 0.2L/min，采用径向测定。

1.2 试剂

标准储备溶液：铝（2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液；盐酸（ $\rho 1.19\text{g}/\text{mL}$ ，优级纯）；硝酸（ $\rho 1.40\text{g}/\text{mL}$ ，优级纯）；50g/L 三氯化铁溶液，去离子水。

1.3 实验方法

称取 0.1000g 样品置于 300mL 玻璃烧杯中，加入 50mL 浓度为 50g/L 三氯化铁溶液，放入磁力搅拌子，将烧杯放在磁力搅拌器上，将转速调至溶液中心形成漩涡，搅拌 60min。用慢速定量滤纸（加垫角）过滤，滤液接至 250mL 容量瓶中。用 1% 的盐酸洗涤沉淀 8~10 次，用水稀释至刻度摇匀，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

1.4 工作曲线的绘制

取数份 50mL 三氯化铁溶液（50g/L）于 250mL 容量瓶中，分别取浓度为 2.0mg/mL 铝标准溶液 0、0.50、1.00、2.50、5.00、10.0、16.00mL，加入 5mL $\rho 1.19$ 的盐酸，用水稀释至



刻度摇匀，作为工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 试样溶解试剂浓度的选择

分别称取 0.1000g 铝基复合脱氧造渣剂 1[#]、4[#]样品各三份，一份加入 50mL3% 的 FeCl₃ 溶液，一份加入 50mL5% 的 FeCl₃ 溶液，另一份加入 50mL10% 的 FeCl₃ 溶液，按实验方法进行测定，结果表明：FeCl₃ 溶液的浓度为 3%、5% 时可完全浸取铝基复合脱氧造渣剂中的单质铝，考虑到高含量的单质铝的溶解，本实验选择 5% 的 FeCl₃ 溶液试样溶解试剂的浓度。

2.2 溶解试剂对氧化铝的影响

分别称取 0.0200g、0.0300g、0.0400g 的三氧化二铝基准（铝基复合脱氧造渣剂中三氧化二铝的量在 30.00% 左右），50mL5% 的 FeCl₃ 溶液，按实验方法进行溶解、过滤、洗涤，由于铝的含量太低，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定，结果表明：50mL5% 的 FeCl₃ 溶液，在磁力搅拌器上、在一定的搅拌速度、搅拌时间内，三氧化二铝不溶解，即不影响单质铝的测定。

2.3 试样溶解时间的选择

称取若干份 0.1000g 铝基复合脱氧造渣剂 1[#]、4[#]样品，在不同的磁力搅拌时间下，按实验方法进行测定，结果表明：样品在 60~100 分钟测定值基本一致，说明可完全溶解试样，所以本方法定为 60 分钟。

2.4 试样溶解速度

称取 0.1000g 铝基复合脱氧造渣剂 1[#]、4[#]样品，分别加入 50mL5% 的 FeCl₃ 溶液，在不同的搅拌速度当下进行单质铝的溶解，按实验方法进行测定，结果见表 1。

表 1 试样溶解情况，%

搅拌速度，档	1	2	3	4
铝基复合脱氧造渣剂 1 [#] 样品测定值	0.85	1.98	2.96	2.27
铝基复合脱氧造渣剂 4 [#] 样品测定值	10.03	13.24	14.45	13.87

结果表明：1 档、2 档磁力搅拌速度慢，试样得不到充分搅拌而不能完全溶解，结果偏低；4 档磁力搅拌速度太快，试样易蹦溅到瓶壁上，同样造成结果偏低，所以选择适中的搅拌速度，可快速而完全溶解试样，本方法选择 3 档。

2.5 沉淀洗涤液的选择

表 5 洗涤液的选择，%

洗涤液	1% 盐酸水溶液	一次水
铝基复合脱氧造渣剂 1 [#] 样品测定值	2.96	2.89
铝基复合脱氧造渣剂 2 [#] 样品测定值	15.22	15.40
铝基复合脱氧造渣剂 3 [#] 样品测定值	13.54	13.73
铝基复合脱氧造渣剂 4 [#] 样品测定值	14.45	14.89



称取 0.1000g 铝基复合脱氧造渣剂 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]样品，按实验方法进行试样溶解，取下、过滤，分别采用 1% 的盐酸水溶液和水洗涤沉淀至无色，进行测定，结果见表 2。可见，两种洗涤方法均能获得准确结果。在采用水洗涤沉淀时，有白色浑浊物出现，因此采用 1% 的盐酸水溶液洗涤沉淀至无色，进行测定。

2.6 分析谱线的选择

采用一定量铝的单元标准液和三氯化铁溶液的铝的混合标准液，对铝的分析谱线进行扫描，选择峰形好、干扰少、背景低的谱线作为铝的分析线，高含量采用次灵敏线 Al 308.215nm；低含量采用灵敏线 Al 396.152nm。

2.7 共存元素干扰实验

2.7.1 三氯化铁对铝含量测定的影响

分别移取 2%、15% 的待测元素铝于 250mL 容量瓶中，依次加入 0、1g、2g、3g 三氯化铁，按实验方法进行测定，测定回收率都在 95%~105% 范围之内。

结果表明：三氯化铁 $\leq 3g$ 时，对铝的测定无显著干扰。

2.7.2 共存元素的干扰

在含有三氯化铁的铝标准溶液中，分别加入不同量的其它共存元素进行元素间的干扰试验，测定回收率都在 95%~105% 范围之内。结果表明： $MgO \leq 30\%$ 、 $CaO \leq 40\%$ 、 $SiO_2 \leq 40\%$ 、 $P_2O_5 \leq 10\%$ 、 $MnO \leq 15\%$ 、 $Ti \leq 3.00\%$ 、 $V \leq 5.00\%$ 、 $BaO \leq 10.00\%$ 、Ni、Nb $\leq 1\%$ 、Mo $\leq 0.5\%$ 、Cr、Cu $\leq 0.2\%$ 不干扰各元素的测定。

2.8 工作曲线、相关系数的确定

采用所配置的系列标准溶液，以铝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，铝测定的相关系数在 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，本方法的测定上限定为：20.00%

2.9 方法的检出限

于 300mL 玻璃烧杯中，加入 50mL 浓度为 50g/L 三氯化铁溶液，按实验方法制备 11 份空白溶液进行测定，计算其标准偏差，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测下限。结果为 Al 0.005%。

3 样品分析

实际样品精密度在 0.3~1.5%，回收率在 97~101%。

4 结论

通过优化仪器测试条件、分析谱线的选择、三氯化铁的干扰等实验，建立了铝基复合脱氧剂中铝的分析方法，测定范围：铝 0.005%~20.00%。本方法简便、快速，可以用于铝基复合脱氧剂中铝的准确测定。



ICP-OES 测定铝基复合脱氧剂中硅、钙、镁

丁美英，石琳

(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 测定铝基复合脱氧剂中硅、钙、镁。选择了合适的分析谱线。考察了三氯化铁对铝测定的影响，同时进行了其它共存元素间的干扰试验。测定范围：氧化钙 0.50%~12.00%、氧化镁 0.50%~15.00%、二氧化硅 0.50%~10.00%。，相对标准偏差为小于 1%。

关键词：ICP-AES；铝基复合脱氧剂；硅、钙、镁

引言

铝基复合脱氧造渣剂在冶炼工艺中主要用于炉渣的变性，其中硅、钙、镁是常规的分析元素。目前，铝基复合脱氧造渣剂中硅、钙、镁的分析尚无方法，通过实验建立了铝基复合脱氧造渣剂中硅、钙、镁的测定方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Optima 5300DV 型（美国 PE 公司），射频功率 1300W，等离子气流量 15 L/min，雾化气流量 0.80L/min，辅助气流量 0.2L/min，采用径向测定。

1.2 主要试剂

标准储备溶液：硅（2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），钙（1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），镁（1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液（加入 85%的高纯铝）；纯铝；盐酸（1+1）；无水碳酸钠+硼酸=2+1；盐酸（ ρ 1.19g/mL，优级纯）；硝酸（ ρ 1.40g/mL，优级纯）；去离子水。

1.3 实验方法

称取 0.1000g 样品置于 300mL 玻璃烧杯中，加入 10mL 水使其弥散，加 10mL 盐酸（ ρ 1.19），低温溶解试样，取下、过滤于 300mL 烧杯中，用 2%的盐酸溶液洗涤残渣 8~10 次，水洗 6~8 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 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中熔融 15 分钟取出冷却，用母液低温浸取，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度、摇匀（随同带试剂空白），采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

1.4 工作曲线的绘制

称取数份 0.0250g 高纯铝于 300mL 玻璃烧杯中，加入 30mL（1+1）盐酸，滴加过氧化氢于低温溶解铝，移入 250mL 容量瓶中，分别取浓度为 1.0mg/mL 钙、镁标准溶液 0、0.50、



1.00、3.00、5.00、7.00、9.00mL，取浓度为 0.50mg/mL 硅标准溶液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00mL，加入 1.0g 混合熔剂，用水稀释至刻度摇匀，作为工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

采用一定量钙、镁、硅的单元标准液和一定量钙、镁、硅的混合标准液，分别对钙、镁、硅的分析谱线进行扫描，同时查阅谱线库，选择峰形好、干扰少、背景低的谱线作为钙、镁、硅的分析线，即 Ca 317.933nm；Mg 279.077nm；Si 251.611nm, 288.158nm。

2.2 混合熔剂用量的影响

移取一定量的 Ca、Mg、Al、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。

2.3 共存元素干扰实验

2.3.1 基体元素铝对钙、镁、硅含量测定的影响

分别移取 2%、10% 的待测元素 Ca、Si、Mg，依次加入 0.00%、10%、20%、30%、40% 不同量的铝标准溶液，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：铝≤40.00% 时，对钙、硅、镁的测定无显著干扰。

2.3.2 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： $P_2O_5 \leq 10\%$ 、 $MnO \leq 15\%$ 、 $Ti \leq 3.00\%$ 、 $V \leq 5.00\%$ 、 $BaO \leq 10.00\%$ 、Ni、Nb≤1%、Mo≤0.5%、Cr、Cu≤0.2% 不干扰各元素的测定，结果见表 1。

表 1 共存元素的干扰 %

元素	Ca	Mg	Si	Ca	Mg	Si
标液	2.00	2.00	2.00	10.00	10.00	10.00
测定值	2.03	1.96	1.97	9.95	10.07	10.02
回收率	102	98	99	99	101	100

2.4 工作曲线、相关系数和检出限

采用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 11 份进行检出限的测定，各元素的检测下限分别为：Ca 0.023%，Mg 0.007%，Si 0.03%；同时进行了回收率的测定，结合回收率实验，本方法的检测范围为：氧化钙 0.50%~12.00%、氧化镁 0.50%~15.00%、二氧化硅 0.50%~10.00%。

3 样品分析

采用铝基复合造渣剂 1# 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 精密度实验 %

样品	测定值	平均值	标准偏差	相对标准偏差
CaO	3.23, 3.20, 3.25, 3.21 3.18, 3.20, 3.22, 3.25	3.22	0.025	0.78
MgO	4.45, 4.50, 4.44, 4.42 4.51, 4.46, 4.48, 4.45	4.46	0.031	0.70
SiO ₂	6.64, 6.60, 6.65, 6.63 6.66, 6.62, 6.60, 6.64	6.63	0.022	0.33

表 3 回收率, %

样品	元素	测定值	加入标量值	测定值	回收率
铝基复合造渣剂 3 [#] 测定值	CaO	3.09	2.80	5.88	99.6
			7.00	10.12	101
	MgO	4.44	3.32	7.61	97
			10.00	14.53	102
	SiO ₂	6.00	4.28	10.39	102

4 结论

通过优化仪器测试条件、分析谱线的选择等实验，建立了铝基复合脱氧剂中钙、镁、硅的分析方法，测定范围：氧化钙 0.50%~12.00%、氧化镁 0.50%~15.00%、二氧化硅 0.50%~10.00%。本方法简便、快速，可以用于铝基复合脱氧剂中钙、镁、硅的准确测定。



ICP-OES 法双向观测同时测定锂云母中 20 种元素含量

伍晓春^{1,2} 郭孟萍^{1,2}

(1 宜春学院化生学院, 2 江西省高等学校锂电新能源工程技术研究中心, 江西宜春, 336000)

摘要: 利用全谱直读 ICP-OES 分析技术, 对试样处理方法、元素分析谱线、背景校正、仪器分析参数等进行了研究, 综合确定了最佳实验条件。ICP-AES 同时测定锂云母中银、铝、砷、钡、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、锂、镁、锰、钠、镍、铅、锶、钒、锌等 20 种元素含量。样品加标回收率为 85.2%~113.0%, 相对标准偏差为 0.61%~11.8%。方法操作简便、快速、准确, 方法已用于生产厂家的产品分析, 完全满足要求。

关键词: 电感耦合等离子体-原子发射光谱; 锂云母; 金属元素

引言

近年来, 随着锂电池、锂合金等航天航空工业的发展和核聚变反应电站的需求, 世界各国普遍重视锂工业的发展, 锂的最大用途在于可提供一种新型能源^[1]。我国是一个锂资源丰富的国家, 但长期以来由于各种因素的制约, 导致这一领域的研究、开发和利用比较滞后, 因此, 在资源利用日趋全球化的形势下, 认真研究、开发和利用锂资源显得非常重要, 不仅对发展经济具有重要意义, 而且有助于促进能源改革、环境保护和可持续发展。

锂云母是钾和锂的基性铝硅酸盐, 是最常见的锂矿物。我国锂矿资源丰富, 以目前我国的锂盐产量计算, 仅江西锂矿就可供开采上百年。离宜春市几十里的宜春钽铌矿是世界上最大的锂矿^[2], 产量占全国的 22.5%, 居全国第一。具有丰富锂资源的宜春钽铌矿, 承载着宜春人的“亚洲锂都”梦。

金属锂广泛用于电池工业、陶瓷业、玻璃业、铝工业、润滑剂、制冷剂、核工业及光电行业等新兴应用领域, 占有重要的战略地位, 开发利用锂资源具有重要意义^[3]。本文利用 ICP-OES 能同时测定锂云母中多种元素、分析速度快、灵敏度高、线性范围宽、检出限低、基体效应小等特点。所以本文探索采用 ICP-OES 同时测定锂云母中 20 个元素。对试样处理方法、元素分析谱线、背景校正、仪器分析参数等进行了研究, 综合确定了最佳实验条件。将锂云母试样用硝酸、高氯酸处理后, 再用盐酸与硝酸溶解残渣, ICP-AES 直接测定银、铝、砷、钡、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、锂、镁、锰、钠、镍、铅、锶、钒、锌等 20 种元素。样品加标回收率为 85.2%~113.0%, 相对标准偏差为 0.61%~11.8%。方法操作简便、快速、准确, 用于锂云母产品分析, 结果满意。

1 实验部分



1.1 试剂

本方法所用水均为二次蒸馏水;硝酸、高氯酸、盐酸试剂均为优级纯(上海试剂三厂)。银、铝、砷、钡、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、锂、镁、锰、钠、镍、铅、锶、钒、锌标准贮存溶液(国家标准物质中心):用质量分数 $\geq 99.99\%$ 的金属或化合物制备成质量浓度为 1mg/mL 的单元素溶液。元素标准级差溶液:分别移取一定量的上述标准贮存溶液,用逐步稀释的方法配制成一组有 4 个级差的标准溶液。

1.2 仪器及主要参数

美国 PE 公司 optima 8000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪。电荷耦合器件(Charge Coupled Device, CCD)检测器,波长范围 165~900 nm。工作条件为:功率 1300 W,等离子体气流量 12 L/min,辅助气流量 0.2L/min,雾化器气体流量 0.8 L/min,观测距离 15 mm,轴向和径向观测方式,泵流量 1 mL/min,溶液提升量 1.5 mL/min,读数延迟时间 30 s,自动积分时间 1~2 s,重复次数 3 次。

1.3 样品处理及测定程序

准确称取 0.500g 试样于 100mL 石英烧杯中,加入 2mL 二次蒸馏水、5mL 硝酸,盖上表面皿,低温加热溶解至反应很小。加入 4mL 高氯酸,提高温度,继续溶解至几乎冒尽高氯酸烟。拿下烧杯冷却,用少量水洗表面皿及杯壁,加入 5mL 盐酸与 1mL 硝酸,放到电热板上继续溶解至烧杯中残渣溶完^[4]。取下烧杯冷却至室温,转入 50mL 容量瓶中用水稀释至刻度,待测。在选定仪器条件下,于表 1 中所列波长下,依次测定银、铝、砷、钡、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、锂、镁、锰、钠、镍、铅、锶、钒、锌标准级差溶液,样品溶液的发射强度值,计算机绘制校准曲线并自动打印出测定结果。

表 1 分析线波长(nm)

元素	波长	观测方式								
Ag	328.068	As	193.696	Ba	233.527	Bi	223.061	Mg	285.213	轴向
Ca	317.933	Cd	228.802	Co	228.616	Cr	267.716	Cu	327.393	轴向
Zn	206.200	Ni	231.604	Pb	220.353	V	292.464	Sr	407.771	轴向
Al	396.153	Fe	238.204	Li	670.784	Mn	257.610	Na	589.592	径向

2 实验结果及讨论

2.1 分析线和观测方式的选择

本方法中每种待测元素都有多条灵敏线。参考仪器中所提供的各待测元素分析线的信噪比及受干扰情况分别选择多条分析线,通过试验最终确定了信噪比大、不受干扰的各待测元素分析线(见表 1)。Optima 8000 ICP-AES 仪器为水平炬管设置,它具有轴向、径向、轴向衰减、径向衰减 4 种同时测定的功能。轴向观测是沿等离子体中心通道观测,增加了观测的光程,从而使发射强度增强,灵敏度和检出限与其他观测方式相比有所改善。而常量元素利用径向衰减可满足宽的线性范围和减少光谱干扰^[5]。对锂云母中待测元素的光谱图进行分析,



通过试验最终确定了光谱干扰少、准确度高的各待测元素观测方式(见表1)。

2.2 酸度对测定的影响

经实验, 15%以内盐酸介质与5%以内硝酸介质不影响测定结果。本方法以10%盐酸与2%硝酸为样品处理后的介质溶液, 溶液澄清, 透明。

2.3 背景干扰更正

光谱仪有自动背景校正功能, 用试样进样作光谱图, 参照计算机屏幕上所显示的每条谱线子陈列图及标识的谱线, 背景与校正后的强度值, 在谱线峰两侧选择背景扣除的最低值波长位置, 并输入计算机, 分析时自动进行背景校正。

2.4 方法准确度及回收率

通过加标回收来验证方法的准确度。在样品中加入银、铝、砷、钡、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、锂、镁、锰、钠、镍、铅、锶、钒、锌等元素, 计算得到的加标回收率为85.2%~113.0%。结果列于表2。

表2 加标回收率

元素	加入值(ug/mL)			本底值 (ug/mL)	测定值(ug/mL)			回收率(%)		
Ag	0.509	1.020	2.039	1.424	1.942	2.508	3.554	101.6	106.3	104.5
Al	0.503	1.006	2.012	0.425	0.9384	1.378	2.245	101.9	94.7	90.4
As	0.501	1.003	2.006	14.031	14.46	14.97	15.75	85.8	93.7	85.7
Ba	0.498	0.996	1.994	10.602	11.10	11.61	12.66	100.3	101.3	103.3
Bi	0.501	1.002	2.005	2.156	2.583	3.058	4.001	85.2	90.0	92.0
Ca	0.501	1.003	2.006	-0.028	0.456	0.873	1.737	96.6	89.9	88.0
Cd	0.556	1.112	2.224	0.881	1.479	2.035	3.219	107.7	103.9	105.2
Co	0.498	0.997	1.994	-0.978	-0.487	80.079	1.275	98.4	106.1	113.0
Cr	0.498	0.996	1.993	0.078	0.5650	1.042	2.143	97.6	96.7	103.6
Cu	0.500	1.000	2.000	0.158	0.5901	1.063	1.956	86.3	90.4	89.9
Fe	0.497	0.995	1.990	1.236	1.769	2.273	3.267	107.1	104.2	102.1
Li	0.400	0.800	1.602	-0.133	0.2339	0.6158	1.338	91.8	93.6	91.1
Mg	0.498	0.996	1.992	2.136	2.609	3.036	4.058	95.0	90.4	96.5
Mn	0.507	1.002	1.912	0.426	0.9584	1.338	2.232	100.6	93.5	91.3
Na	0.513	1.005	2.011	2.134	2.576	3.042	4.038	86.7	91.3	92.5
Ni	0.561	1.121	2.216	0.875	1.482	2.026	3.223	106.3	102.5	104.7
Pb	0.514	1.012	2.013	0.156	0.5913	1.058	1.946	85.8	90.1	88.6
Sr	0.488	0.993	1.986	2.121	2.601	3.022	4.063	95.4	90.8	95.1
V	0.502	1.003	2.011	0.154	0.587	1.061	1.963	86.6	90.8	89.1
Zn	0.499	0.998	1.984	10.631	11.06	11.52	12.57	100.9	101.4	102.8

2.5 样品测定结果及精密度

平行称取11份试样, 每份0.500g按处理和测定程序进行溶解测定。计算出的精密度在0.61%~11.8%之间。



3 结论

用硝酸、高氯酸处理样品,盐酸与硝酸溶解残渣,ICP-OES法同时测定锂云母中的20种元素。PE公司的Optima 8000操作简便、快速、准确。利用电感耦合等离子体发射光谱法可将测定锂云母中多种元素合并为一次实验过程,既大大减少了劳动强度,又节约了成本,大大提高了工作效率,很适合大批样品的分析测试,用于锂云母原料产品分析,结果满意。

参考文献

- [1]汪剑岭,王继民,朱建春,等.硫酸盐法从锂云母制取硫酸锂的研究[J].新疆有色金属,1996(1):85.
- [2]戴志峰,肖小玲,李法强,等.火焰原子吸收光谱法测定高纯碳酸锂中的多种杂质元素[J].理化检验(化学分册),2007,43(9):744—746.
- [3]陈新坤.电感耦合等离子体光谱法原理和应用[M].天津:南开大学出版社,1987.
- [4]张毅.岩石矿物分析[M].北京:地质出版社,1986.282—296.
- [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.



ICP-OES 直接分析测定有机相 TBP 中 U

罗艳, 丛海霞, 胡伟青, 周伟, 谈明光

中国科学院上海应用物理研究所

摘要: 通过加入表面活性剂 Triton X100、Tween 80, 使 TBP 与水互溶, 形成乳化液, 直接进行 ICP-OES 分析测定。配含有不同 U 浓度的水溶液, 用 5% 的 TBP 萃取, 选择合适的波长, 分别测定水相和油相中 U 浓度, 回收率达 100~106%。

关键字: 表面活性剂, 有机相测定, U, TBP

1. 前言

电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES) 具有高灵敏度、宽线性范围、多种元素同时测定、样品需要量少等优点, 被广泛应用于样品的分析测试中^[1-3]。但对于有机样品的测定, 通常采用微波消解、高温灼烧、萃取分离等前处理的方式将待测元素转移到水相后进行分析^[4]。这些传统的前处理方法不仅耗时, 还会造成易挥发元素损失。如果对有机样品直接进样分析, 在炬管处易形成积碳和熄火, 如果增加加氧装置避免等离子炬熄灭, 仍旧因为不易购买到有机标样而难于准确定量。

通过制备乳化液分析润滑油中金属离子的含量已有很多研究^[5-7], 但乳化液进样的方式应用于核工业中未见报道。TBP 萃取 U 在核燃料后处理中起着重要的作用, 对有机相中 U 浓度的测定目前都是通过反萃到水相中进行分析的, 耗时耗力。

鉴于以上原因, 本研究目的是通过加入表面活性剂, 制备乳化液对有机样品直接定量。乳化液是有两种液体构成的分散体系。通常一种液体是水或者水溶液, 另一种则是与水不相互溶的有机液体, 一般统称为“油”。根据它们不同的 HLB 值可制成 W/O 型或 O/W 型的乳状液, 通常采用的表面活性剂有曲拉通 Triton X100、Tween80、Tween 20、span80 等。本研究选择曲拉通 Triton X100、Tween 80 作为表面活性剂, 2% 的 HNO₃ 作为水相, 5% 的 TBP (正十二烷作为稀释剂) 作为油相, 通过选择三者合适的配比, 形成稳定的乳化液, 可以直接测定有机样品中的金属离子含量。

2. 实验

2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体光谱仪 (美国 PE 公司), 超纯水处理系统 (美国 Milipore 公司)。超声震荡仪 (上海生析超声仪器有限公司)。65% 硝酸 (HNO₃) 溶液 (优纯级)、铀标样 (优纯级), 磷酸三丁酯 (分析纯)、正十二烷 (分析纯), 曲拉通 Triton X100, (化学纯), 吐温



Tween 80 (化学纯), (化学纯)。电阻率 18.2 MΩ·cm 超纯水, 由 Milipore 处理系统制得。
5% 的 TBP (将磷酸三丁酯用正十二烷稀释配制)。

2.2 仪器操作参数

仪器操作参数如表 1 所示。

表 1 仪器操作参数

参数	数值
射频发生器	40.68MHz
RF 功率	1300w
样品冲洗时间	30s
等离子气体流量	15.0ml/min
辅助气流量	0.2 ml/min
雾化气流量	0.55 ml/min
样品提升量	1.5ml/min
元素及波长	U 409.014nm U 385.958nm

2.3 标准曲线及样品制备

乳化液的配制: 准确称取 0.125g、0.25g、0.5g、1g 的 Triton X100 和 0.125g Tween80 液体, 用 2% 的硝酸定容至 100ml, 震荡使其完全溶解, 配成 0.125%、0.25%、0.5%、1% 的 Triton X100 和 0.125% Tween80。取上述溶液 15ml, 分别加入 150μl、300μl、800μl、2000μl 5% 的 TBP, 超声震荡 10min, 静置 2h, 观察是否分层。实验结果表明, 当 Triton X100 和 Tween80 两种表面活性剂的含量在 0.125-1% 时, 添加 5% 的 TBP 含量超过 300μl 时, 即水:油<50: 1 时, 均会发生分层现象, 且有机含量越高, 分层现象越明显。选含有 0.125% 的 Triton X100 和 Tween80 溶液, 5% 的 TBP 添加量为 150μl 和 300μl 的乳化液配 U 的标曲。

标准曲线的配制: 取 20μl、40μl、100μl 100μg/mL U 的储备液, 分别用油水比为 1:100 和 1:50 的 0.125% 的 Triton X100 乳液、油水比为 1:100 的 0.125% 的 Tween 80 乳液、2% 的 HNO₃ 溶液定容到 2ml, 则 U 浓度分别为 1μg/mL、2μg/mL、5μg/mL。

3. 结果与讨论

3.1 波长的选择

选择 U 波长为 385nm、409nm, 在 0、1μg/mL 浓度下, 进 ICP-OES 分析测试, 结果显示, U 在波长 409nm 时, 干扰更少, 峰形更标准。应选择 409nm 的波长进行测试。

3.2 标准曲线

结果表明在波长为 385nm 和 409nm 时, 水相和乳化液标曲几乎能够重合。在 385nm 时, 水相 R²>0.999999, Triton X100 为 0.125%, 油水比为 1: 100 和 1:50 时, R² 分别为 0.9978、



0.998, Tween 80 为 0.125%, 油水比为 1: 100 时, R2 为 0.9975。在 409nm 时, 水相 R2 为 0.9998, Triton X100 为 0.125%, 油水比为 1: 100 和 1:50 时, R2 分别为 0.9999、>0.999999, Tween 80 为 0.125%, 油水比为 1: 100 时, R2>0.999999。表明波长为 409nm 时, 线性更好, 背景更低。并且可以用水相标曲代替乳化液标曲, 在波长为 409nm 时, 测定油相中 U 浓度。

3.3 实验验证

配不同浓度 U 的料液 1ml, 浓度分别为 1g/L、0.5g/L、0.25g/L 左右, 用 5% 的 TBP 进行萃取。用 ICP-OES 直接测定水相和油相中 U 浓度的含量, 考察回收率。料液稀释 500 倍, 萃残相稀释 100 倍, 直接用 ICP-OES 测定; 油相的测定方式如下: 取 20ul 的含 U 的样品, 用含 0.125% 的 Triton X100 的表面活性剂定容到 2ml, 超声震荡 10min, 形成稳定的乳化液, 用水相标曲对有机相中 U 浓度定量分析。测定结果如表 3 所示, 具有较满意的回收率。

表 3 ICP-AES 分析结果(n=3,单位: g/L)

项目	1	2	3
料液浓度	0.265±0.004	0.599±0.006	0.880±0.006
水相中浓度	0.182±0.003	0.411±0.005	0.596±0.004
有机相中 U 浓度	0.100±0.002	0.188±0.002	0.299±0.003
回收率	106%	100%	101%

4. 结论

4.1 当选择表面活性剂 Triton X100 和 Tween 80 时, 浓度为 0.125% 时, 水油比>50 时, 可以形成稳定的乳化液, 静置 2h, 未见分层现象。

4.2 对 U 的测定时, 波长在 409nm 比 385nm 峰形更优、背景干扰更小、线性更好, 适合选择波长为 409nm 进行 U 的分析。

4.3 对油相样品的分析, 可以将浓度为 0.125% 的 Triton X100 或 Tween 80 的表面活性剂对样品进行乳化, 用水相的标曲对乳化液直接定量分析, 可以达到较好的回收率。

参考文献

- [1] R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesche, H.J. Svec, A.L.Gray, C.E.Taylor, Anal.Chem.52 (1980) 2283-2289
- [2] D.J. Douglas, E.S.K.Quan, R.G.Smith, Spectrochim.Acta38B (1983) 39-45
- [3] A.R. Date, A.L. Gray, Spectrochim. Acta 38B (1983) 29-36
- [4] L.W.Gamble, W.H.Jones, Anal.Chem.27 (1995)1456-1463
- [5] A.Salvador, M.De La Guardia, V.Berenguer, Talanta 30(1983) 986-992
- [6] I.M. Goncalves, M.Murillo, A.M.Gonzalez, Talanta 47(1998) 1033-1039
- [7] M.Murillo, Z.Benzo,E. Marcano,C. Gomez, A. Garaboto, C. Marin, J. Anal. Aton. Spectron. 14(1999)815-822



ICP-OES 法测定钢渣中的全铁

贾德华，杨竞，刘军

(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：本文提出了测定钢渣中全铁含量的化学分析方法，试样经硝酸-氢氟酸消化，再经碳酸钠-硼酸混合溶剂溶解后，采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 分析方法，实验确定了最佳分析条件，并将 ICP 方法与 EDTA 滴定法进行比较，该方法具有准确度高，方法简单，快速等特点。方法可用于钢渣中全铁的定量分析。

关键词：ICP-OES 法；钢渣；全铁

引言

钢渣是炼钢过程中产生的废渣^[1]，其主要成分是钙、铁、硅、镁的氧化物，还含有少量铝、锰、磷的氧化物。钢渣成分复杂，大量的钢渣对环境造成严重影响。钢渣的回收利用是目前研究的热点^[2]。钢渣具有广泛的用途，钢渣可在钢厂内部回收利用，钢渣中的钙、硅、锰以及微量元素均有肥效^[3]，可作为渣肥施于酸性土壤。钢渣也可作为水泥原材料，生产钢渣水泥，各类钢渣还可以作为道路的填充料，为了更好的回收再利用钢渣中的有用成分，准确测定钢渣中的有用元素是至关重要的^[4]。

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)^[5]具有分析速度快、检出限低、分析准确度、精密度较高和测定范围广等特点^[6]，主要用于微量元素的分析，广泛应用于稀土，冶金，化工，地质等各行业。但目前有关利用 ICP-OES 测定钢渣中全铁含量的化学分析方法很少有报道，在本文中笔者对 ICP-OES 测定钢渣中全铁含量的化学分析方法分析条件进行探究，并与 EDTA 滴定法进行比较，建立一种简单、快速、可靠的测定钢渣中全铁的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)型号为 Optima 7300v 型。

鄂式破碎机(浙江上虞市东关建工仪器厂)型号为 100*60,功率 1.5KW,出料<6~10mm。

震动磨(长春迈维仪器设备公司)型号为 MXZ-206-1,出料为 120~200 目。

箱式电阻炉型号(北京电炉厂)型号为 SX2-5-12,测量范围为 0~1200℃。

温度计,测量范围是 0~100℃。

混合溶剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

硝酸, ρ 1.39g/mL。



氢氟酸, ρ 1.13 mL。

锌标准溶液, 0.01mol/L, 称取 0.6539g 锌 (质量分数大于 99.99%), 精确至 0.0001g。加热溶解于 20mL 盐酸 (1+1) 中, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

EDTA 标准溶液, 0.01000mol/L; 称取 3.72g EDTA 溶于水中, 用氨水 (1+1) 调节至 pH 值 7~8, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

磺基水杨酸钠 (20g/L), 盐酸(1+1), 氨水(1+1)。

试验用水均为超纯水

1.2 样品的制备

试样经颚式破碎机破碎至 6.7mm 以下, 按四分法缩分至约 100g, 然后利用振动磨将 100g 试样全部粉碎至 0.5mm 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℃ 烘箱中烘 2h, 取出后置于干燥器中冷却至室温。

准确称取 0.2000g (经 105℃ 烘干) 的样品, 精确到 0.0002g, 于 25ml 铂金坩埚中。加入 5ml HNO₃, 再加入 5ml HF。低温蒸干挥发除硅, 再以硝酸赶氟, 再加入混合溶剂 3g, 混匀试样和溶剂, 在试样表面加盖 1g 溶剂。将坩埚置于高温炉内, 初以低温, 然后加热至 1000~1100℃, 熔融 15min, 取出坩埚并摇动坩埚使试样均匀覆盖坩埚内壁, 稍冷却后用稀盐酸浸取于 250ml 烧杯中, 冷却后定容于 250ml 容量瓶中作为母液。

2 结果和讨论

2.1 仪器最佳条件的确定

本试验采用 238.204nm 谱线进行试验, 238.204nm 谱线干扰少灵敏度高, 易于结果的测定。测试样品为钢渣标样 BH0125-6, 为了确定仪器的最佳工作参数, 本文对影响测定的三个主要因素: A 辅助气流量、B 发射功率、C 观测高度进行了优化选择的正交试验, 结果表明: Fe 元素的最佳分析条件为辅助气流量 0.5L/min, 发射功率为 1.3kW, 观测高度为 10mm。

本试验选择了试剂空白和四种 Fe₂O₃ 含量不同的标样做标准曲线, 以 Y (371.029) 10μg/ml 溶液作为内标, 以此做到基体匹配与内标校正, 使实验结果更加精确, 绘制标准曲线并计算相关系数, 标准曲线线性为 0.999983, 线性较好。

2.2 方法的精密度和准确度

本试验选择标准样品 BH0126-1 电炉渣, W-7173 平炉渣, BH0125-6 平炉渣分别进行 5 次同条件测定, 测定结果取其平均值, 计算其相对标准偏差, 结果表明相对标准偏差均小于 0.1%, 满足分析测试的要求。

2.3 方法比对

对不同含量的 1#, 2#, 3# 样品分别采用 ICP 法和 EDTA 滴定法进行测定, 每个样品测试 6 次, 取其平均值, 测定结果结果见表 1。



表 1 ICP 法与 EDTA 法分析结果对照表

Table 1 ICP method and EDTA method analysis results table

样品 Samples	ICP 法 ICP method	EDTA 法 EDTA method
1#	4.23	4.18
2#	7.01	7.09
3#	13.64	13.60

由表 1 可知, 此比对实验中两种试验方法测试结果相近, 说明 ICP 法的测试结果是准确可靠的, 结果令人满意。

3 结语

本文建立了用硝酸、氢氟酸消解样品, 用混合溶剂(碳酸钠+硼酸)熔融之后, 用 ICP-OES 测定钢渣中的全铁, 通过基体匹配与内标校正最大限度的降低基体干扰与仪器误差。本试验过程简便, 快捷, 试验方法相对标准偏差较小, 准确度高, 可用于钢渣中全铁的定量分析。

参考文献

- [1] 喻谨, 姚曦, 汤锋等. ICP-MS 法同时测定钢渣中的 10 种矿质元素, 安徽农业大学学报 *Journal of Anhui Agricultural University*, 2011, 38(1): 87-90.
- [2] 单志峰. 国内外钢渣处理技术与综合利用技术的发展分析[J]. 工业安全与防尘, *industrial safety and dust control*, 2000(2): 27-32.
- [3] 宋业文, 舒红, 李东雷, 等. 高炉废渣在水稻施用上的利用[J]. 环境保护, *Environmental protection*, 1999(3): 43-44
- [4] 刘琳娟, 张琪, 陆培培. 标准加入-原子吸收光谱法测定钢渣中的铁
- [5] 不破敬一郎, 等. ICP 发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [6] 孙会彦, 刘喜秀, 张运波. ICP 法同时测定钢渣中的化学成分[J]. 河北冶金, *Hebei metallurgy*, 2006, 23(4): 66-67.



ICP-OES 法快速测定化妆品中铅、砷、汞

沈晋超, 杨振宇

(上海出入境检验检疫局)

摘要: 化妆品试样经硝酸消解, 将各种元素溶出到酸溶液中, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定样品中的铅, 砷, 汞。该方法定量检出限为铅: 2 mg/L、砷 1 mg/L、汞 0.2 mg/L。线性相关系数 ≥ 0.995 。在精华水、精华露和粉饼中的元素添加回收率在 85%~115%之间、精密度 $< 15\%$ 。符合日常快速检测的要求。

关键词: 等离子发射光谱 化妆品 铅 砷 汞

引言

化妆品中铅, 砷, 汞等元素是主要污染元素, 是进出口化妆品的主要检测项目。根据《化妆品卫生规范》2007年版的规定, 化妆品中铅不得超过40 mg/kg; 砷不得超过10 mg/kg; 汞不得超过1 mg/kg。目前, 测量化妆品中元素的方法主要包括有《化妆品卫生规范》2007年版第三部分规定的火焰原子吸收法、氢化物原子荧光法等方法。这些方法都是比较常用的方法, 虽能满足检测要求, 但也有一定的局限性, 主要是高通量能力不足, 不能满足实验室大量化妆品样品检测的要求。所以, 根据上述限量要求和本实验室的检测经验, 实验室制定了一次消解, 采用等离子发射光谱法同时测量铅、砷、汞的检测方法, 大大提高了检测效率。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(PE OPTIMA8000DV, 美国 PE 公司); 消解仪、水浴锅或类似加热装置, 加热的最小温度为 100°C。超纯水: 18M Ω cm; 硝酸, 优级纯或经过提纯;

1.2 标准溶液

铅、砷标准溶液: 有证标准溶液。临用时逐级稀释, 先配成铅 20mg/L, 砷 10mg/L 的混合储备溶液, 配置在 5%硝酸中, 使用期为三个月。临用时逐级稀释, 最终配成铅浓度为 40 μ g/L, 80 μ g/L, 120 μ g/L, 160 μ g/L, 200 μ g/L, 砷浓度为 20 μ g/L, 40 μ g/L, 60 μ g/L, 80 μ g/L, 100 μ g/L 的混合标准工作液, 配置在 2%硝酸中, 使用期为一个月。

汞标准溶液: 有证标准溶液。先配制浓度为 10 mg/L 的储备液于 10%硝酸中, 使用期为 3 个月。从该溶液配成浓度为 4 μ g/L, 8 μ g/L, 12 μ g/L, 16 μ g/L, 20 μ g/L 的标准工作溶液, 配制在 2%硝酸中, 临用现配。

1.3 仪器条件

仪器参数与测定条件见表 1。



表 1 ICP-OES 仪器设置参数

参数	铅	砷	汞
波长 (nm) :	220.353	193.696	194.162
吹扫气流:	正常	正常	正常
读数时间:	0.5s-3s	1s-5s	1s-5s
延迟时间:		60s	
光谱稳定延迟:		15s	
积分位置:	7	5	5
等离子体 (L/min) :		8	
辅助气 (L/min) :		0.2	
雾化器 (L/min) :		0.55	
功率 (w) :		1300	
观测距离 (mm) :		13.0	
等离子体观测方向:		径向	
背景校正点:		2 点校正	

以上条件可根据情况有所改变。但同一批标准和样品的仪器条件必须一致。

1.4 样品处理和检测

准确称取 0.45g~0.5g 均匀试样(取 3 位有效位数),具体量视样品而定。试样置于 50mL 具塞刻度玻璃或聚四氟乙烯试管中,加入 3mL 硝酸(6.1.2),加盖,但不能密闭。在消解仪上加热,加热程序可根据情况设置,但要保证最大温度不超过 110℃,且在 100℃或以上的消解时间大于 2 个小时。消解结束后,待冷却后用蒸馏水定容至 25mL 并混匀。该溶液上清液或过滤液直接用于电感耦合等离子体发射光谱仪测定铅,砷,汞。同时做试剂空白试验。

2 结果讨论

2.1 线性范围

四种元素的标准曲线均有很好的线性。铅的标准曲线范围为 0-200 $\mu\text{g/L}$;砷的标准曲线范围为 0-100 $\mu\text{g/L}$;汞的标准曲线范围为 0-20 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 定量检出限

根据 ICP 谱图的信噪比以及干扰情况,并考虑化妆品中元素限量,将定量检出限定为铅: 2 mg/kg、砷 1 mg/kg、汞 0.2 mg/kg。定量检出限均远小于限量,满足合格评定的要求。

2.3 回收率和精密度

对三种化妆品样品进行了添加回收试验,回收率在 88~117%。

3 总结

该方法采用了湿法消解,利用了 ICP-OES 的多元素同时测量能力,一次消解、一次测量完成了化妆品中铅、砷、汞的测量。方法简单快速,可靠性好,适合日常大样品量检测。



ICP-OES 法快速测定葡萄酒中铅、锰、铜、铁

杨振宇，沈晋超

(上海出入境检验检疫局)

摘要: 试样去酒精后，经消解定容，将各种元素溶解到酸溶液中，使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定葡萄酒样品中的铅，铁，锰，铜。该方法定量检出限为铅：0.04 mg/L、铁 0.4 mg/L、锰 0.08 mg/L、铜 0.04 mg/L。线性相关系数 ≥ 0.995 。回收率在 84%~120%之间、精密度 $< 8\%$ 。符合日常快速检测的要求。

关键词: 等离子发射光谱 葡萄酒 铅 锰 铁 铜

引言

葡萄酒中铅，铁，锰，铜等元素是酒中的主要有害污染元素，是进出口酒类的主要检测项目。根据GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定，葡萄酒中铅不得超过0.2 mg/kg；根据GB 2760-2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定，葡萄酒中锰不得超过2 mg/kg；根据GB 15037-2006《葡萄酒》规定，葡萄酒中铜不得超过1 mg/L，铁不得超过8 mg/L。目前，国标测量酒中元素的方法主要包括有：铅：GB 5009.12-2010《食品安全国家标准 食品中铅的测定》，其中包括了石墨炉原子吸收法、火焰原子吸收法和氢化物原子荧光法；锰：GB 5009.90-2003《食品中铁、镁、锰的测定》，采用的是火焰原子吸收法；铜、铁：GB/T 15038-2006《葡萄酒分析方法》，采用的也是火焰原子吸收法。

以上方法都是比较常用的方法，但有一定的局限性，主要是高通量能力不足，不能满足实验室大量酒类样品需要检测的要求。所以，根据上述限量要求和本实验室的检测经验，实验室制定了一次消解，采用等离子发射光谱法同时测量铅、铁、锰、铜的检测方法，大大提高了检测效率。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(PE OPTIMA8000DV, 美国 PE 公司); 消解仪、水浴锅或类似加热装置，加热的最小温度为 100℃。超纯水：18M Ω cm；硝酸，优级纯或经过提纯；

1.2 标准溶液

混合标准溶液：有证标准溶液。逐级稀释，先配成铅 2mg/L，铁 100mg/L，锰 20mg/L，铜 10mg/L 储备液于 10%硝酸中，使用期为 3 个月。再配成铅 0.02mg/L, 0.04mg/L, 0.06mg/L, 0.08mg/L, 0.10mg/L；铁 1mg/L, 2mg/L, 3mg/L, 4mg/L, 5mg/L；锰 0.2mg/L, 0.4mg/L, 0.6mg/L, 0.8mg/L, 1.0mg/L；铜 0.1mg/L, 0.2mg/L, 0.3mg/L, 0.4mg/L, 0.5mg/L 的使用



液于 2% 硝酸中，使用期为 3 个月。

1.3 仪器条件

仪器参数与测定条件见表 1。

表 1 ICP-OES 仪器设置参数

参数	铅	锰	铁	铜
波长:	220.353	257.610	238.204	327.393
吹扫气流:	正常			
读数时间:	0.5s-2s	0.1s-1s	0.1s-1s	0.1s-1s
延迟时间:	60s			
重复次数:	1			
测量方式:	元素			
光谱稳定延迟:	15s			
积分位置数:	7	7	7	7
等离子体状况:	对所有元素均相同			
等离子体溶胶类型:	湿			
雾化器启动时刻:	即刻			
等离子体 (L/min):	8			
辅助气 (L/min):	0.2			
雾化器 (L/min):	0.70			
功率 (w):	1300			
观测距离 (mm):	14.0			
等离子体观测方向:	径向			
蠕动泵速率:	1.5ml/min			
清洗时间:	0s			
自动进样器流量:	1.5ml/min			
清洗时间:	5s			
峰算法:	峰面积			
背景校正点:	2 点校正			

以上条件可根据情况有所改变。但同一批标准和样品的仪器条件必须一致。

1.4 样品处理和检测

准确称取 5 毫升试样，试样置于 10mL 具塞刻度玻璃试管中，在消解仪上加热至近干，加热程序为 110°C 3 小时，可根据情况设置。蒸干后，加入 1mL 硝酸，在 100°C~110°C 温度下消解半小时。消解结束待冷却后，用蒸馏水定容至 10mL 并混匀。该溶液上清液或过滤液直接用于电感耦合等离子体发射光谱仪测定铅，铁，锰，铜。同时做试剂空白试验。



2 结果讨论

2.1 线性范围

四种元素的标准曲线均有很好的线性。铅的标准曲线范围为 0-50 $\mu\text{g/L}$ ；锰的标准曲线范围为 0-500 $\mu\text{g/L}$ ；铁的标准曲线范围为 0-2000 $\mu\text{g/L}$ ；铜的标准曲线范围为 0-200 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 定量检出限

根据 ICP 谱图和葡萄酒中元素限量，将定量检出限定为铅：0.04 mg/L、铁 0.4 mg/L、锰 0.08 mg/L、铜 0.04 mg/L。定量检出限均远小于限量，满足合格评定的要求。

2.3 回收率和精密度

对某实际红葡萄酒样品进行了添加回收试验，结果见表 2。

表 2 回收率、精密度结果

元素	空白值 (mg/L)	添加量 (mg/L)	添加量						平均结果 (mg/L)	回收率 平均值 (%)	变异 系数 (%)
			1	2	3	4	5	6			
Pb	0.009	0.2	0.20	0.21	0.18	0.18	0.19	0.20	0.19	91	7.74
		0.4	0.33	0.33	0.36	0.36	0.35	0.33	0.34	84	4.01
		1.0	0.86	0.85	0.85	0.88	0.87	0.88	0.86	85	1.35
Fe	0.54	0.4	1.01	1.00	0.88	0.90	0.94	0.94	0.95	101	5.46
		1.6	1.92	1.97	2.18	2.01	2.14	2.08	2.05	94	4.92
		3.2	3.39	3.31	3.25	3.42	3.40	3.50	3.38	89	2.59
Mn	0.63	0.08	0.73	0.73	0.69	0.71	0.70	0.70	0.71	95	2.33
		0.4	0.95	1.02	1.03	1.04	1.00	0.99	1.01	93	3.16
		0.8	1.33	1.33	1.34	1.39	1.37	1.42	1.36	91	2.69
Cu	0.05	0.04	0.10	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.10	120	7.33
		0.2	0.23	0.23	0.20	0.24	0.24	0.23	0.23	91	6.04
		0.4	0.42	0.40	0.48	0.42	0.41	0.41	0.42	94	6.38

3 总结

该方法采用了挥干酒中乙醇，再消解方法，避免了乙醇含量高造成的 ICP 炬熄火。同时利用了 ICP-OES 的多元素同时测量能力，一次消解、一次测量完成了葡萄酒中铅、锰、铜、铁的测量。方法简单快速，可靠性好，适合日常大样品量的快速检测。



Optima 7000DV等离子体发射光谱仪原理及维护总结

臧其明

(绿晶电子材料有限公司)

摘要: 简要介绍PerkinElmer公司生产的7000DV型电感耦合等离子体发射光谱仪的分析原理及常见故障的排除方法。

关键字: 电感耦合等离子体发射光谱仪; 分析原理; 故障

1.引言

ICP-OES, 大多数元素的检出限为0.00Xmg/L, 校准曲线的线性范围达 $10^5 \sim 10^6$, 可进行多元素同时或顺序测定。电感耦合等离子体原子发射光谱分析是以射频发生器提供的高频能量加到感应耦合线圈上, 并将等离子炬管置于该线圈中心, 因而在炬管中产生高频电磁场, 用微电火花引燃, 使通入炬管中的氩气电离, 产生电子和离子而导电, 导电的气体受高频电磁场作用, 形成与耦合线圈同心的涡流区, 强大的电流产生的高热, 从而形成火炬形状的并可以自持的等离子体, 由于高频电流的趋肤效应及内管载气的作用, 使等离子体呈环状结构。样品由载气(氩)带入雾化系统进行雾化后, 以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道。

等离子体(Plasma)一词在1929年提出, 目前一般指电离度超过0.1%被电离了的气体, 这种气体不仅含有中性原子和分子, 而且含有大量的电子和离子, 且电子和正离子的浓度处于平衡状态, 从整体来看是处于中性的。从广义上讲像火焰和电弧的高温部分、火花放电、太阳和恒星表面的电离层等都是等离子体。

2.电感耦合等离子体的分析原理及性能

2.1等离子体的基本概念

- 电离度0.1%以上的气体
- 高温等离子体和低温等离子体
- 热等离子体和冷等离子体

2.2电感耦合等离子体

2.2.1特点

- 1) 检出限低
- 2) 精密度好
- 3) 基体效应低



- 4) 动态线性范围宽，自吸收效应低
- 5) 多元素同时测定
- 6) 曝光时间短：一般只需10-30秒

2.2.2检测限低（许多元素可达到1ug/L的检出限）

可以分析元素周期表中所有金属元素，检出限在1ppb以下。同时可以分析绝大部分非金属元素，例如As、Se、P、S、Si、Te等，检出限低于10ppb，如果配合使用氢化物发生器，这些非金属的检出限可以改善10倍以上。

2.2.3精密度好

- 无基体，浓度在检测限以上100倍时，RSD优于1%，有时可低于0.5%。
- 有基体，浓度在检测限以上100倍时，RSD优于2%，有时可达4%，视基体特性和分析元素而在较大范围内变化。
- 老旧仪器精密度可能更差。
- 浓度降低，精密度急剧变坏。

2.2.4基体效应低

由于化学干扰和电离干扰产生的基体效应低

2.2.5多元素同时测定

- 同时测定几十个微量元素,纯度分析及少基体样品分析,如酸样品。
- 样品的主要成分分析,如合蚀刻液的多元素分析。

2.2.6线性范围宽

- 检测器的线性范围可达6-8个数量级
- ICP光源的线性范围可达4-5个数量级
- 线性范围的大小与元素和分析谱线有关
- 实际应用的标样浓度范围不要太宽，有换样清洗的问题，空白问题，以及标准样品配置困难
- 为了得到好的准确度，一般多在1-2个数量级内

2.2.7进样系统

进样系统是ICP仪器中极为重要的部分，也是ICP光谱分析研究中最活跃的领域，按试样状态不同可以分别用液体、气体或固体直接进样。我们公司配置的是液体进样器。

Optima 7000DV 标准配置的雾化系统为强耐腐蚀的配置。

雾化器为正交雾化器，其特点是高盐分进样时不会堵塞，可以直接进饱和食盐水溶液！此外在雾化器喷嘴装有耐腐蚀的宝石喷嘴，使其具有极强的耐HF、碱、王水、有机溶剂的能力！

雾室采用采用耐腐蚀的Ryton专利技术制成，耐高浓度的HF、碱、王水、有机溶剂，且这种雾室物理强度大，不象玻璃雾室那么易碎，灵敏度高，稳定性好，记忆效应低。



2.2.8 RF发生器

RF发生器通过工作线圈给等离子体输送能量，维持ICP光源稳定放电，目前ICP的RF发生器主要有两种震荡类型，即自激式和它激式。

建立分析方法的一般过程：1.取样和样品保存方法

2.样品处理

3.选择分析谱线及内标

4.检查基体效应

5.准备标准系列

6.分析参数的优化

7.方法的精密度试验

8.检测

9.准确度试验

3.常见故障的排除方法（本人遇到的问题）

3.1 出现偏高的数据

此原因往往是由于样品处理环节带来污染造成的。①使用普通比色管定容后隔夜测定此溶液中Na、K、Zn元素，往往会偏高，长时间放置会被酸溶液浸取出来；②样品制备所使用的水或试剂不合格，待测元素含量多。

3.2 仪器测定的精密度差

3.2.1 蠕动泵管泵夹松动致使进样不均。设置雾化器压力为“一般”，蠕动泵转速为“0”，调节泵夹压力使进样管内液面恰好停止，再使泵管压力稍过量一点点即可。

3.2.2 RF功率不稳定，假如RF功率有0.1%的飘逸，发射强度就能产生超过1%的变化，其主要有氩气不良现象或循环水温度变化造成。

3.3.3 排风量不稳定，致使“火焰”跳跃，比如排风口与阵风方向相对，快速开关实验室门，容易致使排风量忽大忽小。

3.3 出现“过饱和状态”

开机后，仪器正常运转，谱图显示各元素过饱和状态，关机重启即可。

3.4 “点炬”困难

3.4.1 氩气不纯或输出压力不准确。压缩氩气必须达到99.996以上。

3.4.2 实验室环境湿度大，若延长氩气吹扫时间仍不能“引燃”等离子体，应想办法把实验室环境湿度降下来。

3.4.3 氩气输出压强过高或过低。供给仪器的氩气压强要控制在大约0.7Mpa，所以要注意氩气输出的调节。

3.4.4 雾化系统漏气。空气泄露进入到矩管中，空气将稀释或污染矩管中的氩气并阻止氩电



离形成等离子体。若雾化室存在泄露问题，过量的空气将立即进入到矩管中，并造成熄火。空气泄漏的主要部位还包括O形圈、矩管周围、中心管、雾化室与中心管连接的末端、排液管等等，其他的O形圈也要做简单的检查，是否有破损、收缩等现象。

3.5 突然“熄火”

3.5.1 ICP不能维持。①排风量或水循环流量在维持等离子体工作的临界值附近；②进样系统有突然漏气或突然堵塞；③氩气纯度不纯时；④水循环机制冷效果差，长时间使用过程中，循环水水中的悬浮物堵塞循环管道，应更换水循环机内污水，清除水循环管道内的黏附物。

3.5.2 保护性熄火。ICP的保护分为对高压的保护和对高频的保护，熄火时往往会有提示信息。

4.结论

Optima 7000DV电感耦合等离子体发射光谱仪全中文操作软件，专利的多谱线拟合技术（MSF），其独特的双色散分光系统完全消除了强弱光的影响，特别是引进了专利的动态波长校正，实现了即开即用。在长时间使用过程中，仪器或多或少会出现一些小问题，仪器负责人要提高自身素质，加强仪器使用维护，在仪器出故障后能够查阅相关资料或者请教工程师，及时的找出原因，排除故障。

参考文献

- (1) 刘珍，原子吸收光谱法，2010,8；197~254。



ICP-OES 法同时测定锂离子正极材料钴酸锂的杂质元素

徐金玲

(湖南长远锂科有限公司, 湖南长沙 410205)

摘要: 研究建立了电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-OES) 测定钴酸锂的杂质元素 Cu, Ni, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, Ti, Zr 的分析方法。优化了仪器的工作条件, 选择了各元素合适的分析线, 考察了样品的溶解方法, 实验采用内标法消除干扰, 选择钇作为内标元素, 考察了内标元素的加入量、酸度等对测定结果的影响。结果表明该方法简便、快捷, 有很好的分析精密度和准确度, 各元素的相对标准偏差为 0.17%~2.96%, 各元素的回收率在 92.38%~109.1%, 完全能满足日常分析的需要。

关键词: 电感耦合等离子发射光谱 (ICP-OES) 钴酸锂 杂质元素 内标法

引言

锂电池是移动电话、笔记本电脑、摄像机、电动车及便携式各种仪器设备的理想电源, 锂离子电池的正极材料使用最为广泛的是钴酸锂, 钴酸锂 (LiCoO_2) 的杂质元素主要有 Cu, Ni, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, Ti, Zr, 等, 这些杂质元素的含量高低对电池的电化学性能有直接的影响, 因此有必要对它的杂质元素进行监测分析。

LiCoO_2 的杂质测定方法文献报道的不多, 有刘英等利用 ICP-AES 测定镍, 铁, 钠, 钙四种杂质元素^[1], 但分析元素少, 不够全面。本试验对 LiCoO_2 中的 Cu、Ni、Fe、Mg、Mn、Ca、Na、Ti、Zr 九种杂质元素同时测定进行了研究, 优化了仪器的工作条件, 选择了各元素合适的分析线, 考察了样品的溶解方法, 实验选择钇作为内标元素, 采用内标法消除干扰, 建立了快速、简便、准确的分析方法, 完全可以满足生产的需要, 具有很强的实用性。

1.1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

美国 PerkinElmer 公司的电感耦合等离子发射光谱仪 (Optima 2000DV 型), 工作条件: 功率 1300w, 冷却气流量 15 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, 雾化气流量 0.8L/min, 样品提升量 1.25mL/min, 观测高度 15mm, 积分时间: 自动, 重复次数: 二次。

1.2 试剂与标准溶

盐酸, 硝酸: 均为优级纯; 纯水: 电阻率为 18.2M Ω .cm; 标准溶液: 使用北京冶金研究总院配置的 Cu、Ni、Fe、Mg、Mn、Ca、Na、Ti、Zr、Y 各种单元素的标准溶液, 浓度均为 1mg/mL, 配置时进行逐级稀释。根据样品中各元素的浓度范围配置适宜的混合标准溶液系列。



1.3 实验方法

准确称取待测样品 0.2000 g (± 0.0005 g) 于 100mL 烧杯中, 用少量纯水润湿, 加入 15mL 盐酸和 5mL 硝酸, 在电热板上加热直至样品完全溶解, 待溶液浓缩至 5mL 左右时, 取下冷却后转入已加入 2mL 钇标准溶液 (浓度为 50 μ g/mL) 的 100mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。同时随样品做空白试验。

2. 结果与讨论

2.1 样品的溶解

粉末样品一般采用酸进行溶解, 常用的酸为盐酸, 硝酸, 而硫酸, 磷酸由于其粘度大, 会影响雾化效率而通常很少用, 本试验分别试用了三种溶样方法: 一是用 15mL HCL, 二是用 10mL HNO₃, 三是用 15mL HCL 和 5mL HNO₃, 结果表明, 单独用 HCL 或单独用 HNO₃ 溶样, 有的样品溶解不完全, 有细小颗粒或悬浮物, 而用 15mL HCL 和 5mL HNO₃, 样品能完全溶解。在溶样过程中, 还要注意控制好加热温度和时间, 温度过高或加热时间短都不利于样品充分溶解, 而且温度过高还容易造成样品损失。在样品的处理过程中还要防止元素被沾污, 特别是钠、钙这二个很容易沾污的元素, 沾污主要来自试剂、容器、器皿和周围气氛, 操作时应特别仔细, 减少沾污, 这对于保持分析结果的精密度和准确度是很重要的^[2]。

2.2 分析线的选择

根据每个元素可同时选择多条谱线的特点, 每个元素均选择 2~3 条灵敏度较高的谱线, 以纯水为空白, 各待测元素混合标准溶液绘制工作曲线, 再逐个进入 100 μ g/mL 单元素标准溶液及 1000 μ g/mL 的钴、锂标准溶液, 记录光谱, 观察各元素的谱线的形状和相互间的干扰情况, 利用 winlab32 软件中的 examine 功能对各谱线的谱图逐一处理, 最后根据以下原则选择谱线: 第一优先选择谱线强度高, 信背比高的谱线, 第二选各元素不受钴, 锂的干扰, 且相互间也不存在干扰的谱线。

2.3 仪器工作条件优化

影响 ICP 光谱分析的主要工作参数是高频功率, 雾化气流量和观测高度。随 RF 功率从 900~1400w 的逐渐增大, 各元素分析谱线的强度逐渐增强, 但增幅逐渐减小, 功率增加使测光区的温度升高, 样品得到充分原子化, 这样既能提高测定灵敏度, 又能有效消除化学干扰; 同时当功率增大时, 信背比随功率的增大而变小, 这样对检测不利^[3], 但对钠、钾等易激发易电离的碱金属元素, 要选低功率 750~950W, 由于实验是多元素同时分析, 故选取折中的分析条件, 功率本实验选取 1300W。在 1300W 的功率条件下, 雾化气流量从 0.4~1.0L/min 改变, 随着雾化气流量增大, 谱线强度降低, 对钠、钾易激发易电离的碱金属元素, 要选用较高的雾化流量, 这样有利于雾化效率的增强。因此, 综合各种元素考虑, 本试验的最佳载气流量选 0.8L/min。此外, 谱线强度随观察高度而变化, 这是由于等离子炬的温度在高度方向并不是均匀分布, 试验证明, 观察高度在 15mm 时大部分元素谱线强度最大, 故选 15mm 作为观察高度^[4]。



2.4 酸度的影响

因物理性质不同,不同的酸性介质中溶液的提升量和雾化效率不同,这直接影响谱线的强度,因此要选择适宜的酸度。本试验考察了在不同硝酸介质(体积分数)中各待测元素(浓度均为1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的谱线强度,测定结果见表1

表1 不同酸度对元素谱线强度的影响

元素	0%	5%	10%	15%	20%
Cu	2914.6	2537.5	2436.6	2385.1	2286.8
Ni	1306.3	1172.9	1139.7	1127.5	1061.2
Fe	15114.0	13864.0	13623.8	13524.2	12890.3
Mg	1587.2	1413.2	1400.7	1369.2	1281.8
Mn	28927.6	26292.2	25780.6	25265.8	24227.6
Ca	4941177.3	4639194.6	4584726.7	4552010.8	4599472.9
Na	124436.5	116089.0	121409.8	117368.5	121825.7
Ti	158448.2	149301.3	147085.0	146341.5	144813.2
Zr	163961.9	150721.8	148646.8	146362.8	146189.2

从上表可以看出,随着酸度的增加,各元素谱线强度呈下降趋势,在小于5%时下降幅度稍大,在5%~20%酸度时强度没有明显的变化。因此本实验选择5%的硝酸介质,试验时还要尽量保持标准溶液和试验溶液的酸度一致。

2.5 内标法的应用

表2 加标与未加标回收率测定结果比较(n=6)

元素	加入量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	加入内标			元素	加入量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	未加内标		
		测得值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 (%)	RSD (%)			测得值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 (%)	RSD (%)
u	0.200	0.205	102.5	2.12	Cu	0.200	0.181	90.5	4.58
Ni	0.100	0.094	94.0	2.36	Ni	0.100	0.085	85.0	3.55
Fe	0.200	0.197	98.5	1.23	Fe	0.200	0.174	87.0	2.52
Mg	0.200	0.196	98.0	0.86	Mg	0.200	0.189	94.5	2.12
Mn	0.200	0.204	102.0	0.95	Mn	0.200	0.181	90.5	1.56
Ca	0.200	0.190	95.0	2.45	Ca	0.200	0.179	87.5	3.25
Na	0.200	0.215	107.5	1.47	Na	0.200	0.185	92.5	3.61
Zr	0.25	0.245	98.0	1.24	Zr	0.25	0.235	94.0	1.55
Ti	1.0	1.02	102.0	0.94	Ti	1.0	1.03	103.0	1.85

在等离子发射光谱分析中,光谱干扰主要是谱线干扰,由于在谱线选择时通过选择合适的分析谱线避开了谱线间的相互干扰,背景干扰则利用仪器软件的扣除背景功能选择一至二个适宜的背景扣除点,作同步背景扣除,可以很好地消除基体效应。但在实际样品分析时,很难保证标准曲线与样品的基体完全一致,由此引起的物理干扰可以由内标法消除。另外,钠属于易电离元素,在ICP中电离度很大^[5],对其它元素形成非光谱干扰,使结果产生偏差,



直接测量不理想,因而采用内标法,它是相对强度法,即待测元素的强度值和内标元素强度值的比值,可以减少实验过程中工作条件的变化对谱线强度的影响^[6],提高分析准确度和精确度。通过实验,选择钇作为内标元素,对内标元素不同谱线的校正结果进行比较,选择能够最大程度校正干扰的谱线,内标元素的谱线为371.029nm。为了考察内标法的应用效果,按分析步骤,分别采用加内标和不加内标的方法,做回收实验,结果见表2。由此可见,采用内标法能有效地校正干扰,改善检测效果,提高了检测精度和回收率。

2.6 方法的精密度

为了考察方法的精密度情况,进行了精密度试验,准确称取同一样品6份,按实验方法进行测定,测得结果见表3。

表3 精密度试验结果

元 素	测 量 值			平 均 值 ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 (SD)	相对标准偏差 (RSD)%
	($\mu\text{g/g}$)					
Cu	40.02	38.75	40.52	40.00	0.8834	2.21
	41.36	39.78	39.59			
Ni	21.22	20.07	21.45	20.60	0.6099	2.96
	20.56	19.77	20.34			
Fe	63.52	63.78	62.71	63.05	0.5544	0.88
	62.90	63.12	62.25			
Mg	32.70	33.24	34.13	33.30	0.7372	2.21
	34.02	33.25	33.51			
Mn	25.12	24.88	25.42	25.11	0.1879	0.75
	25.06	24.98	25.20			
Ca	72.56	73.46	70.16	71.83	1.136	1.58
	71.47	71.28	72.05			
Na	86.28	87.44	86.03	86.67	0.8199	0.95
	87.49	87.22	85.56			
Ti	848.2	851.7	850.4	850.0	1.4652	0.17
	851.4	849.5	848.5			
Zr	370.5	372.3	373.8	373.0	1.4729	0.39
	374.5	372.9	374.1			

从以上结果可以看出,各元素的相对标准偏差为0.17%~2.96%,精密度能满足分析方法的要求。

2.7 方法的回收率和检出限

本方法采用加标回收试验来考察准确性。准确称取0.2000g($\pm 0.0005\text{g}$)样品,按照实验方法进行检测,同时做标准加入回收实验。检出限是以5% HNO_3 为空白溶液,重复测定10次,以各元素10次测定结果标准偏差的3倍作为检出限。测得的结果见表4。



表4 回收率和检出限试验 (n=10)

元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	加入量 ($\mu\text{g/g}$)	测定总值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
Cu	34.12	100	126.5	92.4	0.0075
Ni	21.24	100	119.0	97.8	0.0150
Fe	62.85	100	163.1	100.2	0.0012
Mg	63.12	100	169.9	106.8	0.0141
Mn	24.98	100	127.3	102.3	0.0012
Ca	82.34	100	176.5	94.2	0.0006
Na	129.0	100	238.1	109.1	0.0180
Ti	852.6	500	1350.2	99.5	0.0009
Zr	270.2	250	521.4	100.5	0.0006

从以上结果可以看出,各元素的回收率在 92.38%~109.1%,证明该方法是准确可靠的。

3 结论

本文应用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钴酸锂中的九种杂质元素,方法快速、简便、检出限低,各元素的相对标准偏差为 0.17%~2.96%,各元素的回收率在 92.38%~109.1%,完全能够满足日常钴酸锂杂质分析的需要。

参考文献

- [1] 刘英,臧慕天,童坚,等. ICP—AES法测定LiCoO₂中杂质成分的分析方法研究[J]. 稀有金属, 2000, 24(3): 85~89.
- [2] 【日】不破敬一郎. ICP发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [3] 周伟,贾云海. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌及锌合金中16种元素[J]. 冶金分析, 2007, 27(10): 27~30
- [4] 【日】不破敬一郎. ICP发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [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] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000



微波消解-ICP-OES 测定皮革及其制品中 10 种重金属

蒋小良

(江门出入境检验检疫局, 广东江门, 529000)

摘要: 建立了微波消解-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、Cu、Co、Hg、Pb、Sb、Se、Ni 等 10 种重金属含量的分析方法。对微波消解的时间和温度进行了优化, 并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 ≥ 0.9990 , 方法检出限在 5~20 ng/mL 之间, 皮革样品中不同浓度加标回收率为 92.4%~106.8%, 相对标准偏差小于 6.4%。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 10 种重金属含量测定, 结果令人满意。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 重金属; 皮革制品

引言

随着社会不断的进步和人们环保及“绿色消费”意识的不断加强, 人们对皮革及其制品的要求不仅仅是舒适和美观, 而且更加关注皮革及其制品的安全、卫生、环保等要求越来越高。世界皮革行业的发展趋势是制造更舒适、无害和环保的产品。我国是皮革及其制品生产和出口大国, 在我国传统的皮革生产加工过程中, 鞣制工艺以及加工过程中使用的鞣剂、染料、助剂和颜料等均含有重金属, 这些加工工序使得皮革及其制品中含有一定量的重金属元素, 这些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^[1,2]。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”^[3,4], 欧盟指令 2002/232/EC 规定, 在裘革制品中不得含有铅盐, 在皮革鞋类产品中不得使用铅、镉和砷等重金属, 同时规定鞋类成品中残余六价铬含量不得超过 10 mg/kg, 欧盟指令 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 94/27/EC 要求与身体接触的金属制品镍析出量不得超过 0.5ug/cm²/week; 美国对皮革及其制品中六价铬含量采用了国际皮革工艺师和化学师协会联合会化学分析委员会 IUC18 规定, 最高限量为 10 mg/kg。

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^[5,6]、石墨炉原子吸收光谱法^[7]、氢化物-原子吸收光谱法^[8]、原子荧光光谱法^[9]、ICP-OES^[10-13]等。本文采用微波消解前处理方式处理样品, 电感耦合等离子体发射光谱法测定皮革及其制品中 10 种重金属含量, 对微波消解的温度和时间进行了优化, 选择仪器最佳工作条件, 建立了可行的分析测试方法。

1 实验部分



1.1 仪器及仪器条件

7300DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(美国PerkinElmer公司); Ethos ONE微波消解/萃取仪(意大利Milestone公司); SM 300切割式研磨仪(德国莱驰公司); EH20B型耐腐蚀电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司); Synergy UV超纯水系统(美国Millipore公司); TB-215D型电子天平(美国丹佛公司)。

ICP条件为: RF功率1300W, 雾化器载气流量0.8 L/min, 等离子体气体流量15 L/min, 辅助气体流量0.2 L/min; 进样系统: 十字交叉型雾化器, 双通道雾室, 氧化铝中心管等。清洗时间30s, 稳定时间10s, 积分时间水平方向30s、垂直方向5s, 重复次数3次, 蠕动泵转速60r/min, 分析谱线见表2:

1.2 主要试剂

砷、镉、铬、铜、钴、汞、铅、铈、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100 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。硝酸(分析纯, 广州化学试剂厂), 盐酸(优级纯, 广州化学试剂厂), 过氧化氢(分析纯, 广州化学试剂厂)。

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 样品处理

选取待测皮革样品, 从不同部位取样并将其剪成5mm×5mm小块, 混合均匀, 经切割式研磨仪粉碎后, 准确称取0.300 g(精确到0.001 g)皮革试样置于微波消解内罐中, 加入8 mL硝酸和2 mL过氧化氢, 盖好内罐并拧紧, 放入Ethos ONE微波消解仪中, 按照选定的微波消解程序(见表1)进行操作, 微波消解完全后冷却至室温, 将微波消解内罐放在电热板上低温加热去除氮氧化物, 待冷却后转移到25 mL容量瓶中, 补加水至刻度, 在以选择最优化条件下电感耦合等离子体发射光谱法分析测定, 并随同做试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

2.1.1 微波消解溶剂的选择

按照样品处理程序1.3微波消解法试验了不同的消解剂 HNO_3 、 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 、 HNO_3+HCl 及 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ 的消解效果, 实验结果表明, $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 组合的消解剂消解处理样品效果最好, 因为硝酸和过氧化氢混合酸具有较强的氧化能力, 微波消解后剩余的酸易于蒸发去除。过氧化氢的氧化能力随着介质的酸度增加而增加, 分解产生的高能态活性氧有利于有机物的消解。对硝酸及过氧化氢用量对消解效果的影响进行了试验, 结果表明当硝酸用量为8 mL, 过氧化氢用量为2 mL时消解效果最好, 所以本试验选择消解剂为 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$, 用量分别为8 mL和2 mL。



2.1.2 微波消解温度和时间的选择

Ethos ONE 微波消解/萃取仪的控制终端系统采用分体式可触摸屏技术，分体式控制终端能够有效防止微波干扰，减少电子电路的损害，可实现远距离控制技术和辐射最小化等。由于皮革样品中的有机物消解时会产生大量气体，如果升温太快，使消解罐内压力突然增加，可能会导致泄压，造成待测元素损失。选定微波功率为 1000W 考察了微波消解温度和时间对皮革样品消解效果的影响，结果表明，采用梯度升温程序更有效快速消解皮革样品，具体消解程序见表 1。

表 1 微波消解仪消解程序

操作步骤	操作状态	时间 (min)	温度 (°C)	功率 (W)
1	升温	3	150	1000
2	保持	1	150	1000
3	升温	5	200	1000
4	保持	5	200	1000

2.2 ICP-AES 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，等离子体气、辅助气、雾化气流量的设置，蠕动泵转速的选择等条件。

2.2.1 元素分析谱线的选择

在 ICP-AES 分析中，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。选择各元素的分析谱线一般要遵循以下两个原则：一是选择的分析谱线不能受到其它选定谱线的干扰，二是选择的分析谱线应有较大的响应值（信背比高）。对每种待测元素选取 2-3 条谱线进行试验，通过测试混合标准溶液，按照以上两个原则，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。

2.2.2 ICP-AES 工作条件的选择

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 0.9kW~1.5kW 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 1.3kW 时，信背比开始下降，所以选择 RF 射频发生器发射功率为 1.3kW。

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待测溶液的吸入速率，增大辅助气流量，可以使得进入等离子体的待测分析物量增大，从而使光谱强度增强，但是过大的辅助气流量，将会稀释待测样品，试验选择辅助气流量为 0.2L/min。

2.3 干扰试验

光谱干扰和基体效应是电感耦合等离子体发射光谱法中最重要的干扰因素。通过选择合



适的分析谱线和扣除背景干扰可以有效的消除光谱干扰；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，实验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10种待测重金属元素的检测分析。因为皮革及其制品中重金属含量都很低，所以基本上不会存在共存金属离子的干扰。

2.4 线性范围和检出限

将混合标准溶液稀释成所需浓度，在选择的最佳仪器条件下进行测试分析，各个分析测试元素的线性范围、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 (ng/mL)
As	0.05~10	$y = -5.86 + 932.84x$	0.9995	10
Cd	0.02~10	$y = -3.16 + 29754.2x$	0.9998	5
Cr	0.05~10	$y = 4.35 + 19865.7x$	0.9999	5
Cu	0.05~10	$y = 2.46 + 2742.6x$	0.9992	5
Co	0.05~10	$y = -3.25 + 2659.4$	0.9994	5
Hg	0.05~10	$y = 2.65 + 3108.12x$	0.9993	10
Pb	0.04~10	$y = -3.64 + 624.32x$	0.9997	10
Sb	0.05~10	$y = -3.52 + 1042.92x$	0.9993	20
Se	0.05~10	$y = 3.52 + 702.25x$	0.9994	20
Ni	0.05~10	$y = 2.85 + 1852.42x$	0.9999	5

2.5 方法回收率和精密度

在选定试验条件及仪器分析条件下，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，进行加标回收率试验，每个浓度水平进行9次平行样试验，计算平均回收率。结果表明，方法的平均加标回收率在92.4%~106.8%之间。

对一阳性样品进行9次平行样分析测试，计算方法的精密度。该样品检测出铅、镉、砷、铜等重金属含量，实验结果表明，该方法的精密度号，其RSD值均小于6.4%。

2.6 样品分析

分别选取羊皮、牛皮、猪皮和牛皮鞋样品，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 3。

表3 样品分析结果 (mg/kg)

样品	As	Cd	Cu	Co	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	Ni
羊皮	0.16	0.26	0.23	0.36	0.74	0.084	0.19	0.36	0.052	0.32
牛皮	0.14	0.34	0.34	0.49	0.63	0.072	0.63	0.28	0.062	0.18
猪皮	0.21	0.28	0.28	0.46	0.72	0.065	0.52	0.25	0.035	0.34
牛皮鞋	0.13	0.32	0.56	0.76	0.65	0.056	0.48	0.34	0.048	0.42



3 结论

本研究采用微波消解处理方式处理样品,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10种重金属含量分析方法。借助微波消解法克服了常压下湿法消解操作繁琐、耗时、试剂消耗大等确定,优化了微波消解的时间、温度和功率,大大提高了样品处理的效率。在选择的最佳测试条件下,样品加标回收率在92.4%~106.8%之间,相对标准偏差小于6.4%。该方法具有操作简便、快速、试剂消耗少、灵敏度高、准确度高等优点,能快速、准确地测定皮革及其制品中10种重金属元素的含量。

参考文献

- [1] 周富春,郭 灏,刘鹏杰.成品革中重金属含量的研究[J].中国皮革,2007,36(19):55-58
- [2] 刘贵深,侯晓东,林少敏.鞋类皮革制品中有毒重金属的研究[J].广东化工,2012,39(10):119-120
- [3] 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
- [4] 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
- [5] 俞旭峰,华菡蓓.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
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 蒋小良.西部皮革,2012,34(8):36-40
- [9] 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
- [10] 钟 锋.ICP-AES法测定皮革中七种重金属元素[J].皮革与化工,2012,29(3):29-31
- [11] 赵 洋.微波消解-ICP-AES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
- [12] 张海娟,蒋小良,邓小文,等.ICP-AES测定皮革及其制品中的可溶性重金属含量[J].西部皮革,2012,34(12):27-30
- [13] 尹洪雷,戴金兰,毛树禄,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法在皮革检测中的应用[J].中国皮革,2007,36(9):45-47
- [14] 张 静,王亦军,王士霞.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定植物染发剂中的铅镉铜[J].分析测试技术与仪器,2010,16(4):218-222



微波消解-ICPOES 法测定六种豆类中的矿物质组成

杨理，孔德川

(河南科技学院实验中心，河南新乡，453003)

摘要：应用微波消解法对豆类消解过程进行优化，并采用电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）测定了 19 种矿质元素的含量。结果表明：19 种矿质元素的检测限低于 0.0998mg/Kg，相对标准偏差为 1.01%~5.02%，加标回收率为 90.89%~104.55%。研究表明，选用的豆类中含有丰富的人体营养所需的矿物质。采用微波消解 ICP-OES 法检测矿质元素含量具有环境污染低、快速、检测结果准确等优点，能够满足豆类样品的检测要求。结果证明这六种豆类产品是 K、P、Mg、Ca 元素的良好来源。本研究旨在给人们提供重要的参考价值，使人们能够根据个体差异通过调整饮食来补充不同的矿物元素。

关键词：豆类；矿质元素；微波消解；ICP-OES

1 引言

矿质元素尽管在人体内只占4-6%，但在饮食方面起着至关重要的作用。在世界上，膳食中的矿物元素在预防一些疾病的重要性越来越受到人们的关注。主要矿物元素是细胞结构的组成成分，具有维持基础代谢、调节水分及酸碱平衡的功能。最初研究显示，人和动物合理摄入矿物元素，如钠、钾、镁、钙、锰、铜和锌可以减少个别危险因素，包括这些相关的心血管疾病。许多矿物离子被认为是植物必需的营养元素，直接参与植物中有机化合物的合成。其中，钾、磷、钙、镁和钠是定量研究中最重要的一部分，并被推荐用于成分分析。近来，豆类因为一些原因在改善人类饮食营养方面越来越重要。豆类的蛋白质含量、矿物质离子浓度等远高于平均水平。所以，豆类制成的面粉是食物中矿质的一个良好来源。因此，它非常有利于调整体内矿质元素缺乏引起的代谢疾病。

传统的消化方法表明，干灰化法和湿法在样品消化过程中存在缺点。由于挥发性元素的损失，前处理过程中的污染以及消解不完全，在马弗炉中进行干式灰化和用酸溶解残留物的方法没有被广泛应用于元素分析。而用各种组合的强酸进行湿化耗时耗力。近些年来，微波消解法已成为更为常见的国际消化方法。它有很多优势，比如消解快速，效果良好，简单、安全，易于控制，蒸发损失低，可多个样品消化，重现性好。现代分析仪器如原子吸收光谱法(AAS)和原子发射光谱法(OES)被广泛用于样品元素含量的测定。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)是测定矿物元素中最常用的技术，它能够在比较宽的线性范围和相对较低的检测限的条件下进行多种元素快速检测。因此，本研究的目的在于结合微波消解，ICP-OES检测的技术，建立一种快速、同时测定不同豆类产品的19种矿物元素含量的方法。



这也有助于对不同的豆类检查样本进行膳食信息评估。

2 实验部分

2.1 仪器与工作条件

Optima 2100DV电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司), MARS 微波消解仪(美国CEM公司)。

工作条件:射频功率1.3KW, 辅助气流量(Ar):0.2L/min, 冷却气流量(Ar):15.0L/min, 载气流量(Ar):0.6L/min。

微波消解的工作条件见表1。

2.2 材料

实验中所用的豆类样品是从中国新乡市农贸市场购买的, 包括: 黑豆、红豆、大豆、青豆、绿豆和豇豆, 并由刘本国博士(中国, 新乡, 河南科技学院, 食品科技学院)验收。

2.3 试剂和标准溶液

硝酸(优级纯, 郑州派尼化学试剂厂), H_2O_2 (分析纯, 深圳市永盛化工有限公司), 混合标准储备溶液: 钠、钾、铜、铁、锌、锰、钙、镁、铝、硒、硼、和钡的浓度为 $1000\mu\text{g/mL}$, 铬、铅、镍、砷和镉的浓度为 $100\mu\text{g/mL}$ (德国默克公司)。

$50\mu\text{g/mL}$ 的磷标准储备溶液: 准确称取 0.2195g 磷酸二氢钾, 于 105°C 下干燥2小时, 然后加入 400mL 去离子水和 5.0mL 的硫酸(防止霉菌生长)。最后将混合液加入到 1000mL 容量瓶中, 用去离子水定容至 1000mL 。

2.4 标准溶液的配制

用2%的硝酸逐级稀释标准储备液。混合标准溶液中的钠、钾、铜、铁、锌、锰、钙、镁、铝、硒、硼、和钡分别配制成以下6个不同浓度: $0.00, 0.5, 1.00, 2.00, 4.00$ 和 $8.00\mu\text{g/mL}$ 。标准溶液中的铬、铅、镍、砷和镉液各需配制成以下6个不同浓度: $0.00, 0.25, 0.5, 1.00, 2.00$ 和 $4.00\mu\text{g/mL}$ 。磷标准溶液需配制成 $0.00, 5.00, 10.00, 15.00$ 和 $25.00\mu\text{g/mL}$ 5个不同浓度。

2.5 样品的处理和测定

用去离子水清洗样品后, 置于微波炉中干燥。用高速万能粉碎机磨成粉状放入自封袋内, 备用。分别将每种豆类的准确称取 0.5g (精确至 0.0005g)放入到消化罐中, 并加入 10ml 的浓硝酸和 2ml 的过氧化氢冷却一段时间后, 放入微波消解仪中按表1程序消解。待样品被消解后, 将消解液转移到烧杯中, 在加热板上 180°C 加热赶酸。赶酸后的溶液冷却后, 转移入 25ml 容量瓶中, 用2%的硝酸定容至刻度。待测。

3 结果与讨论

3.1 微波消解条件的优化

众所周知, 不但测定这些豆类中的矿物元素含量非常重要, 在预防重金属中毒研究中建



立可靠的分析方法也是一个关键步骤。例如，仅简单采用一个封闭的加压消化系统，没有对试剂的类型和用量、加热温度和工艺进行优化，将无法提供准确和精确的结果。因此，在本研究中，采用ICP-OES法测定前文提到的豆类中的矿物元素，同时探讨了微波消解法消解豆类的优化条件。

对许多元素来说，用微波消解法进行测定的回收率高，然而，样品消解液的选择也十分重要。开始，实验选用了硝酸和高氯酸溶液（12:2）作为消解液，但它并不能将原材料消解完全。即使优化实验条件，所有豆类消化方法的结果仍有轻微沉淀残留。在随后实验中，采用过氧化氢代替高氯酸，当HNO₃: H₂O₂（V: V）的比值为12:2时，显示消化完全。此外，实验对运行功率，升温时间，运行温度，微波消解的保持时间也进行了优化。微波消解的最佳条件见表1。

表1 微波消解的运行参数

步骤	功率 (W)	升温时间 (min)	运行温度 (°C)	保持时间 (min)
1	800	4	130	5
2	800	3	160	7
3	800	5	210	20

3.2 检测波长、线性关系和检出限

表2 ICP-OES法测定元素的波长、标准曲线和检测限

元素	回归方程 ^a	相关系数 (r)	检出限 (µg/mL)	波长 (nm)
Na	Y=2099814X-19368	0.999274	0.0953	589.62
K	Y=756801X-74418.5	0.999392	0.0804	766.514
As	Y=778.1X+6.7	0.999724	0.0950	193.69
Se	Y=1191X+81.1	0.999476	0.0999	196.02
P	Y=6439X+3221.7	0.999812	0.0998	213.63
Zn	Y=156356X+301.6	0.999899	0.0090	213.85
Pb	Y=4829X+81.7	0.999901	0.0850	220.35
Cd	Y=61897X+30.2	0.999912	0.0185	226.50
Ni	Y=27588X+333.1	0.999976	0.0225	231.60
B	Y=92891X+2.9	0.999924	0.0195	249.69
Mn	Y=184265X+5122.4	0.999891	0.0050	257.61
Fe	Y=170673X+1587.8	0.999991	0.0095	259.93
Cr	Y=27148X+240.9	0.999898	0.0145	267.71
Mg	Y=2782X+230.1	0.999967	0.0555	279.07
Be	Y=3408678X+35899.9	0.999486	0.0084	313.06
Ca	Y=20548X+9857.2	0.999332	0.0529	317.93
Cu	Y=47612X+1698.1	0.999995	0.0082	324.75
Al	Y=23575X+478.9	0.999987	0.0783	396.18
Ba	Y=218185328X-119801.1	0.999991	0.0062	455.4

^aY-灵敏度 (cps) ;X-化合物浓度 (µg/mL)。



选择光谱干扰少谱线进行检测。在上述优化分析条件下采用ICP-OES法研究所有分析元素的线性关系和检出限。使用一系列的多元素标准溶液得到的标准曲线，检出限的计算公式为 $3SD/b$ （SD为连续测定11次空白强度值的标准偏差；b为曲线的斜率）。得到分析元素的浓度和对应灵敏度之间具有良好的线性关系。由ICP-OES法计算得到的回归方程，相关系数(R)及检测限见表2。

3.3 精确度和回收率实验

为确保实验的精确度和准确性,选择绿豆样品进行精确度和回收率检测，每个样品做五个平行。相对标准偏差（RSD）在1.01%~5.02%之间，回收率在90.89%~104.55%之间（见表3），证明了这种方法准确、可靠。

表3 精确度和回收率的测定方法， $\mu\text{g/mL}$ ，n=5

元素	本底值	RSD (%)	加标量	加标试样测定值	回收率(%)
Na	517.25	2.09	100.00	615.71	98.46
K	18508.33	1.37	200.00	18708.87	99.87
As	ND	2.99	0.50	0.47	93.27
Se	7.75	2.01	5.00	12.29	90.89
P	5656.66	1.57	200.00	5865.76	104.55
Zn	45.08	1.01	10.00	55.25	101.69
Pb	24.66	5.02	10.00	35.14	104.78
Cd	ND	1.97	0.50	0.49	98.12
Ni	12.58	1.88	10.00	22.28	97.03
B	151.00	2.12	50.00	202.60	103.21
Mn	24.58	1.67	10.00	34.44	98.61
Fe	112.83	1.49	50.00	162.59	99.52
Cr	2.83	2.96	2.00	4.88	102.67
Mg	2541.66	1.79	200.00	2738.14	98.24
Be	4.50	1.48	2.00	6.56	102.97
Ca	1988.33	2.52	200.00	2185.71	98.69
Cu	20.33	3.59	10.00	30.01	96.82
Al	171.83	3.76	50.00	220.70	97.75
Ba	3.33	1.87	2.00	5.41	103.79

N.D: 未检出

3.4 六种豆类的矿物元素含量

豆类不仅需要维持自身正常生长的营养物质，且能够选择性地吸收和积累对人体有益的一些矿质元素，它们是预防和控制疾病的重要的基本物质。表4列出不同豆类中的一些矿质元素的含量，结果显示，其中六中豆类均含有丰富的矿质元素，钾、磷、钙、镁、钠、铝、铁、锰、锌、铜、硼是所有豆类中主要的矿质元素，钡、铍、铬、镍、硒和铅含量较低，且不含铬。另外，在黑豆、绿豆和大豆中并不能确定有砷的存在。

较多的矿质元素由于它们的促氧化活性和健康效益引起人们的兴趣。钾含量在大多数情



况下较高，其范围在12183.33 $\mu\text{g/g}$ （绿豆）到18508.33 $\mu\text{g/g}$ （青豆）之间。磷含量范围在3535.83 $\mu\text{g/g}$ （黑豆）到6480.83 $\mu\text{g/g}$ （大豆）之间。研究发现钙含量较高，介于365.41 $\mu\text{g/g}$ （绿豆）到2670.00 $\mu\text{g/g}$ （大豆）之间。镁含量在1290.83 $\mu\text{g/g}$ （绿豆）到2541.66 $\mu\text{g/g}$ （青豆）。钠和铝的含量变化同样不等，分别从259.00 $\mu\text{g/g}$ 和48.16 $\mu\text{g/g}$ （大豆）到629.19 $\mu\text{g/g}$ 和159.24 $\mu\text{g/g}$ （豇豆）。铁含量为53.91 $\mu\text{g/g}$ （红豆）到159.16 $\mu\text{g/g}$ （豇豆）。锰含量为9.91 $\mu\text{g/g}$ （绿豆）到36.83 $\mu\text{g/g}$ （大豆）。锌含量28.33 $\mu\text{g/g}$ （红豆）到52.75 $\mu\text{g/g}$ （大豆）。铜含量介于14.41 $\mu\text{g/g}$ （绿豆）到29.62 $\mu\text{g/g}$ （豇豆）之间。硼含量在35.91 $\mu\text{g/g}$ （红豆）到151.00 $\mu\text{g/g}$ （青豆）之间。值得注意的是，微量矿物元素不仅对人体营养重要，对植物营养也同样重要，像铍，铬，硒，镍。研究发现铍含量在所有进行分析的豆类中所占比例很小，从4.28 $\mu\text{g/g}$ （豇豆）4.50 $\mu\text{g/g}$ （青豆）。铬元素在六种豆类中的含量类似，但红豆中的铬元素的平均浓度最低，为1.5 $\mu\text{g/g}$ 。六种豆类中硒和镍的含量有很大差异。可能由于生长条件条件和地理环境的变化，在一些豆类中能检测到某些重金属元素，如铅，钡，砷。铬在所有豆类中没有被发现。Özcan测定了大豆中的铝、硼、钙、铬、铜、铁、钾、镁、锰、钠、镍、磷和锌的含量，发现钾、磷、钙、镁、钠含量高于其他元素。我们的研究发现，钠和铬浓度均低于他们发表的大豆中的元素含量，磷、锌、锰、镍、镁、钙、铜的含量高于他们的研究结果，但铝、铁、钾的水平与之相似。

表4 不同豆类的矿物质含量 ($\mu\text{g/g}$)

元素	黑豆	红豆	大豆	青豆	绿豆	豇豆
Na	299.91	319.5	259	517.25	348.91	629.19
K	13725	12208.33	18097.82	18508.34	12183.33	12731.16
As	ND	1.83	ND	ND	2.25	3.33
Se	6.33	2.83	4.66	7.75	3.25	1.71
P	3535.83	4022.5	6480.83	5656.66	3763.33	3895.54
Zn	30.08	28.33	52.75	45.08	34.75	36.81
Pb	6.91	7.75	5.75	24.66	5.66	6.16
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	15.16	6.16	14.08	12.58	1.83	3.42
B	74.75	35.91	56.75	151	70.58	123.8
Mn	23.83	11.75	36.83	24.58	9.91	16.35
Fe	81.33	53.91	75.83	112.83	74.83	159.16
Cr	2.16	1.5	2.16	2.83	2.58	2.14
Mg	1865	1336.66	2410.83	2541.66	1290.83	1434.07
Be	4.41	4.33	4.33	4.5	4.33	4.28
Ca	2553.33	1075.83	2670	1988.33	365.41	609.5
Cu	14.75	19.08	21.41	20.33	14.41	29.62
Al	115.41	50	48.16	171.83	94.75	159.24
Ba	9.41	4.16	7.75	3.33	1.83	2.56



4 结论

ICP-OES是测定豆类样品中矿物元素的简单而精确的方法。从营养学角度看,青豆富含钾、镁、铝、硼、铅和铍等矿物元素。大豆含有大量的磷、锰和钙。黑豆富含镍而豇豆含有丰富的钠、铁和铜。

参考文献

1. M. M. Saleh-e-in, A. Sultana, M. A. Hossain, M. Ahsan and S. K. Roy, Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 43, 483 (2008).
2. J. C. Fleet, R. Replogle and D. E. Salt, Journal of Nutrition, 141, 512 (2011).
3. W. Sauer, M. Cervantes, J. Yanez, B. Araiza, G. Murdoch, A. Morales and R. T. Zijlstra, Livestock Science, 122, 162 (2009).
4. F. M. Gemma, N. A. Ana, P. B. Roberto and G. Eliseo, American Journal of Clinical Nutrition, 84, 762 (2006).
5. C. P. Sanchez-Castillo, P. J. S. Dewey, A. Aguirre, J. J. Lara, R. Vaca, P. L. Barra, M. Ortiz, I. Escamilla and W. P. T. James, Journal of Food Composition and Analysis, 11, 340 (1998).
6. L. Aleksieva, N. Daskalova and S. Velichkov, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 57, 1339 (2002).
7. N. Bahramifar and Y. Yamini, Analytica Chimica Acta, 540, 325(2005).
8. P. Liang, B. Hu, Z. C. Jiang, Y.C. Qin and T. Y. Peng, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16, 863 (2001).
9. Q. H. Yan, L. Yang, Q. Wang and X. Q. Ma, Journal of Saudi Chemical Society, (In press).
10. L. M. Gaetke and C. K. Chow, Toxicology, 189, 147 (2003).
11. J. Kováčik, B. Klejdus, J. Hedbavny, R. Stork and M. Backor, Plant Soil, 320, 231 (2009).
12. S. Bastida, M. P. Vaquero, M. Veldhuizen and F. J. Sánchez-Muniz, Acta Paediatr, 89, 1201 (2000).
13. M. Ozcan, Grasas Y Aceites, 57, 211 (2006).
14. I. Hussain, M. U. R. Khattak, F. A. Khan, I. U. Rehman, F. U. Khan and F. U. Khan, Journal of the Chemical Society of Pakistan, 33, 495 (2011).
15. R. Perween, M. Mumtaz, Qamarul-Haque and T. Mehmood, Journal of the Chemical Society of Pakistan, 33, 313 (2011)
16. T. Mahmud, R. Rehman, S. Ali, J. Anwar, A. Abbas, M. Farooq and A. Ali, Journal of the Chemical Society of Pakistan, 33, 339 (2011).



电感耦合等离子体发射光谱法同时测定山东地方特产水果中Ca、Fe、Zn元素含量

毛江胜, 陈璐, 赵平娟, 张丙春, 范丽霞

(农业部农产品质量安全风险评估实验室(济南), 山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 济南 250100)

摘要: 采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法对山东地方特产水果中Fe、Ca、Zn三种主要营养元素含量进行了同时测定,对山东水果中有益元素含量及当地重金属污染情况进行了考察,并进行回收率实验,建立了简便、快速、准确稳定、成本低的测定水果中金属元素的分析方法。

关键字: 微量元素; 湿法消解; ICP-OES; 水果

引言

在人类的生命活动中,化学元素尤其是微量元素^[1,2],与人体健康息息相关。目前,已知自然界中的90多种化学元素中,在人体内就含有60多种,其中一些如C、H、O、N、P、K、Ca等占人体总重量的99.195%,称为人体必须的宏量元素,其余的Cu、Zn、Fe、Mn等称人体中的微量元素^[3]。人体中的微量元素又分为必须的微量元素(如Fe、Zn、Mn、I、Sn等)和有害元素(如Pb、Hg、Cd等)。

水果是人们生活中不可缺少的食物之一,含有大量人体必需的微量元素,然而由于生长过程中的一些污染,使水果中可能含有有毒有害元素。因此,水果中各种微量元素的检测对人类的健康具有重要的意义。电感耦合等离子体发射光谱法^[4,5](ICP-OES)由于分析速度快、各元素间干扰小、标准曲线的线性范围宽,一次进样多种元素同时测定等优点,被广泛的应用于化学、分析、医药^[6,7]、地质、食品^[8,9]等科学领域。本文采用传统湿法消解与ICP-OES结合的方法,对水果中3种主要营养元素含量进行了测定,该方法的准确性高,成本低,较适合快速测定元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(Optima5300DV,美国PerkinElmer)。1.000 0 mg/L Fe、Ca、Zn标准贮备液(国家标准物质中心提供);HNO₃、HClO₄为优级纯;标准溶液介质为5% HNO₃、HClO₄(v/v 7:1);超纯水;高纯氩气。

标准溶液配制

配置标准储备液:分别配置5.0 mg/L的Fe、Ca、Zn混合标准储备溶液,配置标准使用



液: 0.5、1.0、5.0 mg/L 并用 1% 硝酸定容。

1.2 分析步骤

1.2.1 样品采集

山东省地方特产水果样品:1)寿光绿光苹果(寿光市); 2)上林大樱桃(临朐县); 3)蓬莱苹果(蓬莱市); 4)五井柿饼(临朐县); 5)高庄芹菜(莱芜市); 6)青州银瓜(青州市); 7)高青桑葚(高青县); 8)许营西瓜(聊城市); 9)荣成蜜桃(荣成市); 10)都克蓝莓; 11)北陆蓝莓; 12)喜来蓝莓。

1.2.2 样品处理

1.2.2.1 样品清洗和称量

将采集后的样品带皮用去离子水清洗。表皮水分略干后, 其中将苹果、蜜桃的果皮和果肉分离后取足量果肉分别放于不同的烧杯中, 捣碎; 桑葚、蓝莓直接置于两个烧杯中, 捣碎; 将银瓜、樱桃去皮和籽后放于烧杯中捣碎; 西瓜取瓜瓤、芹菜去掉叶片, 放于烧杯中, 捣碎。

1.2.2.2 湿法消解处理样品

称量鲜样品 5 g 于小烧杯中, 加入混合酸(硝酸+高氯酸=4+1) 15~25 mL, 放于加热板加热消解, 待酸液过少, 还未消化完全时, 再补加少量混合酸, 继续消化, 直至白色烟雾下沉, 溶液澄清透明为止。待酸液接近 2-3mL 时, 用去离子水转移到 25 mL 容量瓶中定容, 摇匀, 待测定。

1.3 仪器工作条件

高频功率 1.00kW、等离子气流量 15.0 L/min、辅助气流量 0.2 L/min、雾化气流量 0.80 L/min、泵流量 1.5mL/min、水平炬管。

1.4 含量测定

以 1% 硝酸作参比溶液, 校正各元素的标准曲线。以制备空白作参比, 测试样品中各元素的含量。每个元素选择多条分析谱线进行测定, 选择最佳分析谱线, 作为最终测定结果(见表 1)。

表 1 元素分析线波长
Tab.1 Wavelength of elemental analysis line

元素	分析线波长/nm
Zn	206.200
Fe	238.204
Ca	317.933

2 结果与讨论

2.1 测定结果

表2为湿法处理得到的水果中各元素含量值, 从结果可以看出, 加热板湿法消解的水果所检测的各元素的含量大部分都略低于微波消解的水果所检测的含量。结果表明, 传统的湿法消解在加热过程中容易造成一定程度的挥发或流失。而微波消解过程中由于聚四氟乙烯消



化罐的密闭性比较好, 样品流失的很少, 样品消解的较完全, 所得的结果比较令人满意。

表2 湿法消解测定结果

Tab.2 Result of wet digestion(mg/kg)

元素	寿光 绿光 苹果	上林 樱桃	蓬莱 苹果	五井 柿饼	高庄 芹菜	青州 银瓜	高青 桑葚	许营 西瓜	荣成 蜜桃	都克 蓝莓	北陆 蓝莓	喜来 蓝莓
Zn	0.49	1.06	1.6	3.38	5.24	1.74	0.83	12.24	1.1	6.34	12.42	1.78
Fe	1.88	1.19	2.8	22.37	38.77	0.6	8.37	10.23	5.7	20.02	12.3	9.64
Ca	42.7	115.3	35.8	439.1	499.6	185.6	306.8	268.1	54.5	293.7	287.7	157.2

2.2 精密度

将蓬莱苹果溶液平行测定11次, 计算相对标准偏差来确定该方法中各元素的精密度, 结果见表3。从结果可以看出, 各元素的精密度较好, 均在2%左右。

表3 方法的精密度

Tab.3 Precision of the method

元素	Zn	Fe	Ca
RSD/ %	1.85	2.01	1.74

2.3 检出限

进空白溶液11次, 根据11次测定结果计算出标准偏差, 以3倍标准偏差作为仪器检出限, 以5倍标准偏差值作为定量分析最小值, 各元素的检出限为: Zn: 0.2 $\mu\text{g/L}$; Fe: 0.3 $\mu\text{g/L}$; Ca: 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 回收率实验

为了进一步评价方法的准确性, 进行了试样的回收率实验。采用国家标准物质中心的基准标样配制标准校正溶液, 称量5g蓝莓样品后, 即加入5.0 ppm混合标准溶液1 mL, 按湿法消解, 测定Fe、Ca、Zn回收率, 结果如表4。从结果可以看出, 各元素的回收率均在90%~110%之间, 回收较好, 结果准确。

表4 苹果湿法消解回收率

Tab4 Recovery of apple by wet digestion

元素	未加标测定值 (mg/kg)	加标测定值 (mg/kg)	回收率/%
Zn	1.21	2.22	101
Fe	2.46	3.48	102
Ca	34.8	35.80	100

3 结论

利用湿法消解与ICP-OES结合的方法可以准确有效的对水果中几种主要的营养微量元素进行同时测定。利用此法对山东地区部分特色产品水果中多种微量营养元素含量进行了分析, 可以了解山东地区水果中有益元素含量及当地重金属污染情况。



锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂中镍、钴、锰、锂同时测定研究

徐金玲

(湖南长远锂科有限公司, 湖南 长沙 410205)

摘要: 研究了采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 同时测定镍钴锰酸锂中的主成分镍、钴、锰、锂的方法, 实现了样品经过溶解稀释一定倍数后, 主含量镍、钴、锰、锂可以利用 ICP-OES 同时检测, 同时还可以满足其他的检测需求, 缩短了分析周期, 降低了检验成本, 提高了工作效率。各元素的相对标准偏差 < 1%, 回收率在 98.0%~102.8% 之间, 表明该方法有较好的精密度和准确度, 适用于规模化生产中的质量控制分析。

关键词: 正极材料, ICP-OES, 镍、钴、锰、锂, 同时测定

引言

可工业化生产的锂离子二次电池正极材料主要是由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 三类材料组成。三类材料虽各具优势, 但都存在固有缺陷。针对以上三类材料, 通过大量掺杂研究发现, 利用镍、钴、锰三种元素组合的三元材料, 可协同作用, 发挥三类材料的综合优势, 新材料具有比容量高, 放电电压范围宽, 电化学性能稳定, 安全性能好等优点, 有着广阔的市场前景。

目前, 测定三元材料中镍、钴、锰、锂含量的方法中, 镍、钴、锰大都采用化学分析法测定^[1-3], 但测定方法采用了对人体和环境危害极大的剧毒物质 KCN, 且操作过程十分繁琐, 要消耗大量的人力和物力, 不适合多批次样品的分析。有采用原子吸收光谱法 (AAS) 测定的^[4], 此方法需要镍、钴、锰分别单独测定, 测定周期长, 不利于工作效率的提高, 且都没有涉及到锂的分析。有采用 ICP-OES 单独测定锂含量的^[5], 但内容不全面, 没有涉及镍、钴、锰的测定。

本研究通过一次溶解样品, 稀释一定的倍数, 利用 ICP-OES 所具备的多元素同时检测的能力, 同时测定镍、钴、锰、锂主含量, 采用内标法消除由于标准溶液、样品的物理性质不同雾化效率不同的影响。而且不需要重复对样品进行溶样处理, 还可以满足其他检测的需要, 母液可以直接利用 ICP-OES 来检测杂质元素, 也可以分取一定体积用来进行金属总含量 (镍、钴、锰) 的测定, 这样实现了一次溶样, 杂质元素和主含量都可以利用 ICP-OES 检测, 缩短了分析周期, 降低了检验成本。实验结果表明, 该方法简便易行, 具有很好的准确度和精密度, 是镍钴锰酸锂的有效检测方法, 适用于规模化生产中的元素含量分析。

1. 实验部分



1.1 仪器及工作条件

1.1.1 仪器:

美国 PerkinElmer 公司的电感耦合等离子发射光谱仪 (Optima 2000DV 型)。

1.1.2 工作条件: 见表 1

表 1 仪器工作条件

功率 (W)	冷却气流 (L/min)	辅助气流 (L/min)	流量 (L/min)	雾化气流量 (L/min)	提升量 (mL/min)	观测高度 (mm)	观测方式	重复测定次数
1300	15	0.2		0.8	1.25	15	径向	三次

1.2 试剂与溶液

1.2.1 盐酸: 优级纯

1.2.2 硝酸: 优级纯

1.2.3 纯水: 电阻率为 18.2 MΩ.cm

1.2.4 镍标准贮备溶液: 1000 μg/mL, 国家钢铁材料测试中心

1.2.5 锰标准贮备溶液: 1000 μg/mL, 由国家钢铁材料测试中心
1.2.6 钴标准贮备溶液: 1000 μg/mL, 由国家钢铁材料测试中心

1.2.7 钇标准贮备溶液: 1000 μg/mL, 由国家钢铁材料测试中心

1.2.8 锂标准贮备液, 1000 μg/mL, 核工业北京化工冶金研究院

1.2.9 钇标准溶液: 50 μg/mL, 取 0.5mL 钇储备液 (1.2.7) 于 100mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸定容至刻度。

1.2.10 混合标准溶液: 根据实际样品溶液的浓度, 配置了一组混合标准溶液。

1.3 试验方法:

准确称取待测样品 $\text{Li}_6\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 0.2000 g (精确至 0.0001g) 于 100 mL 烧杯中, 用少量纯水润湿, 加入 10 mL 盐酸 (1.2.1), 在电热板上加热直至样品完全溶解, 待溶液浓缩至 5 mL 左右时, 取下冷却后转入已加入 2 mL 钇标准溶液 (1.2.9) 的 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。此为母液 A 溶液, 分取 1.0 mL A 溶液, 加入到 100mL 容量瓶中, 此容量瓶中预加 5mL 硝酸 (1.2.2), 和 2 mL 钇标准溶液 (1.2.9)), 加水稀释至刻度, 摇匀, 此为 B 溶液。启动 ICP-OES, 点燃等离子体 30 分钟后, 调试好等离子体光谱仪及其附件的各种测量条件, 将 B 溶液与标准溶液同时进行测定。同时随样品做空白试验。

2.结果与讨论

2.1 称样量

根据 ICP-OES 的特点, 试液中盐量增加, 粘度相应增加, 导致雾化效率降低, 而且盐量大不利于进样系统的维护, 同时考虑到称量的误差和实验操作等实际情况, 本实验样品称



取量为 0.2000g。

2.2 样品的溶解

电池粉末样品一般采用酸进行溶解，硫酸、磷酸由于其粘度大，会影响雾化效率而通常很少用，最常用的酸为盐酸、硝酸，分别考察了二种酸及其不同用量的溶样情况。结果表明，用 10mL 盐酸可以完全溶解样品。本着操作简便，减少环境污染，节约试剂消耗的原则，采用 10 mL 盐酸溶解样品。在溶样过程中，还要注意控制好加热温度和时间，温度过高加热时间短都不利于样品充分溶解，而且还容易造成样品飞溅而损失，直接影响测量的准确性。

2.3 分析线的选择

由于镍、钴、锰、锂是主成分，待测液是母液稀释 100 倍而成，所以镍钴锰酸锂中的杂质成分（如铜，铁，镁，钠，钙）在待测液中的浓度很低，它们对镍、钴、锰、锂的干扰可以忽略不计，主要的光谱干扰来自镍、钴、锰、锂之间的相互干扰。在高含量成分的测试中，采用径向观察模式并优先选择次灵敏线，可以防止信号强度太大而溢出现象。通过对各个元素 2~3 条谱线的观察和比较，综合谱线强度，稳定性和干扰情况，最终选择的谱线见表 2。

表 2 各元素分析谱线

元素	镍	钴	锰	锂
分析波长 (nm)	227.022	238.892	294.920	610.362

为了考察所选谱线的相互干扰情况，配置几份与待测液浓度相当单标溶液，先检测在 HNO₃ 介质中各待测元素的强度值，以此为对照分别检测各待测元素在元素谱线处的强度值，结果见表 3

表 3 共存元素相互干扰情况

干扰元素溶液	元素谱线强度值			
	Ni	Mn	Co	Li
5%HNO ₃	259.7	110.0	50.8	-9545.5
5%HNO ₃ +Ni(5.0μg/mL)	12478	109.0	54.6	-9429.0
5%HNO ₃ +Mn(5.0μg/mL)	267.0	303098.6	61.7	-8714.8
5%HNO ₃ +Co(5.0μg/mL)	263.2	100.8	92279.5	-8508.4
5%HNO ₃ +Li(2.0μg/mL)	287.9	126.36	71.3	422378.1

由上表可知，所测元素谱线不存在相互干扰。

2.4 酸度的影响

为了防止金属离子的水解，待测液要保持一定的酸度，但酸度对元素谱线强度有影响。实验考察了不同的酸度下谱线的强度，结果见图 1。由图 1 可见，随酸度增加，谱线强度略有下降，在 25% 又略有上升，所以综合考虑，酸度选择 5%HNO₃ 为宜。

2.5 内标法的应用

由于溶液的物理和化学性质的不同，会给实验带来误差。另外实验过程中工作条件的微小变化（如温度和湿度）使得谱线强度有变化，也会有误差，而内标法，它是相对强度法，



即待测元素的强度值与内标元素强度值的比值,能校正这种由于温度和物理性质的差异带了的误差,减少实验过程中工作条件的变化对谱线强度的影响^[6],有效地提高分析准确度和精确度。对高含量的元素进行分析时,内标法的作用更为明显。综合考虑本实验选钪元素作为内标,内标元素的谱线为 371.029nm。

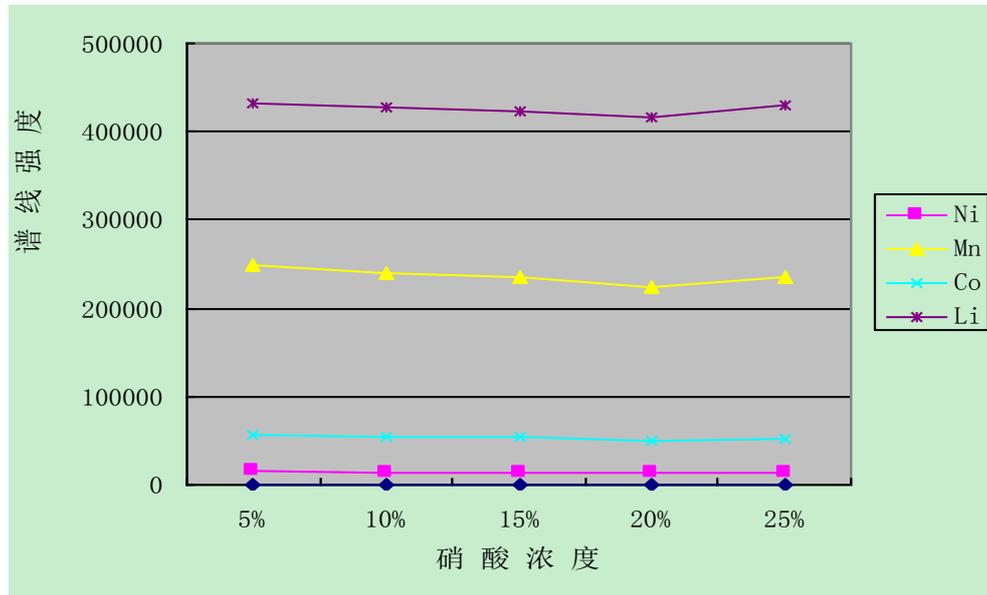


图 1 酸度对谱线强度影响

2.6 精密度实验

选取同一样品 $\text{Li}_6\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, 平行称取 8 份, 按照实验方法测定, 结果表明, 各元素的相对标准偏差 < 1%, 精密度符合日常检测要求。

2.7 准确度实验

按照实验方法, 分别在样品中加入不同含量的镍、锰、钴、锂标准溶液, 进行回收率实验, 测定结果见表 4。

表 4 回收率实验结果

元素	待测液含量 ($\mu\text{g/mL}$)	加入量 $\mu\text{g/mL}$	测定值 $\mu\text{g/mL}$	回收量 $\mu\text{g/mL}$	回收率/%
Ni	6.018	5.00	11.04	5.022	100.4
		10.00	15.87	9.853	98.5
Mn	3.334	2.00	5.391	2.057	102.8
		5.00	8.372	5.038	100.8
Co	2.358	2.00	4.385	2.027	101.4
		5.00	7.272	4.914	98.3
Li	1.401	1.00	2.407	1.006	100.6
		2.00	3.360	1.959	98.0

由上表可知, 镍, 锰, 钴, 锂回收率在 98.0%~102.8% 之间, 表明方法有很好的准确度。



3.结论

本研究是利用 ICP-OES 同时测定镍钴锰酸锂材料中的主成分镍、钴、锰，锂的含量，讨论了酸度的影响，谱线的选择，内标法应用等，该方法操作简便，结果可靠，可应用于镍钴锰酸锂材料中的主成分镍、钴、锰，锂的快速分析。

参考文献

- [1]刘平, 樊勇利.化学分析法测定 $\text{Li}\delta\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 中的镍、钴、锰含量[J].电源技术, 2008,32 (11) :796-798
- [2] 谭静进,吴开洪,张敏,等. $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中镍、钴、锰的快速测定[J].电池, 2012,42 (1) :50-53
- [3] 张玲, 陈平, 李丹. 化学分析法测定锂离子电池正极材料中的锰[J].电池, 2007,37 (6): 476-477
- [4]张玲, 陈平, 张涛, 等.锂离子电池正极材料中钴、镍、锰的测定[J].电池, 2005,35 (1):78-79
- [5]付小宁, 李红玲.用ICP-AES原子发射分析法测 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中Li离子含量[J].新乡学院学报, 2010, 27 (2): 34-35
- [6]朱明华.仪器分析[M].北京: 高等教育出版社, 2000

HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH



更加卓越的 ICP-MS 凝聚三重威力



NexION 300 ICP-MS

三锥接口, 三重四级杆, 三种工作模式。 NexION 300 ICP-MS具有使任何样本分析都变得合理和简化的卓越性能。三大技术特性让您获得前所未有的体验:

- 三锥接口 (3C): 与独特的三入口涡轮分子泵配合, 形成NexION强大的5级真空, 保障了同位素比值测量精度达到业界最高水平, 以及最好的长期稳定性。
- 三重四级杆串级ICP-MS (3Q): 第一重四级杆分开带电 (90度偏转) 与不带电粒子, 第二重四级杆分开单原子离子与多原子或多电荷离子干扰, 第三重四级杆分开待测量的各个离子。沙里淘金, 历久弥新。
- 三种工作模式 (3M): 标准模式、碰撞动能甄别 (KED) 模式、氧化或者还原反应质量甄别 (DBT) 模式, 彻底消除 10^9 以上的干扰。

NexION凝聚三重威力, 全心为您效劳。

珀金埃尔默仪器 (上海) 有限公司 欢迎咨询: 400 820 5046

欲了解更多信息, 请登录 www.perkinelmer.com.cn


PerkinElmer
For the Better



微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定大气颗粒物中的痕量金属元素

王燕萍

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 将微波消解法与电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 相结合, 对大气颗粒物中金属元素的微波消解条件及 ICP-MS 测定条件进行了优化研究, 建立了大气颗粒物中镉、钴、镍、铷、铈、锶、铍、铊及钼等痕量金属元素的测定方法。对方法的检出限进行了测定, 镉、钴、镍、铷、铈、锶、铍、铊、钼等金属元素的检出限分别为: 0.1、0.1、2、1、0.2、2、0.1、0.09、0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 对方法的精密度进行了测定, 各金属元素含量的相对标准偏差在 1.18%-7.81%之间; 对方法的准确度进行了测定, 质控滤膜及颗粒物参考物质中各金属元素含量测定值与参考值相符。并将该方法成功应用于 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、TSP 等实际样品中痕量金属元素的测定。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 大气颗粒物; 金属元素

引言

随着工业迅速发展, 大量污染物进入环境, 尤其是金属污染, 十分严重。大气颗粒物中金属元素的监测分析也越来越为人们所关注。目前, 大气颗粒物中镉、钴、镍、铷、铈、锶、铍、铊及钼等金属元素的测定方法主要有: 原子吸收光谱法^[1]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[2-3]、电感耦合等离子体质谱法^[4]等, 其中电感耦合等离子体质谱法以其灵敏度超高、线性范围宽、能多元素同时分析等显著优点得到越来越广泛的应用^[5-7]。本工作采用微波消解试样、电感耦合等离子体质谱法测定了大气颗粒物中的痕量金属元素。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪, MLS1200 型微波消解仪。

进口空白滤膜 (玻璃纤维); 进口质控滤膜及颗粒物参考物质; 多元素标准储备液 ($10.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 及内标准液 ($10.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。



氩气（纯度不低于 99.99%）。

试验用试剂均为优级纯，其中硝酸和盐酸必要时需经亚沸蒸馏。试验用水为超纯水。

硝酸-盐酸混合溶液（1+3+14）：需新鲜配制。

ICP-MS 洗涤空白溶液：0.5%(v/v)硝酸溶液。

1.2 仪器的工作条件

ICP-MS 工作条件：雾化气流量— $0.91\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ；透镜电压—6.75V；ICP 功率—1.1kW；相似极电压—1950V；脉冲级电压—1000V；检测器阈值—70mV；采样锥孔径：1.1mm；截取锥孔径：0.9mm。

微波消解条件：设定功率—1000W；消解温度— 200°C ；消解时间—15min。

1.3 试验方法

1.3.1 样品预处理

以进口玻璃纤维滤膜对大气中颗粒物进行采样。采用微波消解技术对采集的滤膜样品进行预处理，实验过程中，对消解温度、消解持续时间以及浸提时间进行了优化研究，最后确定预处理步骤如下。

取适量滤膜样品：大张 TSP 滤膜（ $20.3\text{cm} \times 25.4\text{cm}$ ）可取八分之一，小张圆滤膜（直径 90mm）取整张。用陶瓷剪刀剪成小块置于微波消解罐中，加入 10.0mL 硝酸-盐酸混合溶液（酸用量可适当增加），使滤膜浸没其中，加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为 200°C 、消解时间为 15min，开始消解。消解结束后，取出消解罐组件，冷却。取出消解罐，以试验用水淋洗内壁，加入约 10mL 试验用水，静置 30min 进行浸提，过滤，定容至 50.0mL，待测。

1.3.2 样品测定

表1 推荐使用及必须监测的同位素表

元素	质量
Cd	106,108,111 ¹⁾ ,114
Co	59 ¹⁾
Ni	60 ¹⁾ ,62
Rb	85 ¹⁾
Sb	121 ¹⁾ ,123
Sr	88 ¹⁾
Be	9 ¹⁾
Tl	203,205 ¹⁾
Mo	95,97,98 ¹⁾

分析每个样品前，先用洗涤空白溶液冲洗系统直到信号降至最低（通常约 30s），待分



析信号稳定后（通常约 30s）才可开始收集数据。测定样品过程中，质量数的选择应综合考虑丰度和干扰等因素，尽量选择丰度高、干扰少的质量数，必须对所有可能影响数据准确性的质量进行监控，以观察是否存在基体干扰。相关质量同位素建议详见表 1，表 1 中注¹⁾为推荐使用的同位素。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，需经稀释后重新测定。必须使用内标准品来修正仪器飘移及物理干扰。

2 结果与讨论

2.1 样品预处理条件的优化

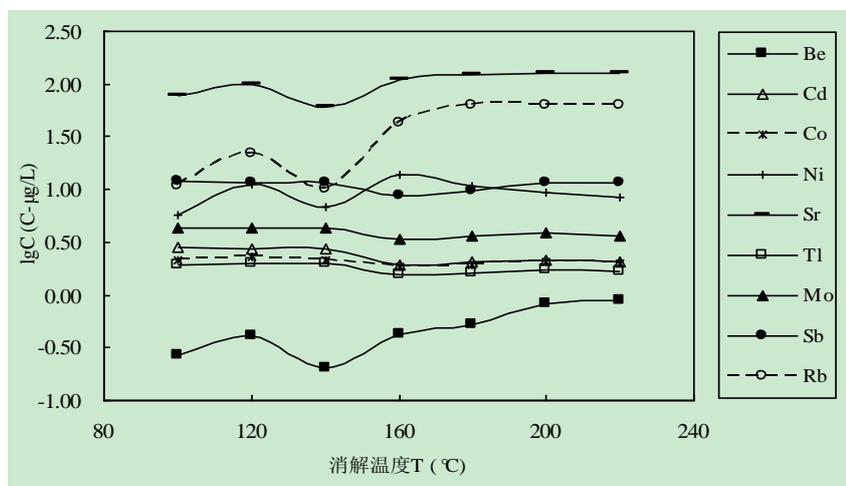


图 1 消解温度的优化

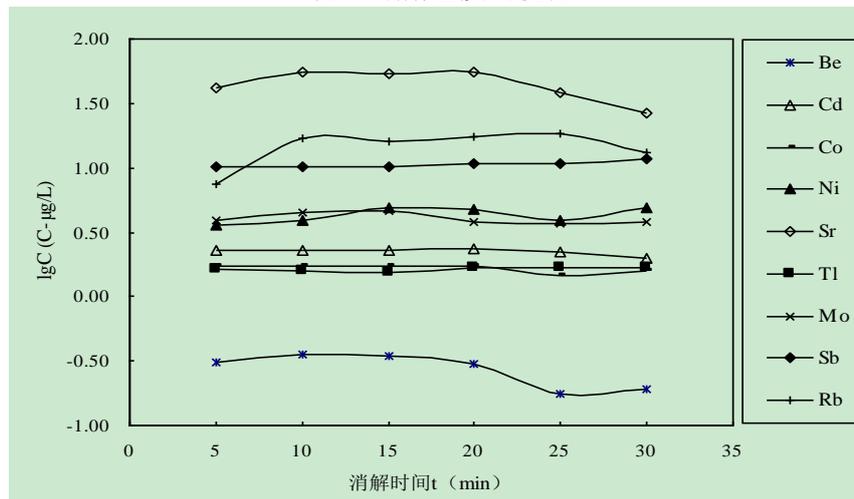


图 2 消解时间的优化

以采集的实际滤膜样品对微波消解条件进行优化，主要对消解温度、消解时间以及浸提时间等条件进行了研究。图 1—图 3 为所得结果。由图 1 中可以看出，部分元素（Sr、Rb、Be）含量随着消解温度升高总体乘上升趋势，且消解温度达到 200°C 时，元素含量趋于稳



定；其它元素（Sb、Ni、Mo、Cd、Co、Tl）含量随消解温度升高变化不大。综合考虑各元素情况，选定消解温度为 200℃。由图 2 中可以看出，Sr、Rb 的含量在消解时间为 10-20min 时达到最高值；Ni、Be 的含量在消解时间为 15-20min 时达到最高值；Mo 的含量在消解时间为 10-15min 时达到最高值；Sb、Cd、Tl、Co 的含量随消解时间增加变化不大。综合考虑各元素情况，并考虑到能源消耗的问题，选定消解时间为 15min。由图 3 中可以看出，Sr、Ni、Rb、Tl 的含量在浸提时间为 0.5h 时达到最高值；Be 含量随着浸提时间的增加起初含量变化不大，当增至 3h 时含量有所降低；Cd、Co、Mo、Sb 的含量随浸提时间增加变化不大。综合考虑各元素情况，选定浸提时间为 0.5h，即 30min。

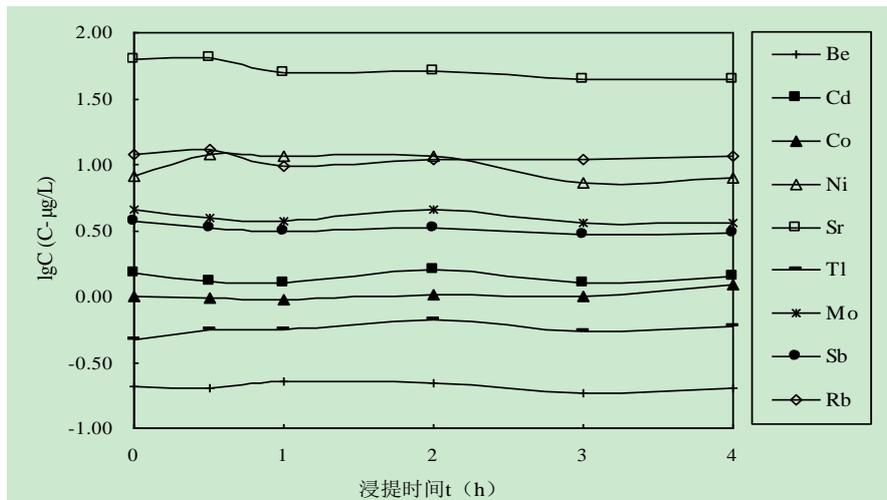


图 3 浸提时间的优化

表 2 方法的精密度

元素	测定值 $\text{m}/\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$						RSD(%)
	1	2	3	4	5	6	
Cd	29.4	28.8	29.4	30.7	29.3	29.2	2.16
Co	6.97	6.88	6.78	6.74	6.88	6.83	1.18
Ni	36.1	36.5	37.7	36.7	36.9	37.2	1.46
Rb	33.3	30.8	36.1	31.0	36.4	35.2	7.40
Sb	18.6	21.4	20.2	20.1	21.2	21.6	5.50
Sr	102	94.6	101	87.2	84.0	90.0	7.81
Be	0.595	0.646	0.632	0.577	0.702	0.605	7.13
Tl	0.798	0.817	0.854	0.840	0.854	0.877	3.37
Mo	7.66	7.62	7.75	7.29	7.62	7.48	2.15

2.2 校准曲线与检出限

于微波消解罐中依次加入一系列待测元素标准溶液，使最终定容体积为 50.0mL 时各元素浓度为：0、0.100、0.500、1.00、5.00、10.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。按样品预处理方法进行



预处理,用 ICP-MS 测定各元素的响应强度,绘制校准曲线。各元素校准曲线的相关系数 R 应不小于 0.999。按试验方法对 10.0mL 硝酸-盐酸混合溶液进行空白试验,根据平行测定的标准偏差,计算各金属元素的检出限 (3S),结果为: Cd— $0.1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Co— $0.1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Ni— $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Rb— $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Sb— $0.2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Sr— $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Be— $0.1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Tl— $0.09\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Mo— $0.5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 方法精密度试验

取一实际滤膜样品,均分成八等份,对其中 6 份进行平行测定,所得结果见表 2。由表中数据可以看出,各金属元素含量的相对标准偏差在 1.18%-7.81%之间。

2.4 方法准确度试验

按试验方法对质控滤膜和颗粒物参考物质进行了测定,结果见表 3、表 4。由表中数据可以看出,质控滤膜及颗粒物参考物质中各金属元素含量测定值与参考值相符。

表 3 质控滤膜测定结果

元素	参考值/ μg	测定值/ μg
Cd	7.35	7.65
Co	18.3	18.5
Ni	29.7	29.1
Sb	18.4	19.9
Sr	17.3	17.4
Be	0.730	0.864
Tl	1.28	1.22
Mo	15.9	15.1

表 4 颗粒物参考物质测定结果

元素	参考值 $\text{W}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定值 $\text{W}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Cd	75	73.6
Co	17.93	20.2
Ni	81.1	71.4
Rb	51	57.4
Sb	45.4	40.2
Sr	215	224

2.5 实际样品分析

依据《环境空气质量手工监测技术规范 HJ/T 194》,在不同地点分别采集了悬浮在空气中,空气动力学直径 $\leq 2.5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$)、 $10\mu\text{m}$ (PM_{10})、 $100\mu\text{m}$ (TSP)的颗粒物样品。 $\text{PM}_{2.5}$ 样品采样体积为 24m^3 、 PM_{10} 样品采样体积为 260m^3 、TSP 样品采样体积为 260m^3 。按试验方法



对实际样品进行测定，结果见表 5，表中结果为样品滤膜扣除空白滤膜数据后的数值。

表 5 样品分析

元素	PM _{2.5} /ng·m ⁻³	PM ₁₀ /ng·m ⁻³	TSP/ng·m ⁻³
Cd	2.06×10 ⁻²	8.62×10 ⁻²	9.12×10 ⁻²
Co	3.18	0.151	0.259
Ni	538	5.65	2.95
Rb	0.917	—	0.654
Sb	0.394	0.341	0.831
Sr	—	—	32.4
Be	—	—	1.46×10 ⁻²
Tl	—	2.30×10 ⁻²	2.24×10 ⁻²
Mo	—	—	—

3 结论

本工作将微波消解法与电感耦合等离子体质谱法相结合，建立了大气颗粒物中镉、钴、镍、铷、铈、铊、铍、铊及钼等痕量金属元素的测定方法，对方法的检出限、精密度、准确度等进行了详细探讨，并将该方法用于PM_{2.5}、PM₁₀、TSP等实际样品中金属元素的测定，取得了令人满意的结果。

参考文献

- [1] 姜涛, 吕鹏, 谭亚翎, 等. 原子吸收光谱法测定大气颗粒物中的重金属[J]. 仪器仪表与分析监测, 2006, 2: 37-38.
- [2] 谢华林. ICP-AES 法测定大气颗粒物中的金属元素[J]. 环境化学, 2002, 21(1): 103-104.
- [3] 陈德容, 康清蓉, 幸梅, 等. ICP-AES 测定大气颗粒物中金属元素[J]. 光谱实验室, 2004, 21(4): 749-751
- [4] 廖可兵, 刘爱群, 聂西度, 等. 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): 52-55.
- [5] 冯先进, 屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 46-52.
- [6] 陈丽琼, 胡勇. 电感耦合等离子体质谱法在环境监测中的应用[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(6): 85-88.
- [7] 齐文启, 孙宗光. ICP-MS的发展现状及其在环境监测中的应用[J]. 现代科学仪器, 1998, 6: 40-45



ICP-MS 测定普碳钢中 Sn、Sb、Bi 和 Pb

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：建立了 ICP-MS 测定钢中 Sn、Sb、Bi、Pb 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。Sn、Sb、Bi、Pb 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；有害元素。

引言

锡、锑、铋、铅对钢的性能产生不良影响，因此，锡、锑、铋、铅在不同的钢中其含量有一定的限制，准确测定其含量非常重要。目前，测定方法主要有电感耦合等离子体质谱法、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。本文采用混酸进行样品溶解，电感耦合等离子体质谱法测定取得良好的检测下限。

1 实验方法

1.1 仪器和工作参数

ELAN DRC-e ICP-MS (美国 PE 公司)，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。

1.2 主要试剂

Sn、Sb、Bi、Pb、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。

1.3 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) HNO₃、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 溶样酸的选择



称 0.1000g 普碳钢标准样品若干份，分别加入 A (HCl+HNO₃=1+1) 8mL，B (HCl+HNO₃=1+1) 6mL、1~2mLHF，C (HNO₃+H₂O=1+1) 14mL、2~5mLHF 三种混酸，低温溶解，结果表明：三种混酸均能溶解样品。

2.2 同位素的选择

考察了钢样和试剂引入 H、O、N、Fe、Ar 等所形成的复合离子对待测离子的影响，选择“丰度大、干扰小”的同位素进行测定，即 ^{118.903}Sn，^{120.903}Sb，^{207.977}Pb，^{208.98}Bi。

2.3 基体效应及其校正

在若干份 5ng/mL、20ng/mL 的 Sn、Sb、Bi、Pb 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，采用铊为内标元素进行在线测定，测定值稳定，因此本方法采用铊为内标元素进行校正。

2.4 工作曲线、相关系数、方法的检出限

于 7 个 100mL 塑料容量瓶中，分别加入 2mLHNO₃、2mLHF，加入不同量的 Sn、Sb、Bi、Pb 标准溶液，配制成系列标准溶液，相当于 0.1000g 试样中含 Sn、Sb、Bi、Pb 质量分数为 0.00、0.00002、0.00005、0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.01%，以铊 (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，Sn、Sb、Bi、Pb 的检测下限为：0.00001%。

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 2。

表 2 精密度和回收率 (n=8)

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
Sn	0.0015	5.85	0.0005	0.0021	95
Sb	0.0009	2.83	0.0005	0.00156	104
Bi	<0.00002	4.05	0.0005	0.00056	108
Pb	0.0010	6.08	0.0005	0.00153	106

4 结论

采用 HNO₃、HF 溶解样品，可直接用 ICP-MS 测定普碳钢中 Sn、Sb、Bi、Pb，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%~108% 之间，本方法简便、快速、准确。



水产品中游离态三价铝形态分析技术的研究与建立

尚德荣, 赵艳芳, 翟毓秀, 宁劲松, 盛晓风, 丁海燕

(中国水产研究院黄海水产研究所; 农业部海洋渔业资源可持续利用重点开放实验室; 国家水产品质量监督检验中心; 农业部水产品质量安全检测与评价重点实验室, 山东青岛, 266071)

摘要: 研究建立了固相萃取—高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(SPE-HPLC-ICP-MS)技术测定水产品中游离态三价铝(Al^{3+})的提取净化及检测方法。水产品采用0.040 mol/L LiOH+0.0060 mol/L PDCA+0.090 mol/L CH_3COOH 的流动相作为提取液,置70℃恒温水浴振荡器浸提2h可得可溶性Al试液; 样液经离心后,分别用Oasis MCX固相萃取柱净化、CS5A阳离子色谱柱分离, ICP-MS进行检测, 可得水产品中 Al^{3+} 的含量。可溶性铝在8min内实现较好的分离,外标法定量, 该方法的提取净化方法及色谱分离条件能有效排除水产品中有机质的干扰,添加回收率为86.6%~101.0%,变异系数3.25%~4.78% (n=5)。本研究对建立水产品中 Al^{3+} 的检测标准及限量标准, 探讨铝的毒理学行为、生物利用率及食品食用安全性风险评估具有十分重要的意义。

关键词 固相萃取; 水产品; 游离态三价铝; 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱

1 引言

从环境方面看,溶解态的铝并不多,有毒铝就更少,但却影响着整个生态系统。从生命方面看,铝与阿尔茨海默症等疾病之间的潜在关系越来越明朗^[1], 而人们日常摄入铝量却居高不下。可以说,铝的毒性和生态效应问题是关乎国计民生的大事^[2-3]。环境与生物体系中的铝毒性与其在水溶液中形态有关^[4], 测定总铝意义不大, 铝的生态效应和毒性取决于其存在形式^[5-6]。且不同形态铝的毒性相差甚远^[7]。形态是影响铝的生物利用率的关键因素, 是研究环境和生物体系中铝的毒性、生物有效性和传输机理的关键^[8]。生物毒理学证明无机单核铝 Al^{3+} 、 $AlOH^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 毒性最大, 聚合铝Al-Poly次之, 而Al-F和Al-Org毒性大为降低甚至消失^[9]。因此对水产品中铝进行毒理学评价时, 不应仅限于对总铝的检测和分析, 应该结合铝的形态分别分析。

我国《GB 2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用卫生标准》^[10]规定, 硫酸铝铵或硫酸铝钾作为膨松剂和稳定剂, (09.0)水产品及其制品中(包括鱼类、甲壳类、贝类、软体类、棘皮类等水产品及其加工制品中)规定残留量 $\leq 100\text{mg/kg}$ (以铝计, 干样品), 检测方法是GB/T 23374-2009《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》^[11], 该方法是通过强酸消解, 将样品中各种形态的铝全部转化为无机三价铝,测定的是水产品中铝的总量,



而水产品中铝的并非完全是 GB2760 所指的硫酸铝钾或硫酸铝铵中的三价铝——“此铝非彼铝”。因此对水产品中铝中铝形态分析方法的研究已迫在眉睫，成为国家自然科学基金发展的重要前沿课题。目前国际 ISO 和 CAC 中均无此检测方法标准。

色谱与原子光谱质谱联用是元素形态分析最主要的技术手段^[12-17]，因此，本课题组在参照环境化学中土壤铝形态研究及植物饲料铝形态分析方法^[18-21]，采用化学试剂连续平衡浸提法检测海藻中 Al 形态的基础上^[2]，又相继研究建立了固相萃取—高效液相色谱-电感耦合等离子质谱仪（HPLC-ICP-MS）形态联用技术分析水产品中 Al^{3+} 的分析方法，以期为准确评价水产品中铝的食用安全性风险评估提供重要技术支撑和参考依据。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

水产品购置于当地超市和农贸市场，Al标准品从国家标准物质中心购得100 μ g/mL Al，无水氢氧化锂（LiOH，美国Alfa Aesar公司）、吡啶-2,6-二羧酸（PDCA，美国Sigma-Aldrich公司）、冰醋酸（ CH_3COOH ，美国Alfa Aesar公司），甲醇（ CH_3OH ，德国MERCK公司），盐酸（HCL，优级纯，北京化工厂），固相萃取柱Oasis MCX（6cc/150mg，30 μ m，美国Waters公司），阳离子交换色谱柱及保护柱（CS5A 4 \times 250mm，CG5A 4 \times 50mm，美国Dionex IonPac公司），水系微孔滤膜（0.45 μ m），氩气（纯度 \geq 99.99%）。

2.2 仪器与设备

EIAN DRC II 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS，Perkin-Elmer公司），Series200高效液相色谱（HPLC，Perkin-Elmer公司），Optima 5300DV全谱直读等离子体发射光谱仪（ICP，Perkin-Elmer公司），SHA-C水浴恒温振荡器（上海和欣仪器仪表有限公司），SH/T0093砂芯过滤器，SHZ-III循环式真空泵（上海亚荣生化仪器厂），LD5-10离心机（北京雷勃尔离心机有限公司），KQ-600DE数控超声清洗器（昆山市超声仪器有些公司），超纯水系统（Milli-Q element A10，Millipore），均质机（德国IKA公司）。

2.3 方法

2.3.1 ICP-MS工作参数

射频功率1289W，等离子体气流速15L/min，辅助气流速1.2L/min，采样时间480s。

分离条件：CS5A 4 \times 250mm 阳离子交换色谱柱及CG5A 4 \times 50mm保护柱，流速0.8ml/min，进样量50 μ l，测量离子质量数²⁷Al，自动进样。通过Chromera软件控制的触发接口电缆，以达到自动控制HPLC泵、自动进样器与ICP-MS联用，仪器自动积分，定量方法采用外标法，以峰面积计算含量。

2.3.2 流动相

称取无水 LiOH 0.96g、PDCA 1.18g、 CH_3COOH 5.40g，用 18 兆欧的去离子水溶解定容至 1000 mL，溶解摇匀后得到 0.040mol/L LiOH+0.0060mol/L PDCA+0.090 mol/L CH_3COOH



的流动相。使用前过 0.22 μ m 滤膜并超声脱气 20min。所有的试剂均是色谱纯或优级纯，整个实验均使用 18 兆欧的去离子水，玻璃仪器使用前经 15%硝酸浸泡 24h。

2.3.3 样品提取

分别称取经烘干粉碎的均质干样 0.500g，粉碎匀浆的鲜样 1.0~2.0g，置于 50mL 具塞试管中，加入流动相 20mL 涡旋混匀，至 70 $^{\circ}$ C 水浴恒温振荡器浸提 2h，取出冷却。4000r/min 离心 15min，取出上清液。

2.3.4 净化

分别使用 2ml 甲醇和 4ml 去离子水活化和平衡 Oasis MCX 固相萃取柱 (3cc/60mg, 30 μ m)，流速为 0.2ml/min (该柱使用前处于湿润状态)，取 1ml 经 2.3.3 处理的样品试液上样至小柱，用 0.075mol/L 的 HCL 溶液洗脱目标组分，置 100 $^{\circ}$ C 鼓风蒸干，冷却；用流动相溶解稀释至 1ml，过 0.22 μ m 的水系滤膜，移入进样瓶中，上机测定 Al³⁺ 的值。详见紫菜未萃取 (图 1) 和萃取净化后 (图 2) 的色谱分离图。

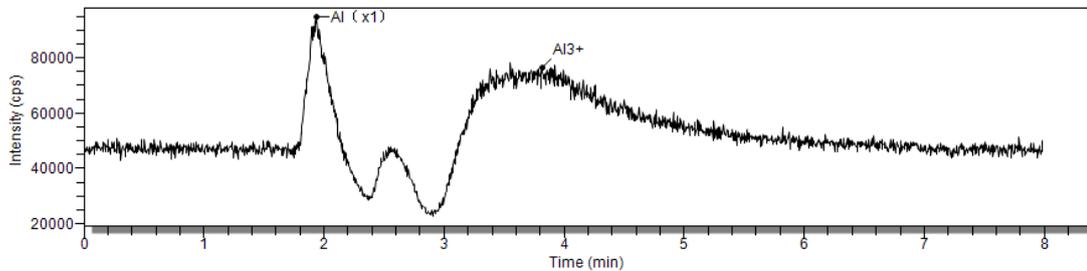


图 1 条斑紫菜净化前的色谱分离图

Fig 1 Chromatogram of Al speciation in *P. yezoensis* without the solid phase extraction in the pretreatment

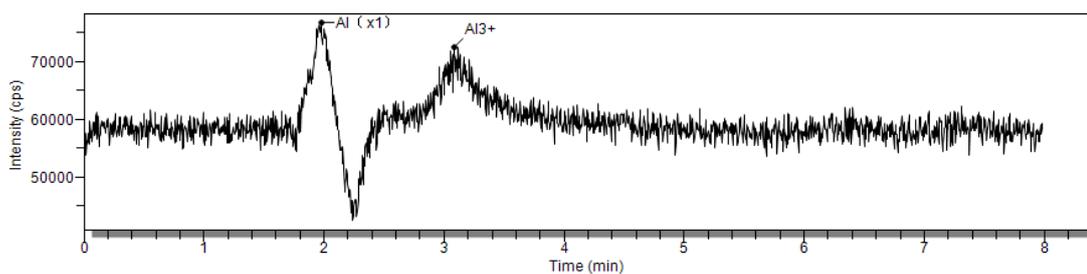


图 2 条斑紫菜萃取净化后的色谱分离图

Fig 2 Chromatogram of Al speciation in *P. yezoensis* with the solid phase extraction in the pretreatment

由图 1 和图 2 可知：通过固相萃取目标组分 AL³⁺ 得到净化，避免了有机质的干扰。

3 结果与分析

3.1 前处理条件的优化



3.1.1 提取溶剂

经查阅相关文献可知^[7]：为保持分离过程的稳定性，维持流动相与样品介质的一致性非常重要。尽量避免系统峰出现是常规HPLC分析的基本要素，保持进样溶液的组成和pH与流动相一直，才能避免系统峰对测定的干扰。因此选用流动相做浸提液，这样可保持与样品介质pH、离子强度一致，使试样在浸提过程中最大限度不改变原始形态。

3.1.2 提取温度和提取时间的选择

采用已确定的浸提液，参照相关文献^[2]分别在 60℃、70℃和 80℃恒温水浴下浸提取试样 1~9h 实验见图 3，由图 3 可知，60℃恒温水浴需浸提 6h，70℃恒温水浴浸提 2h 即可达到浸提完全，而在 80℃恒温水浴浸提时可溶性铝形态间发生转化，因此最终确定提取温度为 70℃，浸提时间为 2h 最佳。

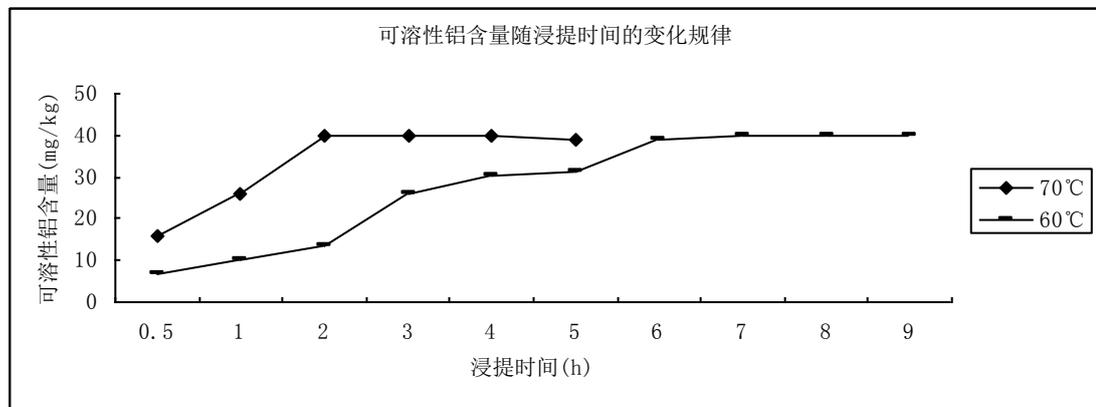


图 3 试样随浸提温度和浸提时间可溶性铝形态含量变化规律

Fig. 3 Changes of the soluble total aluminum with different temperature and time in kelp

3.2 色谱分离图及标准曲线

在色谱分析中，广泛使用磷酸、柠檬酸、钾盐和铵盐，它们与其相应的酸或其他酸相混合作缓冲液。本实验先后用与之相同的、前期连续静态浸提法中用过的 1mol/L 氯化钾 (KCl)，0.2mol/L 的柠檬酸三铵 $[(NH_4)_3C_2H_5O_7]$ ，1mol/L 醋酸铵 (NH₄Ac)、15 mmol/L 磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$ ，以及 IonPac CS5A 生产厂商的技术报告中所提供的流动相（淋洗液）：0.006 mol/L 吡啶-2,6-二羧酸(PDCA)、0.060 mol/L 氢氧化锂 (LiOH)、0.090mol/L 冰乙酸 (CH₃COOH)，对以上流动相用铝标准溶液来优化，各参数考察指标为保留时间、分离度及峰形。

实验结果：采用 0.006 mol/L 吡啶-2,6-二羧酸(PDCA)、0.060 mol/L 氢氧化锂 (LiOH)、0.090mol/L 冰乙酸 (CH₃COOH) 流动相，具有良好的水溶性和较强的络合作用，是保持铝形态稳定性的基本保证，可以跟铝离子结合，从而加速洗脱且峰形更加对称。降低或增加其浓度，仪器背景噪声增大，基线信号较差，降低了检测灵敏度。另外，当流动相中无机盐含量过高时，易于在液相色谱高压泵、进样针、色谱柱处结晶析出，不仅会影响铝的检测的灵敏度，而且会使色谱柱固定相降解，缩短色谱柱寿命。因此流动相浓度确定 0.006 mol/L 吡



啉-2,6-二羧酸(PDCA)、0.060 mol/L 氢氧化锂 (LiOH)、0.090mol/L 冰乙酸 (pH=4.7)。

3.2.1 标准工作液的配置

将100 μ g/mL的Al标准品使用时用流动相将其逐级稀释成50.0ng/mL、100.0 ng/mL、200.0 ng/mL、400.0 ng/ mL、800.0 ng/mL的系列Al标准标准工作液，在上述色谱条件下检测。用仪器配置的Chromera软件中的外标法确定Al³⁺保留时间及分离度脉冲强度，以浓度为横坐标，脉冲强度积分为纵坐标，拟合计算得到Al³⁺的标准曲线方程式及相关系数，Al³⁺的标准曲线呈现良好的线性关系，其线性方程式为：相关系数R²在=0.9999，,此时可得Al³⁺的最小量为2.5ng/mL。色谱分离图（图4）表明，Al³⁺的色谱分离情况良好且没有杂峰干扰，说明所选择的色谱检测条件可行，此时Al³⁺的保留时间为3.36min（由于目前国内外均无其它形态的Al标准物质（或标液）进行定量，只能给出毒性最高的游离态Al³⁺的定性和定量）。

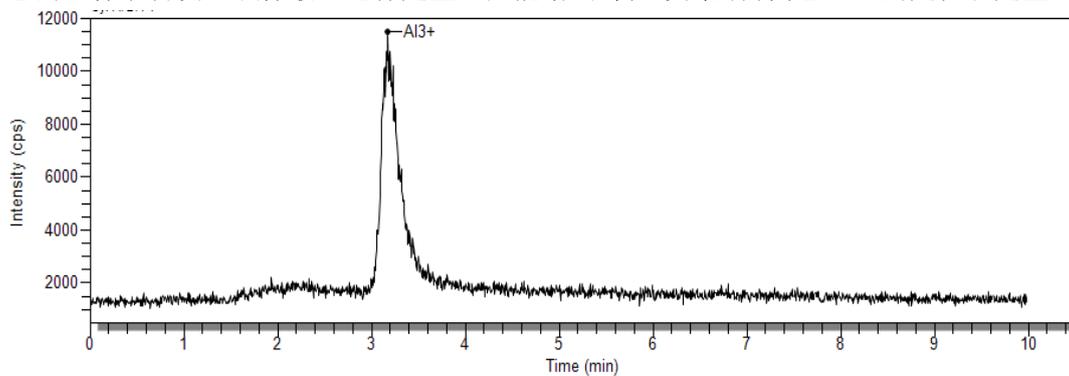


图 4 Al³⁺标准溶液色谱图

Fig. 4 Chromatogram of standard aluminum (III)

3.2.2 方法的回收率、精密度

实验分别准确称取海带、海参（干样）0.5000g10份、鲍鱼（鲜样）2.0000g样品10份，将试样分成2组，每组5份，海带、海参试样中分别添加5.0 μ g、和25.0 μ g的Al³⁺，添加量相当于10.0mg/kg和50.0mg/kg；鲍鱼添加10.0 μ g、和50.0 μ g的Al³⁺，添加量相当于5.0mg/kg和25.0mg/kg，按上述方法浸提、净化和检测，计算回收率及相对标准偏差，详见表1、图5和图6。

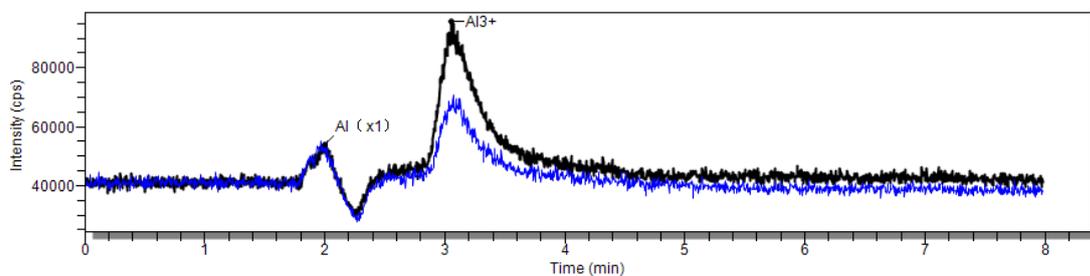


图 5 蓝色谱图是鲍鱼加标前 Al³⁺的色谱图，黑色谱图是鲍鱼加标后 Al³⁺的色谱图

Fig. 5 Chromatogram of aluminum (III) in Abalone (Blue line and Black line was not added and added respectively)



表 1 结果表明， Al^{3+} 在海带、海参和鲍鱼中的添加回收率为 86.7 %~100.0 %，变异系数 2.40 % ~4.78 %，符合分析测定允许的偏差范围。这说明所选择的分析检测方法可以用于 Al^{3+} 分析与检测。

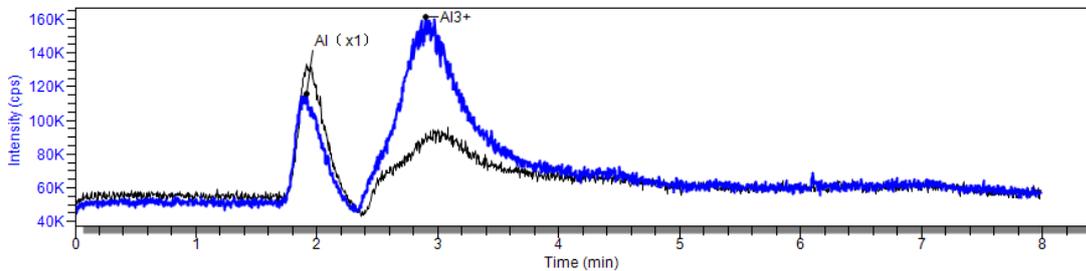


图 6 黑色谱图是海带加标前 Al^{3+} 的色谱图，蓝色谱图是海带加标后 Al^{3+} 的色谱图

Fig.6 Chromatogram of aluminum (III) in the kelp (Black line and Blue line was not added and added respectively)

表 1 方法回收率和相对标准偏差(n=5)
Table 1 Recoveries and relative standard deviation (n=5)

样品 sample	添加水平 (mg/kg) added	Al^{3+} 回收率 (%) Al^{3+} recovery	平均回收率(%) average recovery	相对标准偏差 (%) relative standard deviation (RSD)
海带 Kelp	10.0	95.2/ 86.7/ 94.2/ 88.6/90.2	91.0	2.93
	50.0	96.6/ 95.2/ 94.2/ 100.2/98.8	96.5	2.40
海参 Sea cucumber	10.0	92.6/ 86.9/ 92.5/ 90.2/96.1	91.7	3.42
	50.0	100.0/ 96.6/ 92.5/ 93.7/97.2	96.0	2.79
鲍鱼 Abalone	5.0	92.6/ 86.9/ 92.5/ 90.2/89.6	90.36	3.25
	25.0	100.0/ 90.6/ 89.9/ 93.7/97.2	94.14	4.78

3.3 与现行方法的比较

分别对采自辽宁、福建和山东的海参、紫菜和虾，采用新建立的 HPLC-ICP-MS 法分析其 Al^{3+} 含量，总铝的测定按照国标 GB/T23374-2009 方法进行。检测结果见表 2，色谱分离图详见图 7、图 8。

从表 2 中可知：采用目前的国标 GB/T23374-2009 方法测定，海参、紫菜和虾中本底的总 Al 含量均超过了新颁布的《GB 2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用卫生标准》中规定的 100mg/kg 限量值。而采用我们新建立的 HPLC-ICP-MS 法分析其毒性最高的游离铝 Al^{3+} 的含量仅占总铝含量的 1.29%~9.47%。该实验结果与前期我们采用化学试剂连续平



衡静态浸提法的研究结果基本吻合。说明该定量分析方法液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪法是可行的。

表2、海参、紫菜、虾中 Al^{3+} 和总Al的测定结果（以干基计n=5）

Table 2 The aluminum (III) and total aluminum content in Sea cucumber, *Porphyra haitanensis* and Shrimp (dry weight n=5)

样品名称 sample	产地 origin	Al^{3+} 含量 Al^{3+} Content	总 Al 含量 Total Al	Al^{3+} 占总铝百分比 (%) percentage of Al^{3+} in total aluminum
海 参 Sea cucumber	辽宁大连 Dalian Liaoning	19.6 ± 0.82	207 ± 6	9.47
紫 菜 <i>Porphyra haitanensis</i>	福建福州 FuZhou FuJian	27.6 ± 1.6	2138 ± 56	1.29
虾 Shrimp	山东青岛 Qingdao ShanDong	12.2 ± 0.56	167 ± 7	7.31

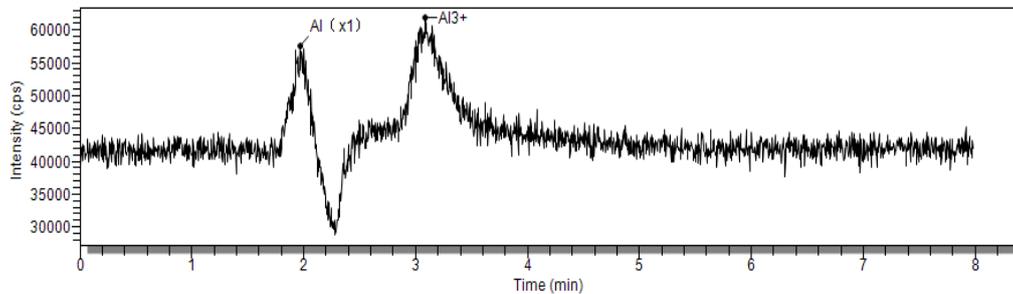


图 7 海参中 Al^{3+} 的色谱图

Fig. 7 Chromatogram of aluminum (III) in sea cucumber

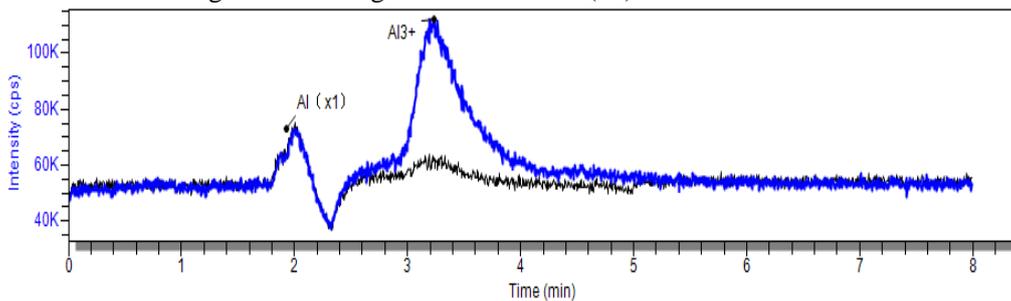


图 8 虾中 Al^{3+} 的色谱图（黑色谱图和蓝色谱图分别为加标前和加标后谱图）

Fig. 8 Chromatogram of aluminum (III) in Shrimp (Black line and Blue line was not added and added respectively)

4 结论

通过添加回收率试验，借助固相萃取-高效液相色谱-电耦合等离子体质谱联用技术（HPLC-ICP-MS），建立了适合水产品中游离态 Al^{3+} 形态的分析与检测方法，以上研究对制定相关检测方法标准和限量标准提供了必要的技术支持，对食品中铝的生物利用率及其食用



安全性评价具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] Exley C. *Aluminum and Alzheimer's Disease*. Amsterdam: Elsevier[J], 2001 : 1
- [2] Zatta P, Lain E, Cagnolini C. *Eur. J. Biochem*[J], 2000, 267:3094~3055
- [3] Yang X D, Tang Z Y, Bi S P, Yang G S, Hu J. *J. Anal. Sci*[J], 2003, 19: 133~138
- [4] Sposito G. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. 2nd.ed., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida[J], 1996
- [5] 高宝平, 李婧芳, 武五爱等.理化检验-化学分册, 2011,47(3) 371-376.
- [6] 练鸿振, 毕树平, 田笠卿. 分析化学, 2004, 32(12): 1677-11682.
- [7] 杨小弟, 章福平, 王先龙等.分析化学, 2003, 31(9): 1131-1138.
- [8] Sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives[R], 2006:33~44
- [9] LIAN Hong-Zhen. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*[J], 2004,32(12):1677~1682
- [10] 中华人民共和国国家标准.GB 2760-2011.中国标准出版社, 2011.
- [11] 中华人民共和国国家标准.GB/T 23374-2009..中国标准出版社, 2009.
- [12] Kot A, Namies K J , *Trends Anal.Chem*[J], 2000,19:69~79
- [13] Bantan T,Milacic R, Mitrovic B,Pihlar B. *Fresenius J. Anal.Chem*[J], 1999,365:545~552
- [14] Bantan T, Milacic R, Pihlar B, *Talanta*[J],1998,47:929~941
- [15] Fairman B, Sanz-Medel A, Jones P, Evans E H. *Analyst*[J], 1998, 123: 669~703
- [16] Bantan T, Milacic R, Pihlar B, *Talanta*,1998,46:227~235
- [17] 林海, 王先龙, 毕树平, 等. 光谱学与光谱分析[J], 2004,20(6): 652~656.
- [18] 齐璐璐, 何计国, 姜微波.食品科技[J], 2005,10: 95~97
- [19] 庞淑薇, 康德梦, 王玉保等. 环境化学, 1986, 5(3): 68~76.
- [20] 马莎, 尹家元, 曹槐, 等. 岩矿测试[J], 2002, 21(2): 120~123.
- [21] 刘文新, 栾兆坤, 汤鸿霄. 生态学报[J], 1996, 16(2): 212~220.
- [22] 尚德荣,赵艳芳,宁劲松等. 水产学报, 2011,35(4): 539-542
- [23] 尚德荣, 宁劲松, 赵艳芳等. 水产学报, 2010, 34(1): 132~137.



防腐高效溶样罐在 ICP-MS 分析中的应用

殷学博

(中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室)

1 前言

样品前处理是保证数据准确度与精确度的重要环节,从分析测试的开始那一天起,分析学家就为围绕着消解容器展开研究,目前消解的方法很多,应用比较广的有四种消解方法:1.聚四氟坩埚敞口溶样,该方法用酸量大,空白高,容易带来外来污染。国外学者对该方法做了评估,结果表明,绝大多数元素测试值与标准值吻合,一些元素(Cr、Mo、Sc、Zr 与 Hf)结果较差,回收率偏低,重稀土消解不完全,由于含 Cl 酸的加入,导致 As 与 V 元素结果不理想。对于有机样品一般采用瓷坩埚灰化,酸溶的方法来消解样品,灰化期间容易生成一些胶结物,常压下不易为浓酸溶解,给后续测试工作带来了相当的困难和干扰,其由于处理样品大、成本低、一直为一些数据质量要求不高的项目所使用;2.普通消解罐密闭消解,规格比较统一,为全 PFA 材质,带螺丝纹的消解容器,加入适量样品,与酸溶液,旋转顶盖,实现密封功能,可以对有机质、地质样品实现有效消解,其加热比较简单,主要为电热板加热,样品处理量大,一次可以处理 50-100 个样品,该方法消解有效温度与压力都不大,耐压性较差,在高温或高有机质条件下容易出现爆管现象,经常出现消解不完全的现象,数据表现为精度不够好,可以满足常规测试分析的需要;3.微波消解技术。该技术发展尤为迅速,但其缺点也比较明显,操作复杂繁琐,用酸量大,后续处理相对复杂。在生物样品和地质样品消解不稳定,常常出现消解不完全现象。安全性不高,其通过温度、压力传感器等控制温度和压力,在实际操作中,经常出现爆炸事件;4.钢衬聚四氟消解罐,是上个世纪就在无机消解中广泛应用的技术,优点显著,对生物样品、地质样品消解完全,测试数据准确;但也存在一些问题,如酸容易泄露,由于酸的挥发,造成样品消解不完全,实验失败等问题,同时也会对不锈钢罐体形成腐蚀,存在一些安全隐患与潜在污染。

针对已有消解容器,设计一款防腐高效溶样罐,内胆采用椭球形设计,在高压、高温更容易密闭,达到了了压力越大密封效果越好效果;高温条件下,溶液在蒸发,到达顶部,蒸汽回流,形成有效的对流,加速了蒸汽的运移,提高了消解效率与效果;在实验整个过程中,酸溶液不挂壁,不挂顶,当高压反应釜冷却以后,由于重力作用,液滴会自动流回内胆底部,在赶酸过程中,酸溶液会向内胆底部汇集,酸能实现对样品的持续作用消解,达到良好的消解效果。同时设计卡扣式扣合方式,实现一秒扣合,省时、省力,该设计简单、实用,有效,达到样品消解的密封、高效、快速操作的效果。



采用防腐高效溶样罐，进行了生物样品、沉积物样品、岩石样品与锰结核样品进行了测试分析，所得测试数据与标准值一致。

2 试验部分

2.1 仪器与试剂

ICP-MS: Elan DRC II 型电感耦合等离子体质谱 (美国 PerkinElmer 公司), RF 功率: 1250 W, 雾化器流速: 0.80 L/min, 冷却气流速: 15 L/min, 辅助气流速 1.2 L/min, 背景值 (8 与 220 质量数): <2cps, CeO/Ce: 2.20%, Ba²⁺/Ba: 1.80%, 样品锥: 铂锥 (锥孔 1.10 mm), 截取锥: 铂锥 (锥孔 0.90 mm)。防腐高效溶样罐 (专利申请号 201220612911.6, 授权广州济科仪器科技有限公司加工), PTFE 内胆规格 15 ml, 内胆上盖密封插接于内胆下罐体顶端, 内部空腔轴向截面为椭圆形 (图 1)。试验用水由 ULTRA IONIC 型超纯水机 (英国 Elga 公司) 制备, 电阻率为 18.2 MΩ·cm。

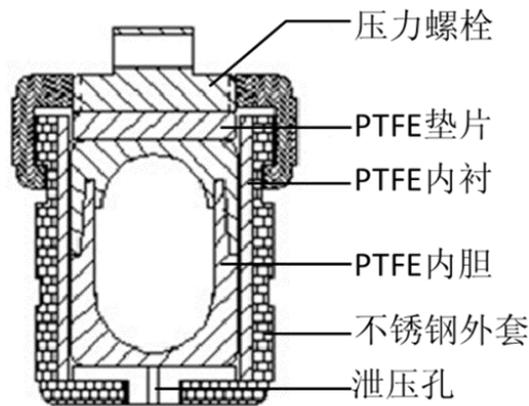


图 1 防腐高效溶样罐示意图

HNO₃、HF 均为电子纯; HClO₄ 为优级纯; 多元素混合标准溶液: 10 mg/L (美国 Perkin Elmer 公司); 稀土元素标准溶液: 10 mg/L (美国 Perkin Elmer 公司); Rh 单元素标准溶液 1000 mg/L (美国 SPEX 公司) 稀释至 1.0 mg/L; Re 单元素标准溶液 1000 mg/L (美国 Environmental Express 公司) 稀释至 10 μg/L;

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)

地质类标准物质: 深海沉积物标准物质 GBW07315 和 GBW07316、岩石标准物质 GSR-1 (花岗岩) 为国家标准物质; 国际地质标准物质 BCR-2 (玄武岩)、BHVO-2 (玄武岩)、AGV-2 (安山岩) 和 GSP-2 (花岗岩) 为美国地质调查局 (USGS) 研制。

锰结核类标准物质: 多金属结核 GBW07295 和 GBW07296; 国际多金属结核 NOD-A-1 与 NOD-P-1 为美国地质调查局 (USGS) 研制。



2.2 样品制备

2.2.1 生物体样品

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，密封静置 2 小时；

②置于防腐不锈钢外套内，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 40 克，待上机测试

2.2.2 地质样品

准确称取 0.0400 g 烘干样品于 PTFE 内胆中，加入 1.5 ml HF、0.5 ml HNO₃，将内胆密封，置于涂有 PTFE 涂层的不锈钢套内，于烘箱中 150℃加热 12 h。冷却后取出 PTFE 内胆，开盖，加入 0.25 ml HClO₄，于 150 °C 电热板上，蒸至近干。加入 0.4 ml 1.0 mg/L Rh、1 ml 高纯水和 1 ml HNO₃，密封，将内胆置于不锈钢套内，于 150 °C 烘箱中回溶 6 小时。冷却后，取出 PTFE 内胆，将溶液转移到 40 ml 聚乙烯瓶中，用高纯水稀释至大约 40 ml（不定容、不称重）摇匀，待测。

2.2.3 锰结核样品

准确称取 0.0400 g 烘干样品于 PTFE 内胆中，加入 1.5 ml HCl、0.5 ml HNO₃ 与 1ml HF，内胆密封，置于涂有 PTFE 涂层的合金套内，于烘箱中 150℃加热 12 h。冷却后取出 PTFE 内胆，开盖，加入 0.25 ml HClO₄，于 150 °C 电热板上，蒸至近干。1 ml 高纯水和 1 ml HNO₃，密封，将内胆置于合金套内，于 150 °C 烘箱中回溶 12 小时。冷却后，取出 PTFE 内胆，将溶液转移到 40 ml 聚乙烯瓶中，用高纯水稀释称重定重至 40 g，待测。

3.结果

3.1 生物体测试结果

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 1 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，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。

综合生物标准物质实验数据结果，该方法可实现 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。

3.2 地质样品测试结果

对国内深海沉积物标准物质 GBW07315 和 GBW07316、国内岩石标准物质 GSR-1（花岗岩）、以及国际地质标准物质 BCR-2（玄武岩）、BHVO-2（玄武岩）、AGV-2（安山岩）和 GSP-2（花岗岩）进行了 10 次重复测定，测定平均值和标准物质的推荐值列于表 2，测定值的相对标准偏差（RSD）见图 2，测定值与参考值的相对误差（RE）见图 3。

分析结果显示，测定元素的相对标准偏差均优于 5%。几乎所有微量元素的分析结果和参考值之间的相对误差优于 6.5%，其中大多数元素优于 3%，表明该方法测定结果准确、可靠，适合于深海沉积物和岩石样品的分析。

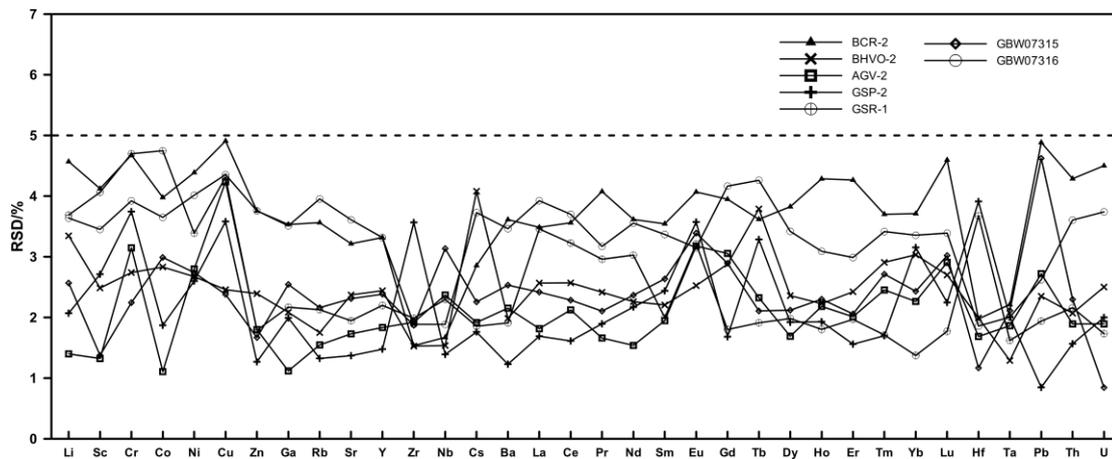


图 2 标准样品分析结果的相对标准偏差

Fig.2 Relative standard deviation of analytical data for CRM

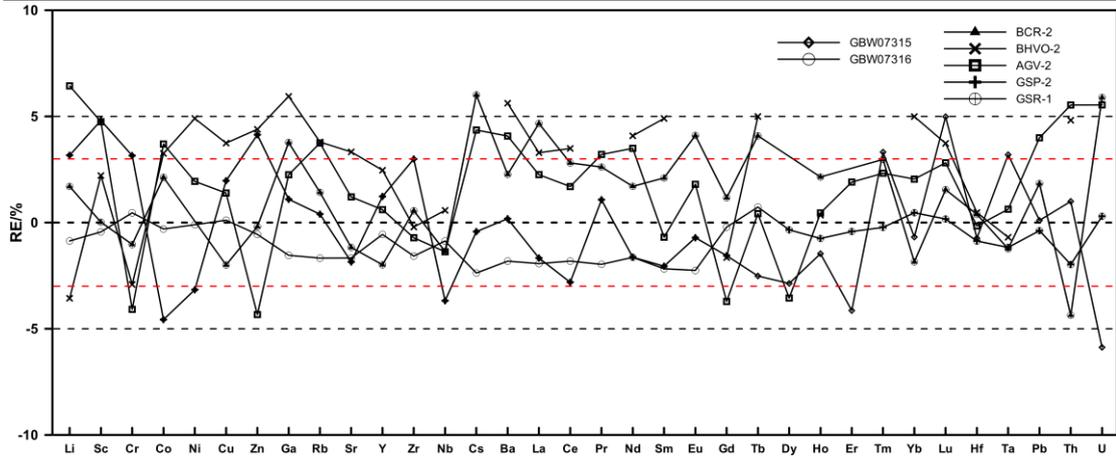


图 3 标准样品分析结果与推荐值的相对误差 (RE%=(推荐值-测试值)/推荐值×100%)

Fig.3 Relative error of analytical data between this work and recommend value (RE%=(recommend value-measure value) / recommend value×100%)

3.3 锰结核测试结果

对国内锰结核标准物质 GBW07295 (锰结核) 和 GBW07296(锰结核)以及国际地质标准物质 NOD-A-1 (锰结核) 与 NOD-P-1 (锰结核) 进行了 10 次重复测定, 测定平均值和标准物质的推荐值列于表 3, 测定值的相对标准偏差 (RSD) 见图 4。

分析结果显示, 测定的大部分元素相对标准偏差均优于 5%。小部分元素的相对标准偏差在 5%-10% 区间内, 个别元素 RSD 超过 10%, 在 10%-12% 区间范围内, 该方法的相对标准偏差相对沉积物样品来说, 数据波动较大, 主要由于其复杂的矿物基体有关, 所有微量元素的分析结果和参考值之间的相对误差优于 8%, 其中大多数元素优于 5%, 表明该方法测定结果准确、可靠, 适合于锰结核样品的分析。测定值为 10 次样品测定值的平均值。*

数据引自参考文献[26]。 $RSD\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$ (其中, $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$, x_i 代表测定值, \bar{x} 代表 n 次测定值的平均值, n 代表测定次数)。

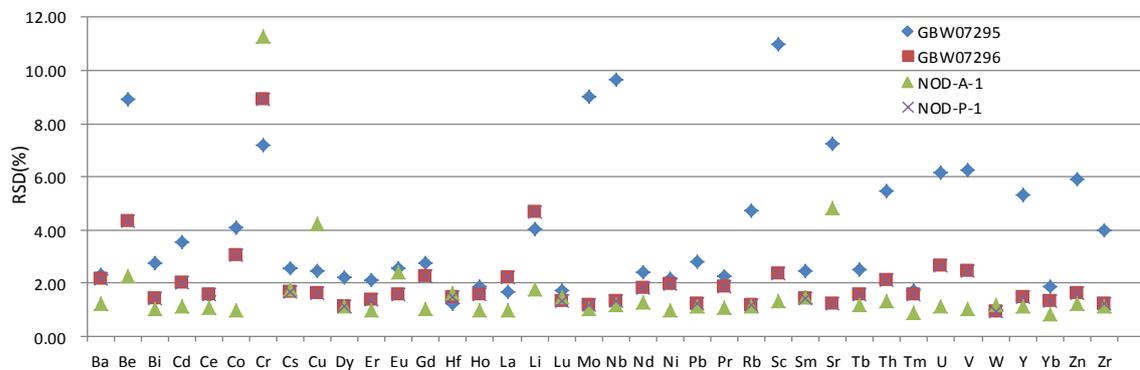


图 4 标准样品分析结果与推荐值的相对误差

Fig.4 Relative error of analytical data between this work and recommend value



表 1 标准物质的测试值与标准值

		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})
GBW08517 (海带)	平均值	0.70	31.81	4.25	20.17	16.87	0.20	1.05	0.26	0.90
	标准偏差	0.04	1.71	0.15	0.88	0.68	0.01	0.03	0.04	0.01
	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
GBW08571 (贻贝)	平均值	0.54	9.20	7.62	122.02	6.71	3.28	4.04	0.06	1.42
	标准偏差	0.05	0.14	0.12	2.48	0.15	0.09	0.06	0.01	0.10
	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
GBW08573 (黄鱼)	平均值	0.50	0.53	1.11	25.66	4.60	1.52	0.01	0.21	0.10
	标准偏差	0.08	0.25	0.21	0.46	0.07	0.12	0.00	0.01	0.03
	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
GBW10016 (茶叶)	平均值	0.54	514.66	18.11	45.31	0.09	0.10	0.06	0.02	1.30
	标准偏差	0.03	10.84	0.24	1.54	0.01	0.02	0.00	0.00	0.04
	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
GBW07602 (灌木枝叶)	平均值	2.28	62.25	5.68	19.23	0.90	0.21	0.20	36.81	6.49
	标准偏差	0.13	1.24	1.92	0.31	0.02	0.03	0.01	0.45	0.38
	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
GBW07602 (灌木枝叶)	标准偏差	0.08	0.74	0.32	2.62	0.03	0.02	0.01	0.12	2.76
	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



表 2 标准物质分析结果

Table 2 Analytical results of deep-sea sediments and national rock reference materials

元素	GWB07315			GWB07316			BCR-2			BHVO-2		
	推荐值 μg/g	测定值 μg/g	RSD/%									
⁷ Li	51	52.6	2.6	35	34.7	3.6	9	9.15	4.6	5	4.82	3.3
⁴⁵ Sc	23	24.1	1.4	15	14.9	3.5	33	33.0	4.1	32	32.7	2.5
⁵² Cr	59	60.9	2.2	38	38.2	3.9	18	17.8	4.7	280	272	2.7
⁵⁹ Co	81	77.3	3.0	53	52.8	3.6	37	37.8	4.0	45	46.5	2.8
⁶⁰ Ni	167	162	2.7	108	108	4.0		14.0	4.4	119	125	2.7
⁶⁵ Cu	357	364	2.4	231	231	4.4	19	18.6	4.9	127	132	2.5
⁶⁶ Zn	137	143	1.7	142	141	3.8	127	127	3.8	103	108	2.4
⁷¹ Ga	18	18.2	2.5	12	11.8	3.5	23	23.9	3.5	21.7	23.0	2.1
⁸⁵ Rb	73	73.3	2.2	50	49.2	4.0	48	48.7	3.6	9.8	10.2	1.8
⁸⁶ Sr	298	292	2.3	667	656	3.6	346	342	3.2	389	402	2.4
⁸⁹ Y	98	99.2	2.4	69	68.6	3.3	37	36.3	3.3	26	26.6	2.4
⁹⁰ Zr	140	144	1.9	94	92.5	1.9	188	185	1.5	172	172	1.5
⁹³ Nb	11	10.6	3.1	6.9	6.8	1.9	11.2**	11.0	1.7	18	18.1	1.5
¹³³ Cs	6.8	6.77	2.3	4.5	4.39	3.7	1.1	1.17	2.9		0.11	4.1
¹³⁴ Ba	3100	3106	2.5	2500	2455	3.5	683	698	3.6	130	137	2.0
¹³⁹ La	62	61.0	2.4	44	43.2	3.9	25	26.2	3.5	15	15.5	2.6
¹⁴⁰ Ce	82	79.7	2.3	55	54.0	3.7	53	54.5	3.6	38	39.3	2.6
¹⁴¹ Pr	17	17.2	2.1	12	11.8	3.2	6.8	6.98	4.1		5.61	2.4
¹⁴³ Nd	75	73.8	2.4	51	50.2	3.6	28	28.5	3.6	25.0	26.0	2.3
¹⁴⁹ Sm	18	17.6	2.6	12	11.7	3.4	6.7	6.84	3.5	6.2	6.50	2.2
¹⁵¹ Eu	4.5	4.47	3.4	3	2.93	3.1	2	2.08	4.1		2.25	2.5
¹⁵⁷ Gd	18	17.7	2.9	12	12.0	4.2	6.8	6.88	3.9		6.20	2.9
¹⁵⁹ Tb	3.1	3.02	2.1	2	2.01	4.3	1.07	1.11	3.6	0.9	0.94	3.8
¹⁶³ Dy	17	16.5	2.1	11	11.0	3.4		6.16	3.8		5.23	2.4
¹⁶⁵ Ho	3.6	3.55	2.3	2.4	2.38	3.1	1.33	1.36	4.3	1.04	1.04	2.2
¹⁶⁶ Er	9.8	9.39	2.1	6.3	6.27	3.0		3.61	4.3		2.56	2.4
¹⁶⁹ Tm	1.4	1.45	2.7	0.96	0.96	3.4	0.54	0.56	3.7		0.36	2.9
¹⁷² Yb	8.9	8.84	2.4	5.8	5.83	3.4	3.5	3.44	3.7	2	2.10	3.0
¹⁷⁵ Lu	1.3	1.36	3.0	0.89	0.89	3.4	0.51	0.52	4.6	0.28	0.29	2.7
¹⁷⁸ Hf	3.6	3.57	1.2	2.3	2.28	1.9	4.8	4.92	2.0	4.1	4.38	2.0
¹⁸¹ Ta	0.6	0.62	2.1	0.41	0.41	2.0	0.66**	0.65	2.2	1.4	1.13	1.3
²⁰⁸ Pb	37	37.0	4.6	22	21.9	2.6	11	11.2	4.9		1.77	2.4
²³² Th	11	11.1	2.3	7	6.86	3.6	6.2	5.93	4.3	1.2	1.26	2.1
²³⁸ U	1.9	1.79	0.8	1.1	1.10	3.7	1.69	1.79	4.5		0.46	2.5



表 2 标准物质分析结果 (续)

Table 2 Analytical results of deep-sea sediments and national rock reference materials (continue)

元素	AGV-2			GSR-1			GSP-2		
	推荐值 μg/g	测定值 μg/g	RSD/%	推荐值 μg/g	测定值 μg/g	RSD/%	推荐值 μg/g	测定值 μg/g	RSD/%
⁷ Li	11	11.7	1.4	131	133	3.7	36	35.1	2.1
⁴⁵ Sc	13	13.6	1.3	6.1	6.17	4.1	6.3	6.27	2.7
⁵² Cr	17	16.3	3.1	3.6	3.54	4.7	20	19.9	3.7
⁵⁹ Co	16	16.6	1.1	3.4	3.30	4.7	7.3	7.23	1.9
⁶⁰ Ni	19	19.4	2.8	2.3	2.39	3.4	17	16.9	2.6
⁶⁵ Cu	53	53.7	4.2	3.2	3.27	4.3	43	42.6	3.6
⁶⁶ Zn	86	82.3	1.8	28	28.5	1.8	120	126	1.3
⁷¹ Ga	20	20.5	1.1	19	19.2	2.2	22	22.0	2.0
⁸⁵ Rb	68.6	71.2	1.5	466	460	2.1	245	238	1.3
⁸⁶ Sr	658	666	1.7	106	108	1.9	240	229	1.4
⁸⁹ Y	20	20.1	1.8	62	62.8	2.2	28	27.4	1.5
⁹⁰ Zr	230	228	1.9	167	164	2.0	550	547	3.6
⁹³ Nb	15	14.3	2.4	40	40.2	2.3	27	26.1	1.4
¹³³ Cs	1.16	1.21	1.9	38.4	38.8	1.9	1.2	1.20	1.8
¹³⁴ Ba	1140	1186	2.2	343	328	1.9	1340	1320	1.2
¹³⁹ La	38	38.9	1.8	54	56.2	3.5	180	181	1.7
¹⁴⁰ Ce	68	69.2	2.1	108	112	3.2	410	406	1.6
¹⁴¹ Pr	8.3	8.57	1.7	12.7	13.1	3.0	51	51.5	1.9
¹⁴³ Nd	30	31.0	1.5	47	47.0	3.0	200	200	2.2
¹⁴⁹ Sm	5.7	5.66	1.9	9.7	10.1	2.0	27	27.0	2.4
¹⁵¹ Eu	1.54	1.57	3.2	0.85	0.86	3.2	2.3	2.38	3.6
¹⁵⁷ Gd	4.69	4.52	3.1	9.3	9.15	1.8	12	12.4	1.7
¹⁵⁹ Tb	0.64	0.64	2.3	1.65	1.66	1.9		1.37	3.3
¹⁶³ Dy	3.6	3.47	1.7	10.2	10.2	2.0	6.1	6.10	1.9
¹⁶⁵ Ho	0.71	0.71	2.2	2.05	2.04	1.8	1.0	1.02	1.9
¹⁶⁶ Er	1.79	1.82	2.0	6.5	6.36	2.0	2.2	2.21	1.6
¹⁶⁹ Tm	0.26	0.27	2.5	1.06	1.09	1.7	0.29	0.30	1.7
¹⁷² Yb	1.6	1.63	2.3	7.4	7.41	1.4	1.6	1.59	3.2
¹⁷⁵ Lu	0.25	0.26	2.9	1.15	1.17	1.8	0.23	0.24	2.2
¹⁷⁸ Hf	5.08	4.99	1.7	6.3	6.08	3.7	14	13.4	3.9
¹⁸¹ Ta	0.89	0.88	1.9	7.2	7.10	1.6	1.21*	1.20	2.0
²⁰⁸ Pb	13	13.5	2.7	31	30.9	1.9	42	42.8	0.8
²³² Th	6.1	6.44	1.9	54	54.2	2.2	105	105	1.6
²³⁸ U	1.88	1.98	1.9	18.8	18.7	1.7	2.4	2.49	2.0



表 3 标准物质分析结果

Table 3 Analytical results of Manganese Nodule reference materials

	GBW07295		GBW07296		NOD-A-1		NOD-P-1	
	推荐值	平均值	推荐值	平均值	推荐值	平均值	推荐值	平均值
Ba(10 ⁻⁶)	1800	1865.5	24 00	2442.0	1670	1645.7	3350	3043.1
Be(10 ⁻⁶)	3.5	4.0	2.0	2.4		7.5		2.9
Bi(10 ⁻⁶)	15	14.1	5	5.8		9.8		5.1
Cd(10 ⁻⁶)	10	10.9	23	24.1		7.9		22.8
Ce(10 ⁻⁶)	320	323	249	239	730	658	290	288
Co(10 ⁻⁶)	2900	2889	1700	1805	3110	3561	2240	2650
Cr(10 ⁻⁶)	17	17.2	18	17.1		36.6		25.4
Cs(10 ⁻⁶)	0.84	0.8	1.2	1.1		0.5		1.4
Cu(10 ⁻⁶)	6900	7082	13600	13151	1100	1045	11500	11639
Dy(10 ⁻⁶)	42	41.5	27	25.3	23	21.2	27	24.5
Er(10 ⁻⁶)	21	19.8	13	12.0	12	12.3	12	11.8
Eu(10 ⁻⁶)	11	11.9	7.6	7.4	5	4.8	7.5	7.1
Gd(10 ⁻⁶)	48	49.2	28	27.7	26	25.8	28	28.1
Hf(10 ⁻⁶)	10	10.0	3.9	4.1		6.3		4.4
Ho(10 ⁻⁶)	8.2	7.7	5.1	4.6		4.4		4.5
La(10 ⁻⁶)	184	187	96	93.6	120	102	104	98.7
Li(10 ⁻⁶)	78	76.5	205	203		78.2		147
Lu(10 ⁻⁶)	2.9	3.0	1.8	1.8	2.2	2.1	1.8	1.9
Mo(10 ⁻⁶)	473	524	622	764	448	432	760	740
Nb(10 ⁻⁶)	48	54.2	21	25.4		52.7		25.3
Nd(10 ⁻⁶)	198	193.8	121	113.7	94	85.2	120	114
Ni(10 ⁻⁶)	10200	11703	15500	15882	6360	6760	13400	14797
Pb(10 ⁻⁶)	709	713.2	328	339	846	979	560	562
Pr(10 ⁻⁶)	49	46.2	29	26.7		20.1		26.6
Rb(10 ⁻⁶)	16	15.2	17	19.0		9.5		22.9
Sc(10 ⁻⁶)	13	12.6	9.4	10.8		12.6		10.8
Sm(10 ⁻⁶)	46	46.5	31	29.0	21	19.2	30	28.3
Sr(10 ⁻⁶)	869	829	561	567	1750	1748	680	607
Tb(10 ⁻⁶)	7.6	7.4	4.6	4.4		3.6		4.3
Th(10 ⁻⁶)	26	25.8	15	18.2		29.2		20.3
Tm(10 ⁻⁶)	3.1	3.2	1.9	2.0		2.1		1.9
U(10 ⁻⁶)	6.2	7.2	3.8	4.9		9.6		5.7
V(10 ⁻⁶)	456	473	442	481	770	689	570	575
W(10 ⁻⁶)	67	68.6	61	66.8		82.3		58.3
Y(10 ⁻⁶)	133	153	84	110		138		107
Yb(10 ⁻⁶)	20	19.2	12	11.8	14	12.3	13	11.9
Zn(10 ⁻⁶)	918	952	1600	1667	590	596	1600	1641
Zr(10 ⁻⁶)	618	608	256	230		257		239



4.结论

通过实验研究了生物体、沉积物、岩石与锰结核样品的消解方法，该方法有样品量大、数据精确度高、安全性能好、低空白、低污染、防腐、操作方便、快捷的特点，与以往消解方法相比，防腐高效溶样罐的应用，解决了消解地质样品用酸量大、操作复杂、消解不完全，消解效率不高，不能批量作业等问题。避免了样品前处理过程中繁琐工作。建立的快速、高效、简洁、消解 ICP-MS 分析方法，具有准确度高、精密度好、测试效率高、人力消耗少等特点，可广泛用于环境、生物、地质、食品等样品中多元素的同时分析。



HPLC-ICP-MS 联用技术结合体外全仿生消化法分析羊栖菜中四种砷形态

赵艳芳，尚德荣，翟毓秀，丁海燕，盛晓风，宁劲松

(中国水产科学研究院黄海水产研究所，山东青岛，266071)

摘要：本文采用 HPLC-ICP-MS 联用技术结合体外全仿生消化模型分析了羊栖菜中砷的存在形态及 4 种主要有毒砷形态—三价无机砷 (As^{3+})、五价无机砷 (As^{5+})、一甲基砷酸盐 (MMA) 和二甲基砷酸盐 (DMA) 的含量变化。结果发现在水提取液中，羊栖菜中砷的主要形态为 As(V)，浓度为 23.0mg/kg，另外还检测到 4.38 mg/kg DMA 和 0.10 mg/kg MMA，未检测到 As(III)；在胃全仿生消化提取液中，羊栖菜中的砷形态为 2.58mg/kg DMA 和 3.92 mg/kg As(III)，未检测到 As(V)；在肠全仿生消化液中，未检测到 4 种毒性较大的砷形态。本研究证明羊栖菜体内的砷形态及含量与在胃肠消化液作用后的砷形态及含量存在很大差异，尤其表现在 4 种主要有毒砷形态。因此，在对羊栖菜中砷进行食用安全性评价时可以结合体外全仿生模型，分析砷的主要形态及生物可给性。

关键词：体外全仿生；HPLC-ICP-MS 联用；羊栖菜；砷形态

1 引言

羊栖菜(*Sargassum fusiforme*)属褐藻类马尾科植物，在我国分布很广，是一种重要的经济海藻资源。食用羊栖菜可防治高血压、便秘、肥胖、衰老、甲状腺机能障碍，对促进儿童发育，增强智力，恢复大脑疲劳，保持毛发光泽、皮肤润滑，增强人体免疫力，促进机体活力等有很好的保健作用。羊栖菜中的岩藻甾醇和马尾藻甾醇还可保持生物内环境稳定、控制糖原和矿物质的代谢、调节应激反应、防治癌症、明显降低血中胆固醇等。羊栖菜含有较高的微量元素，人称“长寿菜”。但是羊栖菜能将海水中的砷浓缩 3 万倍~6 万倍，含砷量达 100mg/kg 以上^[1]，并且主要以无机砷的形态存在^[2]，为此，英国食品安全局建议消费者不要食用羊栖菜^[3-4]。

但是目前尚未有因食用羊栖菜而引发无机砷中毒的事件报道，因此亟需研究在生物体胃肠消化液作用下，羊栖菜中砷的主要形态。以砷化合物的半致死量 $\text{LD}_{50}(\text{mg}/\text{kg})$ 计，不同形态砷的毒性由大到小依次为： As(III) (14) > As(V) (20) > MMA(V) (200 ~ 1800) > DMA(V) (200 ~ 2600) > AsC (>6500) > AsB (>10000)，砷与有机基团结合越多，其毒性越小^[5]。因此，As(III)、As(V)、MMA 和 DMA 成为砷毒理学评价中较为关注的 4 种砷形态。

本研究拟以羊栖菜为研究对象，采用体外全仿生消化技术对羊栖菜进行预处理，应用“全仿生消化”（含消化酶）方法，探讨胃和肠所含的有机物、无机物及消化酶作用下，海藻中砷的主要存在形态以及砷形态的转化规律。与动物模型相比，体外全仿生消化技术评价海藻



中砷形态变化更可靠、简便、易行。HPLC分离和ICP-MS、HG-AFS、HG-AAS、ES-MS-MS等检测器在线联用的技术,成为砷形态(包括三价砷 As^{III} 、五价砷 As^V 、一甲基砷酸MMA、二甲基砷酸DMA等)分析的有力工具。ICP-MS具有高灵敏度、干扰少、可进行连续测定、极宽的动态范围以及同位素比检测的优点。因此HPLC与ICP-MS联用成为目前砷形态分析中最具应用前景的手段之一^[6]。本研究以期为羊栖菜中砷的食用安全性评价提供重要参考依据。

2 实验方法

2.1 仪器设备与试剂

ICP-MS (DRC II, Perkin-Elmer), 工作参数为: 射频功率 1150W, 等离子体气流速 15L/min, 辅助气流速 1.2L/min。

HPLC (Series 200, Perkin-Elmer), 分离条件: 阴离子保护柱 IonPac AG 19(50mm×4 mm), 阴离子分析柱 IonPac AS 19 (250mm×4 mm); 流动相, A相组成(10 mmol/L 无水乙酸钠, 3 mmol/L 硝酸钾, 2 mmol/L 磷酸二氢钠, 0.2 mmol/L 乙二胺四乙酸二钠, pH=10.7), B相组成(无水乙醇), A+B (99+1)。流速: 1.0mL/min, 进样量 30 μ L。仪器自动积分, 以峰面积计算所含物质的量。

超纯水系统 (Milli-Q element A10, Millipore); SHY-2A 型水浴恒温振荡器 (江苏金城国胜实验仪器公司); S40-K 型 pH 计 (梅特勒-托利多仪器公司)。

磷酸二氢钠、无水乙酸钠、乙二胺四乙酸二钠和硝酸钾为优级纯 (美国 Sigma 试剂), 浓 HNO_3 和浓 HCl (优级纯), 淀粉酶、尿酸、粘液素、牛血清蛋白、胃蛋白酶、胰液素、脂肪酶、胆汁和卵磷脂 (美国 Sigma 试剂公司)。无机砷 (As^{III} 和 As^V)、一甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA) 标准储备液购自国家标准物质中心。

羊栖菜原产地为浙江洞头, 将样品洗净, 60 $^{\circ}C$ 下恒温烘干至恒重, 粉碎备用。

2.2 胃和肠全仿生消化液制备

参考文献^[7], 制备胃和肠全仿生消化液, 分别加入胃和肠中所含的有机物和无机物, 调 pH 值至各消化液对应的 pH 值, 分别加入相应消化酶, 制备胃和肠全仿生消化液。具体配制方法见^[7]。

2.3 羊栖菜全仿生提取液制备

称取羊栖菜样品约 1.5g, 加全仿生唾液 10 mL, 在 37 $^{\circ}C$ 下恒温振荡 5min 后, 加胃液 150mL, 在 37 $^{\circ}C$ 下恒温振荡 2 h, 从胃仿生消化食糜中取 100 mL, 以 8000 r/min 转速于 4 $^{\circ}C$ 离心 10min, 取上清用 0.45 μ m 滤膜抽滤, 得胃全仿生提取液; 往余下的胃仿生消化食糜中加十二指肠液 200mL 和胆汁 80mL, 在 37 $^{\circ}C$ 下恒温振荡 7h, 取肠仿生消化食糜 100mL, 以 8000 r/min 转速于 4 $^{\circ}C$ 离心 10min, 取上清用 0.45 μ m 滤膜抽滤, 得肠全仿生提取液。胃和肠的全仿生提取液于 4 $^{\circ}C$ 下保存待用。



2.4 羊栖菜中及其仿生提取液中砷形态分析

取羊栖菜样品约 0.5 g，加入 38mL 水，涡旋混匀后，超声提取 40min，加入 3% 乙酸溶液 2mL 混匀沉淀蛋白，于 4℃ 冰箱中静置 5min 后，以 8000 r/min 转速于 4℃ 离心 10min 后，吸取上清液过 0.45 μ m 滤膜，滤液注入液相色谱仪分析羊栖菜中砷的形态。同时将胃和肠的全仿生提取液注入液相色谱仪分析羊栖菜全仿生提取液中砷的形态。

3 结果与分析

3.1 羊栖菜水提液中砷形态分析

由于本实验研究的砷形态均是极性化合物，因此选用水作为提取剂可以较为准确的反映羊栖菜原料中砷的存在形态^[8]。羊栖菜水提液中砷的形态谱图见图 1，从图中可见，As(V) 是羊栖菜中砷的主要形态，浓度为 23.0mg/kg，另外在水提液中还检测到 4.38 mg/kg DMA 和 0.10 mg/kg MMA，未检测到 As(III)。通过谱图可见水提取液中还存在 2 种未知砷形态，出峰时间分别为 2.58min 和 3.36min。

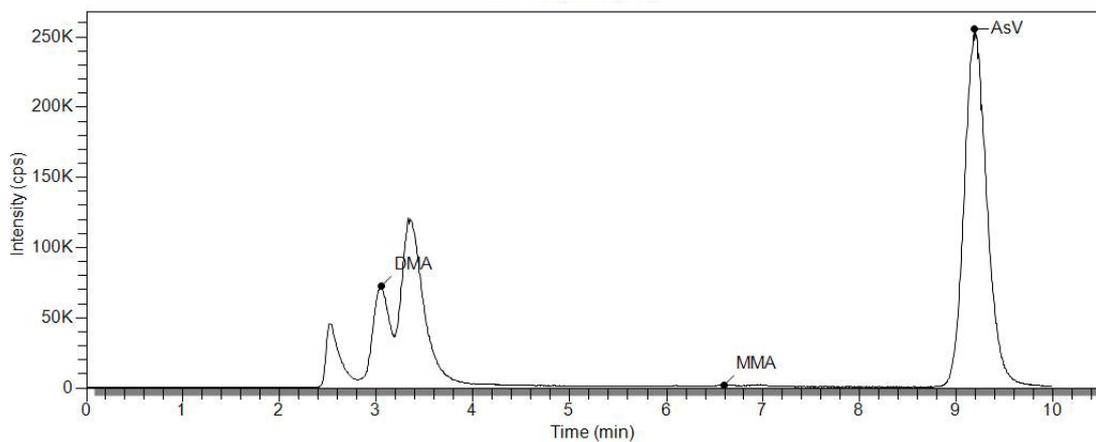


图 1 羊栖菜水提液中砷形态谱图

Fig.1 Arsenic speciation analysis for *H. fusiforme* in the deionized water extracts

3.2 羊栖菜胃仿生消化液中砷形态分析

经过 2 h 胃液消化后，与水提液相比，羊栖菜胃消化液中的砷形态发生变化（见图 2），主要砷形态为出峰时间为 2.58min 的未知有机砷，此外还检测到 2.58mg/kg DMA 和 3.92 mg/kg As(III)，未检测到 As(V)。

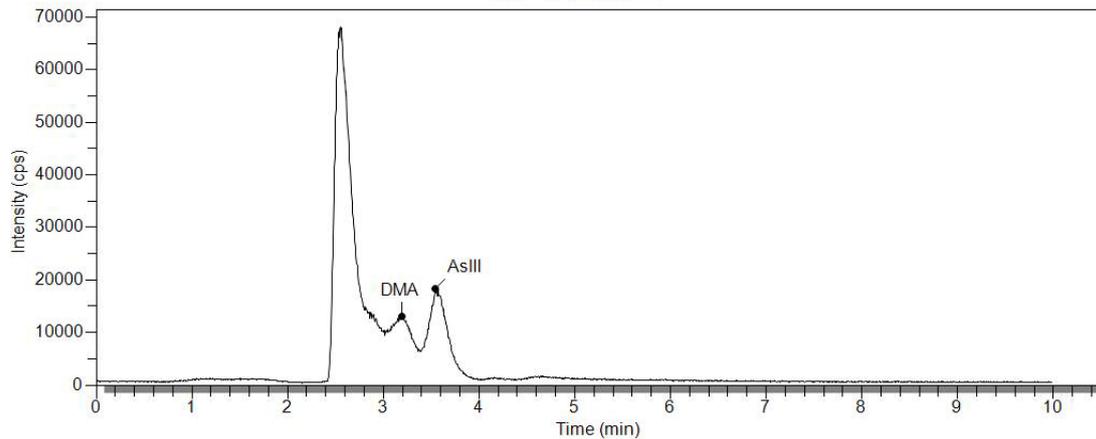


图 2 羊栖菜胃仿生消化液中砷形态谱图

Fig.2 Arsenic speciation analysis for *H. fusiforme* in the gastric extracts

3.3 羊栖菜肠仿生消化液中砷形态分析

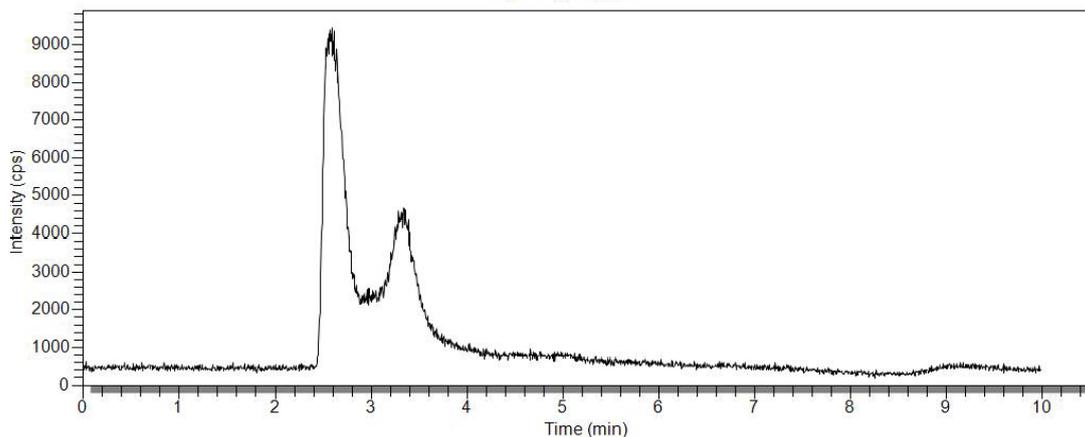


图 3 羊栖菜肠仿生消化液中砷形态谱图

Fig.3 Arsenic speciation analysis for *H. fusiforme* in the intestinal extracts

经过 7 h 肠消化液模拟仿生消化后，羊栖菜中砷的形态谱图见图 3。从图中可见，羊栖菜肠消化液中未检测到 4 种毒性较大的砷形态，存在的砷形态主要为出峰时间为 2.57min 和 3.36min 的未知有机砷。

本研究发现羊栖菜原料中砷的主要形态与胃肠仿生消化液作用下砷的主要形态存在很大差异。羊栖菜水提液中的砷主要以 As(V) 存在，未检测到 As(III)，而在胃仿生消化液中未检测到 As(V)，却检测到 3.92 mg/kg As(III)，这可能是由于胃仿生消化液为酸性 (pH=1.0)，羊栖菜中的一小部分 As(V) 在酸性条件下部分被还原成 As(III)，而在肠仿生消化液中未检测到毒性较大的 4 种砷形态。因此，在对羊栖菜中砷进行食用安全分析时可结合体外全仿生模型，分析砷的形态及生物可给性。



参考文献

- [1] 孙建璋, 孙庆海. 2004. 海带(*Laminaria japonica* Aresch)含砷问题的探讨. 现代渔业信息, 19 (12) : 25~27
- [2] Almela C, Clemente M J, Vázquez D, Montoro R, 2006. Total arsenic, inorganic arsenic, lead and cadmium contents in edible seaweed sold in Spain. *Food and Chemical Toxicology*, 44: 1901--1908.
- [3] Committee On Toxicity Of Chemicals In Food, Consumer Products And The Environment (COT), 2004. Tox/ 2004/35. Urgent COT Opinion On Arsenic In Seaweed, <<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/TOx-2004-35.PDF>>.
- [4] Food Standards Agency (FSA), 2004, Food Survey Information Sheet 61/04: Arsenic in seaweed, <<http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsis2004branch/fsis6104>>.
- [5] Michael F.Hughes. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 2002,133:1~16.
- [6] Morita Y, Kobayashi T, Kuroiwa T, Narukawa T. Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC-ICP-MS [J]. *Talanta*, 2007, 73: 81-86.
- [7] 林路秀, 李顺兴, 郑凤英. 应用体外仿生模型分析海藻水煎液中微量金属的形态和生物可给性[J].*分析化学*, 2010, 38 (6) : 823-827.
- [8] Francesconi K A, Kuehnelt D, 2004. Determination of arsenic species: a critical review of methods and applications, 2000-2003. *Analyst*, 129: 373--395.



ICP-MS 法测定纺织品中可萃取铅的方法初探

唐晓萍，王强，张磊，郑如兰，苗其来，崔莎莎

(北京出入境检验检疫局)

摘要：本文采用 ICP-MS 法测定了纺织品中的可萃取铅。标准工作曲线采用基体匹配的方法来减少基体的干扰，前处理中采用将萃取液稀释的方法降低上机测试液中的总溶解固体量。方法检出限 0.0177mg/kg，测定下限 0.059mg/kg，RSD 5.4%，回收率 93.37%。阳性样品测得结果与国标方法测得结果一致。

关键词：ICP/MS 纺织品 铅

1 引言

为了提高穿着的舒适性和色牢度，纺织品在印染和后整理过程中往往要使用各种化学助剂，使纺织品中残留着铅 (Pb) 等有害物质。近年来，国内外制定了生态纺织品相关法规和标准，严格限制纺织品中的铅 (Pb)、汞 (Hg)、砷 (As) 等重金属的含量，明令禁止不合格产品入境。我国国家标准 GB/T 18885《生态纺织品技术要求》中对纺织品中可萃取的有害重金属的含量也有明确的限定。

目前，纺织品中可萃取铅 (Pb) 的检测标准主要有：GB/T 17593.1 纺织品重金属的测定 第 1 部分：原子吸收分光光度法和 GB/T 17593.2 纺织品重金属的测定 第 2 部分：电感耦合等离子体发射光谱法。

生态纺织品法规中规定了婴幼儿用品中铅的含量不得超过 0.2mg/kg，而上述标准中 GB/T 17593.1 纺织品重金属的测定 第 1 部分：原子吸收分光光度法中给出的测定下限为 0.16mg/kg；GB/T 17593.2 纺织品重金属的测定 第 2 部分：电感耦合等离子体发射光谱法给出的测定下限为 0.23mg/kg。显然，电感耦合等离子体发射光谱法的测定下限没有到达婴幼儿纺织品的限量要求，而原子吸收分光光度法的测定下限也仅勉强能够满足限量要求。因此，当婴幼儿样品中铅含量在 0.2mg/kg 左右时，国标方法要准确测定较为困难。

电感耦合等离子体质谱 (ICP/MS) 法具有很高的灵敏度和多元素同时测定的优点，目前在各个领域的应用越来越广泛。本文采用 ICP/MS 法测定了纺织品中可萃取铅，并对测定方法和条件进行了初步的探讨。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)：NexION 300D，PE 公司。超纯水机：Barnsted 公司。恒温水浴振荡器：37℃±2℃，60 次/min。具塞三角烧瓶：150mL。容量瓶：25 mL。



一次性注射器：5mL。聚四氟乙烯薄膜过滤头：0.22 μ m。

铅（Pb）标准溶液（1 μ g/mL）：移取 1mL 10 μ g/mL 的铅标准储备溶液于 10mL 容量瓶中，用水定容至刻度。

硝酸溶液（3%）：量取 30mL 浓硝酸，缓缓倒入 200mL 水中，搅拌混匀并定容至 1000mL。

酸性汗液：根据 GB/T 3922 的规定配制，即 1 升溶液中含 0.5g L-组氨酸盐酸盐，5g 氯化钠，2.2g 磷酸二氢钠二水化合物，用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 5.5。

2.2 样品前处理

萃取：按照 GB/T 17593.1 和 GB/T 17593.2 提供的方法进行萃取。即取有代表性样品，剪碎至 5mm \times 5mm 以下，混匀，称取 4 g 试样，精确至 0.01g，置于具塞三角烧瓶中，加入 80mL 酸性汗液，将纤维充分浸湿，放入恒温水浴振荡器中振荡 60min 后取出，静置冷却至室温。

稀释：准确移取 5mL 萃取液于 25mL 容量瓶中，用 3% 的硝酸定容至刻度。稀释液通过 0.22 μ m 薄膜过滤头后，作为上机测试液。

2.3 测定

2.3.1 标准工作曲线的绘制：

酸性汗液用 3% 的硝酸稀释 5 倍。

用稀释后的酸性汗液将 1 μ g/mL 铅标准溶液逐级稀释成合适浓度的系列工作溶液。设置仪器最佳工作条件，待仪器稳定后，按照浓度由低至高的顺序依次测定系列工作溶液中铅元素的光谱强度，选择质量数为 208 的同位素进行测定。以光谱强度为纵坐标，以铅元素浓度为横坐标绘制标准工作曲线。

2.3.2 样液的测定

按照设定的仪器最佳工作条件，测定空白溶液和上机测试液中铅（Pb）元素的光谱强度，从工作曲线上计算出铅（Pb）的浓度，换算为样品中可萃取铅（Pb）的含量（mg/kg）。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理条件

样品中铅的萃取方法按照 GB/T 17593.1 纺织品重金属的测定 第 1 部分：原子吸收分光光度法（或 GB/T 17593.2 纺织品重金属的测定 第 2 部分：电感耦合等离子体发射光谱法，二者样品萃取方法一样）进行，采用的是酸性汗液萃取样品中的铅。GB/T 17593.1 和 GB/T 17593.2 方法都是萃取后过滤，用过滤液直接上机测试。

由于酸性汗液中总容积固体量高达 0.77%，而 ICP-MS 仪器所允许的总溶解固体量 < 0.2%，高盐分样品采用仪器直接分析将缓慢堵塞接口锥，导致信号漂移，长此以往将会导致仪器故障。因此纺织品中铅的测定，不能将萃取液直接导入 ICP-MS 仪器中进行测定。本



文采用稀释 5 倍的方法降低盐分对仪器的影响。由于 ICP-MS 仪器的灵敏度很高，萃取液稀释后进行测定也能满足检测要求。

ICP-MS 法测试时，试验酸度最好在 2%~3% 之间，本试验用 3% 硝酸对样品萃取液稀释 5 倍后，酸度为 2.4%。

3.2 标准工作溶液的配制

由于基体效应的影响，采用外标法测定结果偏差较大。而内标法、标准加入法都比较麻烦。本文采用基体匹配的方法配制标准溶液来减少基体的干扰。具体做法为：采用稀释 5 倍的酸性汗液作溶剂配制标准工作溶液，溶液酸度用硝酸调整为 2.4%。用该法配制的标准工作溶液绘制的标准工作曲线。结果表明，标准工作曲线线性关系良好。

3.3 方法的回收率

未知铅含量的布料，分为 4 份，按照前述试验方法进行萃取，在其中 2 份样品的萃取液中加入 0.2mg/kg 的铅，测定结果见表 1：

表 1 方法的回收率

样品编号	样品测定值 mg/kg	加标量 mg/kg	回收率 %
1	0.0082	0	/
2	0.0097	0	/
1 和 2 平均值	0.00895	0	/
3	0.1928	0.2	91.9405
4	0.1986	0.2	94.8056
3 和 4 平均值	0.1957	0.2	93.373

由此可见，未知样品中含铅量平均值为 0.00895mg/kg，在样品中添加 0.2mg/kg 的铅时，平均回收率为 93.37%。

3.4 方法的检出限和精密度

领取未知铅含量的布样，按照前述试验方法进行萃取，重复测定 11 次，标准偏差的 3 倍值为方法的检出限，标准偏差的 10 倍值为检测低限。方法的检出限、测定低限和精密度见表 2。

表 2 方法的检出限、测定低限和精密度

样品编号	测定值, mg/kg
1	0.09199
2	0.11124
3	0.11268
4	0.11141
5	0.11135
6	0.11025
7	0.11027
8	0.11289



9	0.11094
10	0.11133
11	0.11197
平均值 mg/kg	0.110
SD	0.0059
检出限 mg/kg	0.0177
测定低限 mg/kg	0.059
RSD %	5.4

3.5 阳性样品的测定

自制阳性样品 2 个，按前述试验方法进行测定。为了比较，样品同时按照 GB/T 17593.2 纺织品重金属的测定 第 2 部分：电感耦合等离子体发射光谱法进行测定，结果如下表 3：

表 3 自制阳性样品测定结果

样品编号	样品中铅含量测定结果 mg/kg	
	本法	GB/T 17593.2
1#	0.394	0.375
2#	0.181	<0.2

由上表可知：本法与国标方法结果一致。

4 总结

本文采用 ICP-MS 法测定了纺织品中可萃取铅的方法，并对前处理方法、标准曲线的绘制等问题进行了探讨。方法检出限 0.0177mg/kg，测定低限 0.059mg/kg，RSD 5.4%，回收率 93.37%，阳性样品测得结果与国标方法测得结果一致。



电解分离-ICP-MS 测定钢中氮化硼的含量

丁美英，白玉臻，石琳

(内蒙古包钢集团公司技术中心，内蒙古包头 014010)

摘要：通过对电解制度、同位素、氮化硼分解条件的选择等试验，建立了电解分离—ICP-MS 测定钢中氮化硼的分析方法。硼的质量浓度在 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 0.0001%~0.01%。

关键词：ICP-MS；钢；氮化硼

引言

硼是钢中重要的合金元素，硼在钢中主要以固溶态、碳化物及氮化物等形态存在，不同形态对钢的性能影响不同，氮化硼对钢的性能有不良影响，因此准确测定其含量非常重要。目前，钢中氮化硼尚无分析方法，我们通过实验，建立了本方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

ELAN DRC-e ICP-MS (美国 PE 公司)，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	φ1.1
辅助气流量	1.2L/min	截取锥	φ0.9
雾化器流量	0.80L/min	扫描方式	跳峰
进样速度	1.5 L/min	重复次数	2

1.2 试剂

1[#]电解液：2%氯化钠+5%EDTA水溶液；2[#]电解液：氯化钾溶液(150g/L)与柠檬酸溶液(10g/L)等体积混合；盐酸(ρ1.19g/mL, 高纯)；硝酸(ρ1.42g/mL, 高纯)；高氯酸(ρ1.68g/mL, 高纯)；去离子水；标准储备溶液：硼(1000μg/mL)，根据需要配制成适当浓度的标准工作溶液。

1.3 实验方法

将已称重的钢样为阳极，不锈钢筒为阴极，在盛有配制好电解液的电解池中，在一定的电解制度下电解提取氮化硼，取下，放入 150mL 石英烧杯中超声波振荡取样，加入一定量的盐酸、硝酸加热溶解，反应平静后，取下，于铺滤膜的玻璃砂芯漏斗抽滤(或慢速定量滤纸的玻璃漏斗过滤)，用热高纯水洗涤沉淀 8~10 次，将滤膜上的沉淀洗入 150mL 石英烧杯



中，加入硝酸低温溶解，加入高氯酸继续加热溶解冒高氯酸白烟至湿盐状，取下，加 5mL (1+1) 的硝酸溶解盐类，煮沸，取下，移入 100mL 的容量瓶中，以水定容，摇匀，随同带试剂空白，以铍为内标元素，采用电感耦合等离子体质谱仪测定。

1.4 工作曲线

分别移取浓度为 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的硼标准溶液 0、1.00、2.50、5.00、10.00、20.00mL，加入硝酸 2mL、高氯酸 1mL 用水稀释至刻度摇匀，以铍为内标元素，采用电感耦合等离子体质谱仪测定绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 电解液的选择

BT100H 钢样、Q690 钢样采用 1[#]和 2[#]电解液电解提取，按实验方法测定氮化硼中的硼，见表 2。

表 2 电解液的选择，%

电解液	1 [#]	2 [#]
BT100H 钢样氮化硼中硼	0.00053	0.00047
Q690 钢样氮化硼中硼	0.00032	0.00035

可见，1[#]和 2[#]电解液均能定量提取氮化硼。

2.2 电解温度的选择

BT100H 钢样、Q690 钢样采用 2%氯化钠+5%EDTA 水溶液电解液，在不同的温度下电解提取，按实验方法测定，结果见表 3。可见，温度在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 均能定量提取氮化硼。

表 3 电解温度的选择，%

电解温度	0 $^{\circ}\text{C}$	2 $^{\circ}\text{C}$	3 $^{\circ}\text{C}$	5 $^{\circ}\text{C}$
BT100H 钢样 氮化硼中硼	0.00061	0.00054	0.00050	0.00057
Q690 钢样氮化硼中硼	0.00033	0.0004	0.00031	0.00025

2.3 电解电流的选择

BT100H 钢样、Q690 钢样采用 2%氯化钠+5%EDTA 水溶液电解液，电解温度 10 $^{\circ}\text{C}$ ，在不同的电解电流下电解提取，按实验方法测定，见表 4。

表 4 电解电流的选择，%

电解电流 (A)	0.2	0.3	0.4
BT100H 钢样 氮化硼中硼	0.00060	0.00054	0.00063
Q690 钢样氮化硼中硼	0.00027	0.00034	0.00031

可见，电解电流为 0.2A~0.4A 时，均能定量提取氮化硼，在实际操作中选择电流为 0.3A~0.4A。仪器测试条件的选择

2.4 电解时间的选择



BT100H 钢样、Q690 钢样采用 2%氯化钠+5%EDTA 水溶液电解液，在不同的时间下电解提取，按实验方法测定，结果见表 5。

表 5 电解时间的选择，%

电解时间 (min)	60	80	100	120
BT100H 氮化硼中硼	0.00051	0.00052	0.00056	0.00053
Q690 钢样氮化硼中硼	0.00031	0.00033	0.00028	0.00030

结果表明：电解时间在 60 分钟~120 分钟内，均能定量提取氮化硼。由于钢中氮化硼含量低，为了减少测定误差，电解时间定为 60 分钟以上。

2.5 同位素的选择

硼的同位素有 ^{10}B 、 ^{11}B ，在测定中 ^{11}B 测定值稳定且线性好，因此选择 ^{11}B 为分析线。

2.6 氮化硼分离条件的确定

分别电解约 1.0000g Q690 钢样和 BT100H 钢样，按实验方法将电解残渣移入 150mL 石英烧杯中，分别加入不同量的酸加热溶解，分解其它形态的硼化物，按实验方法进行氮化硼的测定，结果见表 6。

表 6 氮化硼分离条件的确定，%

试样	2mL 盐酸	2mL 硝酸	3mL 盐酸+3mL 硝酸	6mL 盐酸+6mL 硝酸
Q690 钢样	0.00063	0.00042	0.00029	0.00030
BT100H 钢样	0.00091	0.00071	0.00051	0.00054

可见，2mL 盐酸和 2mL 硝酸均不能单独完全溶解其它形态的硼化物，3mL 盐酸和 3mL 硝酸的混酸可完全溶解其它形态的硼化物，定量保留氮化硼。

2.7 氮化硼分解条件的确定

分别电解约 1.0000g Q690 钢样和 BT100H 钢样，按实验方法将电解残渣移入 150mL 石英烧杯中，分别加入 3mL 盐酸、3mL 硝酸加热溶解，分解其它形态的硼化物，于铺滤膜的玻璃砂芯漏斗抽滤、洗涤，按实验方法进行氮化硼的测定，结果见表 7。

表 7 不含滤纸氮化硼分解条件的确定，%

试样	3mLHNO ₃ +3mLHClO ₄	3mLHNO ₃ +5mLHClO ₄
Q690 钢样	0.00031	0.00033
BT100H 钢样	0.00057	0.00053

可见，采用 3mLHNO₃+3mLHClO₄ 可完全分解氮化硼。

2.8 共存元素干扰实验

由于测定体系中其它元素含量很少，因此不干扰硼的测定；但当溶液中含有铌、钨等易水解元素存在时，必须干过滤后测定，因有细小颗粒易堵进样系统且测定值不稳定。

2.9 工作曲线、相关系数、方法的检出限

按 1.3 配制系列标准溶液，以铍为内标元素，仪器自动绘制工作曲线，其相关系数均在 0.999 以上。按实验方法制备 11 份空白溶液测定，计算标准偏差，3 倍的标准偏差即为测



定元素的检出限，10 倍的检出限即为检出下限。氮化硼的检测下限为：0.0001%。

3 样品分析

分别采用钢样，按实验方法进行精密度、准确度试验，结果见表 8、表 9。

表 8 方法的精密度，%

元素	测定值	平均值	标准偏差	相对标准偏差
Q690 钢氮 化硼	0.00027, 0.00025, 0.00025,	0.000247	0.0000149	6.03
	0.00024, 0.00023, 0.00026,			
	0.00025, 0.00024, 0.00026, 0.00022			
BT100H 氮 化硼	0.00042, 0.00044, 0.00044,	0.00044	0.0000211	4.80
	0.00045, 0.00043, 0.00046,			
	0.00041, 0.00042, 0.00045, 0.00048			

表 9 方法的回收率，%

元素	加入量	测定值	回收率
氮化硼	0.0005	0.00052	104
氮化硼	0.0010	0.00104	104
氮化硼	0.0040	0.00405	101
氮化硼	0.010	0.0099	99

4 结论

通过对电解制度、分析谱线的选择等实验，建立了钢中氮化硼的分析方法。方法简便、快速，可以用于钢中氮化硼的准确测定。

参考文献

- [1] 钢铁、镍基合金的物理化学相分析
- [2] 鞍钢技术. 2006 年第 4 期, 总第 340 期.



ICP-MS 测定海水中的锂铷硼锶

殷学博^{1,2}, 王晓媛², 李三忠¹, 曾志刚²

(1. 中国海洋大学海洋地球科学院, 青岛, 266071)

(2. 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 青岛, 266071)

摘要 测定海水中的 Li、Rb、B、Sr 不需要像痕量元素一样采用复杂的分离富集方法, 去除基体元素, 富集目标元素, 而是直接将海水稀释 50 倍, 优化 ICP-MS 参数, 提高测试灵敏度后, 在线加入内标 Re 上机测试, Li、Rb、B、Sr 的方法检测限 (3σ) 分别为 $0.75\mu\text{g/L}$, $0.25\mu\text{g/L}$, $14.0\mu\text{g/L}$ 与 $0.10\mu\text{g/L}$ 。连续测试 10 次海水样品, 计算相对标准偏差 (RSD), Li 为 1.47%, B 为 3.13%, Rb 为 2.05%, Sr 为 2.01%; 并进行加标回收率实验, 回收率在 96.5%~105% 之间。结果表明该操作简单, 测定速度快, 数据稳定, 可靠, 满足海水中这 4 种元素的测试要求。测定了大西洋底层海水 (距离海底 200 米) 中这 4 种元素, 数据偏差小于 2.65%, 低于方法测试标准偏差, 该层位水体稳定, 无变化。

关键词 电感耦合等离子体质谱, 稀释, 海水

引言

海水中元素的化学行为在水质监测和地球化学循环研究等方面有非常重要的意义, 其测试技术与方法是海洋学家研究的内容之一。目前应用比较广的测试方法有分光光度法、原子吸收光谱法 (AAS)、离子色谱法、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 等, 但是这些方法前处理复杂, 使用大量的试剂, 造成空白本底较高, 测试效率偏低, 只能针对性地测试某一元素, 限制了这些方法在海水测试中的应用, 并且有些仪器方法只能测定海水中的常量元素 (K、Ca、Na、Mg 等), 灵敏度或检出限无法满足海水中微量元素准确测定的要求^[1]。20 世纪 80 年代发展起来的 ICP-MS, 性能优越, 检测限极低 ($\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$), 方法简单, 可同时实现元素周期表中除非金属元素外所有元素的全谱分析, 是微量元素分析领域中最先进的仪器^[2]。但在海水元素测试方面受到一定的限制, 主要因为基体复杂, 含有约 3.5% 的盐分, 直接测定会造成雾化器、采样锥、截取锥堵塞^[3-4], 对 ICP-MS 损坏较严重, 影响元素分析的准确度和精密度, 缩短仪器的使用寿命; 海水中痕量元素 (Cd、Pb、Co、Ni、Zn、Mn、REE 等) 含量超微, 一些元素含量低于仪器检测限, 海洋分析学家采取分离富集方法, 有效去除基体元素, 实现痕量元素富集, 达到准确测试的目的^[5-8], 海水中微量元素 Li、Rb、B、Sr 含量相对较高, 为 $100\mu\text{g/L} \sim 8\text{mg/L}$ 量级, 并且海水中 Na、Cl、Mg、K、Ca 等基体元素形成的多原子分子 NaAr^+ 、 MgAr^+ 、 ClO^+ 、 NaCl^+ 等不会给这 4 种元素的测试带来干扰, 通过优化仪器条件, 海水直接稀释 50 倍, 实现 ICP-MS 准确稳定测试, 经样品平行测定与加标回收测定, 回收率在 96.5-105% 之间。



1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

美国 PE 公司 ELAN DRC II 电感耦合等离子质谱：采样锥（孔径 1.1mm）和截取锥（孔径 0.9mm）均为铂锥，scott 交叉雾化室，雾化气流速 0.82L/min，辅助气流速 1.2L/min，等离子气流速 15L/min，透镜压 6V，ICP 射频功率 1200W，脉冲压 1250V，模拟压-2350V，灵敏度（1ppb In）>50000cps，CeO⁺/Ce⁺为 2.1%，Ba⁺⁺/Ba⁺为 2.9%，背景值（220）<2.0 cps。

1.2 试剂与标准溶液

实验用水为英国 ELGA 公司超纯水机制出的纯水；硝酸为电子纯硝酸；实验所用贮存样品及标准溶液等器皿均为酸化处理过的聚乙烯瓶或离心管；标准溶液为美国 PE 公司提供的 10mg/L 的 Li、Rb、Sr 混合标准溶液、与 Environmental Express 公司的 1000mg/L 的 B 单元素标准溶液，逐级稀释成 1 μg/L、5 μg/L、10 μg/L 的标准溶液做标准曲线，另依据海水中这 4 种元素含量配置标准溶液 a (Li, 175 μg/L; Rb, 125 μg/L; B, 0.4 mg/L; Sr, 0.8 mg/L。)与标准溶液 b (Li, 1750 μg/L; Rb, 1250 μg/L; B, 4.0mg/L; Sr, 8.00mg/L。); 在线加入 10 μg/L 的 Re 做内标，校正仪器信号漂移。

1.3 样品前处理

实验海水为近岸海水，采到的水样经过 0.45 μm 的滤膜过滤并酸化到 pH<2，冷藏保存，到达实验室内后，取出酸化后的海水，准确移取 0.2 毫升，制备 30 个平行样，其中 10 个平行样加 0.2 毫升加入标准溶液 a，10 个平行样加入 0.2 毫升标准溶液 b，0.5%的硝酸稀释至 10 毫升，摇匀，待测。

2 结果与讨论

2.1 测定条件选择

仪器的灵敏度与检测限密切相关 ($L=kS_b/S$ ，其中 S_b 为空白多次测定的标准偏差； S 为测定方法的灵敏度； k 为根据一定置信水平确定的系数)。同时仪器的信号强度与仪器稳定性相关，优化仪器条件参数，通过调节雾化器流速，模拟信号信号电压与脉冲信号电压，使得 In 的强度大于 50000cps，氧化物和双电荷比率小于 3%，该参数优化降低了仪器的检测限，提高了测试信号的稳定性，适合微量元素测试要求。

可溶性固体总量小于 0.1% (w/V) 时，基体效应不会对 ICP-MS 测试信号存在影响^[9]，海水的盐度一般在 3.5%左右，稀释 50 倍后为 0.07% 小于 0.1%，不会影响测试信号变化。在线内标 Re 监控仪器信号变化过程中，强度稳定，都为 66000cps 左右，进一步说明稀释后海水高盐度的基体抑制测试信号变化。

2.2 元素的仪器检出限

本实验方法检出限为连续测试 10 次 0.5% 的电子纯硝酸空白溶液所得测定值的 3 倍标准



偏差 (σ) 相当浓度乘以稀释因子所得的分析物浓度。Li、Rb、B、Sr 的仪器检出限分别为, Li $0.75 \mu\text{g/L}$, Rb $0.25 \mu\text{g/L}$, B $14.0 \mu\text{g/L}$ 与 Sr $0.10 \mu\text{g/L}$ 。远低于海水稀释后的溶液浓度, 可以满足测试这些元素方法检测限的要求。

2.3 精密度及回收率

从表 1 中可以看出海水中 Li、Rb、B、Sr 元素的平均值、标准偏差及相对标准偏差, 这 4 种元素相对标准偏差都小于 5%, 其中 Li 为 1.47%, B 为 3.13%, Rb 为 2.05%, Sr 为 2.01%。

表 1 海水中元素测定结果

Table 1 Determination Results of elements in seawater

	Li($\mu\text{g/L}$)	B(mg/L)	Rb($\mu\text{g/L}$)	Sr(mg/L)
海水	178	4.09	110	7.08
海水	177	4.27	106	6.99
海水	179	4.37	110	7.29
海水	183	4.18	108	7.19
海水	177	4.15	105	6.98
海水	176	4.14	104	6.91
海水	182	3.96	106	6.84
海水	175	4.02	106	6.98
海水	179	4.03	107	7.10
标准偏差	2.6	0.1	2.2	0.1
平均值	178	4.13	107	7.04
相对标准偏差	1.47	3.13	2.05	2.01

表 2 中海水中 Li、Rb、B、Sr 元素为加入标准溶液 a 后测试的数据、平均值、标准偏差、相对标准偏差及加标回收率, 其中 Li 为 4.0%, B 为 2.73%, Rb 为 2.0%, Sr 为 2.26%。对其取平均值后, 计算加标回收率, Li 为 99.5%, B 为 107%, Rb 为 105%, Sr 为 106%。

表 3 中海水中 Li、Rb、B、Sr 元素为加入标准溶液 b 后测试的数据、平均值、标准偏差、相对标准偏差及加标回收率, 这 4 种元素相对标准偏差都小于 5%, 其中 Li 为 2.0%, B 为 2.86%, Rb 为 3.0%, Sr 为 2.31%。对其取平均值后, 计算加标回收率, Li 为 103%, B 为 96.5%, Rb 为 102%, Sr 为 102%。

表 1 中列出 Li、Rb、B、Sr、Ba 的加标回收率以及连续重复测定 10 次的精密度。稀释的水样中分别加入 $1 \mu\text{g/L}$ Li 和 Rb, $5 \mu\text{g/L}$ B 和 Sr。

2.4 大洋海水中 Li、Rb、B 与 Sr 的测定

对 2005 年环球航次“DY105-17A”取得的 6 个站位底层 CTD 采水 (距离海底 200 米) 测试分析, 大洋海水含量比较稳定 Li 的含量在 $175\text{-}179 \mu\text{g/L}$ 之间, 标准偏差为 $1.63 \mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 0.92%; 硼的含量变化较大在 $4.49\text{-}4.80 \text{mg/L}$ 之间, 标准偏差为 0.12mg/L , 相对标准偏差为 2.65%; Rb 含量在 $119\text{-}125 \mu\text{g/L}$ 之间, 标准偏差为 $2.28 \mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 1.85%; Sr 含量在 $7.71\text{-}8.21 \text{mg/L}$ 之间, 标准偏差为 0.17mg/L , 相对标准偏差为 2.20%;



可以看出大洋底部海水中 Li、Rb、B 与 Sr 元素含量稳定，几乎没有变化，其变化量也在 ICP-MS 测试数据范围内，从数据结果可以看出大西洋底层海水成分均一，无变化。

表 2 元素加标回收测试结果

Table 2 Determination Results of the elements' recovery

	Li($\mu\text{g/L}$)	B(mg/L)	Rb($\mu\text{g/L}$)	Sr(mg/L)
海水	357	4.50	245	8.03
海水	350	4.40	235	7.84
海水	366	4.56	246	8.04
海水	371	4.59	242	8.02
海水	386	4.72	245	8.15
海水	337	4.52	237	7.74
海水	346	4.58	235	7.74
海水	347	4.60	234	7.75
海水	339	4.37	228	7.59
海水	368	4.77	240	7.95
标准偏差	16	0.12	5.88	0.18
平均值	357	4.56	239	7.88
相对标准偏差	4	2.73	2	2.26
回收率	99.5	107	105	106

表 3 元素加标回收测试数据表

Table 3 Determination Results of the elements' recovery

	Li($\mu\text{g/L}$)	B(mg/L)	Rb($\mu\text{g/L}$)	Sr(mg/L)
海水	2021	8.41	1381	15.4
海水	1950	7.80	1308	14.5
海水	2009	7.91	1368	15.1
海水	2056	8.05	1402	15.3
海水	2096	8.24	1437	15.7
海水	2055	8.12	1410	15.5
海水	1984	7.77	1350	15.0
海水	1964	7.79	1358	15.0
海水	1986	7.74	1383	15.3
海水	2019	8.12	1413	15.5
相对偏差	45	0.23	37.14	0.35
平均值	2014	7.99	1381	15.24
相对标准偏差	2	2.86	3	2.31
加标量	1750	4.00	1250	8.00
回收率	103	96.5	102	102

3 结论

采用直接稀释法测定海水中的 Li、Rb、B 与 Sr 元素，方法简单，样品消耗少，仅仅需要 0.2 毫升样品，准确稀释至 10 毫升，即可上机测试，所稀释溶液中可溶性固体总量小于



0.1%，测试过程中不会对仪器造成堵塞与损伤，根据在线内标 Re 元素分析，不存在基体效应而引起的信号漂移现象。另海水基体中 Na、Cl、Mg、K、Ca 等元素形成的多原子分子 NaAr^+ 、 MgAr^+ 、 ClO^+ 、 NaCl^+ 等不会给这 4 种元素的测试带来干扰，测试过程中不需要进行干扰校正处理。

实验过程采用的试剂为电子纯硝酸与高纯水，空白低，在操作中带来外来污染几率低，通过 10 次空白溶液的测试，得到方法检测为：Li $0.75 \mu\text{g/L}$ ，Rb $0.25 \mu\text{g/L}$ ，B $14.0 \mu\text{g/L}$ 与 Sr $0.10 \mu\text{g/L}$ ，完全满足这些元素准确测试的要求；精密度高，相对标准偏差在 1.47-4.0% 之间；准确度好，加标回收法检验方法的准确度，回收率在 96.5-105% 之间，Li 与 Rb 的回收率分别为 99.5% 与 105%，B 与 Sr 的回收率为 96.5% 与 102%。

对 2005 年环球航次“DY105-17A”取得的 6 个站位底层 CTD 采水（距离海底 200 米）测试分析，这 4 个元素的标准偏差在 0.92-2.65% 之间，小于该方法的测试的标准偏差，看出大西洋距离海底 200 米深度海水均一，无变化。

表 4 大西洋海水测试数据结果

Table 4 Determination Results of the Atlantic seawater

Sample	Li($\mu\text{g/L}$)	B(mg/L)	Rb($\mu\text{g/L}$)	Sr(mg/L)
Mar-CTD3-a5s	176	4.55	124	7.92
Mar-CTD4-a5s	179	4.66	125	8.07
Mar-CTD5-a5s	178	4.49	122	7.71
Mar-CTD6-a5s	179	4.49	123	7.92
Mar-CTD7-a5s	177	4.53	119	8.09
Mar-CTD9-a5s	175	4.80	125	8.21

参考文献:

- [1]汪春, 农晋琦. 分析测试学报, 2002, 21 (5): 94—97.
- [2]杨朝勇, 吴熙鸿, 谷胜, 庄峙霞, 王小如. 分析化学, 2001, 29 (3): 283—286.
- [3]陈树榆, 孙梅, 余明华. 分析试验室, 2002, 21 (1): 16—20.
- [4] Francisco Ardini, Emanuele Magi, Marco Grotti. *Analytica Chimica Acta*.2011,706(1):84-88.
- [5] Nicolas Freslon, Germain Bayon, Dominique Birot, Claire Bollinger, Jean Alix Barrat. *Talanta*, 2011.85(1): 582-587.
- [6] Kuhn, M.; Kriews, M. *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 367: 440-444.
- [7] Hirata, S.; Ishida, Y.; Aihara, M. et al. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 438: 205—214.
- [8] Hirata, S.; Kajiyama, T.; Aihara, M. et al. *Talanta*, 2002, 58: 1185—1194.
- [9]戴特, 格雷, 李金英(译). 电感耦合等离子体质谱分析的应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1998: 23—24.



ICP-MS 直接进样测定奶粉中碘、溴、硼

李鑫¹, 张越^{1, 2}, 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: 建立了一个快速、简单测定奶粉中碘、溴、硼的实用性新方法。称取一定量奶粉样品用 0.5% 乳化剂和 10% 氨水的混合溶液定容混匀, 在线加入 Te 元素作为内标, 使用 ICP-MS 直接测定。以碘元素为重点研究对象, 通过测定奶粉标准物质考察了方法检出限, 准确性, 加标回收率等指标, 对实际样品进行测定并与国标方法进行比对, 以上指标和测定结果均能满足实际检测的需要。同时对奶粉中溴和硼进行测定, 检出限、准确性和加标回收率良好。三元素方法检出限最低可以达到 I:0.02 mg/kg、Br:0.08 mg/kg、B:0.20 mg/kg。经过了实验室间比对和大批次长时间的测定的实践, 该方法可以作为企业生产中的实时监控手段, 有很强的实用价值。

关键词: 碘, 溴, 硼, ICP-MS, 奶粉, 直接进样

1 引言

碘的重要性已越来越被人们所认识, 过量的摄取或缺乏都会对人体造成损害, 在婴幼儿奶粉中是常用的营养强化剂, 饮用水和面粉中的溴酸盐早已引起重视, 但是奶粉中溴尚无相应的检测标准, 对于元素硼也是相同的情况, 硼酸的危害性为人所识, 奶粉中的硼限量却无标准。食品中碘的测定有很多报道, 包括容量法、分光光度法、动力学光度法、催化光度法、电化学法、色谱法等^[1]。即使笔者所从事的光谱分析专业内关于碘测定的研究也有很多, 如测汞仪测定碘^[2], 原子荧光分光光度计测碘^[3], 原子吸收法测碘^[4], 使用 ICP-MS 测定碘的文献更是屡见不鲜^[5], 对奶粉中碘的测定也有报道^[6], 也有用其测定溴^[7]和硼^[8]的报道。直接进样或是悬浊液进样测定各种元素的报道从上世纪 50 年代到现在一直持续不断, 主要以原子吸收为主^[9]。在乳制品的测定中, 蒙牛集团拥有的专利关于使用 ICP-AES 直接进样测定牛奶和奶制品中的多种元素标志着直接进样快速测定方法在企业生产中运用。ICP-MS 一直以来作为精密仪器, 要求其测定溶液中的可溶性固形物含量小于 2%, 国内直接进样技术发展较为缓慢, 一般均通过外设装置的联用如激光^[10]或是测定对象为尿和血液^[11]、醋酸^[12]、啤酒和果汁^[13]等液体来实现直接测定。关于 ICP-MS 有机物直接进样的测定方法国外文献报道较多^[14], 其中部分方法提到了需要特殊的加氧装置来消除铂锥上的积碳^[15]或是需要较特殊的进样系统, 比如使用低进样速率雾化器^[16], 似乎如何消除积碳是直接进样的关键技术。



但是在实际工作中可以看到有很多的方法没有针对可能的积碳影响做出特别的措施,仍然有较好的结果。如 LC-ICP-MS 在进样时就普遍使用了 5%的甲醇,并且仪器运行时间很长,此方法即将成为食品中无机砷检测的国标方法。某些方法中会添加一定量的乙醇以提高仪器的灵敏度^[17],以上这些都表明是可以使用通用型一般进样系统对含有一定含量有机物的样品进行测定的。同时发现非金属元素的测定过程中,尤其是碘和溴两元素,在其他方法中对结果准确性影响最大的步骤是前处理。完全可以通过含有一定量的有机物的乳浊液直接进样,规避前处理,达到准确测定碘、溴、硼的目的,并运用于批量产品检验中。

2 实验部分

2.1 仪器及材料

调谐液(Li, Y, Ce, Tl, Co): 10 µg/L(美国 PE 公司); Te 标准溶液: 1000 mg/L(美国 NSI Solutions 公司); Br 标准溶液: 999±2 mg/L(德国 Merck 公司); B 标准溶液: 1000 mg/L(国家钢铁材料测试中心); 碘化钾(优级纯,阿拉丁); 乳化剂 OP(分析纯,浙江东升化工试剂厂); 氨水(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 国家奶粉标准物质(GBW 10017,地球物理地球化学勘查研究所); 多元素标液:100 mg/L(GSB 04-1767,国家有色金属及电子材料分析测试中心); ICP-MS(ELAN DRCII,美国 PE 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。

2.2 试剂和标准溶液的配制

5%乳化剂: 吸取 5 ml 乳化剂 OP, 纯水定容到 100 mL。碘标准溶液 1000 mg/L: 称取 0.1312 g 碘化钾, 用水溶解到 100 mL 容量瓶中, 定容摇匀。碘标准使用液 0.5 mg/L: 从 I 标准溶液 1000 mg/L 中吸取一定量的液体, 纯水定容逐级配制。溴 2.0 mg/L 和硼 0.5 mg/L 混合标准使用液: 从 Br 和 B 标准溶液 1000 mg/L 中吸取一定量的液体, 纯水定容到塑料容量瓶, 逐级配制。碘标准系列溶液: 从 I 标准使用液 0.5 mg/L 中分别吸取 0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 溶液到 10 mL 比色管, 加入 1 mL 5%乳化剂和 1 mL 氨水, 定容到刻度, 涡旋摇匀, 同时做标准空白。I 标准系列溶液浓度为: 0 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、30 ng/mL、40 ng/mL、50 ng/mL。溴和硼混合标准工作液: 从 Br 和 B 混合标准使用液中分别吸取 0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 溶液到 10 mL 塑料刻度试管, 加入 1 mL 5%乳化剂和 1 mL 氨水, 定容到刻度, 涡旋摇匀。溴标准系列溶液浓度为: 40 ng/mL、80 ng/mL、120 ng/mL、160 ng/mL、200 ng/mL。硼标准系列溶液浓度为: 10 ng/mL、20 ng/mL、30 ng/mL、40 ng/mL、50 ng/mL。Te 50 ng/mL 内标溶液: 从 Te 标准溶液 1000 mg/L 中吸取一定量的液体, 纯水定容逐级配制, 建议配置 1 L 溶液。

2.3 样品处理过程



称量约 0.2 g 左右（精确到 0.0001 g）样品于 10 mL 塑料刻度试管，加入 1 mL 5 % 乳化剂和 1 mL 氨水，定容到刻度，盖塞涡旋摇匀。如有奶粉样品粘在试管底部，可以使用超声进行溶解。

注：通过文献^[8]和自行实验发现称取 0.2 g 样品在最低浓度为 0.15% 乳化剂，1% 的氨水的介质中即时的测定结果与以上浓度的测定结果无差别，但是在放置 2h, 4h, 6h, 12h, 24h 后测定，发现介质浓度越低，长时间放置后样品稳定性越差。在 0.5 % 乳化剂，10 % 的氨水浓度下样品放置 30 h 后涡旋，测定结果无变化。故采用 0.5 % 乳化剂和 10 % 的氨水作为介质浓度。

2.4 仪器条件

使用调谐液对仪器进行优化，优化后仪器性能和条件见表 1:

表 1 仪器性能和条件

Table 1 Instrument performance and conditions

仪器性能参数		仪器条件	
Instrument performance parameters		Instrument conditions	
轴偏移 (amu)	⁷ Li: 7.00±0.10	仪器功率	1100 w
		ICP RF Power	
Mass offset	²⁰⁵ Tl: 205.00±0.10	等离子气流量	15.00 L/min
		Plasma Gas Flow	
灵敏度 (cps)	⁷ Li: 330000	雾化气流量	0.90 L/min
		Nebulizer Gas Flow	
Sensitivity	⁸⁹ Y: 380000	辅助气流量	1.20L/min
		Auxiliary	
¹⁵⁶ CeO/ ¹⁴⁰ Ce	<0.5 %	离子电压	8.25 V
		Lens Voltage	
⁷⁰ Ce ²⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺	<2 %	测定对象	⁷⁹ Br、 ¹¹ B、 ¹²⁷ I
		Determination object	

在此仪器条件下，通过在线加入 ¹³⁰Te 50 ng/mL 内标溶液，以跳峰扫描 20 次，重复次数 3 次，峰尖保留时间 50 ms，积分时间 1 000 ms 进行测定。

3 结果与分析

3.1 线性范围、精密度和检出限

在以上实验条件下,将某一样品(5份 10ml 样品溶液混合在烧杯中)连续测定 11 次,每此测定间隔 5min,以 3 倍的标准偏差计算得到方法检出浓度,并计算出方法检出限。

3.2 方法的准确度

在以上实验条件下,对奶粉标准物质 (GBW 10017) 称取 7 次平行样品进行测定,测定结果如下表。



表 2 线性范围、精密度和检出限
Table 2 Linear range, precision and detection limit

测定对象 Determination object	线性方程 Linear equation	线性范 围 ng/mL linear range	相关系数 Correlation Coefficient	标准偏差 (RSD) % standard deviation	方法检出浓 度, ng/mL Method detection concentration	方法检出 限, mg /kg Method Detection Limit
¹²⁷ I	Y=0.004419 X	0-50	0.9999	3.9	1.2	0.05
⁷⁹ Br	Y=0.000257X	0-200	0.9998	6.9	11.0	0.46
¹¹ B	Y=0.000605X	0-50	0.9996	7.6	10.0	0.40

表 3 方法的准确度
Table 3 Accuracy of the method

测定对象 Determination object	证书标准值, mg /kg Standard certificate	实际测定值, mg /kg The measured results	标准偏差 (RSD), % standard deviation
¹²⁷ I	1.12±0.23	1.30	4.5
⁷⁹ Br	5.7±1.4	7.0	3.5
¹¹ B	1.56±0.22	1.77	1.6

3.3 加标回收率

在以上实验条件下,对奶粉标准物质 (GBW 10017) 称取 9 次平行样品(200 mg±10 mg), 每三个样品为一组平行加入标准溶液进行测定, 每个样品测定 3 次, 每测定 1 次后均摇匀一次.回收率 103~118%。

3.4 对元素 I 的测定的抗干扰实验和与国标方法的比对

3.4.1 元素碘的抗干扰实验

使用多元素标液:100 mg /L(GSB 04-1767,国家有色金属及电子材料分析测试中心)作为干扰元素标液, 吸取 1ml 溶液加入到样品中。使用以上实验条件进行测定, 结果未变化。

3.4.2 元素碘的测定结果与国标方法的比对

对日常检测工作中的遇到的 5 批次, 具有代表性的不同类型奶粉, 同时使用国标方法 (气相色谱法) 和本方法进行测定, 结果见表 4

3.5 方法的通用性和仪器的耐受性

本方法已形成了实验室作业指导书, 以上测定条件中未使用到如 NH₃、CH₄ 反应气或是



H₂、He 等固定型号或品牌仪器特有的消除干扰的方法，在相同前处理方法，使用了其他实验室其他型号的 ICP-MS 如美国 PE 公司的 ELAN 9000，对奶粉中的 I 元素进行测定，测定结果与标准证书相符，实验室间结果无差别。

使用本实验的 ICP-MS，在连续测定 6 h 后，使用调谐液进行测定，发现灵敏度、¹⁵⁶CeO/¹⁴⁰Ce、⁷⁰Ce²⁺/¹⁴⁰Ce⁺ 三指标未发生明显变化，在不清洗进样系统的情况下，连续测定 5 天，每天 6 h，使用调谐液进行测定，以上指标虽有变化但是仍在可以测定的范围内。拆洗进样系统，发现锥上白色沉积物量与常规进样方式基本相当。

表 4 两种方法测定的比对结果

Table 4 Two methods of determination results

	样 品	样 品	样 品	样 品	样 品	样 品
	sample A	sample B	sample C	sample D	sample E	sample F
本方法 This method, μg/100g	301	186	153	105	71.5	23.6
国标方法 National standard method , μg/100g	284	165	137	99	67.5	20.7

3.6 实际样品分析

在 3.1 中发现同样品测定的精密度和检出限反不如 3.2 或 3.3 中的结果，笔者认为，以往元素分析实验中造成精密度和检出限差的原因主要是前处理，但是在该方法中，前处理基本不会产生差异，差异更多的是在于乳浊液自身的稳定性，在 3.1 中多份样液合并烧杯后，仅能使用玻璃棒搅匀，并且测定间隔时间较长，测定中未有再次均匀的步骤，样品的稳定性较差，以上是其精密度和检出限较差的主要原因，但是各指标仍能满足日常检测的需要。同时在实际对样品测定的操作中发现，使用如测定前再摇匀下样品等技巧即能够大大的优化检出限和稳定性，同样品测定的 RSD 远小于 5%，对大量的实际测定的数据统计得到最低方法检出限如下，I: 0.02 mg/kg; Br: 0.08 mg/kg; B: 0.20 mg/kg。

对于 3.2 方法的准确度中可以发现实际的测定结果均在标准证书的上限，实验人员有两种看法：第 1 种是在虽然标液中加入了有机物乳化剂 OP 但是含量较低，而样品中除了乳化剂外还有奶粉样品，会存在样品响应值高于标液的情况，应该在标液中加入 1% 甲醇，使标液和样品匹配起来，此观点的实质是样品测定时仍有积碳，需要进行基体匹配。第 2 种是认为原标准证书的定值有误，普遍偏低。如 I 和 Br，在标准证书中使用了多种仪器如：ICP-MS、ICP-AES、INAA、IC，但是未指明何种仪器是主要测试方法。通过对回收率的考察、实际样品的测定，方法的比较和信息的收集，笔者倾向于第 2 种观念，理由如下：1) 本实验方法无需前处理，基本不会造成损失，而其他方法的测定可能会有一定的损失，以碘为例气相色谱法回收率一般在 80% 左右，但是测得的样品值仍在证书范围内，标准证书值为多实验室统计结果，偏低完全可能。2) 在日常中使用本标物作为监控样品时发现标准证书上个别元素如 Cr, Pb 值与实际结果不符，和国内外多家权威实验室经过比对，一致认为标准物质



证书标注有误。3) 同样的测定结果偏高的情况也发生在元素 Se 的测定上, 在使用了 1% 甲醇加入标准曲线的前提下, 使用 ICP-MS 测定的结果也均高于证书标注值的中位值, 在某会议中对这个现象有讨论, 同行专家认为是 ICP-MS 的灵敏度远优于其他方法而造成, 本人同样认为 I、Br、B 的结果均在证书上限并非测定结果偏高, 此法测定结果应更准确, 同时对第一种观念进行实验验证, 发现 1% 甲醇的加入在此方法上虽然对响应值有一定的影响, 但是通过内标的校正完全可以消除。

对于 3.3 和 3.4 我们发现该方法 Br 和 I 的回收率都很好, 其中 Br 的回收率更是达到了 9 个样品的回收率为 100%, 说明了该方法测定以上元素的准确性和稳定性都非常好。B 元素测定结果不是很理想, 回收率均超过了 100% 最高达到了 118%, 笔者认为可能有 2 个原因造成了以下情况, 1) 加标第 3 组样品测定值为 60 ng/ml 左右超出了标准曲线的线性范围, 拟合方程可能会造成一定的差别。2) B 元素有较强的记忆效应, 使用氨水无法完全消除。

对于 3.5 方法的通用性和仪器的耐受性是有理论基础作为支持的, 首先是采用了在线内标, 样品和内标进样比为 1: 1, 即实际进样中氨水含量为 5%, 假设奶粉全为脂肪类高碳物, 0.5% 乳化剂加上 2% 的样品其含碳量远小于日常使用 LC-ICP-MS 的进样时 5% 甲醇的含碳量, 同时奶粉中无机盐含量较低, 不会存在盐分在锥孔的堆积, 氨水具有较好的消除记忆效应和除碳的作用。使用了通用的普通旋流雾化室, 该雾化器通过运动产生了的离心力将大小雾滴进行了分选, 能够进入炬管中的只能是分散性较好的气溶胶小颗粒。实践也证明长时间进样, 积碳现象不明显。

4 结 论

本文建立了一个快速、高灵敏度奶粉中碘、溴、硼的方法。创新性的使用了 ICP-MS 对乳化胶体溶液中的三种非金属元素同时进行直接测定, 其中奶粉中溴的测定基本无人进行, 碘的测定有很强的实用价值, 基本无需前处理, 操作简单, 能够有效的消除非金属元素的记忆效应, 对人员和设备的要求不高, 此方法可以作为乳粉企业生产中实时监控手段。现阶段本方法已经以实验室作业指导书的形式, 作为对奶粉中碘含量测定的国标方法的辅助方法参与本实验室实际的检测工作中, 但是其他两元素的测定方法未有实验室间的验证且碘元素验证实验室均为当地实验室, 下阶段争取扩大实验室间验证的数目和区域, 将以上 3 元素的准确性均进行验证, 并加强与企业的联系, 进一步推广此方法在生产实际中的运用。

参考文献

1. Qiu Hui-Dong(邱会东), Feng Cheng-Jin(冯承劲), Li Gang(李刚), Xu Gang(徐刚). Food and Machinery(食品与机械), 2005,21(5): 60~65.
2. Zhang Han-Qi(张寒琦), Zhang Yu-Qing(张玉清), Jin Qin-Han(金钦汉). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis, 1989,1: 78~80.



3. Sun Fu-Sheng(孙福生), Kayla Yousen. Journal of The Wuxi Institute of Light Industry(无锡轻工业学院学报), 1988,7(2): 65~72.
4. Sun Han-Wen(孙汉文), Sun Zhi Min(孙智敏), Zhang De-Qiang(张德强). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000,20(4):537~539.
5. Zhang Ya-Pin(张亚平), Zhang Shu-Qiong(张淑琼), Huang San-Fa(黄三发). Strait Journal of Preventive Medicine (海峡预防医学杂志), 2008,14(2):17~20.
6. Liu Li-Pin(刘丽萍), Lu Chao(吕超), Tan Ling(谭玲), Li Xiao-Wei(李筱薇). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (质谱学报), 2010,31(3):138~142.
7. Li Ji-Sheng(李吉生), Xing Qian(邢谦), Liu Hai-Ying(刘海英), Li Bang-Min(李邦民). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2009,26(5):1264~1266.
8. Huang Guang-Ming(黄光明), Chen Wei-Wei(陈微微), Yan Xian(闫鲜), Gao Xiao-Li(高孝礼), Xue Meng-Wei(薛蒙伟). Journal of Geology (地质学报), 2010,34(4):419~422.
9. Liu Hai-Hong(刘海宏). Environment (环境), 2006,S2:137~140.
10. Yu Zhao-Shui(于兆水), Zhang Qin(张勤). Physical Testing and Analysis Part B: Chemical Analysis (理化检验-化学分册), 2010,46(10):1193~1195.
11. Ma Wen-Xia(马文霞). Foreign Medical Sciences(Section of Hygiene) (国外医学(卫生学分册)), 1994,04:237.
12. Chen Yu-Hong(陈玉红), Gao Yan-Xiang(高艳想), Zhou Wen-Fang(周文芳), Zhang Zhi-Xu(张之旭). Environment Chemistry (环境化学), 2010,29(2):337~339.
13. Lu Chao(吕超), Liu Li-Pin(刘丽萍), Tan Ling(谭玲). Chinese Journal of Food and Hygiene (中国食品卫生杂志), 2010,22(4):348~350.
14. Hausler D. Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochim. Acta. , 1987, 42: 63
15. Hutton R C. Application of inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS) to the determination of trace metals in organics. J. Anal. At. Spectrom. , 1986, 1: 259
16. Huang M, Kojima H, Shirasaki T, Hirabayashi A. Study on solvent-loading effect on inductively coupled plasma and microwave-induced plasma sources with a microliter nebulizer. Anal. Chim. Acta, 2000, 413: 217
17. Li Bin(李冰), Yin Ming(尹明). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1995, 15(5): 35~40.



LA-ICP-MS 定量分析 AlF_3 中的微量元素

丛海霞，罗艳，崔荣荣，胡伟青，周伟，谈明光

(中国科学院上海应用物理研究所，上海)

摘要：采用激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析 AlF_3 中可能存在的 Fe、Cd、Co、Ni、Cu、Sr、Pb、Th、U 九种微量元素，同时就激光烧蚀载气氦气中添加少量 N_2 对灵敏度影响进行初步探讨。

关键字：激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法， AlF_3 ，微量元素

1 引言

激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)作为一种强大的分析技术，实时、快速的分析优势以及较高的灵敏度，较好的空间分辨率，多元素同时测定及可提供同位素比值信息的检测能力，不仅避免了湿法消解的样品前处理复杂、待测元素污染问题等缺点，而且消除了水和酸导致的多原子离子干扰，还提高了进样效率，增强了 ICP-MS 的实际检测能力^[1,2]。

三氟化铝为白色粉末或很大的斜方晶系六面结晶体。在铝电解工业中用以降低电解质的熔化温度和提高导电率，用作非铁金属的熔剂，陶瓷釉和搪瓷釉的助熔剂和釉药的组分，以及精油生产中副发酵作用的抑止剂^[3]。在反应堆工程中，高纯的三氟化铝被用于中子截面的测量，为了保证测定的精确性，首先要对三氟化铝中的杂质元素和含量作准确测定。

三氟化铝略溶于冷水，溶于热水。难溶于酸及碱溶液，不溶于大部分有机溶剂，也不溶于氢氟酸及液化氟化氢。与液氨或浓硫酸共加热，或者与氢氧化钾共熔均无反应。不被氢还原，强热不分解但升华，性质非常稳定。因此要分析 AlF_3 中的杂质元素用常规微波消解、加热湿法消解都很难将它消解。本工作采用激光烧蚀固体直接进样，省去复杂的前处理工序，检测了其中存在的 Fe、Cd、Co、Ni、Cu、Sr、Pb、Th 和 U 九种微量元素。

2 实验

2.1 仪器与试剂

Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); NexION 300D 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司); NWR-213 激光烧蚀固体进样器(NewWave research); 超纯水; NIST 标样(SRM 610、612、614)。

2.2 仪器操作参数

仪器操作参数见表 1。

2.3 样品前处理

AlF_3 样品是圆柱形熔融固体，随机取一平整面用作分析。



表 1 LA-ICP-MS 操作参数

Parameter/system	Parameters used
Laser ablation system	NWR-213, New wave research, USA
Laser	Nd:YAG@213nm
Wavelength	213 nm
Output energy	4.89 mJ (max)
Pulse width	<4 ns
Energy and energy density for experiments	0.689 mJ, 33.58J/cm ²
Crater sizes	50µm
Analysis mode	Raster scan; spacing between lines 150µm, 1 pass, scan speed 5µm/s
Warm up time for instrument	1 h
Repetition rate used	20 Hz
Carrier gas	Helium (0.6 L/min), nitrogen
ICP-MS type	NexION 300D, Perkin Elmer, USA
Gas flow rates	
(a) Nebuliser gas	0.70 L/min
(b) Auxiliary gas	1.20 L/min
(c) Plasma gas	15 L/min
RF Power	1600 W
Scan mode	Peak Hopping
Integration time	1000 ms
Detector operation	Dual mode

3 结果与讨论

3.1 待分析元素的确定

先对样品做一个全扫描分析，以确定样品中可能含有的元素。经 LA-ICP-MS 全扫描分析，样品中可能含有 Fe、Cd、Ni、Co、Sr、Pb、Th、U、Cu、Zn、Ga、Nb、Y、Al、Na、Ca 和 Zn 等元素。由于 Mn、Zn、Ga、Nb、Y、Al、Na、Ca 和 Zn 没有固体标样，故仅初步对可能含有的 Fe、Cd、Ni、Co、Sr、Pb、Th、U 和 Cu 九种元素做了定量分析。

3.2 测量同位素的选择

ICP-MS 潜在的质谱干扰较多也较复杂，尽量选择丰度大、干扰少的元素。其中干扰较大的 Fe 采用 KED 模式，干扰较少的 Pb、Cd、Co、Ni、Cu、Sr、Th、U 采用 STD 标准模式。

表 2 测量质量数的选择

Element	Fe	Cd	Co	Ni	Cu	Sr	Pb	Th	U
Mass	56	111	59	60	63	88	208	232	238
Abundance/%	91.7	12.8	100	26.2	69.2	82.6	52.4	100	99.3

对 KED 模式氦气流量不同条件优化消除多原子对 ⁵⁶Fe 干扰。固定 RPq 0.25 氦气流量范



围 1~6 mL/min，分别进载气和标准样品，优化结果见图 1。优化氦气流量定为 4 mL/min。

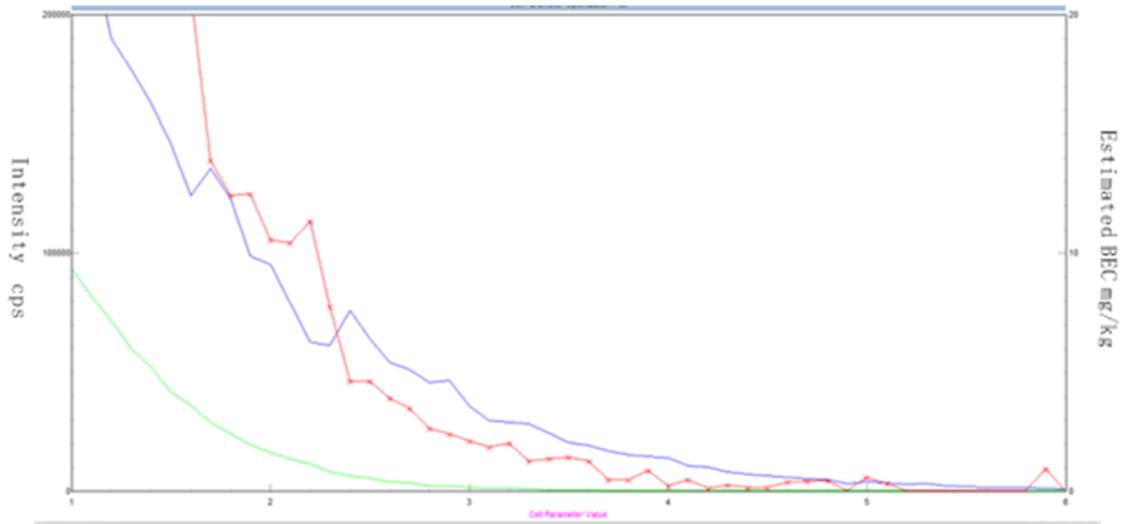


图 1 KED 优化：Fe 氦气流量

3.3 氮气流量对仪器灵敏度的影响

激光烧蚀仪所用载气为氦气，据厂家推荐，加入少量氮气可提高检测灵敏度。固定 ICP-MS 条件不变，LA 载气氦气流量 600 mL/min，通过改变 LA 载气氮气流量，考察氮气对灵敏度的影响。

3.3.1 检出限随氮气流量变化

根据国际理论和化学联合会(IUPAC)的规定，以空白测定不少于 10 次所得的值乘 3 倍便得各元素的仪器检出限。本方法是进载气连续测定 11 次，取 3 倍标准偏差对应的浓度为各元素的检出限 (LOD)。

表 3 为加入不同量的氮气，各元素检出限的变化。随着氮气流量的增大，各元素检出限趋势逐渐降低，但当氮气流量达到 6 mL/min 以上时，检出限不再降低。

表 3 检出限随 N₂ 流量变化

N ₂ 流量 mL/min	Fe 56 (μg/g)	Cd 111 (μg/g)	Co 59 (μg/g)	Ni 60 (μg/g)	Cu 63 (μg/g)	Sr 88 (μg/g)	Pb 208 (μg/g)	Th 232 (μg/g)	U 238 (μg/g)
0	4.896	1.352	0.062	0.314	0.206	0.080	0.101	0.009	0.008
2	1.374	0.366	0.008	0.063	0.044	0.023	0.060	0.003	0.003
4	0.423	0.189	0.006	0.069	0.021	0.006	0.030	0.003	0.003
6	0.311	0.110	0.005	0.057	0.018	0.005	0.039	0.003	0.003
8	0.494	0.147	0.005	0.086	0.195	0.003	0.018	0.003	0.003
10	0.300	0.105	0.006	0.077	0.017	0.006	0.023	0.003	0.003

3.3.2 灵敏度随氮气流量变化

分别用不同的氮气流量分析 NIST SRM612 玻璃样品，表 5 为不同氮气流量下各元素计数变化。



表 4 NIST SRM612 元素含量

Constituent	Fe	Cd	Co	Ni	Cu
SRM 612 ($\mu\text{g/g}$)	51 ± 2	29.9 ± 4.2	35.5 ± 1.2	38.8 ± 0.2	37.7 ± 0.9
Constituent	Sr	Pb	Th	U	
SRM 612 ($\mu\text{g/g}$)	78.4 ± 0.2	38.57 ± 0.20	37.79 ± 0.08	37.38 ± 0.08	

表 5 各元素计数随氮气流量变化

N ₂ 流量 mL/min	Fe 56 (cps)	Cd 111 (cps)	Co 59 (cps)	Ni 60 (cps)	Cu 63 (cps)	Sr 88 (cps)	Pb 208 (cps)	Th 232 (cps)	U 238 (cps)
0	3445	410	1792	4051	1188	3520	6593	17366	22867
2	14684	1380	7607	15330	4565	13405	20318	37334	51740
4	22306	2289	12781	23655	7323	21703	30118	48949	64205
6	30166	3064	17133	31866	9940	30270	39459	60320	71117
8	28216	3368	18101	35850	11441	40478	53973	124662	110729
10	25497	3214	16429	32587	10802	37972	48262	122238	107103

从表 5 可以看出, 加入少量 N₂ 即可大幅度提高灵敏度。随 N₂ 流量的增大, 灵敏度逐渐增大, 在 N₂ 流量 6~10 mL/min 时计数较大, 灵敏度较高, 相比没有添加氮气的元素计数, 灵敏度可提高 6~11 倍。相比没有添加氮气的计数, Th 灵敏度提高稍少, 氮气流量 8 mL/min 时, 灵敏度可提高 4.86 倍。总之, 随着 N₂ 流量增大, 灵敏度可获得不同程度的提高, N₂ 流量 8~10 mL/min 时灵敏度最高。

3.4 工作曲线绘制

综合检出限及灵敏度, 确定氮气流量 6 mL/min, 氦气流量 600 mL/min。由于没有合适的熔盐标样, 故选取 NIST 标样 SRM 610、612、614, 绘制标准曲线。相关系数均>0.998。

表 6 SRM610, 612, 614 元素含量

Constituent	SRM 610 ($\mu\text{g/g}$)	SRM 612 ($\mu\text{g/g}$)	SRM 614 ($\mu\text{g/g}$)
Fe	458 ± 9	51 ± 2	13.3 ± 1.0
Cd	244 ± 22	29.9 ± 4.2	0.55*
Co	390*	35.5 ± 1.2	0.73 ± 0.02
Ni	458.7 ± 4.0	38.8 ± 0.2	0.95*
Cu	444 ± 4	37.7 ± 0.9	1.37 ± 0.07
Sr	515.5 ± 0.5	78.4 ± 0.2	45.8 ± 0.1
Pb	426 ± 1	38.57 ± 0.20	2.32 ± 0.04
Th	457.2 ± 1.2	37.79 ± 0.08	0.748 ± 0.006
U	461.5 ± 1.1	37.38 ± 0.08	0.823 ± 0.020

* is for information only.

3.5 样品测试结果

为了防止样品杂质元素分布不均匀, 本实验分别在样品的 6 个点打点, 对样品中可能存在的 Fe、Cd、Co、Ni、Cu、Sr、Pb、Th、U 检测, 得到样品的测试结果如下表 8。



表 8 样品测试结果

次数	Fe 56 ($\mu\text{g/g}$)	Cd 111 ($\mu\text{g/g}$)	Co 59 ($\mu\text{g/g}$)	Ni 60 ($\mu\text{g/g}$)	Cu 63 ($\mu\text{g/g}$)	Sr 88 ($\mu\text{g/g}$)	Pb 208 ($\mu\text{g/g}$)	Th 232 ($\mu\text{g/g}$)	U 238 ($\mu\text{g/g}$)
1	241.5	3.39	0.049	0.81	<0.018	5.71	<0.039	1.17	<0.003
2	216.8	3.49	0.072	0.82	<0.018	5.60	<0.039	1.17	<0.003
3	220.9	3.24	0.145	1.20	<0.018	4.21	<0.039	1.14	<0.003
4	201.3	3.41	0.223	1.05	<0.018	4.86	<0.039	1.16	<0.003
5	215.6	3.34	0.184	1.79	<0.018	5.37	<0.039	1.15	<0.003
6	208.2	3.43	0.179	2.80	<0.018	6.21	<0.039	1.17	<0.003
Average	217.4	3.38	0.142	1.41	<0.018	5.33	<0.039	1.16	<0.003
SD	13.7	0.08	0.068	0.77	-	0.70	-	0.01	-

4 结论

采用激光烧蚀电感耦合等离子体质谱分析 AlF_3 中杂质含量, 实时, 快速, 高效。在激光烧蚀的载气氦气中添加少量氮气可降低检出限, 提高灵敏度, 灵敏度提高 2~10 倍。

参考文献

- [1] 梁婷, 胡兆初, 刘勇胜, 等. 分析化学. 37(2009)
- [2] Devanathan Alamelu, Ashwini Kumar Choudhary, Suresh Kumar Aggarwal. Determination of impurities in thoria (ThO_2) using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). Journal of Nuclear Materials 406 (2010) 356–359
- [3] 薛福连. 我国氟化铝生产技术进步及市场前景. 3(2009) 39-42



快速消除记忆效应及 ICP-MS 准确测定食盐中的碘

张江义¹, 郭伟²

(1、中国科学院地质与地球物理研究所; 2、珀金埃尔默(上海)仪器有限公司)

摘要: 采用 0.2% (v/v) 氨水作为清洗液可降低 I 分析的记忆效应, 冲洗时间(分析信号降至基线) < 100s, 快于其它清洗液, 如水(700s) 或 0.5% (v/v) 硝酸(>850s)。依据 Varnes 对清洗时间评价—分析物信号降低至 0.1% 所需要的时间, 0.2% 氨水、水和 0.5% 硝酸清洗时间分别为 35s、180s 和 800s。其机理为氨水可中和进样系统中挥发性 HI 或 I₂, 从而可快速改善 I 记忆效应。样品经 5000 倍稀释后, NaCl 基体效应可以忽略, 且 8 小时长期稳定性 < 1.2%。其原因可能是由氨水引入 N 改善等离子体温度, 进而补偿了等离子体冷却效应(由 Na 引起), 最终减轻了 Na 或金属氧化物在采样锥孔上的沉积。本方法检出限(3σ) 为 0.01 ng mL⁻¹, 样品回收率 96-103%, 3 个食盐标准物质测定结果同参考值具有很好的一致性。该法成功应用于北京市场上 180 个食盐样品的分析, I 含量主要分布在 25~35 mg kg⁻¹, 符合中国国家限量值规定。

关键字: 记忆效应, 食盐中碘, ICP-MS

1 引言

碘是人体营养中最重要微量元素之一, 其生理功能为甲状腺素的组成部分, 甲状腺素用于分泌激素。碘缺乏可严重延误神经系统发育 (Haldimann et al., 2005), 但碘过量可产生甲状腺肿和甲状腺功能减退, 或得甲状腺功能亢进症 (Hetzl et al., 1987)。碘主要来源于食物、水, 以及食盐中加碘则是碘缺乏病的中国和其他许多国家的重要来源 (Wang et al., 2009)。中国政府推荐规定, 食盐中碘含量标准值在 20~50 mg kg⁻¹ 范围(国家质量监督局, 2000)。为保证公共健康安全, 食盐中添加的碘量需要严格控制, 因此, 建立简单、可行、快速的日常监测方法非常重要。

现有分析方法, 如分光光度法 (Mahesh et al., 1992; Pena-Pereira et al., 2009)、傅立叶红外光谱法 (FT-IR) (Man & Setiowaty, 1999)、离子色谱法 (IC) (Niemann & Anderson, 2008)、中子活化法 (NAA) (Bhagat et al., 2009)、激光拉曼电离质谱法 (LRIMS) (Fasset & Murphy, 1990)、ICP-AES (Grinberg & Sturgeon, 2009; Niedobova et al., 2005) 和 ICP-MS (Al-Ammar et al., 2001; Gelinas et al., 1998; Larsen et al., 1999; Larsen & Ludwigsen, 1997; Reid et al., 2008; Vanhoe et al., 1993) 等被广泛应用于食品中碘测定。其中, ICP-MS 法能提供快速、简单的监测食盐中碘, 然而, 该法存在两个问题: 第一, 挥发性碘导致严重记忆效应, 可能与气溶胶中碘蒸发成 HI 或 I₂ 残留于 ICP-MS 进系统有关。为克服记忆效应, 一些研究组利用高氯酸将挥发性碘转化成非挥发性碘 (Ackley et al., 1999), 或是加入碱性溶液以阻止 I 还原成 HI 或 I₂



(Al-Ammar et al., 2001; Ackley et al., 1999; Li et al., 2002; Li et al., 2004)。第二个问题是，存在着高浓度的 Na^+ 基体，严重抑制 I^+ 信号。这类干扰一般采用基体匹配法，但实际分析中的精确匹配非常困难；标准加入法也是一种可行，但该技术非常耗时 (Lehn et al., 2003)。

本工作通过采用0.2% NH_4OH 清洗进样系统，快速消除碘ICP-MS分析中的记忆效应。同时，为减轻高浓度的易电离元素 Na^+ 对碘测定的影响，试验详细选择了最优的样品稀释因子。该法用于分析北京市场上180个食盐样品。

2 材料和方法

2.1 仪器和设备

实验采用 PerkinElmer ELAN DRC-e 型等离子体质谱仪(ICP-MS)，带 AS-10 自动进样器和，进样系统采用同心雾化器和旋流雾室。仪器参数用 10 ng mL^{-1} 的 Li, Mg, In, Ba, Ce 和 U 调试液进行优化，使 ^{115}In 灵敏度 $>25\ 000 \text{ cps/ng mL}^{-1}$ ，氧化物产率 $\text{CeO/Ce}<3\%$ 。仪器主要参数：RF 1100W，雾化气流速 0.91 L min^{-1} ，监测同位素 ^{127}I 。

2.2 试剂和标准溶液

碘标液 ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)、 NH_4OH (25% NH_3 , w/w, 99.99%) 和 HNO_3 (65-70%, w/w, 99.9999%) 购于天津 Alfa Aesar 公司。18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ 超纯水 (法国 Millipore 公司) 用于制备所有空白、标准和样品溶液。方法准确性评价所用的食盐标准物质 SRMs 购于国家碘缺乏参考实验室。

2.3 样品前处理

聚乙烯试剂瓶用于整个样品前处理过程。180 个食盐样品随机购于北京 30 个超市。称取 0.18-0.20 g 混匀后样品放入 50 mL 聚乙烯试剂瓶中，纯水稀释至刻度。再次稀释至 15 mL 进样管中，总稀释因子为 5 000。

3 结果与讨论

3.1 碘记忆效应消除

ICP-MS分析碘中，记忆效应是一个主要考虑因素，强挥发性 HI 或 I_2 会导致下一次测定的 I 背景信号提高。为消除碘记忆效应，试验考察了三种不同的清洗溶液，0.5%硝酸、去离子水(DIW)和0.2% NH_4OH 溶液。清洗试验设计如下：ICP-MS正常开机状况下，先引入清洗液50s，接着吸入 100 ng mL^{-1} I标准溶液100s，最后再用清洗液冲洗，此时开始计算冲洗总时间，每次 ^{127}I 信号总共监测1 000s。图1为三种不同清洗液的冲洗液时间变化图，信号下降至基线的时间依次为 $< 100\text{s}$ (NH_4OH)，700s (DIW) 和850 s (0.5%硝酸)。如根据Varnes (1998) 定义信号回到0.1%处所需要的时间为冲洗时间，冲洗时间分别为35s (NH_4OH)，180s (DIW) 和800 s (0.5%硝酸)。记忆效应迅速降低，可能是碱性洗液同挥发性 HI 或 I_2 之间发生了中和反应，因此本文选择0.2% NH_4OH 作为洗液消除记忆效应。

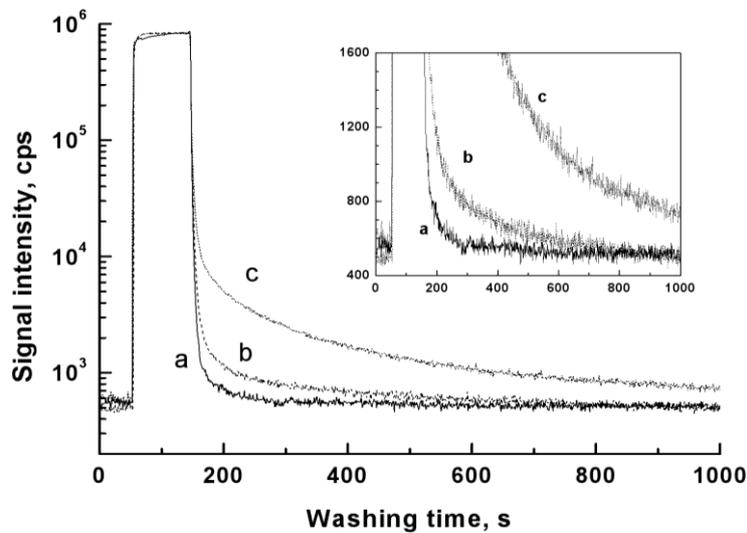


图 1 I 信号冲洗与时间关系, (a)0.2% NH_4OH 、(b)去离子水和(c)0.5%硝酸作为洗液。碘浓度为 100 ng mL^{-1} 。内插图为局部放大图。

3.2 降低 NaCl 基体效应

易电离元素(EIEs)的电离干扰严重影响 ICP-MS 元素分析 (Houk et al., 1980)。为获得食盐中 I 准确分析结果, 高浓度 NaCl 基体影响将被检查和降低。图 2 显示了 NaCl 浓度对 I 信号的影响, 归一化信号强度(相比于不含 Na 的 $100 \text{ ng mL}^{-1}\text{I}$)用于评价基体干扰。随着 NaCl 浓度从 1200 增加到 10000 mg L^{-1} , I 信号下降了 80% , 同时信号的相对标准偏差(RSD)也变得越来差。信号抑制现象的主要原因为: (1)固体沉积于采样锥上, 高浓度 $\text{Na}(\geq 1200 \text{ mg L}^{-1})$ 导致锥孔堵塞, 使碘信号逐渐下降; (2)由于 Na 基体空间电荷的影响, 使分析物离子的聚焦变差, 从而导致更差离子传输和 RSD。减轻 Na 或 K 基体干扰的最常见简单方法是直接稀释更高倍数。图 2 所示, 当 NaCl 浓度低于 600 mg L^{-1} 时, 归一化信号 $> 95\%$, 因此, 本工作选择 5000 倍稀释, 此时, 样品溶液中 NaCl 约为 200 mg L^{-1} , 碘浓度在 $2\sim 10 \text{ ng mL}^{-1}$ 范围。

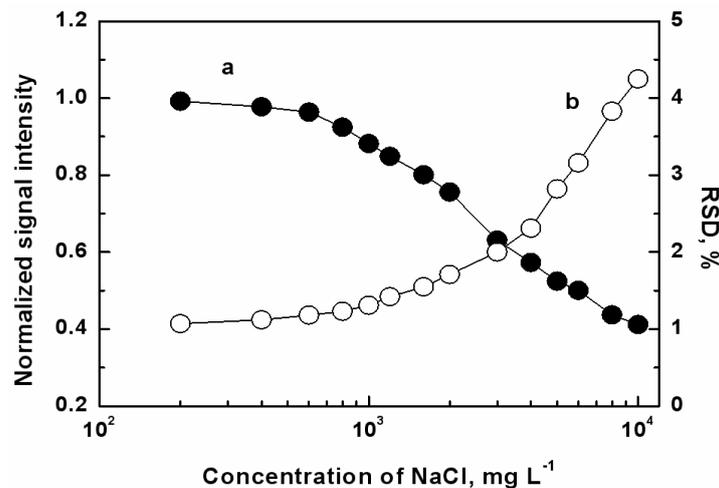


图 2 NaCl 浓度对(a)I 信号和(b)稳定性 RSD 的影响。

3.3 分析信号的长期稳定性



本实验中,测试了高 NaCl 基体存在下 ($5\,000\text{ mg L}^{-1}$) 的 100 ng mL^{-1} I 信号 8 小时的长期稳定性,分别考察了 DIW 和 0.2% NH_4OH 作为清洗液。与常规分析一样,单次分析包括:样品清洗 120s,引入样品 30s,读数延迟 15s。图 3 给出了 ^{127}I 信号变化与时间的关系。8 小时周期内,DIW 冲洗时 ^{127}I 信号从 8.2×10^5 衰变至 6.7×10^5 ,尤其在第 4 至 8 小时范围下降更严重。而采用 NH_4OH 冲洗时, ^{127}I 信号在 $8.2\times 10^5\sim 7.7\times 10^5$ 范围,RSD 为 1.2% (总测量次数为 146)。该现象可能是由于中心通道中 N 的存在改善了 ICP 的温度,补偿了由于过量 Na 基体导致的 ICP 冷却效应,并最终降低了 Na 及其氧化物在锥孔上的沉积。

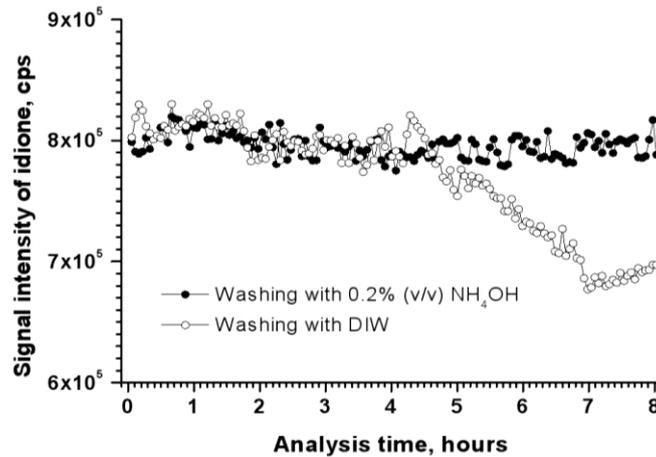


图 3 DIW 和 0.2% NH_4OH 为冲洗液时,8 小时周期内, ^{127}I 信号强度变化。分析溶液含 100 ng mL^{-1} I 和 $5\,000\text{ mg L}^{-1}$ NaCl 基体。每次分析步骤包括样品清洗 120s,引入样品 30s,读数延迟 15s。

3.4 检测限、精密度和准确度

方法检测限 (LOD, 3σ) 为 0.01 ng mL^{-1} ,回收率为 96~103%,精密度 RSD 为 0.5%~4.1%。采用三个食盐标准物质 (GBW10006h, GBW10007g and GBW10008g) 评价本法,列于表 1,分析结果同标准参考值完全一致。

表 1 食盐参考物质中 I 的分析结果

CRMs	Iodine concentration / mg kg^{-1}	
	This study (n=5)	Certified values
GBW10006h	17.0 ± 0.4	17.1 ± 2.0
GBW10007g	24.1 ± 0.5	24.0 ± 2.0
GBW10008g	33.2 ± 0.5	33.0 ± 2.0

3.5 食盐样品分析

本法用于测定北京 30 个超市的 180 个食盐样品中 I (4 家不同生产厂商)。图 4a 显示了样品中 I 含量在 $18.5\sim 46.8\text{ mg kg}^{-1}$ 范围变化,平均值为 30.8 mg kg^{-1} 。四家不同生产厂商(A, B, C 和 D)的食盐样品分布如下: A 为 $18.5\sim 43.3\text{ mg kg}^{-1}$ (平均 30.6 mg kg^{-1} , n = 45); B 为 $25.8\sim 46.8\text{ mg kg}^{-1}$ (平均 31.0 mg kg^{-1} , n = 45); C 为 $25.3\sim 38.7\text{ mg kg}^{-1}$ (平均 30.8 mg kg^{-1} , n =



45); D 为 25.6~44.7 mg kg⁻¹ (平均 30.8 mg kg⁻¹, n = 45)。中华人民共和国加碘食盐中 I 允许标准为 20~50 mg kg⁻¹, 只有一个样品(含量 18.5 mg kg⁻¹, A 公司 No. 7)不符合标准要。样品中碘浓度分布的百分比显示于图 4b, 其中浓度在 25~35 mg kg⁻¹ 占 86.1%。

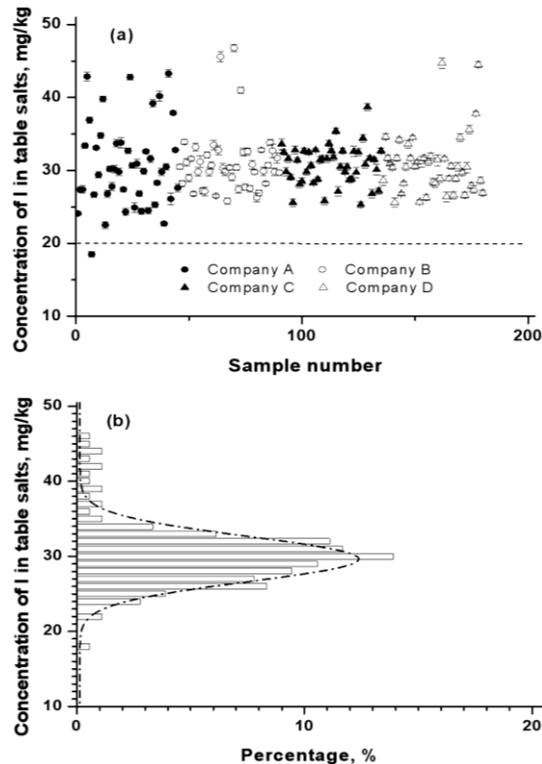


图4 180个食盐样品中I含量分布图。(a)不同四个厂家生产I含量分布；(b)样品中I含量百分比分布。

4 结论

建立了一种测定食盐中碘的快速分析 ICP-MS 法。采用 0.2% NH₄OH 作为冲洗液, 很好地消除了碘的记忆效应, 冲洗时间<100s。通过选择合适的稀释因子, 高盐基体效应得到改善, 长期稳定性在 1.2%。所建立的方法简单、快速、可行, 适用于常规的市场监测。

参考文献

- Ackley, K.L., Day, J.A., Sutton, K.L., Caruso, J.A., 1999. *Anal. Commun.* 36, 295-298.
- Al-Ammar, A., Reitznerova, E., Barnes, R.M., 2001. *Fresenius J. Anal. Chem.* 370, 479-482.
- Bhagat, P.R., Acharya, R., Nair, A.G.C., Pandey, A.K., Rajurkar, N.S., Reddy, A.V.R., 2009. *Food Chem.* 115, 706-710.
- China State Bureau of Quality and Technical Supervision, 2000. National Standard of the People's Republic of China – Edible Salt (GB5461).
- Fasset, J.D., Murphy, T.J., 1990. *Anal. Chem.* 62, 386-389.



- Gelinas, Y., Krushevska, A., Barnes, R.A., 1998. *Anal. Chem.* 70, 1021–1025.
- Grinberg, P., Sturgeon, R.E., 2009. *Spectrochim. Acta, Part B* 64, 235-241.
- Gross, C.T., McIntyre, S.M., Houk, R.S., 2009. *Anal. Chem.* 81, 8498-4905.
- Guo, W., Hu S.H., Wang, X.J., Zhang, J.Y., Jin, L.L., Zhu, Z.L., Zhang, H.F., 2011. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 1198–1203.
- Haldimann, M., Alt, A., Blanc, A., Blondeau, K., 2005. *J. Food Compos. Anal.* 18, 461-471.
- Herwig, N., Stephan, K., Panne, U., Pritzkow, W., Vogl, J., 2011. *Food Chem.* 124, 1223-1230.
- Hetzel, B.S., Dunn, J.T., Stanbury, J.B., 1987. Amsterdam, Elsevier.
- Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J. Gray, A.L., Tarylor, C.E., 1980. *Anal. Chem.* 52, 2283-2289.
- Larsen, E.H., Knuthsen, P., Hansen, M., 1999. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 41-44
- Larsen, E.H., Ludwigsen, M.B., 1997. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 435–439.
- Lehn, S.A., Warner, K.A., Huang, M., Hieftje, G.M., 2003. *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 1785-1806.
- Li, B., He, H.L., Shi, S.Y., Ma, X.R., Wen, H.L., Lu, C.F., 2002. *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 371-376.
- Li, B., Ma, X.R., Han, L.R., Yang, H.X., 2004. *Geostand. Geoanal. Res.* 28, 317–323.
- Mahesh, D.L., Deosthalea, Y.G., Rao, B.S.N., 1992. *Food Chem.* 43, 51-56.
- Man, Y.B.C., Setiowaty, G., 1999. *Food Chem.* 67, 193-198.
- Mesko, M.F., Mello, P.A., Bizzi, C.A., Dressler, V.L., Knapp, G., Flores, E.M.M., 2010. *Anal. Bioanal.Chem.* 398, 1125-1131.
- Niedobova, E., Machat, J., Otruba, V., Kanicky, V., 2005. *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 945–949.
- Niemann, R.A., Anderson, D.L., 2008. *J. Chromatogr. A* 1200, 193-197.
- Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., 2009. *Anal. Chim. Acta* 631, 223-228.
- Reid, H.J., Bashammakh, A.A., Goodall, P.S., Landon, M.R., O'Connor, C., Sharp, B.L., 2008. *Talanta* 75, 189-197.
- Vanhoe, H., Allemeersch, F.V., Versiek, J., Dams, R., 1993. *Analyst* 118, 1015-1019.
- Varnes, A.W., 1988. *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 803-807.
- Wang, T.L., Zhao, S.Z., Shen, C.H., Tang, J., Wang, D., 2009. *Food Chem.* 112, 215-220.
- Yebra, M.C., Bokkain, M.H., 2010. *Talanta* 82, 828-833.



DRC-ICP-MS 法直接测定高盐氯化钙型地下水中的痕量总 As

张江义¹, 郭伟²

(1、中国科学院地质与地球物理研究所; 2、珀金埃尔默(上海)仪器有限公司)

摘要: 采用氧气(O₂)作为反应气, 将⁷⁵As⁺氧化成⁷⁵As¹⁶O⁺后在 m/z 91 处测定, 有效地消除了 m/z 75 处⁴⁰Ar³⁵Cl⁺, ⁴⁰Ca³⁵Cl⁺, ³⁹K³⁶Ar⁺形成的质谱干扰, 建立了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)直接测定高盐氯化钙型地下水中痕量总砷的方法。优化了反应池(DRC)的参数, 在 O₂ 流速为 0.1 mL/min, Rpq 值为 0.55 时, 背景等效浓度(BEC)最小。样品中加入 3% 的甲醇可以提高⁷⁵As¹⁶O⁺ 3.6 倍的信号强度。方法采用海水标准物质 NASS-4 和 CASS-5 进行了验证, 结果令人满意。该方法的检出限为 0.01 μg/L, 1 μg/L As 的 7 次平行测定的相对标准偏差为 1.8%。

关键词: 电感耦合等离子体质谱, 总砷, 高盐地下水, 氯化钙型地下水

1. 引言

地下水中的砷可以通过饮水或食物链等方式进入人体, 对人体健康具有潜在的危害性, 是地下水中必须监测的有害元素之一。长期以来, 检测地下水中砷含量的方法有很多, 如原子吸收光谱法(AAS)^[1-2], 原子荧光光谱法(AFS)^[3], 电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)^[4], 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5]等。虽然这些技术具有较高的灵敏度, 但要直接测定高盐地下水样品中的痕量总砷也是较困难的。

采用石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)直接分析时会受到NaCl和Na₂SO₄的干扰而导致灵敏度不够^[6], 需要分离富集^[7]; 氢化物发生原子吸收光谱法(HG-AAS)的选择性和灵敏度虽然都不错, 但对于未污染的地下水砷的检测来说其灵敏度仍然不足, 需要通过冷阱^[8]、吸附剂^[9]的初步富集步骤。氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)虽然能够检测高盐地下水中痕量水平的砷, 但氢化物发生技术可有效测定无机砷含量, 对有机形态砷无法检测, 因此对存在有机形态砷的地下水的检测时结果偏低。ICP-AES测砷的检出限较差, 无法直接测定地下水中的痕量水平砷。ICP-MS具有检出限低、灵敏度高、动态线性范围宽等优点, 常用于微量元素的检测。

采用 ICP-MS 直接分析高盐氯化钙型地下水中的总砷时, 砷在 m/z 75 会受到基体元素和氩气的严重干扰(⁴⁰Ar³⁵Cl⁺, ⁴⁰Ca³⁵Cl⁺, ³⁹K³⁶Ar⁺)。为了减少这些干扰, 许多技术被用于 ICP-MS, 如扇形磁场 ICP-MS^[10], 氢化物发生^[11], 电热蒸发^[12], 膜去溶剂技术^[13], 数学方程校正^[14], 加入有机物^[15]或分子气^[16]修饰等离子体气等。这些技术虽然能降低干扰, 但仍存在一些不足, 扇形磁场测砷的灵敏度较低, 电热蒸发和膜去溶需要配置专门的装置, 氢化



物发生技术会引入大量的 HCl 到 ICP 里，数学方程校正或者加入有机物修饰等离子体气对复杂基质的样品不适用。碰撞/反应池技术可以有效的降低 ICP-MS 的光谱干扰^[17]。对于砷的测定，有两种途径可以减少干扰，一种是利用甲烷气或氨气或氦气等对干扰物反应碰撞消除后在 m/z 75 测定^[18]，另外一种是采用氧气或一氧化二氮气将 $^{75}\text{As}^+$ 氧化成 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 后在 m/z 91 处测定^[19-20]。

本研究利用 DRC 技术，采用氧气将 $^{75}\text{As}^+$ 氧化成 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 测定，同时加入甲醇提高 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 的灵敏度，建立了 ICP-MS 直接测定高盐氯化钙型地下水中砷的方法。该方法采用海水参考物质 (NASS-4, CASS-5) 进行了验证，结果令人满意。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

Elan DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司)，RF 功率: 1300W; 雾化器流速:0.81L/min, 等离子气流速:17L/min, 辅助气流速:1.2L/min; 背景值 (8 与 220 质量数): <2cps; CeO/Ce:1.90%; Ba²⁺/Ba:1.80%; 1mg/mL 砷标准储备液 (国家钢铁材料测试中心); NASS-4、CASS-5 海水标准物质 (National Research Council Canada); 高纯氧气 (99.999%); HNO₃ 和 HCl 均为电子纯，甲醇为色谱纯。实验用水为 Millipore 纯水制备的超纯水 (电阻率 18.2 MΩ.cm)。

2.2 样品采集

样品采集于山东东营，过 0.45μm 水系滤膜于 50mL 干净聚丙烯小瓶里，加电子级硝酸酸化至 pH<1.5 保存，样品盐度在 20-30g/L 之间。

3. 结果与讨论

3.1 干扰检查

图 1 比较了 1%HNO₃ 空白、1μg/L As、0.1% HCl 和 1% HCl 基体在 m/z75、91 处的信号强度。在 m/z 75 处，1μg/L As 的信号强度为 859cps, 0.1% HCl 和 1% HCl 的信号强度为 979、8465cps，相当于 1.14 和 9.85μg/L As 的含量，具有明显的干扰。而在 m/z 91 处 1μg/L As、0.1% HCl 和 1% HCl 基体与 1%HNO₃ 空白值相当，说明 m/z 91 处无干扰。

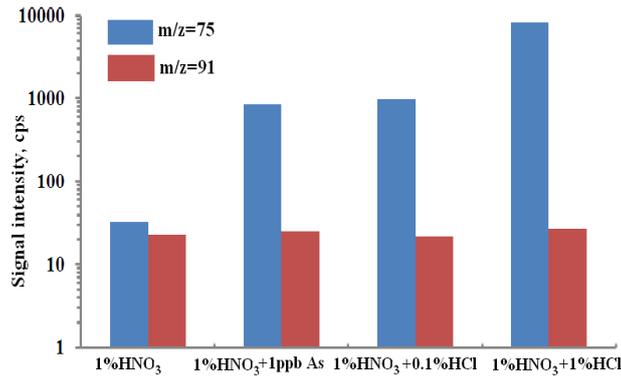


图 1 1% HNO_3 空白、 $1\mu\text{g/LAs}$ 、0.1% HCl 和 1% HCl 基体在 m/z 75、91 处干扰检查

3.2 DRC 条件优化

$^{75}\text{As}^+$ 在 DRC 中很容易被 O_2 氧化成 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ ，而在 m/z 75 处的干扰物 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ， $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ ， $^{39}\text{K}^{36}\text{Ar}^+$ 不与 O_2 反应，且在 m/z 91 处 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 的干扰物只有 $^{91}\text{Zr}^+$ ，而地下水中少量 Zr 同时被氧化为 ZrO^+ 。图 2(a)、(b) 分别是 O_2 流速和 Rpq 值对 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 信号强度的影响（ As 的浓度为 $1\mu\text{g/L}$ ，基体为 1% HCl ）。图 2(a) 中随着 O_2 流速的增加， $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 的信号强度迅速增加后趋于稳定，背景等效浓度(BEC)在 O_2 流速为 0.1 mL/min 时最小。图 2(b) 中， Rpq 值小于 0.55 时， $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 的信号强度随着 Rpq 值的增加趋于稳定，而基体信号强度却降低；当 Rpq 值大于 0.55 时， $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 和基体的信号强度同时降低，而 BEC 值却增大，在 Rpq 值为 0.55 时，BEC 最小。实验选择氧气流速为 0.1 mL/min ， Rpq 值为 0.55。

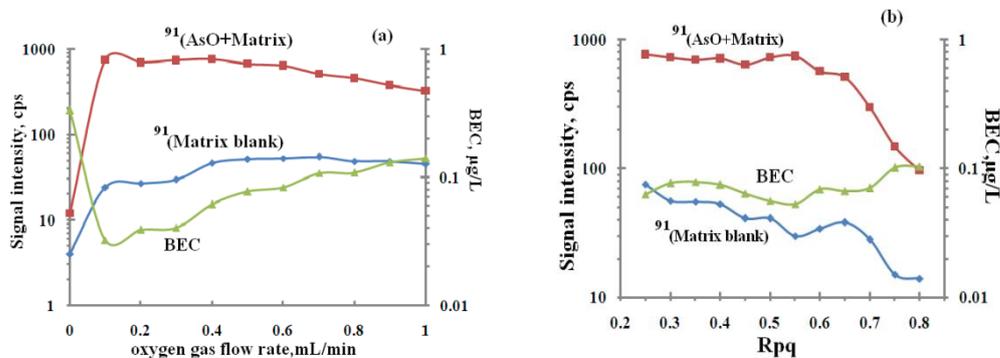


图 2 氧气流速 (a) 和 Rpq 值(b) 对基体空白、氧化砷加基体的信号强度和背景等效浓度 (BEC) 的影响；砷的浓度为 $1\mu\text{g/L}$ ，基体为 1% HCl

3.3 甲醇加入对 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 信号强度的影响

As 的第一电离能较高 (9.81 eV)，有机物的加入可以提高高电离能元素的信号强度^[21-22]。实验研究了不同甲醇浓度对 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 信号强度的影响，如图 3 所示。加入 3% 的甲醇， $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 的信号强度最大，可以提高约 3.6 倍信号。这种信号增强现象可能是带正电的碳物种与高电离能砷在等离子体的中央区域发生了电荷转移反应^[21-22]。

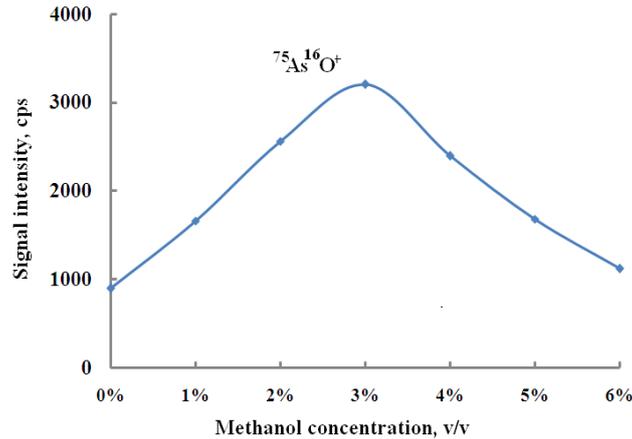


图 3 甲醇加入对 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 信号强度的影响, 砷的浓度为 $1\mu\text{g/L}$, O_2 流速为 1mL/min , Rpq 值为 0.55

3.4 分析性能

该方法的准确性采用海水标准物质 CASS-5 和 NASS-4 进行验证, 测定值与参考值一致, 见表 1。在最佳实验条件下, 方法的检出限为 $0.01\mu\text{g/L}$, $1\mu\text{g/L}$ As 的 7 次平行测定的相对标准偏差为 1.8%。

表 1 参考物质的分析

标准物质 Certified reference material	参考值 Certified value ($\mu\text{g/L}$)	测定值 This method ($\mu\text{g/L}$)
NASS-4	1.26 ± 0.09	1.25 ± 0.04
CASS-5	1.24 ± 0.09	1.24 ± 0.05

3.5 实际高盐氯化钙型地下水样品分析

样品采集于山东东营, 按照实验 2.2 进行样品处理后测定, 分析结果见表 2。样品中砷的含量在 0.88 至 $4.71\mu\text{g/L}$ 之间。

表 2 高盐氯化钙地下水样品分析

	#1	#2.	#3	#4	#5	#6	#7
As($\mu\text{g/L}$)	0.92	0.88	4.71	0.94	0.98	2.36	1.42

参考文献

- [1] B. Sarkar, A.H.M. Solaiman, A. K. Das, D.A. Chowdhury. *J. Exper. Scien.*, 2011, 2, 38-41
- [2] MRIDUL BURAGOHAİN, H. P. SARMA. *Sci. Revs. Chem. Commun.*, 2012, 2, 7-11
- [3] S Hu, J. S. Lu, C.Y. Jing. *J ENVIRON SCI*, 2012, 24, 1341-1346
- [4] Matthew L. Polizzotto, Benjamin D. Kocar, Shawn G. Benner, Michael Sampson, Scott Fendorf. *Nature*, 2008, 454, 505-508
- [5] Z. Cheng, Y. Zheng, R. Mortlock, A. van Geen. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 379, 512-518
- [6] D. Chakraborti, W. De Jonghe and F. Adams. *Anal. Chim. Acta*, 1980, 119, 331-340
- [7] L. Zhang, Y. Morita, A. Sakuragawa and A. Isozaki. *Talanta*, 2007, 72, 723-729
- [8] M. O. Andraea. *Anal. Chem.*, 1977, 49, 820-823



- [9] A. G. Howard and S. D. W. Comber. *Microchim. Acta*, 1992, 109, 27–33.
- [10] M. P. Field, M. L. Vigne, K. R. Murphy, G. M. Ruiz, R. M. Sherell. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22, 1145–1151
- [11] K. Chandrasekaran, M. V. BalaramaKrishna, D. Karunasagar. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 1348–1353
- [12] G. Grindlay, J. Mora, L. Gras, M. T. C. D. Loos-Vollebregt. *Anal. Chim. Acta.*, 2009, 652, 154–160
- [13] K. Bluemlein, E. M. Krupp, J. Feldmann. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24, 108–113
- [14] M. Colon, M. Hidalgo, M. Iglesias. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24, 518–521
- [15] Z. C. Hu, S. Gao, S. H. Hu, H. L. Yuan, X. M. Liu, Y. S. Liu. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20, 1263–1269
- [16] J. Wang, E. H. Evans, J. A. Caruso. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, 7, 929–936
- [17] W. Guo, S. H. Hu, J. Y. Zhang, Z. C. Hu, H. F. Zhang, Y. X. Wang. *Talanta*, 2012, 91, 60–64
- [18] Y. K. Tsoi, K. S. Y. Leung. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 880–885
- [19] W. Guo, S. H. Hu, J. Y. Zhang, L. L. Jin, X. J. Wang, Z. L. Zhu, H. F. Zhang. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 2076–2080
- [20] D. Pick, M. Leiterer, J. W. Einax. *Microchem. J.*, 2010, 95, 315–319
- [21] E. H. Larsen, S. Støurup. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, 9, 1099–1105.
- [22] Z. C. Hu, S. H. Hu, S. Gao, Y. H. Liu, S. L. Lin. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, 59, 1463–1470.



微波消解-ICP-MS法测定茶叶中16种稀土元素方法研究

张玉兰^{1,2}, 吕昊^{1,2}, 高杨^{1,2}, 孙羽婕^{1,2}, 王顾希^{1,2}

(1.中国测试技术研究院, 四川,成都,610021; 2.茶叶标准与检测技术四川省重点实验室, 四川,成都,610021)

摘要: 本文通过优化微波消解条件, 调谐ICP-MS工作条件, 实现了茶叶中La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y 16种稀土元素的同时测定。16种稀土元素测定结果RSD%为0.92 (Dy) -6.78 (Tb), 回收率为82.9% (Sc) -101.8% (Gd), 检出限为0.012 (Lu) ng mL⁻¹-0.098 ng mL⁻¹ (Sc), 表明该方法准确可靠, 能够满足茶叶中16种稀土元素分析要求。

关键词: ICP-MS; 微波消解; 稀土元素; 茶叶

引言

稀土元素 (rare earth elements, REEs) 包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、铀(Sc)和钇(Y), 共17种元素。钷 (Pm) 是自然界中不可稳定存在的元素^[1]。目前, 测定稀土元素的方法有分光光度法^[2,3], 离子色谱法^[4], 高效液相色谱-催化伏安法^[5], 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) ^[6,7]和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) ^[8]等方法。前三种检测方法仅能测定其中一种或几种稀土元素, 且检出限较高。《GB/T 5009.94-2003》国家标准中, 采用分光光度法测定La、Ce、Pr、Nd、Sm 5种稀土元素, 检出限为20 ng mL⁻¹, 目前已被《GB 5009.94-2012》替代^[9]; 文献[4]采用离子色谱非梯度洗脱法测定La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 7种稀土元素, 检出限为40 ng mL⁻¹-200 ng mL⁻¹; 文献[5]采用高效液相色谱-催化伏安法, 测定Ho、Dy、Tb、Gd 4种稀土元素, 检出限为4 ng mL⁻¹。ICP-AES能同时测定多种元素, 但由于普通植物样品中稀土元素含量较低, 需分离富集才能检测^[6,7], 增加了样品预处理难度, 从而一定程度上降低了方法准确度和精密度。

本研究旨在运用微波消解-ICP-MS法同时测定茶叶中16种稀土元素, 并进行方法重复性、方法再现性和回收率等方法学考察, 以期将该方法更好运用于茶叶及其它植物样品中稀土元素的测定。

1 试验与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, PerkinElmer NexIon300X, USA); 微波消解



仪(Mars X, CEM, USA); 电子天平(BP211D, Satorius, Germany); 超纯水发生器(Milli-Q Synthesis MILLIPORE, USA); 试剂纯化系统(Analab, France)。

试剂: 浓硝酸(GR级, 经纯化); 双氧水(GR级, 经纯化); 如无特殊说明, 实验用水均为超纯水(电阻率 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$); Sc、La、Ce 等16种稀土单元素持证标准物质, 浓度为 $1000\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$, 购自国家标准物质研究中心, 使用时按一定比例稀释成所需浓度的标准溶液。

1.2 标准溶液配制及标准曲线

准确吸取 0.5 mL La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y 单标溶液($1000\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$), 置于 50 mL 容量瓶中, 用2%硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 配制成混合标准使用液, 4°C 保存, 备用。此溶液每毫升相当于 0.01 mg La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y。再将上述混合标准使用液逐级稀释成不同浓度系列的标准溶液, 待测。16种稀土元素标准溶液浓度如表1。

表 1 16 种稀土元素标准溶液浓度, 单位: ng mL^{-1}

元素	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
Sc	0.0	1.0	10	100
Y	0.0	2.0	20	200
La	0.0	2.5	25	250
Ce	0.0	2.0	20	200
Pr	0.0	1.0	10	100
Nd	0.0	2.0	20	200
Sm	0.0	1.0	10	100
Eu	0.0	1.0	10	100
Gd	0.0	1.0	10	100
Tb	0.0	1.0	10	100
Dy	0.0	1.0	10	100
Ho	0.0	1.0	10	100
Er	0.0	1.0	10	100
Tm	0.0	1.0	10	100
Yb	0.0	1.0	10	100
Lu	0.0	1.0	10	100

1.3 样品处理

称取一芽二叶绿茶茶叶样品 0.25 g (精确至 0.0001 g) 于聚四氟乙烯消解罐中, 加 6 mL 硝酸(HNO_3), 放置过夜, 再加入 2 mL 过氧化氢(H_2O_2), 盖好内盖, 旋紧外套, 放入微波消解仪中。消解完成待自然冷却, 将试样消化液转移到 25 mL 容量瓶中, 用超纯水少量多次洗涤消解罐, 洗液合并于容量瓶中并定容至刻度, 混匀备用; 同时作试剂空白。



2 结果与分析

2.1 仪器工作条件

电感耦合等离子体质谱仪点火稳定后，以调试液进行信号调试。仪器工作条件如表2所示。

表2 ICP-MS 工作条件

信号采集方式	Peak hopping	分析模式	Standard
驻留时间	50ms	Ar 流速	15 L/min.
积分时间	2000ms	数据采集次数	3 times
分析室压力	$\leq 4.0 \times 10^{-7}$ mbar		

2.2 仪器分析模式

稀土元素由于无复合离子干扰，采用Standard模式。

2.3 微波消解条件

笔者所在实验室对茶叶中无机元素的测定方法研究，做了大量文献查阅和实验条件前期摸索工作^[10, 11]，同时参照EPA6010C方法^[12]，确定以6 mL HNO₃+2 mL H₂O₂为消解体系，微波消解程序如表3。

表3 微波消解程序

步骤	功率(W)	%	升温时间 (min.)	温度控制(°C)	保持时间(min.)
1	1600	100	10	120	5
2	1600	100	8	170	20

为考察样品处理及测定的准确性，以茶叶标准物质（GBW 10016）进行验证。检测结果如表4所示。

表4茶叶标准物质(GBW 10016)检测结果显示：除含量较低的Tm元素略低于标称值，以及标称值不确定的Sc元素外，其余元素检测结果均在标称值范围内，表明本实验条件适合茶叶中稀土元素含量分析。

表4 茶叶标准物质（GBW 10016）16种稀土元素检测结果，单位：ng g⁻¹

元素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
标称值	(23)	230±30	250±20	390±50	42±4	150±20	29±3	6.7±1.4
测定值	24.2	230	241	373	38.9	152	30.9	5.21
元素	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
标称值	31±5	4.5±0.7	25±6	5.4±1.2	14±4	2.6±1.0	18±4	3.0±0.8
测定值	28.94	4.1	19.8	5.92	13.9	1.53	16.0	2.82

***注：（）内所值为参考值。

以下拟以天岗玉叶（一芽二叶，绿茶）为茶叶样品，从方法检出限、方法重复性、方法再现性、回收率实验等方面进行方法学考察。

2.4 方法检出限



对样品空白连续11次测定,取3倍标准偏差值为相应方法的检出限(表5)。该方法检出限范围为 0.012 ng mL^{-1} - 0.098 ng mL^{-1} ,满足实验要求。

表 5 16 种稀土元素方法检出限, 单位: ng mL^{-1}

元素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
检出限	0.098	0.018	0.012	0.024	0.015	0.024	0.018	0.018
元素	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
检出限	0.018	0.015	0.015	0.015	0.012	0.012	0.018	0.012

2.5 方法重复性

每批次用同一个含量未知的茶叶样品进行平行6次测定,以6次测定值RSD%检验测定结果之间的一致性,即方法重复性(表6)。如表7可知,每批次样品中稀土元素6次平行测定值的RSD%为0.37-8.23。各元素检测结果RSD%表明每批次样品测定结果精密度较好,该方法具可重复性,满足实验要求。

表 6 茶叶样品 6 批次检测结果方法重复性, (n=6, RSD%)

	第 1 批	第 2 批	第 3 批	第 4 批	第 5 批	第 6 批
Sc	7.11	7.82	6.77	8.23	7.06	5.74
Y	3.46	3.45	4.04	3.38	2.61	3.72
La	4.31	2.40	3.69	2.93	2.52	3.54
Ce	4.21	3.95	3.88	3.71	3.98	3.55
Pr	3.83	2.92	3.36	3.25	4.11	3.61
Nd	3.30	3.51	3.49	3.94	2.85	2.93
Sm	3.83	2.72	3.37	3.74	2.12	3.41
Eu	5.87	0.71	7.35	0.37	5.71	5.77
Gd	1.55	2.64	7.85	4.51	2.26	3.69
Tb	1.34	0.71	1.41	0.37	0.71	1.30
Dy	3.29	3.14	1.13	3.19	2.77	3.41
Ho	3.63	3.41	3.36	3.23	3.40	3.01
Er	6.44	3.89	4.44	6.44	3.89	5.31
Tm	/	/	/	/	/	/
Yb	4.63	4.36	0.61	6.03	6.21	0.61
Lu	/	/	/	/	/	/

**注: “/”表示该茶叶样品中未检出该元素,因此未进行方法重复性考察。

2.6 方法再现性

为进一步考察方法再现性,在相同分析条件下,不同时间间隔内,连续处理6批次样品,分别计算每批次测定结果平均值,求算RSD%,如表7。结果表明,测定值RSD%为0.92 (Dy) -6.78 (Tb),该方法稳定可靠,能够满足茶叶中稀土元素分析要求,方法具可再现性。



表7 茶叶样品6批次检测结果方法再现性 (n=6)

	第1批	第2批	第3批	第4批	第5批	第6批	均值	RSD%
	ng g ⁻¹							
Sc	54.8	52.5	50.9	52.4	48.8	53.7	52.2	4.01
Y	129	125	131	126	123	124	126	2.39
La	178	170	174	172	165	167	171	2.85
Ce	317	299	307	304	292	292	302	3.11
Pr	35.5	33.4	34.2	34.2	33.2	32.5	33.9	3.05
Nd	172	162	168	166	160	161	165	2.96
Sm	35.7	34.4	35.7	35.0	33.9	33.7	34.7	2.50
Eu	7.11	6.95	7.43	6.94	6.78	6.77	7.00	3.54
Gd	29.9	28.4	30.2	28.8	27.9	27.9	28.9	3.43
Tb	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99	1.16	1.02	6.78
Dy	4.43	4.47	4.56	4.47	4.49	4.46	4.48	0.92
Ho	6.85	7.20	7.04	7.10	7.34	7.34	7.15	2.64
Er	9.91	9.76	10.1	9.91	9.76	9.58	9.83	1.75
Tm	/	/	/	/	/	/	/	/
Yb	9.09	8.76	8.92	8.59	8.27	7.93	8.59	5.01
Lu	/	/	/	/	/	/	/	/

**注：“/”表示该茶叶样品中未检出该元素，因此未进行方法再现性考察。

2.7 回收率实验

称取12份平行茶叶样品，其中6份分别加入约相当于0.5倍待测元素实际含量的标准溶液，进行回收率实验。除茶叶样品中未检出的Tm和Lu元素外，La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Y 13种稀土元素的回收率均大于90%，Sc的回收率略低于其它元素，为82.9%-87.3%，表明本实验的样品处理及ICP-MS仪器测定条件适用于茶叶中稀土元素的测定。

3 结束语

茶叶中稀土元素含量因鲜叶原料老嫩度、茶类和产地不同而存在一定差异，叶龄愈长，含量愈高^[13,14]。供试茶叶样品中La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y 16种稀土元素，除Y、La、Ce、Nd 4种元素含量较高 (0.12 μg·g⁻¹-0.35 μg·g⁻¹)，其余12种稀土元素含量均小于0.06 μg·g⁻¹。传统检测方法因受检出限、精密度等因素限制，很难准确测定低含量稀土元素的茶叶样品。

ICP-MS法可同时进行多元素定量分析，具有检出限低、灵敏度高、线性范围宽、背景低等优点，是目前测定植物样品中稀土元素的首选方法。本研究通过优化微波消解条件，并调谐ICP-MS工作条件，实现了微波消解-ICP-MS法同时测定茶叶中16种稀土元素含量。

方法学考察结果表明，该方法稳定可靠，检出限为0.012 (Lu) ng mL⁻¹-0.098 ng mL⁻¹



(Sc)，远低于分光光度法、离子色谱法、高效液相色谱-催化伏安法等方法，能够满足茶叶中La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y分析要求，本方法同样适用于其他植物样品中上述16种稀土元素含量分析。对于个别因产地或茶类差异导致稀土元素含量较高的茶叶样品，可辅以ICP-AES法测定。

参考文献

- [1] Chen Z H. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(1): 1-6.
- [2] 中华人民共和国国家标准. GB/T 5009.94-2003, 植物性食品中稀土的测定[S].
- [3] Yu Y L, Ping W. Kinetic spectrophotometric method for the determination of cerium (IV) with naphthol green B [J]. Rare Metals, 2009, 28(1): 10-16.
- [4] 徐焯带, 孙向东, 顾鑫荣, 等. 离子色谱非梯度洗脱法同时测定7种稀土元素的研究[J]. 分析试验室, 2006, 25(4): 42-44.
- [5] 马力, 陈永乐, 夏艳秋, 等. 高效液相色谱-催化伏安法测定稀土元素[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 262-266.
- [6] Turker P, Ahmet E, Talal S, et al. Preconcentration and atomic spectrometric determination of rare earth elements (REEs) in natural water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 547(1): 42-49.
- [7] 刘鸿高, 王元忠. 纳米氧化铝微柱富集ICP-AES测定大白口蘑中的痕量稀土元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2010(1): 12-16.
- [8] Abdallah A. Shaltouta, b, M.I. Khoderc, d, A.A. El-Abssawyd, et al. Determination of rare earth elements in dust deposited on tree leaves from Greater Cairo using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environmental Pollution, 2013 (178): 197-201.
- [9] 中华人民共和国国家标准. GB 5009.94-2012, 食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定[S].
- [10] 谭和平, 张玉兰, 高杨, 等. 微波消解-ICP-AES法测定茶叶中钾、钠、磷、硫、铁、锰、铜、锌、钙、镁方法研究[J]. 中国测试, 2012, 38(6): 34-37.
- [11] 谭和平, 吕昊, 高杨, 等. 微波消解在茶叶和土壤稀土元素与重金属元素分析中的应用[J]. 中国测试, 2010, 36(2): 37-40.
- [12] EPA Method 6010C, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[S].
- [13] 石元值, 韩文炎, 马立锋, 等. 茶叶中稀土氧化物总量现状及其溶出特性研究[J]. 茶叶科学, 2011, 31(4): 349-354.
- [14] 杨秀芳, 徐建峰, 翁昆, 等. 茶树成熟新梢不同部位元素含量研究[J]. 国茶叶加工, 2008, (3): 18-20.



纯氧—动态反应池技术在 Zr 和 Mo 基体及高温合金中微量 Cd 检测的运用

张杨

(珀金埃尔默仪器上海有限公司北京分公司)

摘要 本文研究并使用具有动态反应池 (DRC) 技术的电感耦合等离子体质谱仪进行高浓度 Zr、Mo 基体样品及高温合金样品中 Cd 元素含量的检测。实验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, 钨基体, 钼基体, 高温合金, 微量铬

1. 概述

从表 1 可以看出, Cd 元素的所有同位素均在不同程度上受到氧化物离子 ZrO, MoO 的干扰, 这就给 Zr 基体、Mo 基体中准确测定微量 Cd 带来了很大的困难。此外, 目前的高温合金中需要严格控制 Cd 的含量, 通常不能超过 0.00005%, 而材料工艺上为了改善合金的性能常常会添加一定量的 Zr 和 Mo。因此需要通过有效的检测手段保证微量 Cd 的准确测定。

表 1 元素 Cd 的各同位素、丰度及潜在干扰

元素	同位素	丰度	潜在干扰
Cd	110.904	1.25	MoO
Cd	105.907	0.89	Pd, SrO, ZrO, YO
Cd	107.904	12.49	Pd, ZrO, MoO
Cd	109.903	12.80	Pd, ZrO, MoO
Cd	111.903	24.13	Sn, ZrO, MoO
Cd	112.905	12.22	In, MoO
Cd	113.904	28.73	Sn, MoO
Cd	115.905	7.49	Sn, MoO, Th ⁺⁺

2. 仪器及操作条件

本实验采用 NexIon 300 进行检测, 仪器使用正交 Scott 进样系统, 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 2。

3 实验

3.1 干扰的确定

通过表一可以清楚看到 Cd 的各个同位素可能受到的各种干扰, 在实验中我们使用



1mg/L 的 Zr 和 Mo 混合溶液，通过扫描得到的质谱图可以看出在表二的仪器参数及标准模式下各个同位素质谱图，见图 1。图中可清楚看出 Zr 与 Mo 基体元素的氧化物离子对 $m/z=106-118$ 的范围都形成了较大的干扰。

表 2 NexIon 300 仪器操作条件

参数	等离子体条件
Nebulizer Gas Flow [NEB]	0.9 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	2 ml/min, >99.999%纯氧气
Rpq	0.8
CeO/Ce	< 3%

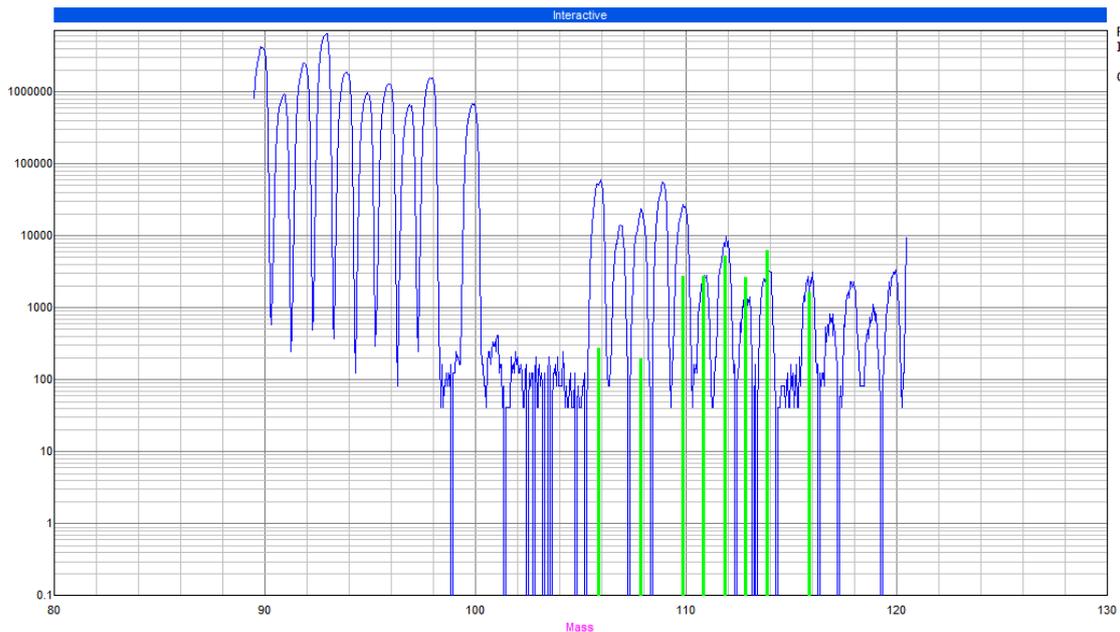


图 1: 1mg/L 的 Zr&Mo 混合溶液质谱扫描图

为了更清楚地看到 Zr 与 Mo 基体对 Cd 带来的干扰，分别使用单标溶液进行质谱扫描，谱图见图 2、图 3。

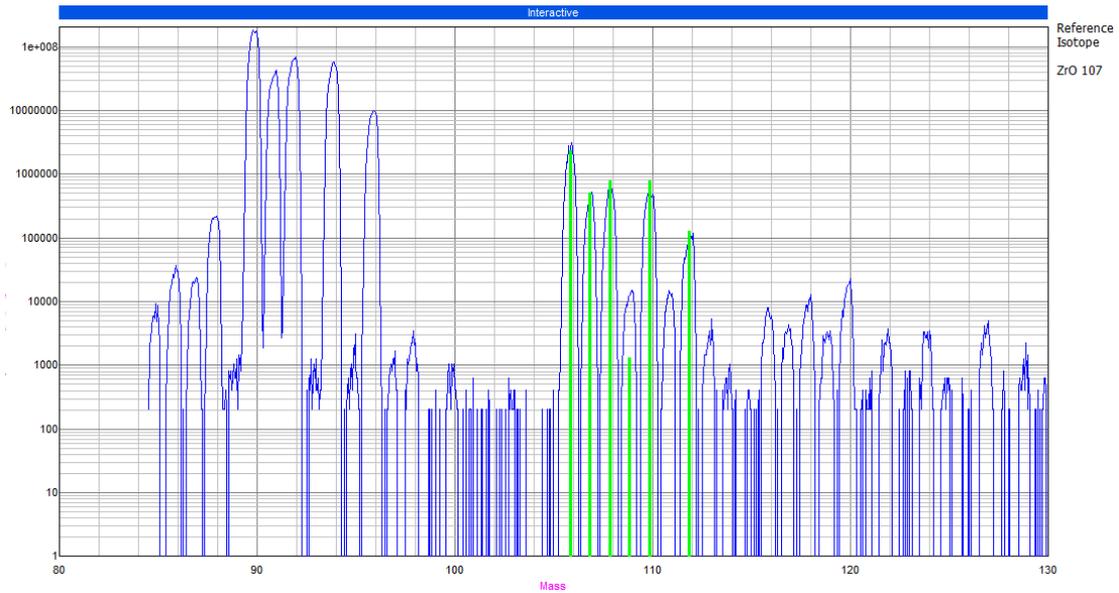


图 2 10ppm Zr 溶液质谱扫描图

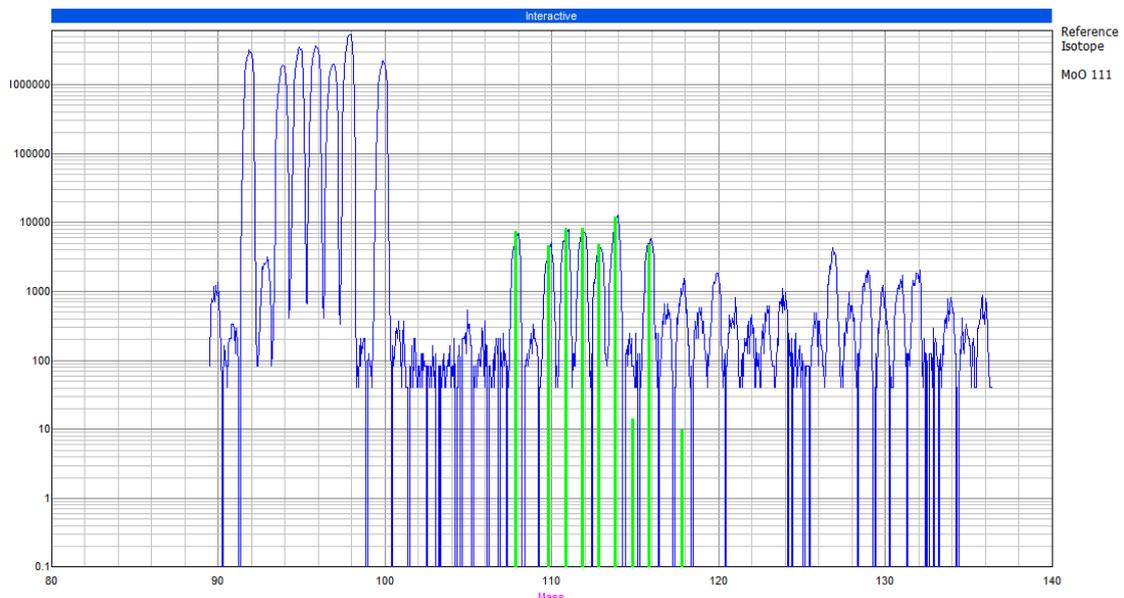


图 3 1ppm Mo 溶液质谱扫描图

3.2 干扰的消除及 DRC 的条件

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 Zr 会转变为 ZrO 及 ZrOO，见图 4。而 Mo 则直接转换为了 MoOO，见图 5。分析认为



应该是 MoO 不稳定，在有富余氧气的条件下其将继续朝着更加稳定的二氧化物反应。通过观察可以看到，即使在 Mo 存在下的 Zr 基体样品中，我们可以通过检测 Cd 111, Cd 113, Cd 114 等同位素来进行检测。而在单独的 Mo 基体样品中，可以使用的同位素更多。实验中发现，随着氧气流量的加大，Mo 离子转换为 MoOO 离子更测定，虽然同时检测目标离子的强度稍有降低，但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 2ml/min。

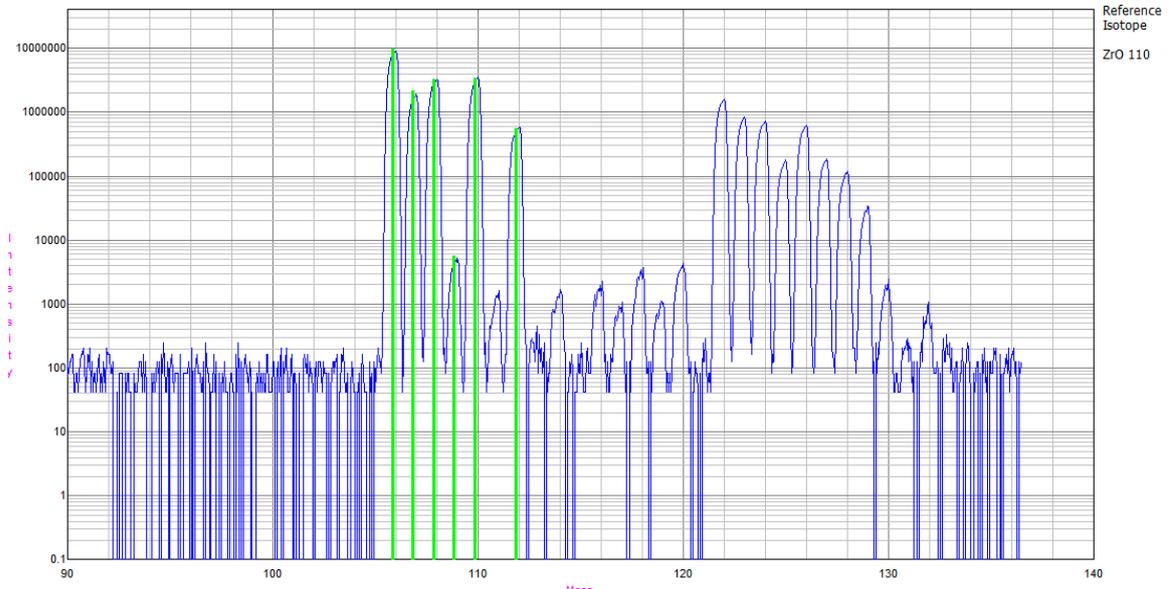


图 4 10 ppm Zr 溶液在纯氧气的 DRC 模式下扫描质谱图，氧气流量 2.0 ml/min

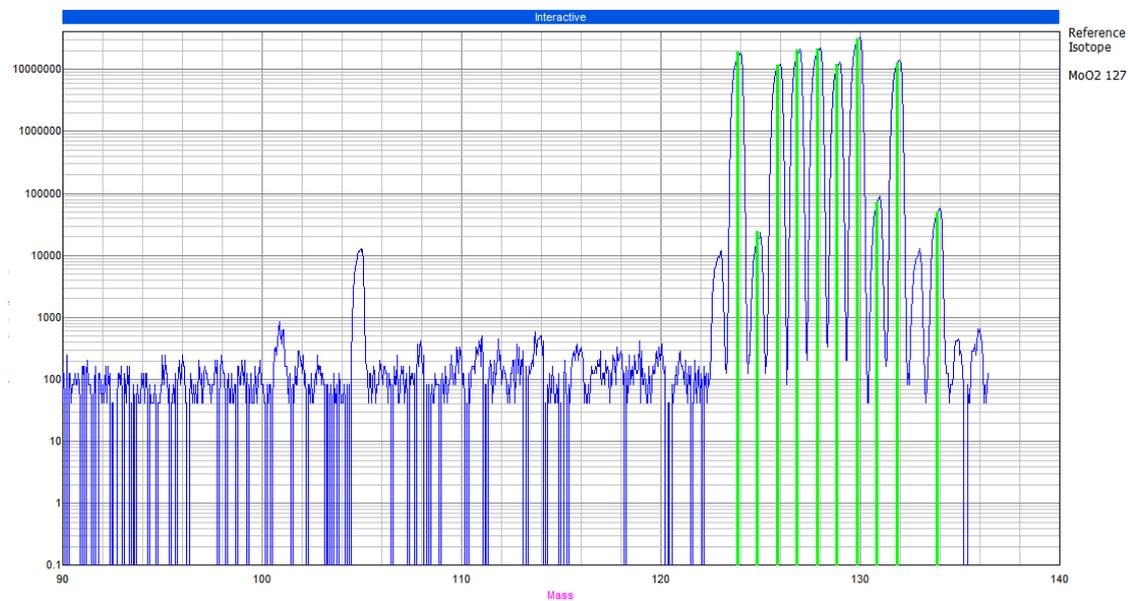


图 5 100ppm Mo 溶液在纯氧气的 DRC 模式下扫描质谱图，氧气流量 2.0 ml/min

3.3 检测结果

根据最后确定的条件并采用 Cd¹¹³ 作为检测同位素。分别对不同基体浓度的溶液及某牌号高温合金样品进行检测及加标回收实验，检测曲线见图 6，检测结果见表 3。

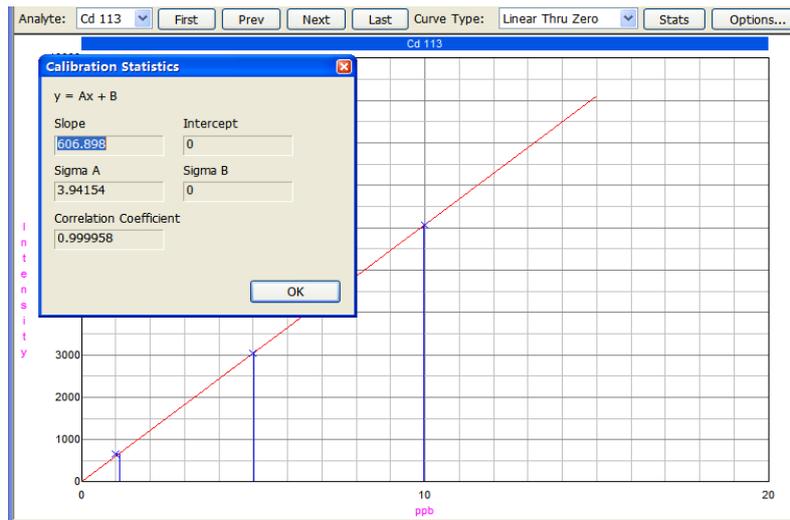


图 6 检测曲线，相关系数大于 0.999

表 3 不同基体浓度溶液及高温合金样品检测结果及加标回收率

样品	样本值 /ppb	加标量 /ppb	加标回收 率/%	样品	样本值 /ppb	加标量 /ppb	加标回收 率/%
1ppm Zr	0.007	-	-	100ppm Mo+0.4	1.089	0.4	101.2
1ppmZr +0.2	0.209	0.2	101.0	100ppm Mo+0.9	1.664	0.9	108.8
1ppmZr+1	1.012	1.0	100.5	1000ppm Mo	6.895	-	-
10ppm Zr	0.088	-	-	10ppm Mo Zr	0.311	-	-
10ppmZr+1	1.116	1.0	102.8	10ppm Mo Zr+1	1.378	1.0	106.7
100ppm Zr	1.561	-	-	GH-3734-01	0.098	-	-
100ppm Zr+1	2.627	1.0	106.6	GH-3734-01+0.5	0.592	0.5	98.8
1ppm Mo	0.005	-	-	GH-3734-02	0.104	-	-
10ppm Mo	0.065	-	-	GH-3733-01	0.121	-	-
100ppm Mo	0.684	-	-	GH-3733-02	0.109	-	-
100ppm Mo+1	1.686	1.0	100.2	GH-3733-02+0.5	0.611	0.5	100.4

*DL 为空白溶液十次检测的 3 倍标准偏差，DL=0.001 ppb

4 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 Zr 和 Mo 基体元素离子进行氧化结合，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的氧化物干扰，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。



有机试剂加入 ICP-MS 不同电离能元素信号增强机理研究

郭伟

(珀金埃尔默(上海)仪器有限公司)

摘要 本工作研究了有机试剂 ICP-MS 不同电离能元素信号增强效应。实验发现,同常规水溶液进样相比,在 3% 甲醇或 4% 丙三醇介质中,高电离能元素(As、Se、Te 和 Be 等)信号增强 1.5 ~ 2.8 倍;而低电能元素(Ce、In、Bi、Co、Ge 和 Cd 等)信号增强小于 1.5 倍。设计了冷阱捕集样品气溶胶试验,结果表明由样品传输效率改善所导致的分析物信号提高~1.5 倍。另外,建立了采用 ICP-MS 直接测定元素电离度的试验,结果显示相比于 1% 硝酸介质(As 电离度 33%, Se 电离度 35%),甲醇和丙三醇介质中 As 电离度分别由提高至 71% 或 58%, Se 电离度分别提高至 68% 或 56%,而 In 和 Ce 电离度几乎无变化。上述实验结果表明,高电离能元素(As、Se、Te 和 Be 等)信号增强主要是由于分析物在等离子体中原子化或离子化效率的改善;而雾化传输效率的改善是低电能元素(Ce、In、Bi、Co、Ge 和 Cd 等)信号增强的主要因素。

关键字 有机试剂加入, ICP-MS, 电离能, 增强机理

1 引言

ICP-MS 具有杰出的分析能力,已成为分析痕量元素的首选。由于基体干扰问题存在,直接测定生物和环境样品中低含量元素一般非常困难。基于有机溶剂萃取的预分离和富集技术被广泛应用于改善检测限和灵敏度。特别是在分子溶液中加入有机化合物能够改善高电离能元素 ICP-MS 的分析信号(Longerich, 1989; Entwisle & Hearn, 2006)。Rodushkin et al. (2005) 报道了向 ICP-SFMS 的 Ar 气中加入甲烷气体, As, Te, Se 和 Sb 的信号改善 2~4 倍。Kovacevic et al. (2005) 研究了甲醇基体加入对 P 的 ICP-MS 信号变化情况,发现 2.5 mol L^{-1} 甲醇加入后, P 的信号增加了 7 倍。

有机试剂导致分析物信号增强效应可能发生于雾化传输过程或等离子电离过程(Goossens et al., 1993; Liorente et al, 1997; Huang & Jiang, 1993)。向 ICP 中引入少量有机试剂可改变雾化溶液的物理化学特性,如更小的气溶胶尺寸、更有利于雾化效率和改善 ICP 中的分析物去溶效率,并最终提高分析物信号强度的增加(Pan et al., 1990; Shum et al, 1997)。Cao et al. (1999) 观察到在分析溶液中加入少量乙二胺或三乙醇胺后, Hg 的信号增强了 10 倍,他们依据在加入有机试剂前后 Hg 原子线和离子线未增加的实验现象,提出了信号增强效应是由样品雾化传输效率提高而导致。Allain et al. (1991) 第一次提出了等离子体中含碳化合物引起的 Hg、As、Te、Se 和 Au 信号增加,源于等离子体的电离平衡改善。Larsen et al. (1994) 提出了等离子体中的碳或含碳离子增加促进了分析物更加完全电离,即分析物原子与碳或含碳多原子离子之间的电子转移引起了 As 和 Se 电离度增加。Campbell et al. (1994)、



Olivas et al. (1995) 和 Al-Ammar et al. (1999) 均认为 ICP 中心通道内的 C^+ -species 与分析物离子之间产生电荷转移。我们研究组 (2004) 采用挥发性有机化合物的残余效应试验证明了 As、Se 和 Te 信号增强与雾化-传输过程无关, 试验也表明碳诱导分析物信号增强与元素的电离能和质量数相关。Kovacevic et al. (2005) 通过一个改进的加热双通道雾室试验也证实了上述理论。最近, Beauchemin et al. (2005) 利用 ICP-TOF-MS 研究了背景和分析物离子的径向分布, 发现背景离子 (C^+ , CO^+ 和 ArC^+) 具有相似的径向分布, 进一步证实了 ICP 中分析物电离度增加是通过与含碳离子之间发生了电荷转移。

有机化合物引起信号增敏效应可能与雾化-传输过程或电离过程有关。然而, 究竟与哪个因素有关呢? 本工作目的采用试验对不同电离能元素 ICP-MS 信号增强效应的主要控制因子进行研究。

2 实验部分

2.1 仪器

本次实验采用的 Elan DRC-e 型 ICP-MS (美国 PerkinElmer 公司), 进样系统包括一个气动同心雾化器和一个旋流雾室。采用含 10 ng mL^{-1} 的 Be, Co, In, Pb 和 B 混合溶液进行调谐, 使仪器的分析信号达到最大同时稳定性最好。在脉冲模式采集元素的分析信号, 仪器操作参数列于下表。

表 1 ICP-MS 操作条件

Table 1 ICP-MS operating conditions

ICP-MS instrument	Elan DRC-e ICP-MS
R.f. power	1300 W
Nebulizer gas	0.65 to 0.72 l min^{-1} (variable)
Auxiliary gas	1.0 L min^{-1}
Plasma gas	15.0 L min^{-1}
Sampling cone	1.1 mm
Skimmer cone	0.9 mm
Sample uptake	1.0 mL min^{-1}
Analysis isotopes	^9Be , ^{59}Co , ^{73}Ge , ^{75}As , ^{82}Se , ^{85}Rb , ^{114}Cd , ^{115}In , ^{133}Cs , ^{140}Ce , ^{209}Bi

2.2 试剂

多元素标准溶液由 1 mg mL^{-1} 单个标准溶液 (国家钢铁分析测试中心) 逐步稀释得到。 10 ng mL^{-1} 样品测试溶液由多元素储备液进行稀释, 分别含量 2% 硝酸、3% 甲醇或 4% 丙三醇基体。取适量单元素标准溶液分别配制 As 和 Rb, Se 和 Rb, In 和 Cs, Ce 和 Cs 浓度为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 的 2% 硝酸、3% 甲醇和 4% 丙三醇介质的测试液, 共 12 份。以上每份元素对需要严格保证其摩尔浓度比为 1:1。高纯硝酸由一个商用亚沸石英蒸馏器制得。

2.3 电离度的测定

本工作在文献 (Vilson et al., 1987) 基础上做了相应改进, 目标元素 As、Se、Ce、In



和相对易电离元素 Rb 和 Cs 被用于试验。例如，将相同摩尔比的 As 和 Rb 溶液引入 ICP 中，得到 As 的电离度。Rb 具有低第一电离能 (4.117 eV)，而 As 第一电离能为 9.81V，均低于 Ar 电离能 15.755 eV。ICP 中低电离能的 Rb 可被完全电离，而 As 只能被部分电离。因此， As^+/Rb^+ 可认为几乎等于 As 的电离能。由以下方程计算：

$$\alpha_M = M_i / (M_i + M_a) \times 100\% = N_M / N_{EIE} \times 100\% \quad (1)$$

其中， α_M 分析物 M 的电离度， M_i 和 M_a 分别为 M 的原子总数和电离的离子总数， N_M 是 M 的 ICP-MS 信号强度值， N_{EIE} 为同引入的易电离元素的信号强度值，所有信号值均为空白校正后的结果。电离度测量时，由于每对元素均具有相近的质量数，质量歧视可以忽略。同时，Rb 如同 As 内标，采用 As^+/Rb^+ 可以补偿相近质量数元素的信号漂移。

2.4 冷阱捕获样品气溶胶

为评价加入含碳化合物对样品雾化传输效率的影响，从雾室导出的分析物气溶胶被一个冷阱装置收集。如图 1 冷阱捕获系统由一个硼玻璃捕获器和一个不锈钢保温的杜瓦瓶组成，溶液在同心雾化器和旋流雾室形成较细气溶胶，后被导入冷阱捕获系统，在 -110°C 左右迅速冰冻、收集。杜瓦瓶中冷却剂采用的是液氮与乙醇的混合调制而成。连好装置后，在 ICP-MS 不点火的情况下将以上配制的不同介质的 $2.0 \mu\text{g ml}^{-1}$ 混合溶液连续雾化 10min，收集分析物气溶胶。解冻后的分析物用 2% 硝酸稀释至 25 ml，稀释倍数大约在 100 倍以上，因此，稀释后的样品中的有机残余 (10^{-4} , v/v) 不会对分析物产生基体效应。然后用 ICP-MS 在常规仪器条件下进行测定。为获得更准确可靠的实验结果，收集和定量均重复三次。

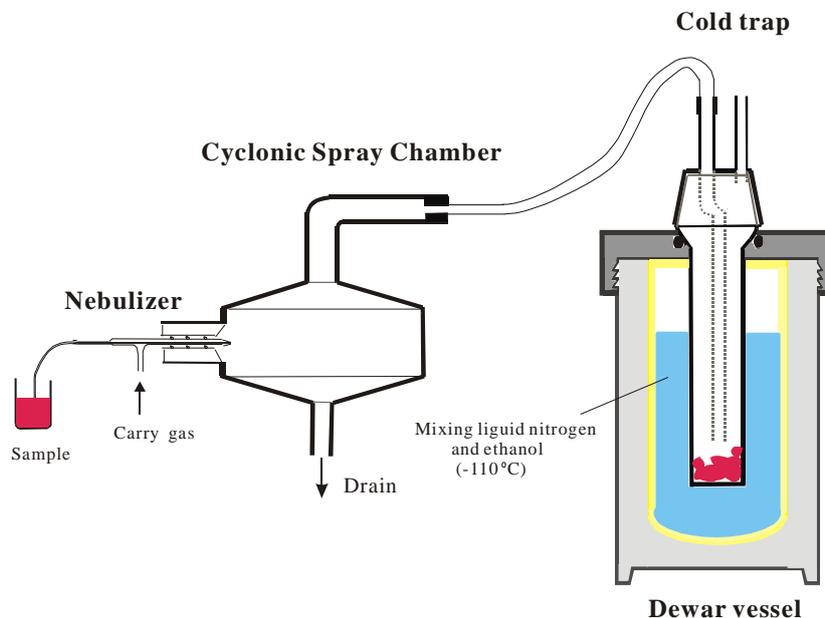


Fig. 1 Schematic diagram of cold trap capturing system for collecting the sample aerosol formed from spray chamber.

图 1 冷阱捕集分析物气溶胶示意图。



3 结果和讨论

3.1 不同电离能元素信号增强效应

为调查不同电离能元素信号增强机理,我们选择了2中有机试剂甲醇和丙三醇。结果与2%硝酸基体作归一化处理,信号增强因子定义为最大归一化值。图2给出了所选元素的信号归一化强度值与甲醇或丙三醇浓度的关系。有机试剂中As、Se、Te和Be等元素的最大信号强度值均高于2%硝酸,信号增强因子在1.5~2.8范围(图2a,b)。而其它元素如Co、Cd、Bi、In、Ce和Ge信号增加小于1.5倍(图2c,d)。由图2所知,信号增强大小与元素的电离能有关。根据增强因子的大小,将所研究的元素分成2组:一组为元素As、Se、Te和Be,它们的第一电离能在9~11eV,信号增强因子为1.5~2.8;另外一组元素Co、Cd、Bi、In、Ce和Ge,第一电离能<9 eV,增强因子<1.5。图3所示为甲醇或丙三醇介质中元素的信号增强因子与第一电离能的关系,可以得知元素信号的增强因子随第一电离能具有增加而增大的趋势。实验还发现两种有机介质中,高电离能元素在甲醇中的信号增强因子稍高于丙三醇;相反,低电离能元素在甲醇中信号增强因子要高于丙三醇介质。上述现象可解释为由有机试剂的表面张力和密度等物理因素差异所致。结果表明,不同电离能元素有机试剂信号增强效应不同,高电离能元素具有更高的信号增强因子。

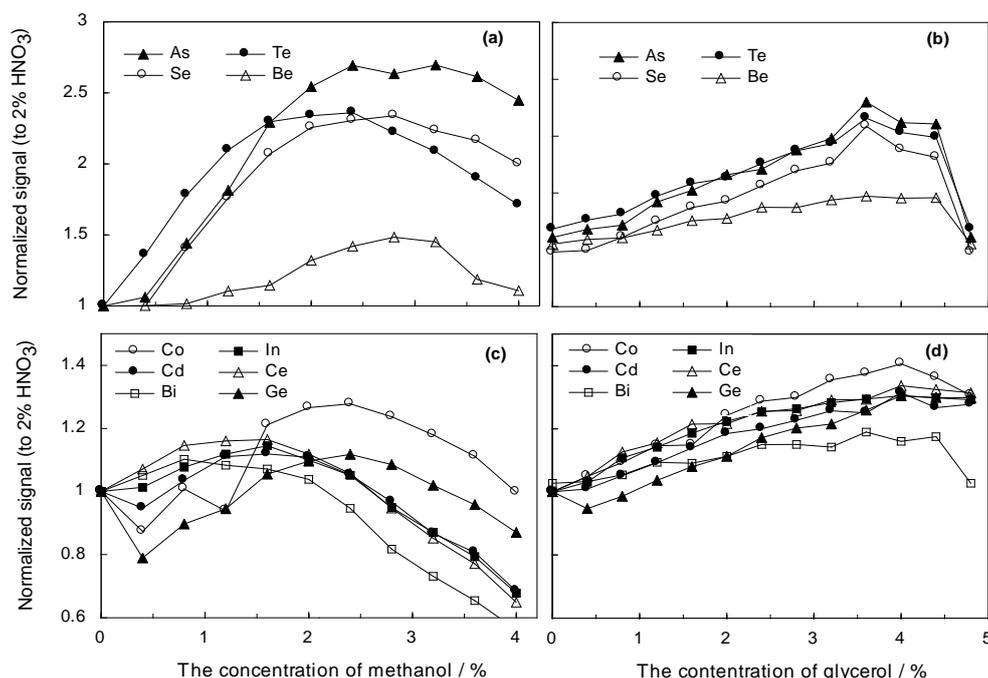


Fig. 2 Analyte signals normalized to values in 2% HNO_3 matrix as a function of methanol or glycerol concentrations.

图2 元素信号归一化强度值同含碳化合物浓度关系。(a)(c)甲醇溶剂; (b)(d)丙三醇溶剂中。

多元素混合标准溶液浓度为 10ng mL^{-1} 。

3.2 有机试剂对元素电离度的影响

为探索有机试剂存在时,信号增强效应与元素电离度的关系,我们采用ICP-MS直接测



定As、Se、Ce和In的电离度。在本实验中，相同摩尔浓度的As和Rb溶液引入ICP-MS中，记录As和Rb的信号强度，在空白和同位素丰度后，As电离度采用方程（1）计算。相似的，Se、Ce和In的电离度，分别引入同摩尔浓度的Se和Rb、Ce和Cs、In和Cs。不同介质下的元素电离度列于表2，As电离度分别为33%（硝酸）、71%（甲醇）和58%（丙三醇）；Se电离度分别为35%（硝酸）、69%（甲醇）和56%（丙三醇）。在有机介质存在下，高第一电离能元素（As和Se）的电离度明显地提高了；相反，低电离能元素（In和Ce）几乎没变化，均接近于100%。

表2 ICP-MS测定的元素电离度

Table 2 The degree of ionization by ICP-MS determination

Element	Ionization potential (eV)	Degree of ionization, %			
		2% HNO ₃	3% Methanol	4% Glycerol	Literature ^a
As	9.81	33	71	58	52
Se	9.752	35	69	59	37
In	5.786	95	95	93	99
Ce	5.47	96	99	98	98

^a The values in this column were calculated values by Houk (1986).

而且，As电离度提高了2.2（甲醇）和1.7（丙三醇）倍；Se电离度提高了2.0（甲醇）和1.6（丙三醇）倍，电离度的提高值与元素信号增强因子（图3）几乎一致。综合上述结果，推测高电离能元素As和Se的信号增强效应，主要来源于元素的电离度的提高，即气溶胶在ICP中电离效应的改善。

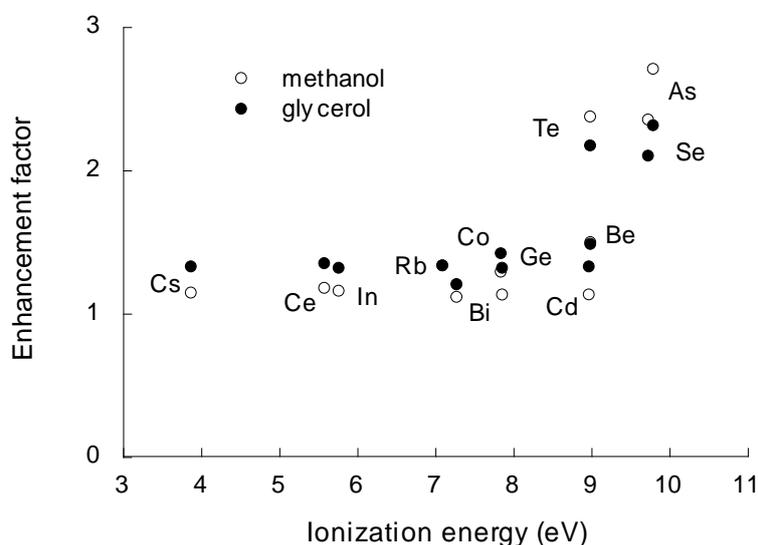


Fig. 3 Enhancement factor as a function of ionization potential.

图3 3%甲醇或4%丙三醇中元素信号增强因子同元素的电离能关系。

3.3 有机试剂对雾化传输效率的影响

正如上节所讨论，高电离能元素的信号增强主要贡献于电离度的增加。然而，有机介质存在时，低电离能元素（In 和 Ce）的电离度几乎无变化，因此 In 和 Ce 信号增强效应与



电离度无关。为调查有机试剂信号增强效应与雾化-传输效应是否有关，我们利用所设计的在线采集气溶胶（冷阱捕获系统）实验，测定加入有机试剂前后分析物雾化-传输效率情况。图 4 所示为有机溶剂和硝酸介质下分析物信号强度，结果表明所有元素在有机介质中明显高于硝酸介质。图 5 所示为雾化-传输效率改善因子与元素质量数的关系，改善因子非常有限，低于 1.5 倍。低电离能元素（Co、Cd、Bi、In、Ce 和 Ge 等）的雾化-传输效率改善因子，与前述的有机信号增强因子相当。因此，我们认为低电离能元素信号增强效应主要贡献于雾化-传输效率的改善。

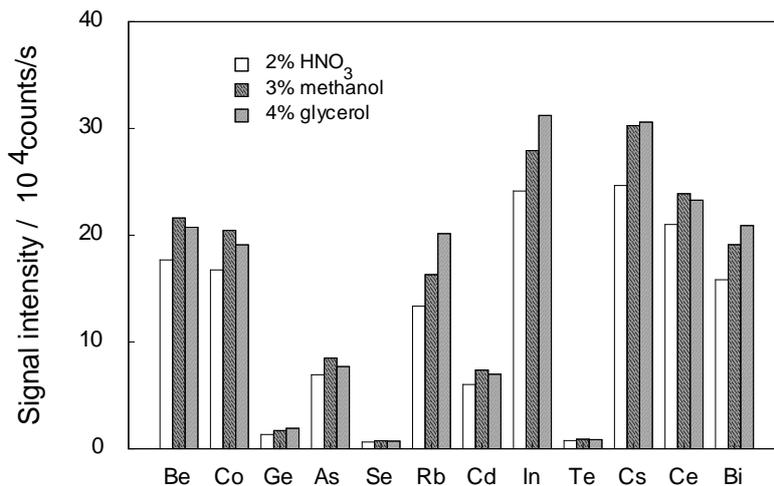


Fig. 4 Signal intensities of sample aerosol collected by cold trap.

图 4 冷阱捕获在线所采集的气溶胶中元素信号

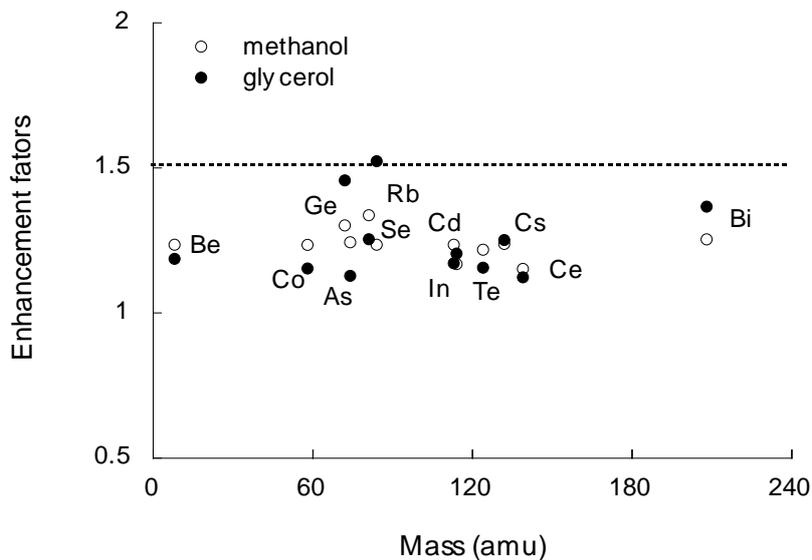


Fig. 5 Enhancement factors caused by improved nebulization-transport efficiency as a function of mass. The enhancement factor was the normalized intensities of the organic solvents to the value with 2% HNO₃ in sample aerosol collected by cold trap.



图5 雾化传输改善所引起的增强因子同元素质量数的关系。增强因子定义：在冷阱收集气溶胶实验中，有机介质元素信号同2% HNO₃介质元素信号强度比值。

4 结论

有机化合物存在情况下，信号增强效应与电离能有关：相比于常规2%硝酸介质，3%甲醇或4%丙三醇介质下的高电离能元素（9-11eV）的信号提高1.5~2.8倍。相反，低电能元素（<9eV）信号增强小于1.5倍。高电离能元素电离度明显改善，而低电离能元素几乎不变。由雾化传输效率改善所引起的元素信号强度改善非常有限，所有元素均低于1.5倍。上述实验结果表明，高电离能元素信号增强主要是由于分析物在等离子体中原子化或离子化效率的改善；而雾化传输效率的改善是低电能元素信号增强的主要因素。

参考文献

- [1] H.P. Longerich. *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989) 665-667.
- [2] J. Entwisle, R. Hearn. *Spectrochim. Acta Part B*, 61 (2006) 438-443.
- [3] I. Rodushkin, P. Nordlund, E. Engstrom, D.C. Baxter. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 (2005) 1250-1255.
- [4] M. Kovacevic, W. Goessler, N. Mikac, M. Veber. *Anal. Bioanal. Chem.* 383 (2005) 145-151.
- [5] J. Goossens, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams. *Anal. Chim. Acta.* 280 (1993) 137-143.
- [6] L. Liorente, M. Gomez, C. Camara. *Spectrochim. Acta Part B*, 52 (1997) 1825-1838.
- [7] C. Huang, S. Jiang. *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 681-686.
- [8] C. Pan, G. Zhu, R.F. Browner. *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 537-542.
- [9] S.C.K. Shum, S.K. Johnson, H. Pang, R.S. Houk. *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 575-583.
- [10] S. Cao, H. Chen, X. Zeng. *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1183-1186.
- [11] P. Allain, L. Jaunault, Y. Mauras, J.M. Mermet, T. Delaporte. *Anal. Chem.* 63 (1991) 1497-1498.
- [12] E.H. Larsen, S. Stürup. *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 1099-1105.
- [13] M.J. Campbell, C. Demesmay, M. Olle. *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 719-726.
- [14] R.M. Olivas, C.R. Quetel, O.F. Donard. *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 865-870.
- [15] A.S. Al-Ammar. *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 1813-1820.
- [16] Z.C. Hu, S.H. Hu. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 (2004) 1463-1470.
- [17] M. Kovacevic, W. Goessler. *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1357-1362.
- [18] S.L. Liu, D. Beauchemin. *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 319-325.
- [19] D.A. Wilson, G.H. Vickers, G.V. Hieftje. *Appl. Spectrosc.* 41 (1987) 875-880.
- [20] R.S. Houk. *Anal. Chem.* 58 (1986) 97A-105A.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

中国技术中心 上海总公司

地址: 上海张江高科技园区
张衡路1670号
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999 邮编: 201203

成都分公司

地址: 成都市高新西区西芯大道5号
汇都总部园6栋3楼
电话: 028-87857220
传真: 028-87857221 邮编: 611730

南京分公司

地址: 南京市鼓楼区中山北路2号
紫峰大厦17楼1701室
电话: 025-51875680
传真: 025-51875689 邮编: 210008

沈阳分公司

地址: 沈阳市沈河区北站路51号
新港澳国际大厦23层A座
电话: 024-22566158
传真: 024-22566153 邮编: 110013

北京分公司

地址: 北京市朝阳区建国路93号
万达广场西区8号楼6层608室
电话: 010-58208166
传真: 010-58208155 邮编: 100022

武汉分公司

地址: 武汉武昌区临江大道96号
武汉万达中心1808-1809室
电话: +86 27-88913055
传真: +86 27-88913380 邮编: 430062

青岛分公司

地址: 山东青岛市南区燕儿岛路10号
凯悦中心青岛农业科技大厦1504室
电话: +86 532 66986008
传真: +86 532 66986009 邮编: 266071

西安分公司

地址: 西安市高新区锦业路69号
创业研发园A座1009室
电话: 029-81292671 81292721 81292761
传真: 029-81292126 邮编: 710077

广州分公司

地址: 广州市建设六马路33号
宜安广场2612室
销售部 电话: 020-8363 3179 传真: 020-8363 3579
维修部 电话: 020-8363 3176 传真: 020-8363 3196
邮编: 510060

中文网址: www.perkinelmer.com.cn

客户服务电话: 800 820 5046

